

Установлено, что основным преимуществом короткоциклового адсорбции является высокая производительность установок при сопоставимых габаритах и отсутствии вспомогательных устройств для нагрева регенерирующего воздуха.

Ключевые слова: сушка газов, адсорбция, хемосорбция, адсорбент, короткоцикловая безнагревная адсорбция

TO THE QUESTION OF DRINKING GASES ON THE BASIS OF SHORT-CIRCULAR NON-ADDRESSING ADSORPTION

**B. Draganov,
Yu. Sneshkin**

Abstract. The purpose of the study was to analyze the processes of drying gases on the basis of short-cycle heat-free adsorption.

In the article the basic information about adsorption, the theory of molecular adsorption, structure of adsorbents is given. The bases of drying of gaseous bodies on the basis of adsorption technique are given.

It is established that the main advantage of short-cycle adsorption is the higher productivity of plants at comparable dimensions and the absence of auxiliary devices for heating regenerating air.

Keywords: drying of gases, adsorption, chemisorption, adsorbent, short-cycle non-heating adsorption

УДК 535.372

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРТОФОСФАТУ БІСМУТУ ЛЕГОВАНОГО ІОНАМИ ЄВРОПІУ ТА ПРАЗЕОДИМУ

В. В. БОЙКО, кандидат фізико-математичних наук, доцент

В. П. ЧОРНІЙ, кандидат фізико-математичних наук

*Національний університет біоресурсів
і природокористування України*

С. Г. НЕДІЛЬКО, доктор фізико-математичних наук,

старший науковий співробітник

К. В. ТЕРЕБІЛЕНКО, кандидат хімічних наук, доцент

М. С. СЛОБОДЯНИК, доктор хімічних наук, професор

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

E-mail: vchornii@gmail.com

Анотація. Подано результати досліджень люмінесцентних властивостей ортофосфату бісмуту BiPO_4 , легovanого іонами Eu^{3+} та

Pr^{3+} . Проаналізовано можливість використання цих речовин як люмінесцентних матеріалів джерел світла для тепличного вирощування рослин.

Встановлено, що, як у випадку легування $BiPO_4$ іонами Eu^{3+} , так і Pr^{3+} , досліджувані зразки виявляють інтенсивну червону фотолюмінесценцію за кімнатної температури. Як спектри фотолюмінесценції, так і її збудження, для кожного з випадків визначаються переходами в іонах рідкісноземельних елементів, а свічення та, відповідно, збудження фосфатної матриці відсутні. Серед ліній усіх випромінювальних переходів у випадку легування Eu^{3+} зі спектрами поглинання хлорофілу б найкраще корелюють лінії переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Для випадку легування іонами Pr^{3+} для ліній переходів $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ та $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ спостерігається кореляція зі смугами в поглинанні хлорофілу б та хлорофілу а відповідно.

Ключові слова: фотолюмінесценція, фосфат бісмуту, червоний люмінофор, Eu^{3+} , Pr^{3+}

Актуальність. Проблема раціонального використання енергоресурсів є однією з ключових в сучасному світі. На її вирішення спрямовано значні зусилля як у плані пошуків технологічних рішень, так і проведення наукових досліджень. Одним із напрямів таких досліджень є пошук люмінесцентних матеріалів із інтенсивним червоним свіченням для світлодіодів білого світла. На сьогодні матеріал червоної компоненти таких діодів (у промисловості використовують переважно $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ та $YVO_4:Eu^{3+}$) має низьку ефективність свічення порівняно з матеріалами синьої (InGaN) та зеленої ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$) компонент.

Варто зауважити, що у випадку дослідження червоних люмінофорів основну увагу приділяють так званим колірним координатам, тоді як особливості спектра (таких як положення максимумів та форма смуг випромінювання) залишаються поза увагою. У випадку розробки білих світлодіодів для застосування в теплицях бажано, щоб спектри випромінювання корелювали зі спектрами поглинання хлорофілів, адже в такому випадку буде найбільш ефективно відбуватися фотосинтез і розвиток рослини.

