

Р.М. Зиятдинова, асп.; А.А. Лещёва, магистрант;
А.А. Князев, доц., д-р хим. наук;
Ю.Г. Галяметдинов, зав. кафедрой ФКХ, д-р хим. наук
(КНИТУ, г. Казань, Российская Федерация)

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ПЛЁНКА НА ОСНОВЕ АНИЗОМЕТРИЧНОГО В-ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА EU(III) С ТЕРПИРИДИНОМ

В последние десятилетия точное измерение температуры становится ключевой проблемой во многих областях науки и техники, таких как микроэлектроника, микрофлюидика, микрооптика, фотоника и наномедицина [1]. Традиционные термометры уже больше не могут отвечать требованиям измерения температуры в нано- и микромасштабе. Среди бесконтактных методов измерения люминесцентная термометрия представляет огромный интерес у исследователей всего мира благодаря ряду преимуществ перед традиционными термометрами, такими как быстрый отклик, высокая чувствительность, превосходное пространственное и временное разрешение, а также применимость её в агрессивных средах и высоких электромагнитных полях. Принцип действия люминесцентных термометров основан на измерении параметров люминесценции (время затухания, интенсивность люминесценции) под действием температуры [1]. В качестве люминофоров могут быть использованы классы соединений различной природы (неорганические, органические, гибридные), выступающие в качестве чувствительных элементов для люминесцентных сенсоров температуры. Но ввиду их существенных недостатков, наиболее подходящими являются комплексы лантаноидов(III), которые открывают возможность проведения бесконтактного измерения трехмерного распределения локальной температуры, обладают интенсивной люминесценцией, высокой чувствительностью к температуре и позволяют быстро считывать сигнал [1]. Наиболее популярными в люминесцентной термометрии являются ионы Eu(III), поскольку они демонстрируют очень узкие полосы излучения, расположенные в красной области видимого спектра, высокий квантовый выход, большой Стоксов сдвиг и длительное время жизни возбужденных состояний.

Основным ограничением существующих термосенсоров на основе комплексов лантаноидов(III) является низкая фотостабильность и кристаллизуемость, затрудняющие получение пленочных материалов [1]. Поэтому получение новых фото- и термостабильных материалов,

обладающих эффективными оптическими характеристиками и высокой чувствительностью к температуре, является актуальной задачей. В работе предлагается подход к решению описанных проблем, основанный на синтезе анизометричного комплекса лантаноида, который по сравнению с известными соединениями, имеет низкую температуру размягчения, является фото- и термостабильным и способен образовывать оптически прозрачные пленочные материалы [1]. Таким образом, предлагаемый термочувствительный материал выгодно отличается от существующих аналогов тем, что обладает перспективными оптическими и эксплуатационными свойствами и тем самым имеет реальную перспективу практического применения для измерения и контроля температуры химических процессов, узлов и агрегатов технологического оборудования и т.д.

В работе синтезирован новый анизометричный комплекс $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{terpy}$ (рис. 1) и на его основе, путем стеклования из расплава порошка комплекса между двумя кварцевыми подложками, получена застеклованная пленка. Пленка является термостабильной и выдерживает многократные циклы нагрева и охлаждения.

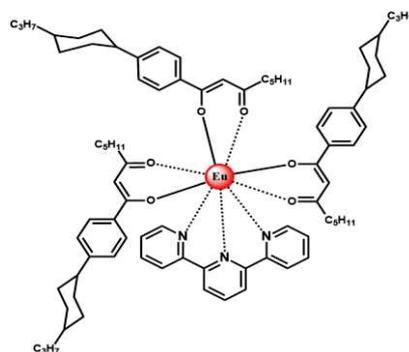


Рисунок 1 – Структурная формула комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{terpy}$

Из-за сильной поглощательной способности пленки комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{terpy}$ в области 200-400 нм удалось зарегистрировать только длинноволновое крыло на спектре поглощения (рис. 2а).

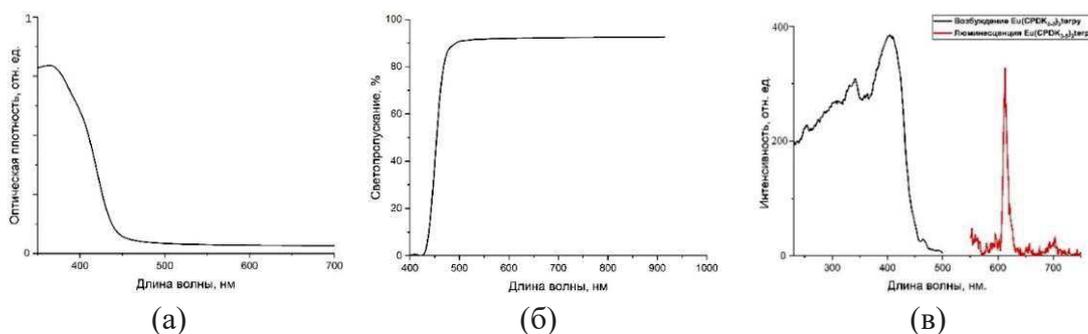


Рисунок 2 – Спектры поглощения (а), светопропускания (б) и люминесценции (в) пленки комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{terpy}$

Подобное смещение в длинноволновую область описано ранее в работе [1] для застеклованной пленки близкого по структуре комплекса Tb(CPDK₃₋₇)₃Phen и связано с образованием агрегатов молекул комплекса. Полученный материал обладает высокой светопропускающей способностью (более 90%) во всем видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн (450 – 800 нм) и эффективно поглощает свет в УФ области (рис. 2б).

