

УДК 544.016

Н. М. Селиванова, И. Г. Незамеев, В. С. Лобков*, Ю. Г. Галяметдинов*

**ГИБРИДНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ЛИОТРОПНЫХ ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ МЕЗОФАЗ**

**HYBRID LUMINESCENCE MATERIALS BASED ON LYOTROPIC
LANTHANIDE-CONTAINING MESOPHASES**

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
кафедра физической и коллоидной химии, 420015 Казань, ул. К. Маркса, д. 68.

*Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН,
420111 Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7

На основе золь-гель технологии представлен темплатный метод получения гибридных силикатных материалов, обладающих эффективной люминесценцией. В качестве темплата использовалась лиотропная жидкокристаллическая (ЖК) система, содержащая ионы Eu^{III} – $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$. Подобраны условия синтеза, показана роль жидкокристаллического темплата, проведена оценка изменения топографии поверхности пленки при переходе к ЖК-темплату, по сравнению с простой силикатной матрицей. Исследовано влияние состава композиции на люминесцентные свойства гибридных пленок.

Ключевые слова: лиотропные жидкие кристаллы, золь-гель процесс, лантаноиды, люминесценция.

The templating method based on sol-gel technology for creation hybrid silicate materials with effective luminescence was described. The lyotropic liquid-crystalline (LC) system containing Eu^{III} ions – $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ was used as a template. Conditions of the synthesis were established. The role of the liquid-crystalline template was shown. Evaluation of the changes of the surface topography of the film during the transition to the LC template in comparison to simple silicate matrix was carried out. The influence of composition on the luminescence properties of hybrid films was investigated.

Key words: lyotropic liquid crystal, sol-gel technology, lanthanide, luminescence.

Жидкие кристаллы, сочетающие упорядоченность и мобильность молекул на уровне наномасштаба, являются идеальными кандидатами для контролируемого синтеза наночастиц. Взаимодействие между наноматериалом и ЖК-фазой приводит к уникальным структурам и новым функциональным свойствам для высокотехнологичного применения. Структурное многообразие ЖК-фаз демонстрирует их потенциальное использование как темплатов для синтеза мезопористых наноструктурных материалов [1 – 4]. Этот подход пригоден для производства материалов с однородным размером пор и их равномерным распределением, дает возможность контроля через ЖК-свойства темплата макроскопической формы материала [5, 7].

Впервые эта техника на основе золь-гель технологии была успешна применена Беком с соавторами в 1992 г. для получения мезопористого материала, получившего название МСМ-41 материал [8]. Он был синтезирован темплатным методом на основе лиотропной ЖК фазы, образованной в системе катионный ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) – вода и силикатного прекурсора. Со времени первой публикации о синтезе мезопористых силикатных структур наблюдается растущий интерес в данной области с точки зрения модификации метода для получения новых функциональных материалов [9 – 20]. Так модификация МСМ-41 материалов проводилась путем включения переходных металлов [9, 10], ванадия [11], алюминия [12], цинка [13], бинарных оксидов лантана (Na/La, K/La, Rb/La, Cs/La) [14], допированием ионами лантана [15], кобальта [16], рутения [17], включением кластеров Ni-Co [18] и Sn-Mo [19]. Включение ионов благородных металлов в поровые материалы типа МСМ было впервые предпринято Ruо и Co [20].

В обзоре [21] проанализированы работы в области получения мезопористых материалов на основе жидкокристаллических темплатов в период с 1989 по 1999 года. Раскрыты общие вопросы темплатной теории алюмосиликатных цеолитов, использования супрамолекулярной организации молекул ПАВ в создании МСМ-материалов и теоретические вопросы механизма трансформации системы сурфактант – силикат в разбавленных растворах, промежуточных структурах и жидкокристаллических фазах. Исследования последних десяти лет в темплатном синтезе наноструктурных материалов на основе лиотропных ЖК представлены в обзоре [22]. Обсуждены подходы к синтезу силикатных мезопористых материалов, полупроводниковых наночастиц, наноструктур с 1D, 2D-пространственной конфигурацией – нанопроволоки, наностержни, нанодиски.