У дослідженні аналізуються люмінесцентні властивості полікристалічних зразків $BiPO_4$, легованих іонами Eu^{3+} та Pr^{3+} . Вибір матриці – ортофосфату бісмуту – пов'язаний з простотою легування іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та наявністю трьох структурних поліморфів (різне оточення для РЗЕ іонів). Крім того, $BiPO_4$ як представник класу фосфатів характеризується гарними фізико-хімічними властивостями. Щодо вибору домішок, то відомо, що іони європію та празеодиму мають інтенсивну люмінесценцію в оранжево-червоній спектральній ділянці.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Задача пошуку люмінесцентних матеріалів є дуже актуальною на сьогодні, що підтверджується значною кількістю публікацій у цій галузі

матеріалознавства останнім часом та нових люмінесцентно-активних матеріалів [1]. Серед оксидних матеріалів ортофосфат бісмуту є одним із найкращих в плані легування іонами РЗЕ [2, 3]. Якщо легуванню цього фосфату іонами Європію присвячений ряд робіт, то відомостей про BiPO_4 , легованого іонами празеодиму, нині відсутні. Однак відомо, що легування оксидних матеріалів празеодимом дає змогу одержати люмінесцентний матеріал з оранжево-червоним свіченням. Варто зауважити, що у випадку легування іонами Eu^{3+} не аналізувалися спектри випромінювання разом із спектрами поглинання хлорофілу, тобто відсутні дані щодо перспектив використання $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$ як червоного люмінофора в агротехніці. Водночас, повідомлялося, що, залежно від спектральних характеристик штучного освітлення, можна досягти кращих показників росту рослин [4].

Мета дослідження – встановлення люмінесцентних характеристик порошкоподібних зразків BiPO_4 , легованих іонами Eu^{3+} та Pr^{3+} ; аналіз перспектив застосування цих матеріалів як червоних люмінофорів для білих світлодіодів та для освітлення при тепличному вирощуванні рослин.

Матеріали і методи дослідження. У роботі досліджувалися полікристалічні дрібнодисперсні порошки легованого іонами Європію та празеодиму ортофосфату бісмуту, одержані методом твердофазного синтезу. Структурні особливості зразків досліджувалися методом порошкової рентгенограми з використанням дифрактометра SHIMADZU XRD-6000. Люмінесцентні характеристики було одержано з використанням подвійного монохроматора ДФС-12. Як джерело збудження при записі спектрів фотолюмінесценції використовувався лазер з діодною накачкою ($\lambda_{\text{випр}} = 473 \text{ нм}$). Спектри збудження фотолюмінесценції записано з використанням ксенонової лампи ДКсЭЛ-1000 та призового монохроматора ДМР-4.

Результати досліджень та їх обговорення. На рис. 1 подано рентгенограми досліджуваних порошків. Для випадку $\text{BiPO}_4:5\%\text{Eu}$ експериментальні дані добре узгоджуються зі стандартом для високотемпературної фази ортофосфату бісмуту, однак є також деяка незначна кількість низькотемпературної фази (монацит). Для зразків із празеодимом вміст низькотемпературної фази є більшим, ніж для зразків з Європієм, зокрема при 5% Pr^{3+} весь BiPO_4 має структуру монациту. Незважаючи на те, що обидві зазначені фази належать до моноклінної сингонії, оточення бісмуту, а відповідно, і РЗЕ іона, який займає аналогічну позицію, є більш спотвореним у випадку монациту. Відповідно, можна очікувати, що так звані надчутливі переходи в іонах празеодиму та Європію будуть більш інтенсивними саме для монациту.

Спектри фотолюмінесценції для досліджуваних зразків наведено на рис. 2. Як бачимо, для $\text{BiPO}_4:5\%\text{Eu}$ найбільш інтенсивними є піки, що пов'язані з переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ в іоні Eu^{3+} , що свідчить про досить симетричне оточення цього РЗЕ іона. Надчутливий перехід $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ також має суттєву інтенсивність, але ймовірно його інтенсивність можна підвищити перетворивши структуру в монацит. Якщо порівнювати зі спектрами поглинання хлорофілів, то можна зазначити, що саме перехід

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ непогано потрапляє в смугу поглинання хлорофілу б. Тобто, за умови збільшення інтенсивності поблизу 610 нм, $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$ можна використовувати як ефективний червоний люмінофор у пристроях штучного освітлення в теплицях. Цікаво, що перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ потрапляє в область сильного поглинання хлорофілу а, однак інтенсивність цього переходу зазвичай вкрай мала для різних матриць.

