

Шифр «Люмінесцентне покриття»

**ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТУ «ЦЕЛЮЛОЗА+K₂Eu(PO₄)(MoO₄)» ЯК
ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ ДЛЯ СВІТЛОДІОДІВ**

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1 ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇЇ ОСНОВІ (Літературний огляд)	6
1.1. Явище люмінесценції	6
1.2. Властивості целюлози.	8
1.2.1. Кристалічна структура целюлози.	10
1.2.2. Люмінесцентні властивості модифікованої целюлози.....	13
2. ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	19
2.1. Приготування зразків для дослідження	19
2.2. Експериментальне устаткування для дослідження люмінесцентних властивостей сполук	19
3. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА КОМПОЗИТІВ	22
3.1 Люмінесцентні властивості целюлози	22
3.2 Люмінесцентні властивості композитів.....	24
ВИСНОВКИ.....	27
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	28

ВСТУП

Інтенсивний розвиток науки та техніки в галузях лазерної техніки, сонячної енергетики, плазмових дисплеїв і світлодіодів білого світла стимулюють пошук нових люмінесцентних матеріалів. Останнім часом все більше уваги приділяється розробці неорганічних люмінофорів, які характеризуються високою хімічною та температурною стабільністю, радіаційною стійкістю, великим квантовим виходом люмінесценції та низькою собівартістю синтезу. До неорганічних матеріалів, які мають зазначені вище властивості належать сполуки з молекулярними аніонними групами: фосфати (групи $P_2O_7^{4-}$ та PO_4^{3-}), ванадати (VO_4^{3-}), вольфрамати (WO_4^{2-} , WO_6^{6-}) та молібдати (MoO_4^{2-}). Інтерес до вивчення саме цих оксидних матеріалів обумовлено, зокрема, інтенсивним поглинанням аніонних молекулярних груп (молекулярних аніонів) в широкому спектральному діапазоні – від вакуумного ультрафіолету до видимого світла – та ефективною передачею енергії збудження до центрів люмінесценції. Щодо самих центрів люмінесценції, то ними можуть бути як домішкові активаторні іони (іони перехідних та рідкісноземельних елементів) так і регулярні елементи (катіони або молекулярні аніони) або дефекти (вакансії, міжвузельні атоми, неконтрольовані домішки) кристалічної решітки. Зазначене вище вказує на практичний аспект дослідження люмінесцентних властивостей оксидних сполук, що містять молекулярні аніони.

З іншого боку, вивчення процесів поглинання світла матеріалами, процесів люмінесценції та її збудження є важливою задачею фізики твердого тіла. Взаємозв'язок між особливостями кристалічної структури та люмінесцентними властивостями матеріалів також є питанням, яке слабо висвітлено в літературі та потребує подальшого аналізу. Відомо, що вплив

особливостей структури на люмінесцентні властивості добре проявляється при легуванні матеріалу іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ), наприклад Eu^{3+} .

Ще одним важливим аспектом для практичного застосування є методика нанесення люмінофорів на світлодіоди. Наразі більшість комерційних світлодіодів складаються із напівпровідникового чіпа який випромінює ультрафіолетове або синє світло в області р/п переходу. Це світло можна частково перетворити в світло іншого спектрального діапазону за допомогою люмінесцентного матеріалу, який у свою чергу знаходиться в полімері (найбільш часто в силіконі). Таким чином можна створити світлодіоди, які випромінюють біле світло або світло певного кольору. Полімер в таких системах є прозорим і практично не бере участі в процесах поглинання/випромінювання. Перспективним полімером для подібного застосування є целюлоза завдяки наступним властивостям. Поширеність в природі та використання відновних ресурсів для виготовлення целюлози є одним з факторів перспектив її широкого застосування в пристроях органічної електроніки та в елементах сонячних батарей. В обох зазначених застосуваннях вкрай важливими є люмінесцентні характеристики целюлози. Саме за рахунок їх можна перетворювати світло ультрафіолетової ділянки та видимого спектрального діапазону в люмінесцентний сигнал в видимому (джерела світла) та ІЧ діапазонів(для концентраторів для сонячних батарей). Дуже важливим є перенос енергії збудження від целюлози до активних елементів композитів. Згідно літературних даних, такий перенос енергії можливий, зокрема до іонів Європію – відповідно композити «целюлоза+ Eu^{3+} » є цікавими з погляду їх застосування в органічних світло діодах білого світла. При створенні систем «целюлоза+ $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ » можна отримати якісний сонячний концентратор – перетворювач енергії світла в діапазоні УФ-видиме світло в випромінювання ІЧ діапазону з максимумом поблизу 1мкм. Відомо, що якраз випромінювання 1мкм найбільш ефективно поглинається кремнієвими фотоелементами.

Щодо перспектив практичного застосування композитів на основі целюлози, то вони надзвичайно великі: від «паперової електроніки» (наприклад, органічні світлодіоди, створені на основі люмінесцентної целюлози) [1-3]) до екологічно чистих сорбентів, придатних до сорбції та стабілізації широкого ряду різного типу матеріалів [4,5].

Таким чином, модифікована целюлоза є багатофункціональним матеріалом, а використання відходів сільського господарства в якості джерела її виготовлення, робить целюлозу екологічним та важливим елементом сучасної органічної електроніки.

Метою роботи є з'ясування спектрально-люмінесцентних властивостей композитів на основі целюлози та оксидних сполук.