Ранее нами были исследованы лиотропные системы на основе неионных и цвиттер-ионных ПАВ, содержащих ионы лантаноидов [23 – 28]. Показано, что бинарные $C_{12}EO_{10}/Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и тройные $C_{12}EO_{10}/Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ системы в ряду Ln(III) – La, Nd, Eu, Dy, Er образуют гексагональную мезофазу в широком концентрационном и температурном диапазоне. Найдена корреляция геометрических параметров упаковки молекул в мезофазе с температурным интервалом их существования [29]. Показано, что системы, содержащие ионы Eu(III) и Tb(III) представляют эффективные люминесцентные среды с высокой фотостабильностью, причем эффективность люминесценции зависит от типа формируемой жидкокристаллической фазы [30]. На основе разработанных подходов к созданию лиотропных систем был предложен новый темплатный метод синтеза полупроводниковых частиц CdS [31]. Целью данной работы являлась разработка методик синтеза гибридных силикатных люминесцентных пленок на основе темплатного подхода через лантаноидсодержащие лиотропные гексагональные мезофазы.

Экспериментальная часть

Неионный ПАВ – монододециловый эфир декаэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ ($C_{12}EO_{10}$), силикатный прекурсор – фенилтриэтоксисилан $Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_3$ (FTEOS), кристаллогидрат нитрата европия $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Eu^{III}), – все являются коммерческими продуктами фирмы «Aldrich».

Синтез гибридных систем проводился в несколько этапов. На первом этапе готовили лиотропную ЖК-систему $C_{12}EO_{10}/Eu(III)/H_2O$ при расчетном количестве компонентов, исходя из мольного соотношения ПАВ:Eu(III) 1:2, постоянного для всех образцов, и варьируемого содержания ПАВ и воды, согласно методике [27]. Далее осуществ-

лялся гидролиз силикатного предшественника при неизменном соотношении компонентов FTEOS:EtOH:HCl 1:3:0,2 при pH= 2–3 в расчетном количестве воды в присутствии лиотропной ЖК-системы C₁₂EO₁₀/Eu(III)/H₂O в течение 3 часов при постоянном перемешивании на ультразвуковой мешалке для гомогенизации смеси и мягком нагреве ~ 30 °С. Мольное соотношение ПАВ: силикатный прекурсор варьировалось от 1:0,2 – 0,5. Вторым этапом осуществлялась реакция конденсации при температуре ~ 80 °С в течение 6 часов, при этом гомогенная жидкая смесь равномерно распределялась на определенную подложку, необходимую для дальнейших исследований (кварцевое стекло – для люминесцентных исследований, на высоко-ориентированном пиролитическом графите (HOPG) – для АСМ).

Изучение ЖК-свойств и идентификацию мезофаз проводили методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) на микроскопе Olympus DX 51, с нагревательной системой Linkam.

Исследования топографии поверхности проводили на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V фирмы Veeco (США) в атомно-силовом режиме на подложке из HOPG. Эксперимент был выполнен при температуре 25 °С.

Люминесцентные свойства изучали на оригинальной установке в 90° геометрии. В качестве источника возбуждения использовали азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda=337$ нм, $f=50$ Гц, длительность – 10 нс, $P=60$ кВт). Кинетика люминесценции регистрировалась при максимальной длине волны эмиссии иона Eu(III) $\lambda = 615$ нм. и на спектрофлуориметре Cary Eclipse, фирмы Varian.

Обсуждение результатов

Синтез гибридных материалов

Согласно литературным данным [21], наилучшие результаты при темплатном синтезе гибридных мезопористых материалов получались при использовании именно гексагональных мезофаз по сравнению с кубическими или ламеллярными. Ранее нами было установлено [27], что неионный ПАВ C₁₂EO₁₀ в присутствии воды формирует гексагональную мезофазу в концентрационных пределах 38 – 78 % мас., при введении кристаллогидратов нитрата европия концентрационная область существования гексагональной мезофазы сдвигается в сторону больших значений содержания комплекса C₁₂EO₁₀/Eu(III) – 50 – 100 % мас. В связи с этим при синтезе гибридных пленок использовали соотношение C₁₂EO₁₀/H₂O 50 % / 50 % мас. и 70 % / 30 %. Следует отметить, что общее количество воды в системе может варьироваться, но не превышать данных концентрационных пределов. Было установлено, что важным условием получения гибридных пленок является сохранение на начальном этапе гидролиза структуры гексагональной мезофазы образца. На рис. 1 представлены текстуры образцов, наблюдаемых в поляризованном свете для базовой тройной ЛЖК-системы C₁₂EO₁₀/Eu(III)/H₂O и многокомпонентной системы, содержащий силикатный прекурсор.

