

02

Влияние полимерной матрицы на люминесцентные свойства композиций, допированных хелатами бора

© Е.В. Федоренко¹, А.А. Хребтов², А.Г. Мирочник¹, П.С. Нефедов², Л.А. Лим²,
В.А. Реутов², И.С. Павлов², А.А. Сергеев³

¹ Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022 Владивосток, Россия

² Дальневосточный федеральный университет,
690091 Владивосток, Россия

³ Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН,
690041 Владивосток, Россия

e-mail: xrebtov_aa@dvvfu.ru

Поступила в редакцию 24.12.2018 г./

В окончательной редакции 24.12.2018 г.

Принята к публикации 07.05.2019 г.

Исследованы полимерные люминесцентные композиции на основе полистирола (ПС), поликарбоната (ПК) и полиметилметакрилата (ПММА), допированные дибензоилметанатом дифторида бора (DBMBF₂), антраценоилацетонатом дифторида бора (AntAcBF₂) и их смесью. Максимальным квантовым выходом люминесценции обладает композиция на основе ПС. Выявлена роль ПС в повышении эффективности передачи энергии от донора (DBMBF₂) к акцептору (AntAcBF₂), что обусловлено образованием эксиплексов DBMBF₂ с фенильными кольцами ПС.

Ключевые слова: β-дикетонаты дифторида бора, дибензоилметанат дифторида бора, полимеры, люминесценция, эксиплексы.

DOI: 10.21883/OS.2019.09.48195.373-18

Введение

Одним из перспективных направлений применения полимерных люминесцентных композиций является разработка люминесцентных солнечных концентраторов (ЛСК), которые могут быть использованы в светопрозрачных конструкциях зданий (окнах, витражах) [1,2].

Разработка эффективных ЛСК непосредственно связана с выбором оптимальных люминофоров, к которым предъявляется значительный перечень требований, таких как высокий квантовый выход люминесценции (КВ); широкая полоса поглощения в области, где эффективность фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) низка; высокий коэффициент поглощения; полоса излучения, совпадающая с областью максимальной спектральной чувствительности ФЭП; большой стоксов сдвиг для минимизации потерь в результате самопоглощения; фотостабильность в течение длительного периода времени [3].

β-дикетонаты дифторида бора являются перспективными люминофорами для этой цели, так как удовлетворяют вышеназванным требованиям [4–6], однако исследования, посвященные использованию данного класса соединений в ЛСК, практически отсутствуют.

На эффективность ЛСК значительное влияние также оказывает полимерная матрица. Матрица должна удовлетворять следующим условиям: хорошая растворимость люминофора, высокая фотостабильность в течение длительного периода времени, низкий коэффициент

поглощения в широком спектральном диапазоне [3]. Этим условиям соответствуют следующие оптически прозрачные полимерные материалы: полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), поликарбонат (ПК), а также сополимеры метилметакрилата (ММА) со стиролом и стирола с акрилонитрилом [7].

Ранее были исследованы полимерные композиции на основе ПС, допированного смесью дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF₂) и антраценоилацетоната дифторида бора (AntAcBF₂) (схема), которые характеризуются наличием сенсibilизированной люминесценции [8] и могут быть использованы для изготовления ЛСК [9]. В продолжение исследований в настоящей работе проведено сравнительное исследование люминесцентных свойств полимерных композиций на основе ПС, ПК и ПММА, допированных DBMBF₂ и AntAcBF₂.

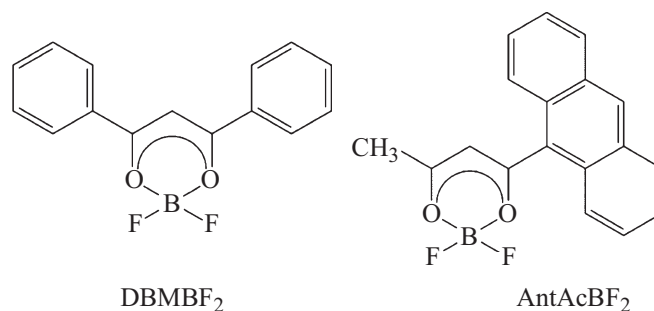


Схема.

