

Л. О. Заскокина, В. В. Осипова, Ю. Г. Галяметдинов

**НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПРЕКУРСОРОВ СИЛИКАТА С ПАВ***Ключевые слова: силикатная матрица, жидкие кристаллы, пленки композитов, люминесценция.**Получены пленки композитов, содержащие комплекс  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bpy}$ . Показано, что использование жидкокристаллической матрицы приводит к более равномерному и упорядоченному расположению комплекса и силиката на подложке.**Keywords: silicate matrix, liquid crystals, composite films, luminescence.**Composites obtaining the complex  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bpy}$  has been obtained. The use of a liquid crystal matrix results in a more uniform and orderly arrangement of the complex and silicate on the substrate.***Введение**

Жидкие кристаллы обладают чрезвычайно подвижной структурой, ориентирующейся под воздействием сравнительно слабых внешних факторов, приводящих к изменению макроскопических физических свойств образца. Поэтому материалы, на их основе нашли практическое применение в самых современных областях науки и техники [1].

Большой интерес вызывает создание на основе лиотропных жидких кристаллов наноразмерных материалов с улучшенными физическими свойствами путем допирования в них силикатных матриц и ионов лантаноидов и др. металлов [2-3]. Добавление силикатных матриц к жидкокристаллическим системам позволяет стабилизировать nanoорганизованную структуру [4].

Одно из важнейших направлений современного материаловедения связано с получением наноструктур с заданными характеристиками. Для этого широко применяется подход, связанный с получением композитных наноматериалов, то есть частиц, заключенных в химически инертную матрицу. Во многих случаях в качестве таких матриц используют различные пористые материалы. В эти поры можно вводить различные соединения, а затем, после химической модификации получать частицы искомого материала, размер и форма которых повторяют форму полостей матрицы, а ее стенки предотвращают их агрегацию и защищают от воздействий внешней среды [5]. Поэтому целью данной работы было получение нанокompозитов комплексов лантаноидов с силикатными матрицами.

**Экспериментальная часть**

Силикатные матрицы были получены по золь-гель технологии из реакционных смесей, состоящих из винилтриметоксисилана (VMOS) / фенилтриэтоксисилана (PhTEOS), этанола и воды [6]. В первую очередь измерялась масса прекурсора, затем к нему добавлялись этанол и вода. Полученные образцы были поставлены на магнитную мешалку со скоростью 450 об/мин при температуре 50°C от 2 до 4 суток. Периодически проверялось значение pH (2-3) систем [7], при этом водная фаза превращалась в гель. Через несколько часов происходила конденсация в твердую непрерывную сетку. Приготовленные системы отличаются составом исходных компонентов – мольными и массовыми соотношениями.

Синтез лиомезофазы проводился по методике описанной в работе [8], на основе неионных ПАВ ( $\text{C}_{12}\text{EO}_4$ ,  $\text{C}_{12}\text{EO}_9$ ,  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ ). Идентификация жидкокристаллических свойств проводилась по данным поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) (Olympus BX 51) – по наблюдаемым текстуррам устанавливали тип мезофазы и температуры фазовых переходов.

Силикат встраивался в жидкокристаллическую матрицу между мицеллярными агрегатами. Введением небольших количеств соляной кислоты добивались необходимого pH (2÷3) системы, при этом водная фаза превращалась в гель. Через несколько часов происходила конденсация в твердую непрерывную сетку. [9]

С помощью spin coating (SPIN COATER LAUTELL WS – 400 – 6NPP – LITE) были получены пленки нанокompозитов состава  $\text{Si}/\text{C}_{12}\text{EO}_n/\text{H}_2\text{O}$ . Этот метод включал в себя введение систем на стекла и вращение их на приборе со скоростью 1000 об/мин.

Люминесцентные характеристики многокомпонентных пленок за счет ориентации мезофаз становятся лучше, что позволяет перейти от надмолекулярной организации образца к упорядочению во всем объеме.