Температуры фазовых переходов гибридных систем представлены в таблице 1. Как видно с увеличением содержания Si–прекурсора уменьшается температура фазового перехода гексагональная мезофаза-изотропная жидкость. Фиксируя температуру изотропизации Si-содержащей системы, выбирали данную температуру условием процесса конденсации. Для исследуемых образцов она составила 60 – 80 °С (табл. 1).

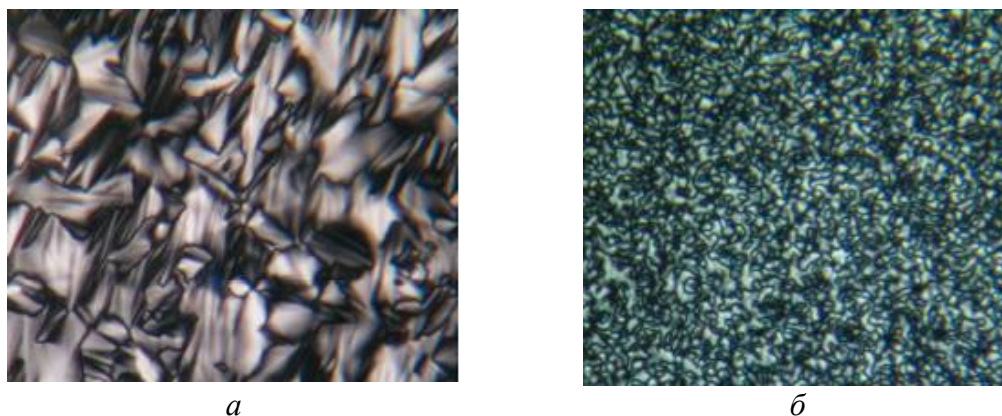


Рис. 1. а – Текстура 2D гексагональной мезофазы системы $C_{12}EO_{10}/Eu(III)/H_2O$
 б – текстура 3D гексагональной мезофазы системы $FTEOS/C_{12}EO_{10}/Eu(III)/H_2O$
 в процессе гидролиза

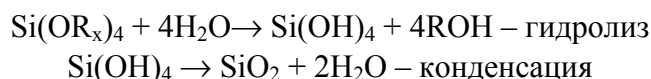
Таблица 1

**Жидкокристаллические свойства гексагональных мезофаз
 $FTEOS/C_{12}EO_{10}/Eu(III)/H_2O$ систем**

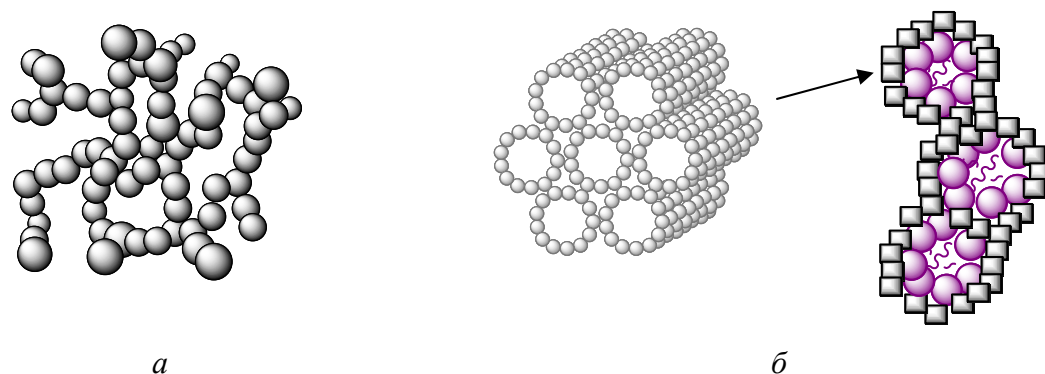
Мольное соотношение $FTEOS:C_{12}EO_{10}$ при $C_{12}EO_{10}/H_2O$ 50/50 % мас.	Температура фазового перехода T_{H-I} , °C	Мольное соотношение $FTEOS:C_{12}EO_{10}$ при $C_{12}EO_{10}/H_2O$ 70/30 % мас.	Температура фазового перехода T_{H-I} , °C
0,2:1	70	0,2:1	80
0,3:1	64	0,3:1	76
0,4:1	61	0,4:1	69
0,5:1	58	0,5:1	62