Экспериментальная часть

DBMBF₂ и AntAcBF₂ были получены по методикам [10] и [11] соответственно. ПС марки ПСМ-115 и ПК марки ПК-Л-10 были предварительно очищены методом переосаждения. ПММА был получен полимеризацией 10 g ММА в 40 ml толуола при 80°C в течение 4 h, в качестве инициатора использовали 0.01 g перекиси бензоила.

Полимерные пленки на основе ПС, ПК, ПММА, допированные 0.2 wt.% AntAcBF₂, 0.2 wt.% DBMBF₂ и смесью люминофоров с мольным соотношением AntAcBF₂:DBMBF₂ 1:1 (концентрация AntAcBF₂ 0.2 wt.%), были получены методом пневмонапыления на стеклянную подложку размером 25 × 76 × 1 mm растворов 0.5 g ПС, ПК, ПММА и точных навесок AntAcBF₂ и DBMBF₂ в 10 ml дихлорэтана (квалификация „Химически чистый“). После высыхания пленки помещали в сушильный шкаф на 1 h при температуре 75°C.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF5301. Время-разрешенные спектры и кинетика затухания люминесценции измерены на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant), источник PDL 800-B. Квантовые выходы люминесценции полимерных композиций измерены на спектрофлуориметре HoribaFluorolog 3 (Japan) методом интегрирующей сферы. Измерены полные КВ и КВ полосы эмиссии с $\lambda_{\text{рег}} = 500 \text{ nm}$.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции пленок ПС, ПК и ПММА, содержащих смесь люминофоров с мольным

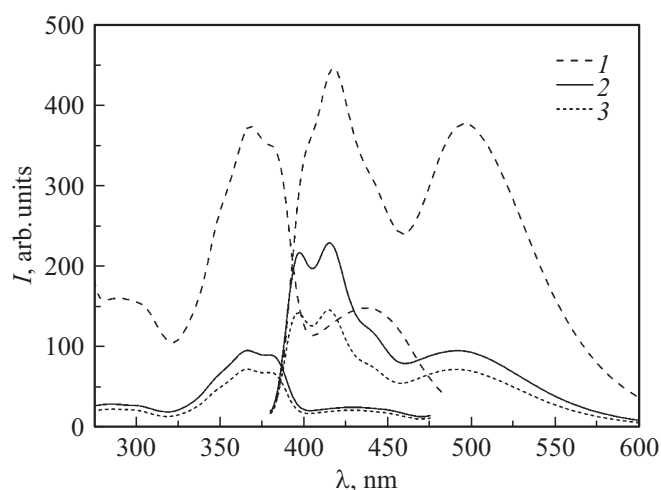


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (слева) и люминесценции (справа) пленок ПС ($\lambda_{\text{рег}} = 500 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$) (1), ПК ($\lambda_{\text{рег}} = 490 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$) (2) и ПММА ($\lambda_{\text{рег}} = 490 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$) (3) с мольным соотношением AntAcBF₂:DBMBF₂ 1:1.

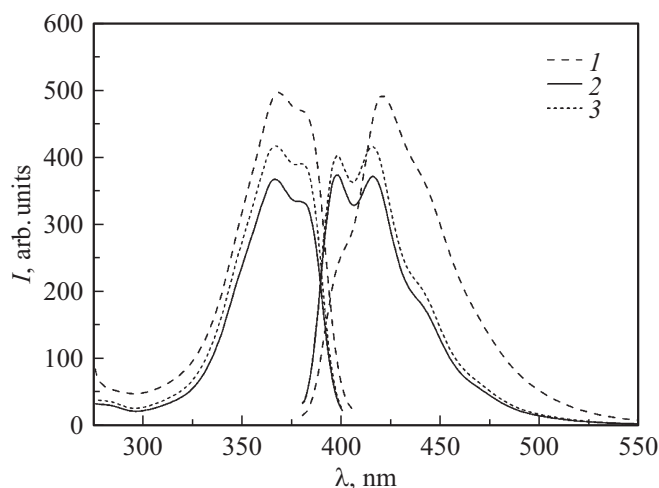


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (слева) и люминесценции (справа) пленок ПС ($\lambda_{\text{рег}} = 420 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$) (1), ПК ($\lambda_{\text{рег}} = 415 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$) (2) и ПММА ($\lambda_{\text{рег}} = 415 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$) (3), допированных 0.2 wt.% DBMBF₂.