Для досягнення мети вирішувались наступні задачі:

вимірювання спектрів люмінесценції для зразків целюлози та композиту «целюлоза+K₂Eu(PO₄)(MoO₄)» в широкому спектральному (450 – 800 нм) діапазоні за температури 300 К;

вимірювання спектрів збудження люмінесценції сполук зразків целюлози та композиту в спектральному діапазоні 250 – 532 нм

Об'єкт дослідження – спектрально-люмінесцентні характеристики модифікованої целюлози.

Предмет дослідження – вплив неорганічних оксидних матеріалів на люмінесцентні властивості целюлози та формування центрів люмінесценції систем «целюлоза+K₂Eu(PO₄)(MoO₄)».

1 ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇЇ ОСНОВІ (Літературний огляд)

1.1. Явище люмінесценції

Сучасне визначення люмінесценції запропоноване С. І. Вавіловим. Згідно з цим визначенням, *люмінесценція* - це спонтанне, надлишкове над тепловим випромінювання світла з тривалістю післясвітіння більшою за період світлової хвилі [6]. Речовини, здатні люмінесціювати під дією збудження, називаються люмінофорами. Неорганічні люмінофори, до яких відносяться діелектричні та напівпровідникові матеріали називають кристалофосфорами або просто фосфорами.

Поглинання світла речовинами, які знаходяться в твердому, рідкому або газоподібному стані є загальновідомим явищем. В найбільш простому випадку поглинання відбувається за рахунок переходів в електронних оболонках атомів речовини. Очевидно, що поглинута енергія світла повинна змінити деякі характеристики речовини. В результаті поглинання кванта світла, атом переходить у збуджений стан, який, як правило, є нестабільним. Варто зазначити, що при досить високій енергії збуджуючих фотонів може відбуватись іонізація атомів або почнутись фотохімічні реакції. Через певний час після поглинання світла речовина переходить в стабільний стан. Цей перехід супроводжується або нагріванням речовини (поглинута енергія перетворюється в коливання атомів кристалічної ґратки - фонони) або випромінюванням світла або одночасно відбуваються обидва процеси. У випадку, коли світіння речовини не пов'язане з температурними процесами, то говорять про явище люмінесценції.

Щоб зрозуміти різницю між люмінесценцією та температурним світінням розглянемо їх характерні ознаки. Температурне випромінювання довільного тіла, яке знаходиться у тепловій рівновазі із середовищем, описується законом

Кірхгофа: відношення випромінювальної здатності до поглинаючої при одній і тій же температурі для всіх тіл однакове та залежить тільки від температури; чим більше тіло при даній температурі поглинає енергії, тим більше воно її випромінює. Абсолютно чорне тіло повністю поглинає падаючу на нього енергію і, відповідно, його випромінювальна здатність максимальна. Абсолютно чорне тіло при кімнатній температурі не випромінює видиме світло. В той же час, речовини, які здатні до люмінесценції, випромінюють видиме світло при відносно низьких температурах, зокрема, при кімнатній температурі. Відповідно, люмінесценція є надлишковим над тепловим випромінюванням. На відміну від теплового випромінювання тіла, люмінесцентне випромінювання є не рівноважним.

Люмінесценцію можна умовно розділити на три стадії: збудження центрів свічення, перебування центрів свічення у збудженому стані та безпосереднє випромінювання світла.

Збудження люмінесценції може бути здійснено різними шляхами. За характером збудження вона може бути класифікована наступним чином: фотолюмінесценція (ФЛ) – збудження квантами світла; катодолюмінесценція – електронне збудження; електролюмінесценція – збудження електричним полем; хемілюмінесценція – збудження за рахунок енергії, яка виділяється в результаті хімічної реакції, тощо. В залежності від збудження квантовий вихід люмінесценції може бути близький до одиниці, набагато меншим (хемілюмінесценція) або більшим одиниці (катодолюмінесценція). При різних способах збудження люмінесценція може виникати як у приповерхневому шарі зразка (короткохвильове фотозбудження), так і в його об'ємі (довгохвильове фотозбудження).

На другій стадії люмінесценції, коли центри свічення знаходяться в збудженому стані, важливу роль відіграє дифузія нерівноважних носіїв струму і їх взаємодія із зарядженими центрами свічення. Зонна теорія не дозволяє

описати ці процеси. Розвинена Антоновим – Романовським дифузійна теорія дозволяє врахувати дифузію та притягання носіїв заряду, а також вплив розподілу електронів відносно іонізованих центрів свічення на кінетику люмінесценції [7].

Третя стадія люмінесценції – випромінювання світла, може протікати двома шляхами: як результат переходу раніше збудженого центра свічення в основному стані (мономолекулярна люмінесценція) або в результаті здійснення процесів випромінювальної рекомбінації (рекомбінаційна люмінесценція).

1.2. Властивості целюлози

Целюлоза – біла, тверда, стійка речовина, не руйнується при нагріванні (до 200 °C), але є горючою. Температура займання 275 °C, температура самозаймання 420 °C (бавовняна целюлоза). При нагріванні деревини до високої температури без доступу повітря виділяється досить велика кількість продуктів. Окрім вуглецю й води, утворюються рідкі продукти, зокрема й метиловий спирт (який саме тому й називають деревним спиртом), ацетон, оцтова кислота. Целюлоза – тверда волокниста речовина, нерозчинна у воді й органічних розчинниках. Подібно до крохмалю, целюлоза при нагріванні з розбавленими кислотами піддається гідролізу, утворюючи глюкозу.