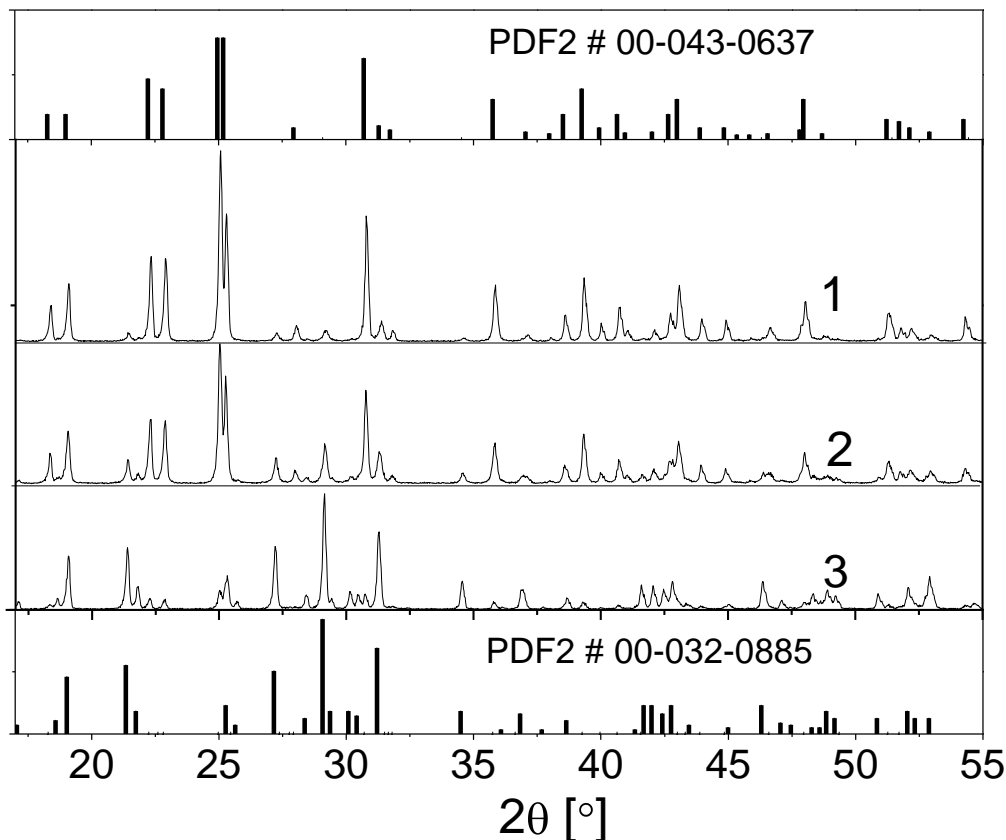


Рис. 1. Рентгенограми $\text{BiPO}_4:5\%\text{Eu}$ (1), $\text{BiPO}_4:0.5\%\text{Pr}$ (2) та $\text{BiPO}_4:5\%\text{Pr}$ (3); стандарти для високотемпературної та низькотемпературної фаз ортофосфату бісмуту наведено зверху та знизу рисунка, відповідно

У випадку зразків легованих празеодимом, найбільш інтенсивною є структурована смуга при 600 нм, яка пов'язана із суперпозицією випромінювальних переходів $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ та $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ в іоні Pr^{3+} . Саме ця смуга найкраще співпадає зі смугою в спектрі поглинання хлорофілу б. Як видно з рисунка, форма смуги дещо змінюється при зміні концентрації домішки, що, можливо, пов'язано зі зміною структури BiPO_4 . Лінії надчутливого переходу $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ мають малу інтенсивність, але їх положення досить непогано узгоджується з положенням основної смуги поглинання хлорофілу а. На наш погляд, підбором матриці можна досягти зростання інтенсивності ліній цього надчутливого переходу. Решта ліній у спектрах $\text{BiPO}_4:\text{Pr}$ не є привабливими з погляду застосування цієї сполуки як червоного люмінофора.