Роль ЛЖК темплата в формировании гибридной пленки по данным АСМ

В общем случае [32], золь-гель процесс состоит из двух последовательных реакций гидролиза и конденсации.



Однако структура такого материала не будет иметь строгого упорядочения и тем более равномерного распределения порового пространства (рис. 2, а). В случае применения ЛЖК-темплата неорганический компонент, распределяясь в водных доменах в процессе конденсации, будет формировать неорганическую стенку между цилиндрическими агрегатами, сформированными молекулами ПАВ (рис. 2, б), повторяя структуру органического темплата.

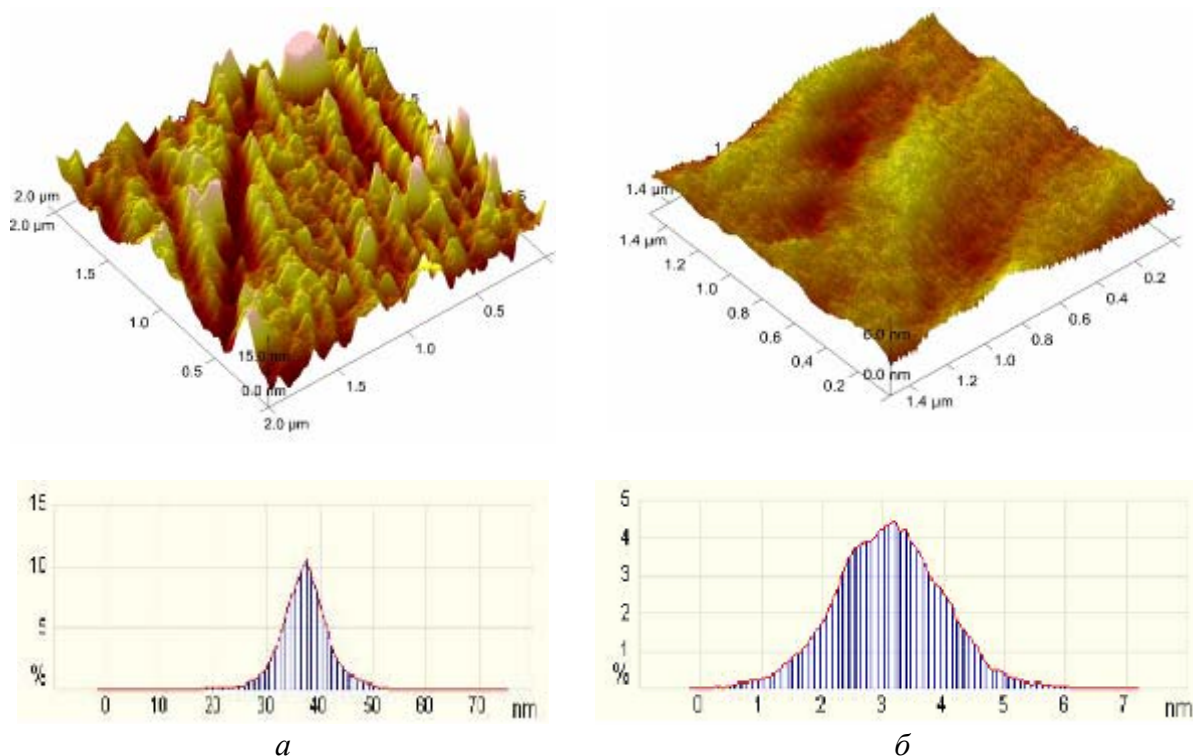


а

б

Рис. 2. Схема формирования гибридного материала

Нами была проведена оценка изменения топографии поверхности пленки при переходе к ЖК-темплату, по сравнению с простой силикатной матрицей. На рис. 3 представлены данные АСМ. Отчетливо видно, что силикатная пленка обладает определенной структурной упорядоченностью поверхности, диапазон изменения профиля поверхности которой составляет 30 – 45 нм. При использовании ЖК-темплата наблюдается более упорядоченная структура поверхности. При этом профиль поверхности уменьшается в 10 раз и составляет 1 – 5 нм.



а

б

Рис. 3. Топография и распределение профиля поверхности силикатных пленок
 а – FTEOS : C₂H₅OH : H₂O : HCl, б – FTEOS/C₁₂EO₁₀/Eu(III)/H₂O

Люминесцентные свойства гибридных пленок

На рис. 4, *a* представлен спектр люминесценции гибридной пленки, содержащей ионы европия. В спектрах люминесценции образца системы FTEOS/C₁₂EO₁₀/Eu^{III}/H₂O состава 1 (табл. 2) наблюдаются узкие полосы, соответствующие излучательным переходам иона Eu(III): 1. $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, 2. $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 3. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 4. $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Наиболее интенсивная полоса с максимумом излучения на 615 нм соответствует переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, обуславливающим красную люминесценцию комплекса. Для исследуемых комплексов Eu(III) характерна высокая интенсивность перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ по отношению к переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Это говорит о том, что ион Eu³⁺ в данных соединений имеет ассиметричную координационную сферу. Соотношение интенсивностей переходов $\eta = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$, является критерием монохроматичности люминесценции различных комплексов европия (III). Анализируя данные табл. 2, видно, что параметр η зависит от состава системы, в частности мольного соотношения FTEOS:C₁₂EO₁₀ и содержания воды в системе. Максимальное значение $\eta = 4,4$ соответствует системе состава 1. Сопоставляя результаты люминесценции гибридных пленок с нашими ранними работами по исследованию оптических свойств тройных ЖК-систем C₁₂EO₁₀/Eu(III)/H₂O состава (1:2 95 % мас. / 5 % мас.) ($\eta = 4,1$) [30] можно заключить, что эффективность люминесценции остается на том же уровне и лигандное окружение комплекса Eu(III) не меняется. Не высокие значения соотношения интенсивностей основных переходов, по сравнению, например с комплексами β -дикетонатов Eu(III) (η варьируется в диапазоне 6,6 – 27,6) [33], обусловлено наличием молекул воды в координационном узле.