Найбільш ранні згадки в літературі про виготовлення модифікованої целюлози з'явилися в XIX столітті [8]. Останнім же часом, модифікована (функціоналізована) целюлоза активно досліджується для створення електропровідних та біомедичних пристроїв [9-12]. При цьому увага зосереджується як на дослідження макро-розмірної целюлози, так і на вивчення властивостей наночастинок целюлози. В основному, це дослідження температурних властивостей, змін морфології під дією різних чинників, а також розчинність целюлози. Зазначені властивості вважаються ключовими при

створенні новітніх функціональних матеріалів на основі модифікованої целюлози [13].

В той же час залишаються перспективи її застосування у якості матриці, в яку вводяться різноманітні домішки і, таким чином, створюються нові композитні матеріали. Можливість створення композитів на основі целюлози пов'язано з двома чинниками. По-перше, це порувата мікро- та нанокристалічна морфологія целюлози. По-друге – специфічна взаємодія целюлози з іншими хімічними сполуками як органічного так і неорганічної природи [14-17]. Добре відомо, що визначення наявності в матеріалах або навколишньому середовищі залишків деяких сполук (медичні препарати, важкі метали, нафтопродукти, поліциклічні вуглеводні) є важливою задачею. В рамки зазначеної задачі входить також і визначення присутності токсичних забруднювачів, таких як нітрити та нітрати, в навколишньому середовищі, їжі або біологічних системах [18, 19]. Безсумнівно, можливість зручного та простого знешкодження (наприклад, шляхом сорбції) цих сполук та подальше швидке визначення їх присутності є важливим.

Відомо, що целюлоза кристалізується лише частково як і багато інших полімерних матеріалів. Так, в кристалітах целюлози наявний дальній порядок, але ідеальної тривимірної структури на зразок, наприклад, неорганічних матеріалів не спостерігається. Тобто молекулярні ланцюги целюлози створюють кристалічну решітку з великою кількістю дефектів. Відомо, що та чи інша обробка (коагуляція, вплив механічної або ультразвукової обробки, відпал при $T > 200$ C, тощо) призводить до зміни ступеню дефектності структури та впорядкованості молекулярних ланцюгів целюлози. Так, відновлення целюлози із розчинів призводить до збільшення дефектності кристалітів целюлози.

Щодо температурної стабільності, то дослідження показали що принципових змін між нанорозмірними та «великими» частинками 6-

карбоксилцелюлози не спостерігається. Збільшення концентрації карбоксилу в целюлозній матриці призводить до зменшення розміру частинок модифікованої целюлози - 6-карбоксилцелюлози. Також показано, що 6-карбоксилцелюлоза добре розчиняється в лужних середовищах з малою концентрацією лугу ($\sim 0,2\%$) а також в інших розчинниках, таких як піридин [13].

Останнім часом відбуваються пошуки шляхів отримання целюлози з ресурсів, не пов'язаних із використанням деревини. Зокрема це відходи сільськогосподарського виробництва – солома пшениці та рису, відходи цукрової тростини тощо [20, 21]. Використання зазначених шляхів отримання целюлози дозволяє зберегти ліси, що є на сьогодні актуальною природоохоронною задачею.

В області хімії та технології целюлози важливим є можливість створення наночастинок целюлози та її похідних [22-24]. Це пов'язано насамперед із біосумісністю таких частинок та їх застосуванням як біосенсиори та системи доставки ліків до місця її дії, як біокомпозити для електроніки та сонячних елементів [25-28]. Графен-целюлозні паперові мембрани використовуються як електроди в гнучких конденсаторах. Целюлоза із вуглецевими нанотрубками та провідними полімерами використовується для створення електропровідних композитів. Створення на основі целюлози нових органічно-неорганічних композитів є важливою задачею матеріалознавства [27, 29].

1.2.1. Кристалічна структура целюлози

Для розуміння фізико-хімічних властивостей целюлози важливими є відомості про її кристалічну будову. Складність встановлення структури целюлози є однією з основних проблем в науці про ці полімерні сполуки. Це питання розглядалось уже майже століття і було побудовано ряд моделей, найбільш поширеною з яких є молекулярна модель [30, 31]. В рамках цієї моделі координати даються для глюкозних кілець в двох антипаралельних

ланцюгах. Щодо елементарної комірки, то вона є моноклінною. Молекулярна модель покращувалась, однак все-таки для випадку целюлози, яка має високий ступінь кристалічності ця модель не підходить. Зокрема, в її рамках неможливо пояснити діаграми дифракції електронів для деяких видів целюлози з дерева дуба [32]. Дослідження структури целюлози з використанням комп'ютерного моделювання для целюлози та її похідних дозволили прояснити ситуацію з кристалічною структурою целюлози [32-38].

Очевидно, що модифікування целюлози шляхом внесення органічних або неорганічних складових, тобто використання целюлози як матриці, призводить до суттєвих структурних змін. Це досить добре спостерігається з мікрофотографій одержаних з використанням тунельної (ТЕМ) та скануючої (СЕМ) електронної мікроскопії. Так, з рис. 1.1 видно, що при модифікації органічними сполуками, такими як терпиридин, призводить до зміни кристалічності целюлози [39]. Очевидно, що модифікація призводить до того, що встановити, яка утворюється кристалічна структура композиту «целюлоза+модифікатор» стає вкрай складно.