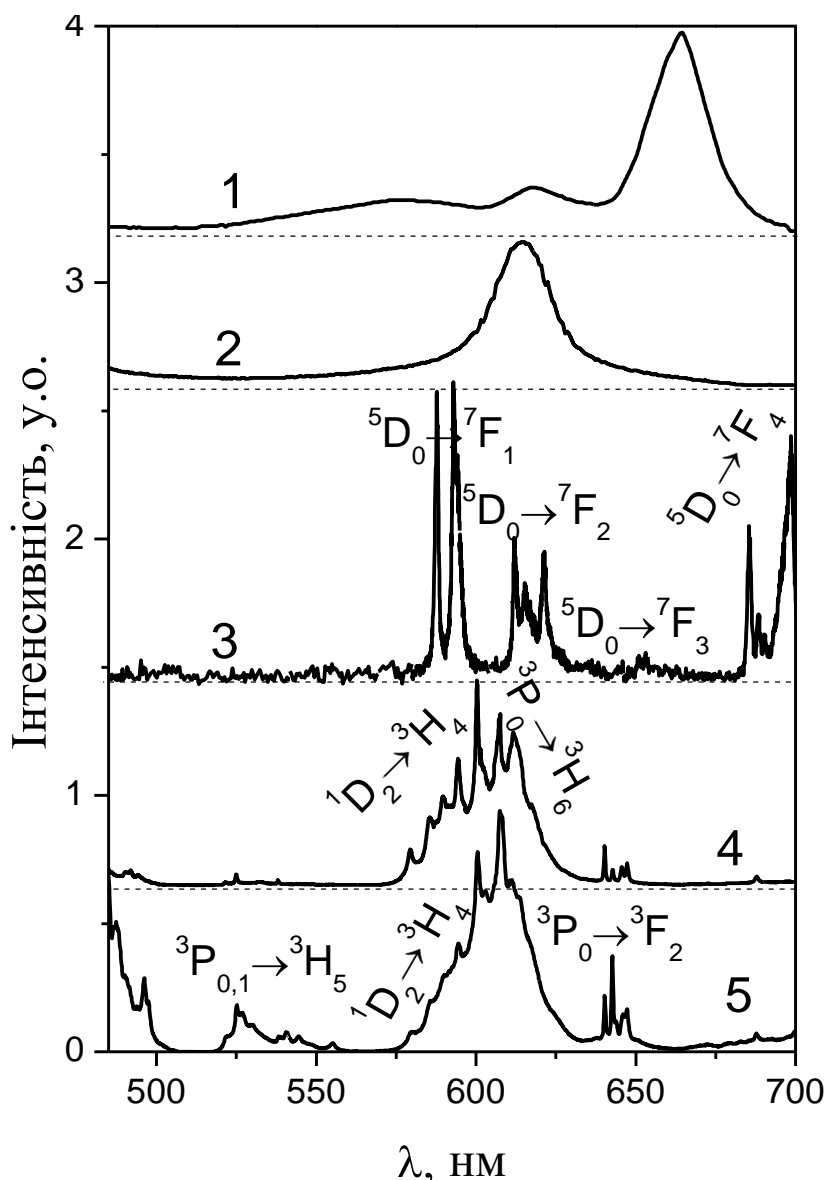


Рис. 2. Спектри поглинання хлорофілу а (1) і хлорофілу б (2) та спектри фотолюмінесценції $\text{BiPO}_4:5\%\text{Eu}$ (3), $\text{BiPO}_4:0,5\%\text{Pr}$ (4) та $\text{BiPO}_4:5\%\text{Pr}$ (5), виміряні при $\lambda_{36} = 473 \text{ нм}$ та $T = 300 \text{ К}$; сигнал нульової інтенсивності для кожного зі спектрів 1–4 показано штриховими лініями

З сумісного аналізу спектрів випромінювання досліджуваних зразків та спектрів поглинання хлорофілів можна зробити висновок, що іони празеодиму є більш привабливими ніж іони європію для легування матриць – червоних люмінофорів для штучного освітлення при вирощуванні рослин. При цьому недоліком є погане узгодження спектрів фотолюмінесценції досліджуваних зразків зі спектром хлорофілу а, який є основним у питанні фотосинтезу. Тобто потрібно проводити подальший пошук матриць, в яких будуть інтенсивні смуги свічення в околі 650 нм.