**Результаты и обсуждение**

Контроль завершенности процесса синтеза ЖК систем проводили, фиксируя постоянство температуры перехода мезофаза – изотропная жидкость во всем объеме образца.

В результате исследования текстуры ЖК системы, выяснилось, что одна система имеет ламеллярную мезофазу ( $\text{C}_{12}\text{EO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ ), а две другие – гексагональную ( $\text{C}_{12}\text{EO}_{10} / \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{EO}_9 / \text{H}_2\text{O}$ ).

Были получены системы с силикатными матрицами на основе 2 различных прекурсоров – винилтриметоксисилана и фенилтриэтоксисилана по золь-гель технологии. При синтезе силикатной матрицы мольные соотношения, время старения и сушки являлись важными параметрами, поэтому они были экспериментально оптимизированы (табл. 1).

После введения силиката в ЖК, синтезированные системы были исследованы на поляризованном свете. Как и в исходных жидкокристаллических системах, наблюдались соответствующие текстуры,

что позволило охарактеризовать надмолекулярную организацию молекул в мезофазе.

**Таблица 1 - Контролируемые параметры в процессе золь-гель синтеза**

Параметр	Диапазон*	Оптимальное условие
рН	1 - 7	2 - 3 Если значение рН слишком высокое (> рН 3.5), при добавлении воды начальный раствор мутный, а время гелеобразования - быстрое
Температура золя	18-100 °С	50 °С Образцы загущаются быстрее (несколько дней)
Время старения	1 - 20 дней	2 дня время и температура сушки являются наиболее важными параметрами
Температура сушки	18-100 °С	18 °С Все образцы, которые сушили при повышенных температурах, потрескавшиеся
Время сушки	1 час-6 мес.	> 45 дней для 4 мл золя Необходимо длительное время сушки.

\* литературные данные.

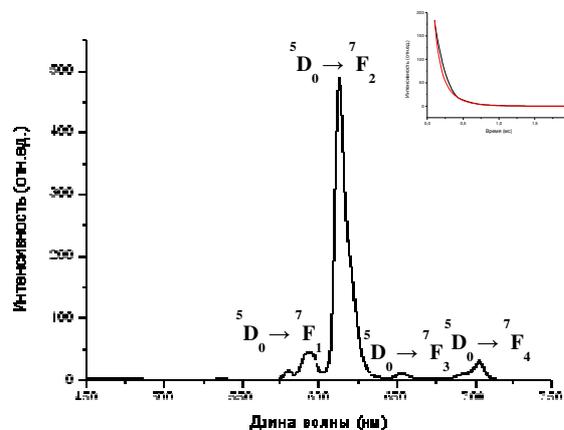
Пленки нанокompозитов были получены методом spin coating. Данный метод позволяет контролировать толщину пленки, кроме этого происходит равномерное распределение образца на подложке.

Отожженные пористые пленки помещались в раствор комплекса трис [1,3-дифенил-1,3-пропандион]-[2,2'-бипиридин] европия  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bpy}$  в толуоле для установления адсорбционного равновесия на сутки. Потом образцы отмывались в толуоле для удаления ПАВ и воды с поверхности и высушивались для удаления растворителя [10]. После проведения процесса, исследуемые системы были изучены методом люминесцентной спектроскопии (рис. 1).

Отсутствие расщепления сигнала основных энергетических переходов  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  и  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  указывает на низкую симметрию лигандного окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ , что в принципе ожидаемо в лиотропных системах, содержащих большое количество растворителя. Малое соотношение площадей пиков переходов  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  и  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  равное 5,9 свидетельствует о слабом переносе энергии с лиганда на ион.