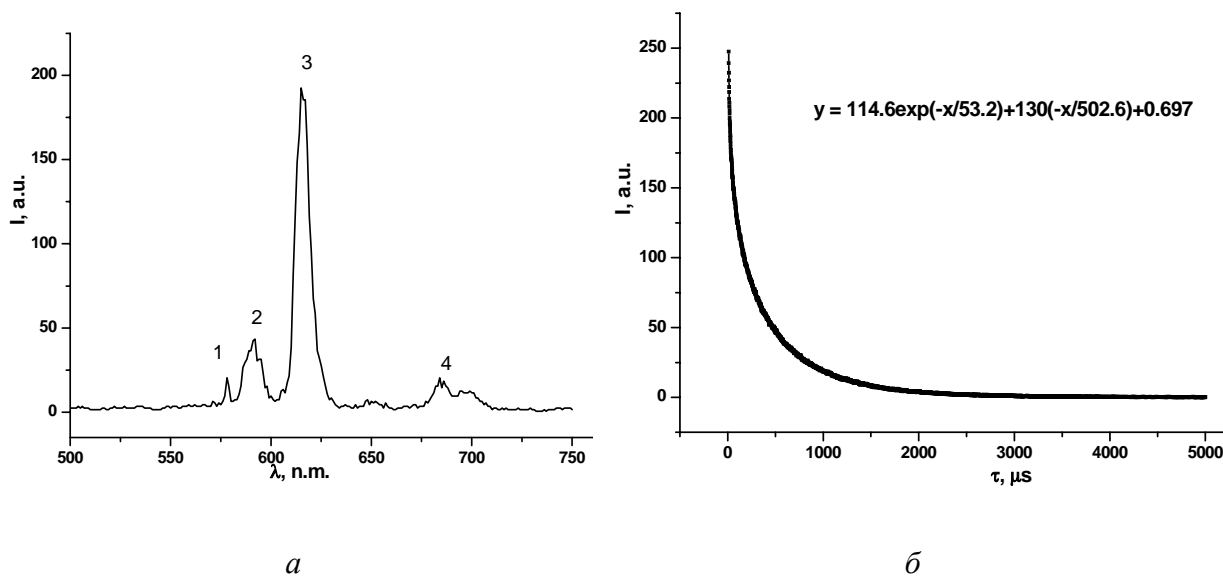


Рис. 4. Спектр люминесценции гибридной пленки состава 1: при возбуждении $\lambda_{ex} = 337$ нм (*a*), кривая затухания люминесценции (*б*)

Анализ данных времени жизни люминесценции показал, что все исследуемые системы описываются биэкспоненциальной зависимостью, максимальное время жизни соответствует системе состава 1 (рис. 4, *б*, табл. 2). В сравнении с ЖК-системой C₁₂EO₁₀/Eu(III)/H₂O ($\tau = 242$ μ s) во всех образцах гибридных пленок время жизни выше и при оптимальном составе увеличивается на 48 %.

Таблица 2

Люминесцентные свойства гибридных пленок различных составов

№	Система / Состав	η	τ , μs
1	FTEOS:C ₁₂ EO ₁₀ 0,2:1 C ₁₂ EO ₁₀ :H ₂ O 50 %:50 % C ₁₂ EO ₁₀ :Eu(III) 1:2	4,4	503
2	FTEOS:C ₁₂ EO ₁₀ 0,2:1 C ₁₂ EO ₁₀ :H ₂ O 70 %:30 % C ₁₂ EO ₁₀ :Eu(III) 1:2	4,2	359
3	FTES:C ₁₂ EO ₁₀ 0,5:1 C ₁₂ EO ₁₀ :H ₂ O 70 %:30 % C ₁₂ EO ₁₀ :Eu(III) 1:2	3,9	298
4	FTES:C ₁₂ EO ₁₀ 0,5:1 C ₁₂ EO ₁₀ :H ₂ O 50 %:50 % C ₁₂ EO ₁₀ :Eu(III) 1:2	2,9	354
5	FTEOS:C ₁₂ EO ₁₀ 0,3:1 C ₁₂ EO ₁₀ :H ₂ O 50 %:50 % C ₁₂ EO ₁₀ :Eu(III) 1:2	3,5	259
6	FTEOS:C ₁₂ EO ₁₀ 0,3:1 C ₁₂ EO ₁₀ :H ₂ O 70 %:30 % C ₁₂ EO ₁₀ :Eu(III) 1:2	3,6	293
7	FTEOS:C ₁₂ EO ₁₀ 0,4:1 C ₁₂ EO ₁₀ :H ₂ O 50 %:50 % C ₁₂ EO ₁₀ :Eu(III) 1:2	3,6	262
8	FTEOS:C ₁₂ EO ₁₀ 0,4:1 C ₁₂ EO ₁₀ :H ₂ O 70 %:30 % C ₁₂ EO ₁₀ :Eu(III) 1:2	3,7	281

Таким образом, разработана методика синтеза гибридных силикатных материалов с эффективной люминесценцией на основе фенилтриэтоксисилана и ЛЖК-системы C₁₂EO₁₀/Eu(III)/H₂O, подобран оптимальный состав композиции при следующем соотношении компонентов: FTEOS:C₁₂EO₁₀ 0,2:1 и содержании воды 50 %. На основании данных метода АСМ установлено значительное (на порядок) уменьшение профиля поверхности гибридной силикатной пленки при использовании ЛЖК-темплата. Показано увеличение времени жизни люминесценции в гибридной силикатной пленке, содержащей ионы европия на 48 % по сравнению с ЛЖК-системой C₁₂EO₁₀/Eu(III)/H₂O.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 11-03-00679-а и ГК № 16.513.11.3076.