При модифікації целюлози шляхом внесення неорганічних компонентів, наприклад CuO або ZnS , також відбувається зміни в кристалічній структурі целюлози [40, 41]. Крім того, обробка модифікованої целюлози також змінює кристалічність композитів «целюлоза+модифікатор» (див. рис. 1.2) [40]. Варто зазначити, що система «целюлоза+ CuO » не є простою механічною сумішшю целюлози та оксиду міді.

Умови обробки композитів дозволяють змінювати розміри як модифікатора так і целюлози, що в свою чергу призводить до зміни властивостей системи «целюлоза+модифікатор». Так, в випадку композиту «целюлоза+ CuO » збільшення часу обробки мікрохвильовим випромінюванням призводить до збільшення розмірів кристалів CuO в матриці [40].

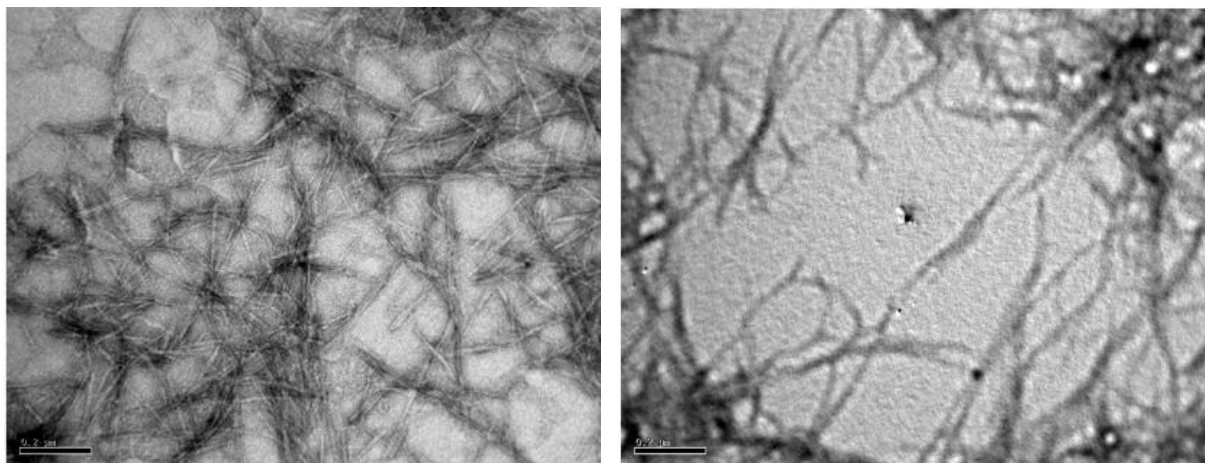


Рисунок 1.1 – ТЕМ зображення немодифікованої целюлози (ліворуч) та модифікованої терпиридином целюлози (праворуч) [39].

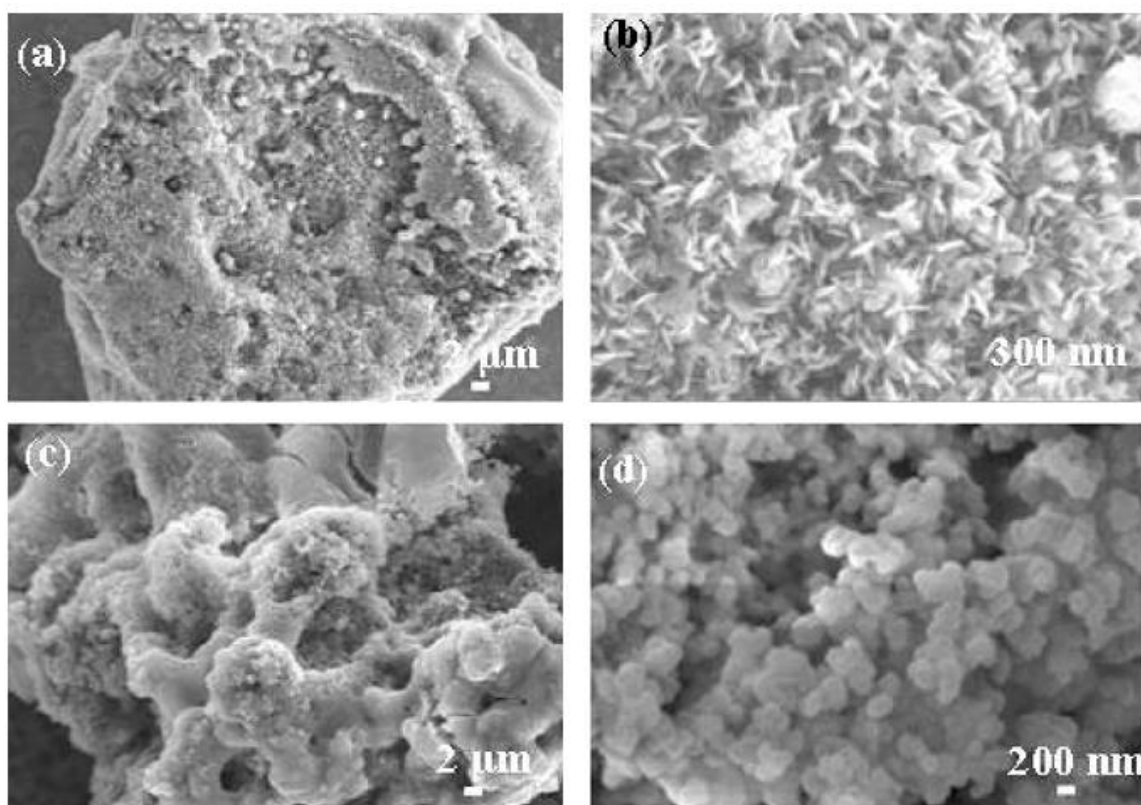


Рисунок 1.2 – СЕМ зображення композиту «целюлоза+CuO» при нагріванні мікрохвилями та витримуванні при температурі 100°C протягом 10 хв (a, b) та 40 хв (c, d) відповідно [40].