Важливо також проаналізувати інформацію щодо спектрів збудження фотолюмінесценції для досліджуваних сполук. Відповідні результати наведено на рис. 3. Зразок $\text{BiPO}_4:5\%\text{Eu}$ в спектрі збудження фотолюмінесценції в діапазоні 300–500 нм містить лише піки переходів в

іонах європію з основного стану 7F_0 на збуджені стани, наведені на кривій 1 рис. 3. Як бачимо, для випадку зразка з європієм, збудження при 473 не дає змоги досягти максимальної інтенсивності фотолюмінесценції. Найкращим було б збудження в області переходу ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, однак це практично не вплинуло б на спектральний розподіл випромінювання, у чому можна переконатися порівнявши з літературними даними [5].

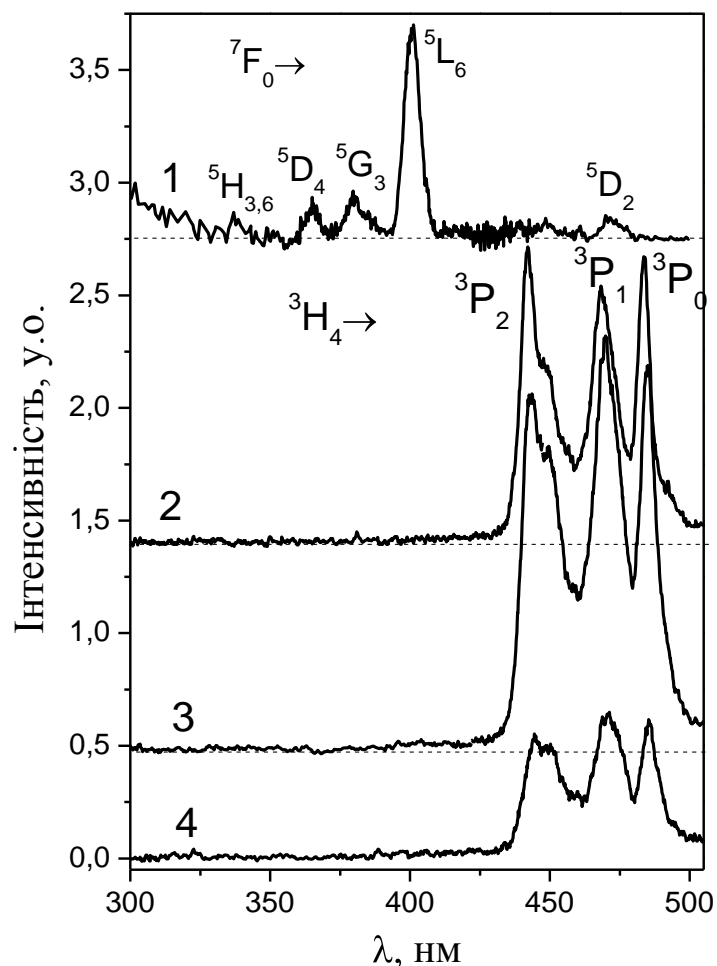


Рис. 3. Спектри збудження фотолюмінесценції $\text{BiPO}_4:5\%\text{Eu}$ (1), $\text{BiPO}_4:0,5\%\text{Pr}$ (2) та $\text{BiPO}_4:5\%\text{Pr}$ (3,4), виміряні для реєстрації на $\lambda = 615$ (1), 611,5 (2,3) та 643 нм (4) при $T = 300$ К; сигнал нульової інтенсивності для кожного зі спектрів 1–3 показано штриховими лініями

Для зразків легованих іонами празеодиму спектри збудження (криві 2–4 на рис. 3) у діапазоні 300–500 нм містять лише піки, які пов'язані з переходами в іоні Pr^{3+} . При цьому зазначені спектри доволі схожі як для реєстрацій в різних переходах в іоні празеодиму, так і для випадку різних концентрацій цього РЗЕ іона. Як бачимо, вибране збудження лежить в максимумі переходу ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$, і є практично оптимальним з погляду інтенсивності фотолюмінесценції.