соотношением AntAcBF₂:DBMBF₂ 1:1. В [8] показано, что в спектрах возбуждения люминесценции полимерной композиции на основе ПС полоса с максимумом 365 nm относится к возбуждению молекул DBMBF₂, полоса с максимумом 440 nm — к возбуждению молекул AntAcBF₂, а эмиссия DBMBF₂ и AntAcBF₂ характеризуется полосами 420 и 505 nm соответственно. В спектрах всех исследованных полимерных композиций наблюдаются полосы возбуждения люминесценции и люминесценции как DBMBF₂, так и AntAcBF₂. В отличие от ПС, где интенсивности полос люминесценции DBMBF₂ и AntAcBF₂ близки, в пленках ПК и ПММА полоса люминесценции DBMBF₂ значительно интенсивнее, чем AntAcBF₂. При этом КВ пленки ПС (таблица) также имеет максимальное значение и более чем в 2 раза превышает КВ пленок ПК и ПММА.

Для объяснения наблюдаемого эффекта было проведено исследование поведения индивидуальных люминофоров в полимерных матрицах. Спектры люминесценции пленок ПС, ПК и ПММА, допированных 0.2 wt.% AntAcBF₂, имеют идентичную структуру, однако длинноволновая полоса возбуждения люминесценции (440 nm) и полоса люминесценции (505 nm) в ПС батохромно сдвинуты относительно соответствующих полос в спектрах AntAcBF₂ в ПК (430 и 498 nm) и ПММА (430 и 496 nm). КВ пленок ПС (таблица) имеют более высокие значения по сравнению с пленками ПК и ПММА.

На рис. 2 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции полимерных пленок, допированных DBMBF₂. Спектры возбуждения люминесценции не зависят от материала матрицы, имеют колебательную структуру и соответствуют возбуждению мономерной люминесценции растворов DBMBF₂ [12]. Однако в

Значения КВ пленок на основе ПС, ПК, ПММА, допированных 0.2 wt.% DBMBF₂, 0.2 wt.% AntAcBF₂ и смесью люминофоров с мольным соотношением AntAcBF₂:DBMBF₂ 1:1 (концентрация AntAcBF₂ 0.2 wt.%)

| Образец | $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$ | | $\lambda_{\text{возб}} = 430 \text{ nm}$ | |
|---|--|------------------|--|------------------|
| | Полный КВ, % | КВ при 500 nm, % | Полный КВ, % | КВ при 500 nm, % |
| ПС + AntAcBF ₂ | 4.35 | 4.16 | 4.96 | 1.66 |
| ПК + AntAcBF ₂ | 1.93 | 0.9 | 0.51 | 0.13 |
| ПММА + AntAcBF ₂ | 3.43 | 1.72 | 2.5 | 0.21 |
| ПС + DBMBF ₂ | 10.54 | — | — | — |
| ПК + DBMBF ₂ | 6.26 | — | — | — |
| ПММА + DBMBF ₂ | 11.65 | — | — | — |
| ПС + AntAcBF ₂ :DBMBF ₂ 1:1 | 13.81 | 8.97 | 5.14 | 4.65 |
| ПК + AntAcBF ₂ :DBMBF ₂ 1:1 | 5.86 | 2.12 | 0.31 | 0.1 |
| ПММА + AntAcBF ₂ :DBMBF ₂ 1:1 | 6.35 | 2.2 | 1.36 | 0.47 |

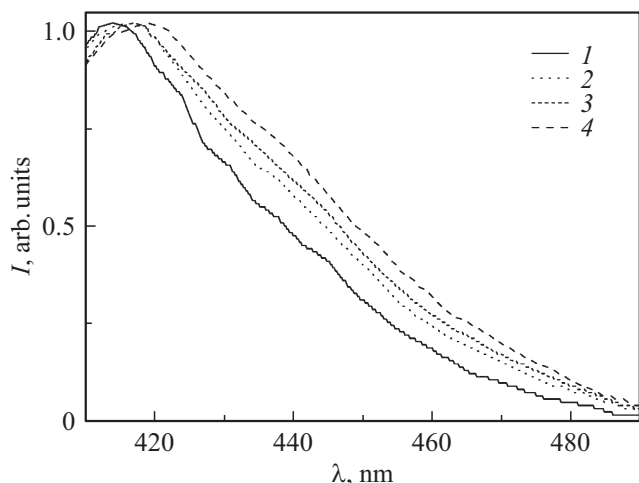


Рис. 3. Разрешенные во времени спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$) пленки ПС, допированной 0.2 wt.% DBMBF₂: время с момента возбуждения 0.2 (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 1.6 ns (4).