1.2.2. Люмінесцентні властивості модифікованої целюлози

Як модифікована, так і не модифікована целюлоза характеризується досить інтенсивною люмінесценцією в видимій ділянці спектра. Найбільш досліджуваними типами люмінесценції композитів на основі целюлози є фотолюмінесценція (ФЛ) та хемілюмінесценція (ХЛ). У випадку ФЛ, її ефективне збудження відбувається на ділянках вакуумного ультрафіолету – ультрафіолету ($\lambda_{зб.} > 150$ нм) [42].

Спектри фотолюмінесценції целюлози являють собою широкі спектри, а положення максимуму змінюється від температури зразка та кількості внесеного модифікатора. Так, для целюлози з інкорпорованим в неї нафтилом при малій кількості домішки спостерігаються смуги ФЛ з максимумами при 370 та 382 нм для температур 77 та 295 К відповідно (рис. 1.3).

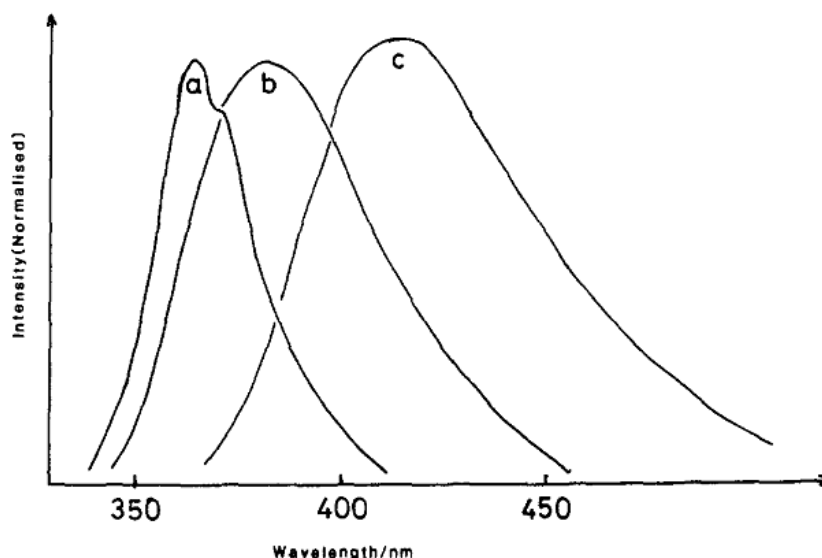


Рисунок 1.3 – Спектри ФЛ целюлози, модифікованої нафтилом з концентраціями останнього рівними 0,1% (a, b) та 22% (c); $\lambda_{зб.} = 300$ нм; $T = 77$ (a, c) та 295 К (b, c) [42].

При низьких концентраціях модифікатора та температурах ($T = 77$ К) спостерігається структурована смуга, в той час як при високих – широка смуга

без помітної структури [42]. Крім того, збільшення концентрації нафтилу призводить до зсуву максимуму смуги ФЛ композиту «целюлоза+нафтил» в довгохвильову ділянку спектра.

Щодо спектрів збудження фотолюмінесценції композиту «целюлоза+нафтил», то вони містять смуги з максимумами при 160, 190, 220 та 245 нм [42]. Цікавим є факт, що смуга збудження люмінесценції композиту «целюлоза+органічна речовина» лежить в більш енергетичній ділянці [43].

Модифікація целюлози полімерними барвниками, такими як акридин оранж призводить до ще більшого зсуву максимуму смуги люмінесценції в довгохвильовий бік ніж це було для нафтилу. Як видно з рис. 1.4, при відсутності легування (крива 1) спостерігається типова люмінесценція целюлози.