З вигляду спектрів збудження можна зробити висновок що сучасні промислові фіолетові (максимум випромінювання, $\lambda_{\text{макс}}$, близько 400 нм)

та сині ($\lambda_{\text{макс}} \approx 470$ нм) світлодіоди можна використовувати як джерела збудження фотолюмінесценції $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$ та $\text{BiPO}_4:\text{Pr}$.

Висновки і перспективи. Досліджувані полікристалічні зразки легованого іонами Eu^{3+} та Pr^{3+} ортофосфату бісмуту BiPO_4 виявляють інтенсивну червону люмінесценцію за кімнатної температури та збудження з $\lambda_{36} = 473$ нм. Усі лінії випромінювання пов'язані з переходами в оболонках РЗЕ іонів, тоді як свічення матриці відсутнє.

Загальний аналіз люмінесцентних властивостей легованого європієм та празеодимом BiPO_4 разом зі спектрами поглинання хлорофілів, дає змогу стверджувати, що досліджувані матеріали є перспективними червоними люмінофорами для агробіологічних застосувань.

Список літератури

1. Li G., Lin J. Phosphors for field emission display: Recent advances in synthesis, improvement, and luminescence properties // *Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications*. – Springer, Singapore, 2016. – P. 41–82.
2. Naidu B. S. et al. BiPO_4 : a better host for doping lanthanide ions // *Dalton Transactions*. – 2012. – Vol. 41, № 11. – P. 3194–3203.
3. Zhao M. et al. Is BiPO_4 a better luminescent host? Case study on doping and annealing effects // *Inorganic chemistry*. – 2012. – Vol. 52, № 2. – P. 807–815.
4. Червінський Л. С. Обґрунтування ефективного світлодіодного освітлення у спорудах закритого ґрунту / Червінський Л. С., Книжка Т. С., Романенко О. І. // *Науковий вісник НУБіП України. Серія: Техніка та енергетика АПК*. – 2018. – № 268 – С. 111–118.
5. Zhong J. et al. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of Eu^{3+} and Sm^{3+} codoped BiPO_4 // *Journal of Rare Earths*. – 2014. – Vol. 32, № 1. – P. 5–11.

References

1. Li, G., & Lin, J. (2016). Phosphors for Field Emission Display: Recent Advances in Synthesis, Improvement, and Luminescence Properties. In *Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications* (pp. 41–82). Springer, Singapore.
2. Naidu, B. S., Vishwanadh, B., Sudarsan, V., & Vatsa, R. K. (2012). BiPO_4 : a better host for doping lanthanide ions. *Dalton Transactions*, 41(11), 3194–3203.
3. Zhao, M., Li, L., Zheng, J., Yang, L., & Li, G. (2012). Is BiPO_4 a better luminescent host? Case study on doping and annealing effects. *Inorganic chemistry*, 52 (2), 807–815.
4. Chervinskyi, L. S., Knyzhka, T. S., Romanenko O. I. (2018). Obgruntuvannia efektyvnoho svitlodiodnoho osvittlenia u sporudakh zakrytoho gruntu [The substantiation of effective led lighting in the construction of closed soil]. *Naukovyi visnyk NUBiP Ukrainy*, 268, 111–118.
5. Zhong, J., Weiren, Z., Licai, L., & Jianqing, W. (2014). Hydrothermal synthesis and luminescence properties of Eu^{3+} and Sm^{3+} codoped BiPO_4 . *Journal of Rare Earths*, 32 (1), 5–11.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТА БИСМУТА ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ И ПРАЗЕОДИМА

В. В. Бойко,
В. П. Чорний,
С. Г. Неделько,
К. В. Теребиленко,
Н. С. Слободяник

Аннотация. Представлены результаты исследования люминесцентных свойств ортофосфата висмута BiPO_4 , легированного ионами Eu^{3+} и Pr^{3+} . Проанализирована возможность применения этих веществ в качестве люминесцентных материалов для источников света при выращивании растений в теплицах.