спектрах люминесценции наблюдаются различия. Для пленок ПК и ПММА спектр люминесценции является зеркальным спектру возбуждения люминесценции и соответствует мономерной люминесценции разбавленных растворов DBMBF₂ [12]. Для пленки ПС зеркальной симметрии спектров возбуждения люминесценции и люминесценции не наблюдается, колебательная структура спектра не выражена. При этом полоса люминесценции пленки ПС (420 nm) батохромно сдвинута относительно длинноволновых полос люминесценции в пленках ПК и ПММА (415 nm).

Кинетика люминесценции DBMBF₂ в пленках ПК и ПММА моноэкспоненциальна, время жизни возбужденного состояния составляет 1.4 и 1.6 ns соответственно. В пленке ПС кинетика люминесценции двухэкспоненциальна со временами жизни 3.5 и 1.4 ns (вклад 59.07 и 40.93% соответственно). Во времяразрешенных спектрах люминесценции пленки ПС, допированной 0.2 wt.%

DBMBF₂ (рис. 3), наблюдается смещение максимума люминесценции с 414 до 419 nm с течением времени.

Известно, что DBMBF₂ с ароматическими соединениями образует эксиплексы [13,14], для которых характерно батохромное смещение полосы люминесценции относительно мономерной люминесценции [15]. При этом эксиплексы характеризуются более яркой эмиссией по сравнению с мономерной люминесценцией [14,16]. Это согласуется с полученными в работе данными. Действительно, КВ композиции на основе ПС-матрицы, содержащей AntAcBF₂ и DBMBF₂, имеет большее значение по сравнению с композициями на основе ПК и ПММА. Более яркую эмиссию композиции на основе ПС можно объяснить образованием эксиплексов между фенильными кольцами полимера и молекулами DBMBF₂. Это приводит к более интенсивному переносу энергии электронного возбуждения донор-акцептор и повышению КВ. Об эффективном переносе энергии возбуждения с уровней донора (DBMBF₂) на уровни акцеп-

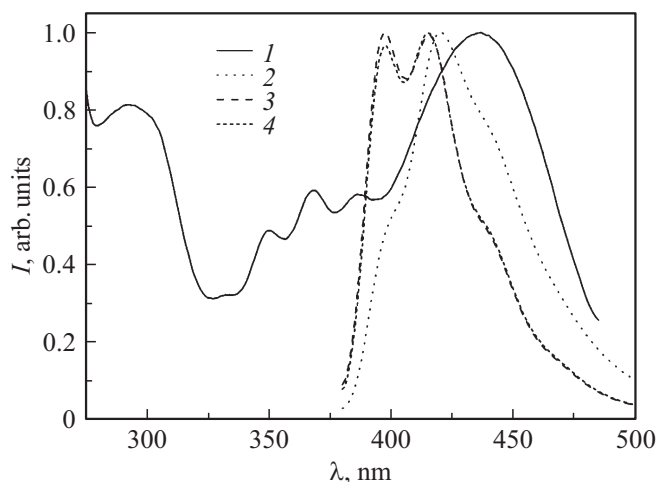


Рис. 4. Нормированные спектры возбуждения люминесценции пленки ПС (1), допированной 0.2 wt.% AntAcBF₂ ($\lambda_{\text{пер}} = 500 \text{ nm}$), люминесценции пленок ПС (2), ПК (3) и ПММА (4), допированных 0.2 wt.% DBMBF₂ ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$).

тора (AntAcBF_2) свидетельствует факт существенного уменьшения КВ композиции при возбуждении в полосе акцептора (13.81% — возбуждение донора; 5.14% — возбуждение акцептора) (таблица). При измерении КВ в полосе эмиссии акцептора (500 nm) наблюдается аналогичная картина (8.97% — возбуждение донора; 4.65% — возбуждение акцептора) (таблица). Следует отметить, что ПК также характеризуется наличием фенильных колец в своей структуре, однако по причине большей жесткости цепей ПК образование эксиплексов с DBMBF_2 невозможно.