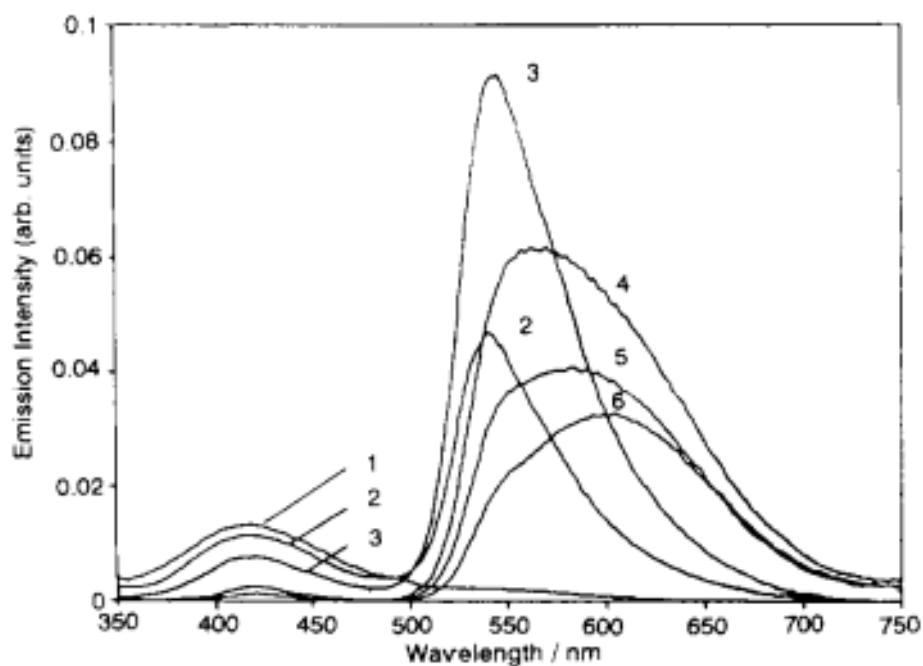


Рисунок 1.4 – Спектри ФЛ целюлози, модифікованої акридином оранж (АО) та ацетонафтином (АН). Концентрації АН рівні 295 мкмоль/г (2-6), а АО – 0 (1), 2 (2), 6 (3), 25 (4), 50 (5) та 90 мкмоль/г (6); $\lambda_{36} = 340$ нм; $T = 300$ К [43].

Збільшення концентрації барвника призводить до одночасного зменшення люмінесценції целюлози (короткохвильова смуга) та зростання інтенсивності люмінесценції барвника. При цьому збільшення концентрації акридин оранжу призводить також до уширення смуги його люмінесценції [43].

При функціоналізації (модифікації) целюлози неорганічними компонентами спостерігається інтенсивна люмінесценція останніх [44-49]. Модифікація целюлози неорганічними та органічними комплексами, що містять європій дозволяє отримати композит, з інтенсивною люмінесценцією рідкісноземельного (РЗЕ) іона [44]. При цьому збудження люмінесценції відбувається по різному для органічного та неорганічного модифікаторів. Так у випадку EuCl_3 збудження проходить переважно через f-f переходи в іоні РЗЕ, в той час як для композиту «целюлоза+полі(N-ізопропілакриламід)+Eu» спостерігається також широка смуга в спектрі збудження (рис. 1.5).

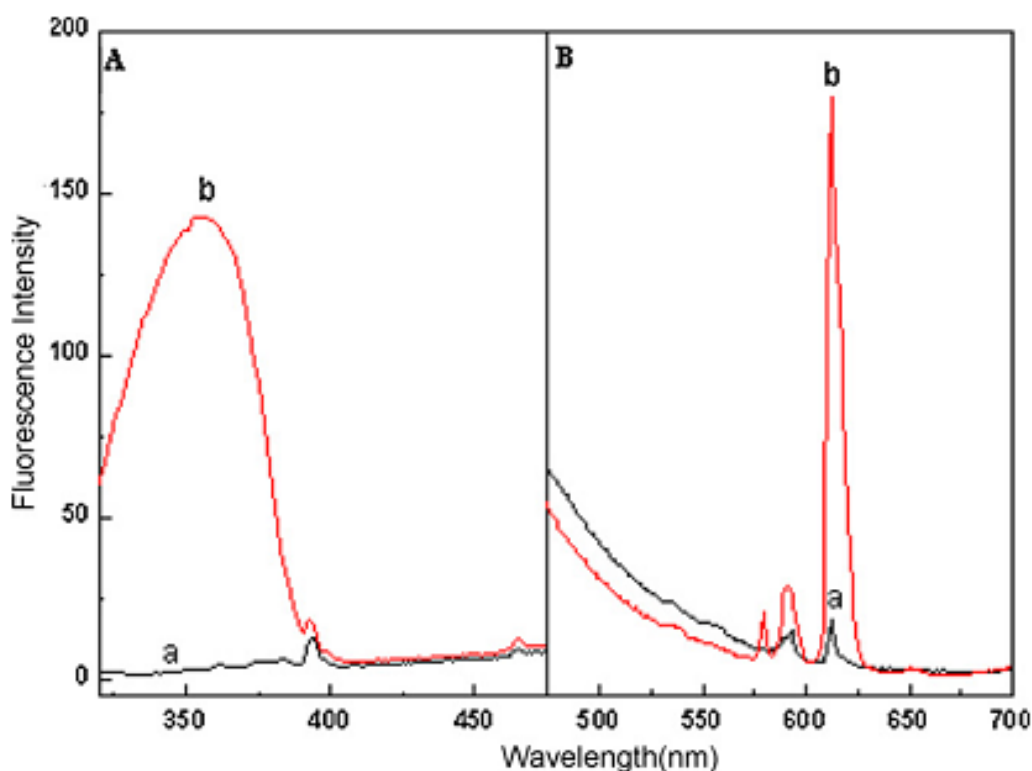


Рисунок 1.5 – Спектри збудження (А) та люмінесценції (В) для целюлози, модифікованої EuCl_3 (a) та полі(N-ізопропілакриламід)+Eu (b) [44].

Як видно із рис. 1.5, спостерігаються випромінювальні переходи в іонах європію. Причому інтенсивність суттєво вища для випадку органічного модифікатора.