Установлено, что при легировании BiPO_4 как ионами Eu^{3+} , так и Pr^{3+} , исследуемые образцы проявляют интенсивную красную фотолюминесценцию при комнатной температуре. Как спектры фотолюминесценции, так и ее возбуждения для каждого из случаев определяются переходами в ионах редкоземельных элементов, а свечение и соответственное возбуждение фосфатной матрицы отсутствует. Среди линий всех излучательных переходов в случае легирования ионами Eu^{3+} наилучшей корреляцией со спектрами поглощения хлорофилла б обладают линии перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Для случая легирования ионами Pr^{3+} положения линий переходов ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ и ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ коррелируют с полосами поглощения хлорофилла б и хлорофилла а соответственно.

Ключевые слова: фотолюминесценция, фосфат висмута, красный люминофор, Eu^{3+} , Pr^{3+}

LUMINESCENCE PROPERTIES OF BISMUTH ORTHOPHOSPHATE DOPED WITH EUROPIUM AND PRASEODYMIUM IONS

V. Boyko,
V. Chornii,
S. Nedilko,
K. Terebilenko,
M. Slobodyanik

Abstract. The results of luminescent properties investigations of bismuth phosphate BiPO_4 doped with Eu^{3+} and Pr^{3+} ions are carried out. The possibility of application of the compounds studied as light sources for greenhouse cultivation of plants.

It is found that in the cases of BiPO_4 doping with both Eu^{3+} and Pr^{3+} ions studied samples reveal intensive red luminescence at room temperature. Both emission and excitation spectra determined by transitions in rare-earth ions and in the same time no emission and corresponding excitation of phosphate

host was not observed. Among all radiative transitions in case of Eu^{3+} -doping lines of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition better fits to absorption spectra of chlorophyll. There is correlation between bands ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ and ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ in case of Pr^{3+} ions with corresponding bands of chlorophyll a and chlorophyll b.

Keywords: photoluminescence, bismuth phosphate, red luminophore, Eu^{3+} , Pr^{3+}

УДК 631.371

ЗАСОБИ ІНФОРМАЦІЙНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ АВТОМАТИЗАЦІЇ ПОЛИВУ В СПОРУДАХ ЗАХИЩЕНОГО ҐРУНТУ

Л. Є. НИКИФОРОВА, доктор технічних наук, професор

М. О. СПОДОБА, студент магістратури

Національний університет біоресурсів

і природокористування України

E-mail: profnikiforova@gmail.com

Анотація. Роботу присвячено розгляду методів програмування поливу в спорудах захищеного ґрунту. Розглянуто різні методи програмування поливу й засоби отримання інформації для них. Наведено експериментальні результати щодо визначення величини транспірації для програмування поливу у спорудах захищеного ґрунту. Потреба рослин у воді, що йде переважно на транспірацію, задовольняється всмоктуванням її корінням з ґрунту. Витрати на воду та її підготовку для поливу становлять помітну частину в загальних витратах при вирощуванні продукції в теплицях. Проте економія води, яка не призводить до зниження врожайності, можлива тільки при правильному визначенні водного режиму рослин, тобто, при правильному програмуванні поливу у спорудах захищеного ґрунту.

Метою дослідження є розробка системи автоматизованого поливу рослин, яка дає змогу враховувати потреби рослин у вологості та придатна для використання у виробничих умовах.

У процесі дослідження було встановлено, що величина транспірації може бути визначена за емпіричною формулою. Використання програмованого поливу в спорудах захищеного ґрунту, залежно від параметрів мікроклімату, дає змогу знизити витрати електроенергії та підвищити адаптаційну схильність рослин до збурюючих факторів.

Ключові слова: полив, захищений ґрунт, програмування, транспірація

Актуальність. Рослини як в умовах відкритого, так і захищеного ґрунту, використовують сонячну радіацію, двоокис вуглецю з атмосфери, воду і поживні речовини для виробництва біомаси, інтенсивність якої визначається інтенсивністю фотосинтезу [1, с. 107]. Потреба рослин у