Спектр возбуждения пленки комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃terpy (при регистрации на длине волны излучения 612 нм) состоит из широкой полосы с максимумом на 398 нм (рис. 2в). Эта полоса соответствует синглет-синглетным переходам в лигандах и указывает на координацию иона Eu(III) к лигандам. Возбуждение иона Eu(III) происходит благодаря внутримолекулярному переносу энергии. Отсутствие в спектре люминесценции пленок (рис. 2в) лигандных полос свидетельствует об эффективности переноса энергии от лигандов к иону Eu(III).

Из литературных данных известно, что интенсивность люминесценции термочувствительных пленок существенно зависит от характеристик образца и при каких условиях проводились измерения [1]. Время жизни, в отличие от интенсивности люминесценции, не зависит от условий измерения и коэффициента деградации и поэтому может использоваться для более надежного и точного определения температуры. На рисунке 3 показана температурная зависимость интенсивности люминесценции и времени затухания люминесценции ионов Eu(III) на длине волны 612 нм от температуры для пленки Eu(CPDK₃₋₅)₃terpy. Из рисунка 3 видно, что с увеличением температуры от 25 до 90 °С происходит существенное изменение, проявляющееся в уменьшении средней интенсивности люминесценции и времени затухания в 7 и 12 раз, соответственно. Установлено, что застеклованная пленка на основе комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃terpy характеризуется средней температурной чувствительностью -5.5 мкс/К.

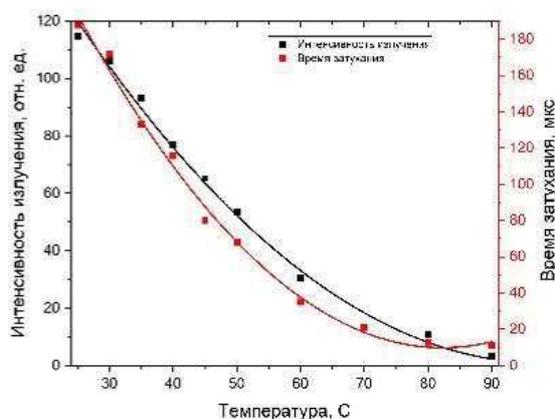


Рисунок 3 – Температурная зависимость интенсивности люминесценции и времени затухания на 612 нм для застеклованной пленки Eu(CPDK₃₋₅)₃terpy

Таким образом, показано, что данная термочувствительная пленка по ряду показателей, а именно, оптическое качество, ширина полосы поглощения выгодно отличается от большинства пленочных материалов на основе β -дикетонатных комплексов лантаноидов(III), поскольку характеризуется высокой прозрачностью в видимом диапазоне, обладает способностью эффективно преобразовывать световую энергию в области 280-415 нм в интенсивную монохроматическую люминесценцию ионов Eu(III) и не разрушается под действием УФ-излучения. Пленочный материал проявляет высокую чувствительность люминесцентных свойств к температуре и способен обратимо изменять интенсивность и время затухания люминесценции ионов Eu(III) в широком диапазоне температур, что является перспективным для использования в качестве высокочувствительных материалов люминесцентных термосенсоров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ,
грант № 20-73-10091.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Galyametdinov Y.G., Knyazev A.A. A new strategy to design photostable luminescent materials based on lanthanide(III) β -diketonate complexes for advanced photonic applications. *Optics and Spectroscopy*. – 2019. – V. 126. – № 1. – P. 34–40.

УДК 544.52

Р.Р. Шамилов, доц., канд. хим. наук; З.М. Музипов, студ.;
Ю.Г. Галяметдинов, зав. кафедрой, д-р хим. наук (КНИТУ, Казань)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ g-C₃N₄ СТРУКТУР ДИСПЕРГИРОВАННЫХ НЕОНОЛОМ АФ 9-12

В последнее время значительно возрос интерес к фотокатализаторам на основе нитрида углерода с графитоподобной слоистой структурой (g-C₃N₄). Данные фотокатализаторы простые в изготовлении, экологически безопасны и могут работать под действием видимого (солнечного света). Под действием света они способны расщепить воду на водород и кислород, разлагать органические загрязнители, восстанавливать углекислый газ до органических соединений. С целью управления фотокаталитическими свойствами проводят модификацию структуры и поверхности данных материалов, например, путем создания гетероструктур, допирования различных ионов, созданием пористых структур и диспергированием конечного продукта (расщеплением) на малые слои [1].