Список использованной литературы

1. Jiang X., Xie Y., Lu J. et al. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 1213 – 1218.
2. Attard G. S., Glyde J. C., Göltner C. G. // Nature. 1995. Vol. 378. P. 366 – 368.
3. Dellinger T. M., Braun P. V. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 2201 – 2207.
4. Tura C., Coombs N., Dag O. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 573 – 579.

5. Tsakalagos L., Balch J., Fronheiser J. et al. // Appl. Phys. Lett 91. 2007. P. 233117 – 233120.
6. Chen Y., Li Y., Zhuang W. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2011. Vol. 127. P. 426 – 432.
7. Sanchez G. J., Soler-Illia A. A., Ribot F. et al. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 3061 – 3083.
8. Kresge K., Leonowicz M. E., Roth W. J. et al. // Nature. 1992. Vol. 359. P. 710 – 712.
9. Nguyen T. H., Elimelech M. // Biomacromolecules. 2010. Vol. 11. P. 1225 – 1230.
10. Reddy E., Sun B., G. Smirniotis P. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 17198 – 17205.
11. Mathieu M., Voort P., Weckhuysen B. M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105 (17). P. 3393 – 3399.
12. Chao K. J., Wu C. N., Chang H. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 6341 – 6349.
13. Shen S. C., Kawi S. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 8870 – 8876.
14. Shephard D. S., Maschmeyer Th., Johnson B. F. G. et al. // Angew. Chem. Int. Edit. 1997. Vol. 36. P. 2242 – 2245.
15. Zhan W., Guo Y., Wang Y. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol. 111. P. 12103 – 12110.
16. Badiei A., Bonneviot L. // Inorg. Chem. 1998. Vol. 37. P. 4142 – 4145.
17. Liu C., Yu W., Li S. et al. // J. Org. Chem. 1998. Vol. 63. P. 7364 – 7369.
18. Foyet A., Hauser A., Schaefer W. // J. Solid State Electrochemistry. 2007. Vol. 12. P. 47 – 55.
19. Braun S., Appel L., Camorim V. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 6584 – 6590.
20. Kim J., Ryou R. // Bull. Korean Chem. Soc. 1996. Vol. 17. P. 66 – 68.
21. Raimondi M. E., Seddon J. M. // Liquid Crystals. 1999. Vol. 26. № 3. P. 305 – 339.
22. Wang C., Chen D., Jiao X. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2009. Vol. 10. P. 023001 – 0230012.
23. Селиванова Н. М., Лобков В. С., Барабанов В. П. и др. // Докл АН. 2005. № 3. С. 352 – 354.
24. Селиванова Н. М., Зуев Ю. Ф., Галяметдинов Ю. Г. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 1. № 23. С. 60 – 67.
25. Селиванова Н. М., Галеева А. И., Конов А. Б. и др. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 5. С. 802 – 807.
26. Селиванова Н. М., Гнездилов О. И., Конов А. Б. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. № 3. С. 495 – 498.
27. Селиванова Н. М., Осипова В. В., Галяметдинов Ю. Г. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 4. С. 753 – 757.
28. Селиванова Н. М., Галева А. И., Вандюков А. Е. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 2. С. 459 – 462.
29. Осипова В. В., Селиванова Н. М., Дановский Д. Е. // Вестник Казанского технологического университета. 2007. № 5. С. 30 – 35.
30. Selivanova N. M., Galeeva A. I., Gubaydullin A. T, et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 116. (2). P. 735 – 742.
31. Нассар И. М., Селиванова Н. М., Галяметдинов Ю. Г. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 3. № 33. С. 27 – 31.
32. Dunn B., Zink J. I. // Acc. Chem. Res. 2007. Vol. 40. P. 729 – 729.
33. Bunzli J.-C. G., Choppin G. R. Lanthanide Probes in the Life, Chemical and Earth Sciences. Elsevier : New York, 1989. Ch.7. P. 219.

Поступила в редакцию 6.02.2012 г.