Дослідження властивостей етилцелюлози та нітроцелюлози, що містять пасти порошків червоного ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$), зеленого ($\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, Tb) та синього ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$) люмінофорів виявляють інтенсивну люмінесценцію [46]. Як видно з рис. 1.6, спектри люмінесценції таких композитів характеризуються вузькими піками люмінесценції РЗЕ іонів. Для випадку, коли в якості матриці використовується нітроцелюлоза спостерігається дещо вища інтенсивність люмінесценції в синій ділянці спектра.

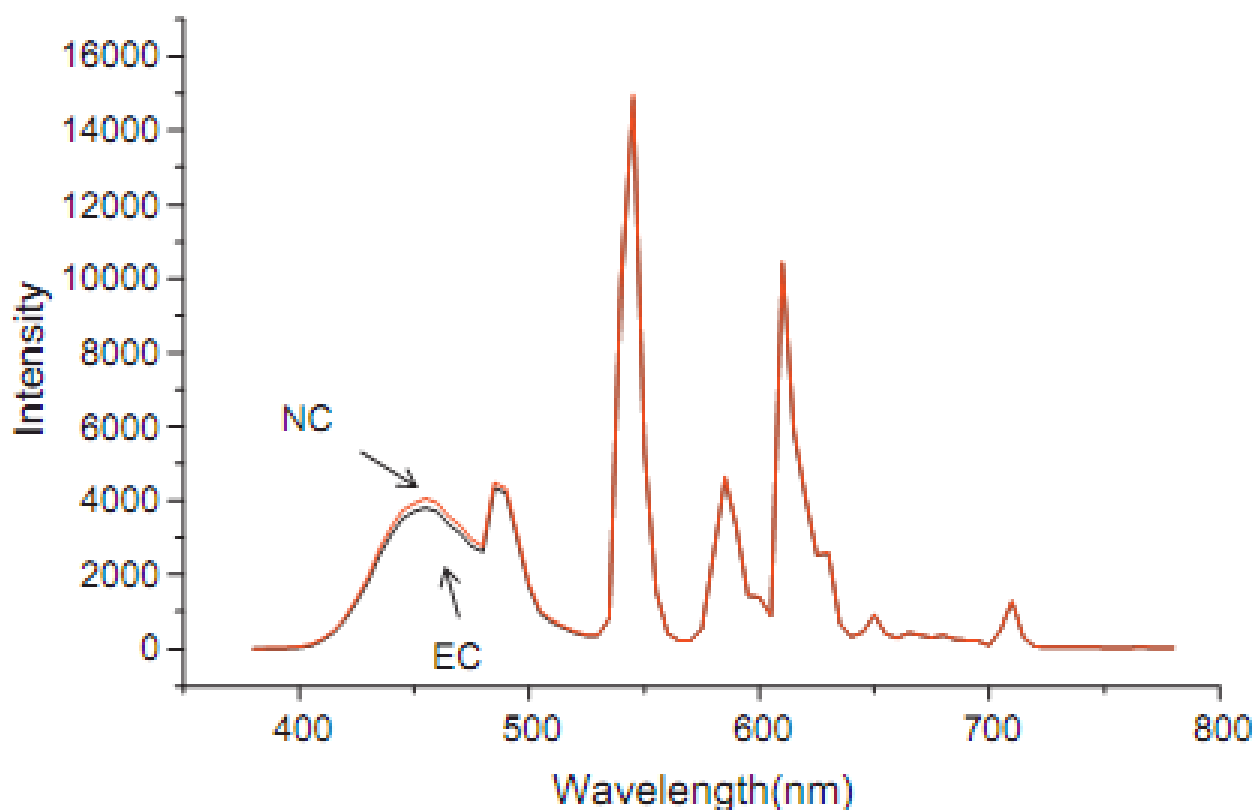


Рисунок 1.6 – Спектри люмінесценції етилцелюлози (EC) та нітроцелюлози (NC) отриманої з додаванням порошків люмінофорів ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$), ($\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, Tb) та ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$) [46].

Дослідження люмінесценції іншого композиту «целюлоза+EuF₃» показали, що він характеризується виключно піками поглинання та випромінювання іонів РЗЕ, що відповідають *f-f* переходам (рис. 1.7) [47].