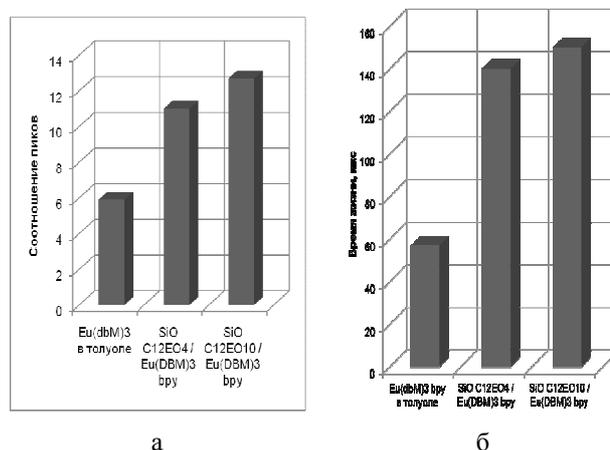
В пленках, полученных на стеклах, происходит равномерное и упорядоченное расположение комплекса  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bpy}$  и силиката  $\text{SiO}_2$ , что способствует

увеличению люминесценции и времени жизни (рис. 2). Установлено, что ориентированные системы по сравнению с неупорядоченными системами обладают более интенсивной фотолюминесценцией.



**Рис. 1 - Спектр люминесценции и кинетика люминесцентного свечения системы  $\text{SiO}_2/\text{C}_{12}\text{EO}_4/\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bpy}$**

Следует особо подчеркнуть роль ориентации мезофаз, как необходимого этапа организации жидкокристаллического темплата. Ориентация мезофаз позволяет перейти от надмолекулярной организации в доменах образца к упорядочению во всем объеме, что особо важно для практического создания новых функциональных материалов при использовании их в молекулярной электронике и лазерной оптике.



**Рис. 2 - а) Соотношение интенсивности пиков  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ / $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ; б) время жизни люминесцентного свечения комплексов**

### Заключение

Получены многокомпонентные системы  $\text{Si}/\text{C}_{12}\text{EO}_n/\text{H}_2\text{O}$  и пленки, содержащие комплекс  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bpy}$ . В пленках происходит равномерное и упорядоченное расположение  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bpy}$  и силиката  $\text{SiO}_2$ , что способствует увеличению интенсивности и времени жизни люминесценции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-31405 мол\_а.

### Литература

1. J.J. Blackstock; C.L. Donley, W.F. Stickle, D.A.A. Ohlberg, J.J. Yang, D.R. Stewart, R.S. Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12, 4041–4047 (2008).
2. Koen Binnemans, Yury G. Galyametdinov, Rik Van Deun, Duncan W. Bruce. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 4335–4344(2000)
3. Duncan W. Bruce *Acc. Chem. Res.*, 33, 831-840(2000)
4. T. Ohtake, M. Ogasawara, K. Ito-Akita, N. Nishina, S. Ujiiie, H. Ohno, T. Kato, *Chem. Mater.* 12, 782 (2000).
5. A.A. Eliseev, I.V. Kolesnik, A.V. Lukashin, Y.D. Tretyakov. *Adv. Eng. Mater.*, 7, 4, 213-217 (2005).
6. В.И. Марголин., В.А. Жарбеев., В.А. Тупик *Физические основы микроэлектроники* из-во: Академия, 2008, 400 с.
7. В.В.Осипова, Л.О. Заскокина, Ф.М. Гумеров, Ю.Г. Галяметдинов. *Вестник Казанского технологического университета*, 17, 29-30, (2012)
8. В.В. Осипова, Н.М. Селиванова, Д.Е. Дановский, Ю.Г. Галяметдинов. *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 30-35, (2007).
9. В.В. Осипова, Л.Ю. Яруллин, Ф.М. Гумеров, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 879-881, (2010).
10. Н. И. Остапенко, Н. В. Козлова, Е. К. Фролова, Ю. В. Остапенко, Д. Пекус, В. Гульбинас, А. М. Еременко, Н. П. Смирнова, Н. И. Суровцева, Ш. Суто, А. Ватанабе. *Журнал прикладной спектроскопии*, **78**, 1, 82-88, (2011).

---

© Л. О. Заскокина – магистр каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; В. В. Осипова – к.х.н., доц. той же кафедры; Ю. Г. Галяметдинов – д.х.н., проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, office@kstu.ru.