Кроме того, из рис. 4, на котором представлены спектры возбуждения люминесценции пленки ПС, допированной 0.2 wt.% AntAcBF_2 , и люминесценции пленок ПС, ПК и ПММА, допированных 0.2 wt.% DBMBF_2 , видно, что в ПС-матрице перекрывание полос люминесценции DBMBF_2 и возбуждения люминесценции AntAcBF_2 происходит в большей степени, чем в ПК и ПММА. Это приводит к лучшему переносу энергии от донора (DBMBF_2) к акцептору (AntAcBF_2) в ПС-матрице.

Выводы

Проведено исследование влияния природы полимерной матрицы на спектральные свойства полимерных люминесцентных композиций, допированных смесью люминофоров AntAcBF_2 и DBMBF_2 . Выявлена роль ПС в повышении эффективности передачи энергии от донора (DBMBF_2) к акцептору (AntAcBF_2), которая связана с образованием эксиплексов DBMBF_2 с фенильными кольцами ПС, характеризующейся большей интенсивностью по сравнению с мономерной люминесценцией. Формирование эксиплексов в ПС-композиции приводит к существенному увеличению КВ по сравнению с композициями на основе матриц ПК и ПММА. Люминесцентные композиции на основе ПС могут быть предложены для создания ЛСК.

Финансирование работы

Исследование проведено при финансовой поддержке „Стипендии Гензо Шимадзу“.

Список литературы

- [1] *Fathi M., Abderrezek M., Djahli F.* // *Optik*. 2017. V. 148. P. 14. doi 10.1016/j.ijleo.2017.08.127
- [2] *Zarcone R., Brocato M., Bernardoni P., Vincenzi D.* // *Energy Procedia*. 2016. V. 91. P. 887. doi 10.1016/j.egypro.2016.06.255
- [3] *Klampafitis E., Ross D., McIntosh K.R., Richards B.S.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2009. V. 93. N 8. P. 1182. doi 10.1016/j.solmat.2009.02.020
- [4] *Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Шлык Д.Х.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 3. С. 806; *Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Shlyk D.Kh.* // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2016. V. 65. N 3. P. 806.
- [5] *Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В.* Фотофизика и фотохимия б-дикетонатов дифторида бора. Владивосток: Дальнаука, 2006. 162 с.
- [6] *Chen P.-Z., Niu L.-Y., Chen Y.-Z., Yang Q.-Z.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 350. P. 196. doi 10.1016/j.ccr.2017.06.026
- [7] *Серова В.Н.* Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров. Казань: КГТУ, 2010. 540 с.
- [8] *Хребтов А.А., Федоренко Е.В., Лим Л.А., Реутов В.А.* // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 124. № 1. С. 71. doi 10.21883/OS.2018.01.45360.186-17; *Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Lim L.A., Reutov V.A.* // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 124. N 1. P. 68. doi 10.1134/S0030400X18010095
- [9] *Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Reutov V.A.* // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 262. P. 12022. doi 10.1088/1757-899X/262/1/012022
- [10] *Карасев В.Е., Коротких О.А.* // *Журн. неорганической химии*. 1986. Т. 31. № 4. С. 869.
- [11] *Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shlyk D.H., Tkacheva M.V., Karpenko A.A.* // *JOL*. 2010. V. 130. № 5. P. 756. doi 10.1016/j.jlum.2009.11.027
- [12] *Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Lvov I.B., Vovna V.I.* // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. V. 120. P. 119. doi 10.1016/j.saa.2013.10.016
- [13] *Chow Y. L., Wang S.-S., Johansson C.I., Liu Z.-L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 11725. doi 10.1021/ja9610444
- [14] *Chow Y.L., Johansson C.I., Liu Z.-L.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 13381. doi 10.1021/jp961000h
- [15] *Chow Y.L., Johansson C.I.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 17558. doi 10.1021/j100049a015
- [16] *Valat P., Wintgens V., Chow Y.L., Kossanyi J.* // *Can. J. Chem.* 1995. V. 73. N 11. P. 1902. doi 10.1139/v95-235