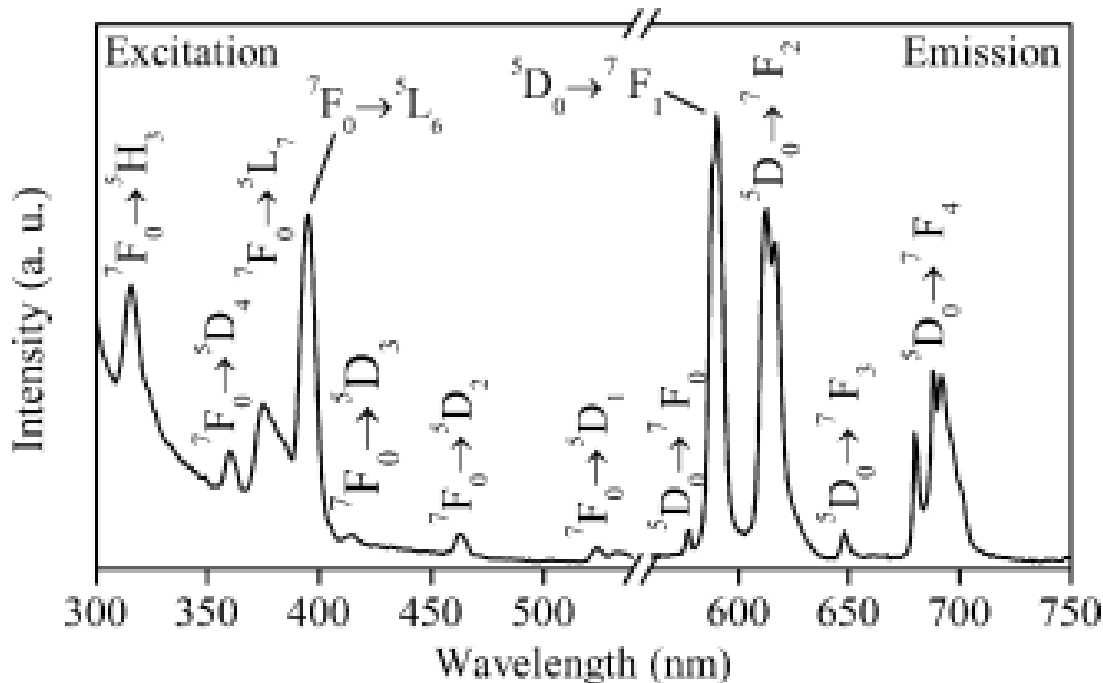


Рисунок 1.7 – Спектри збудження ФЛ (зліва) та ФЛ (справа) для целюлози, модифікованої EuF₃ [47].

Щодо застосування люмінесцентних властивостей целюлози, зокрема модифікованої (функціоналізованої), то тут це в першу чергу сенсори забруднювачів навколишнього середовища таких як нітрати [19] та важкі іони [48]. Детектування вмісту нітритів в навколишньому середовищі може бути основане на зміні люмінесцентних властивостей іонів РЗЕ, інкорпорованих в целюлозі. Як показують дослідження, інтенсивність люмінесценції іонів тербію в целюлозі сильно залежить від наявності нітратних компонентів (рис. 1.8). Як видно із рисунка, збільшення вмісту іонів NO₂⁻ призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції іонів тербію в целюлозній матриці. Саме цей факт

можна використати для побудови сенсорів нітритів для моніторингу навколишнього середовища. Щодо інших сполук, таких як містять аніонні групи SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_3^- , NO_3^- , AcO^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- та I^- , то варто зазначити, що їх вплив на люмінесценцію тербію в целюлозі є практично відсутнім. Створення сенсору для матеріалів із зазначеними аніонними групами потребує розробку інших матеріалів, зокрема і целюлози з іншими модифікаторами [19].

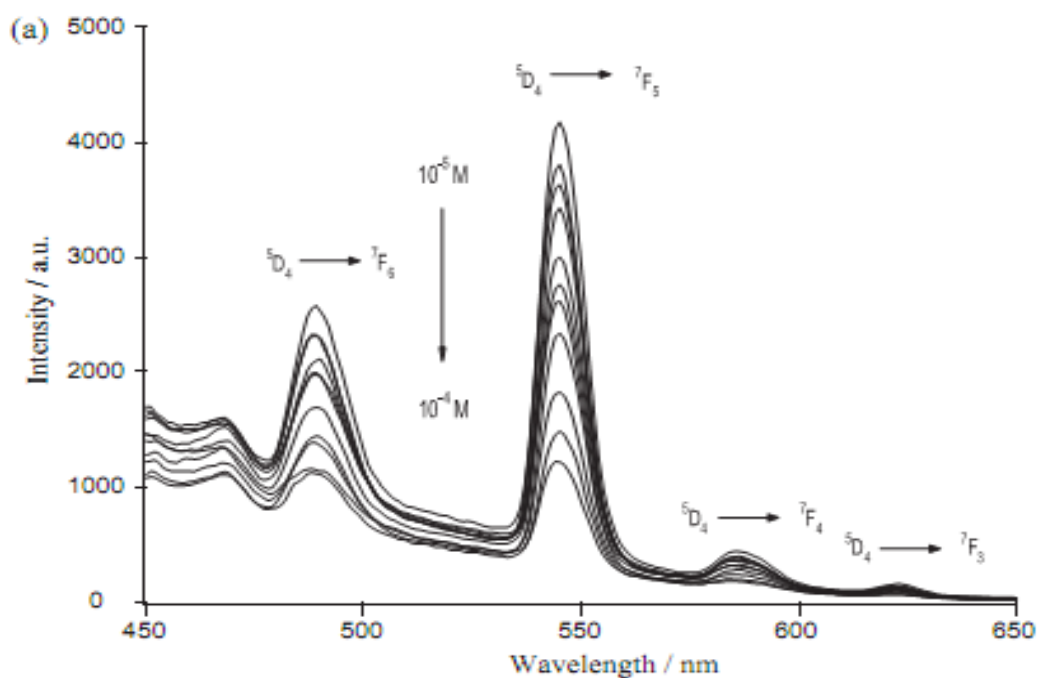


Рисунок 1.8 – Спектри люмінесценції целюлози модифікованої тербієм, при різних концентраціях іонів NO_2^- [19].

Таким чином, целюлоза та її похідні є перспективними матеріалами для різних практичних застосувань. Люмінесцентні властивості композитів, на основі целюлози можна використовувати для моніторингу навколишнього середовища на предмет наявності нітратів або іонів важких металів. Підкладки з модифікованої целюлози є перспективними покриттями для елементів сонячних батарей, що збільшує ефективність перетворення сонячної енергії на 4% в порівнянні з використанням в якості підкладки скла [49].

2 ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Приготування зразків для дослідження

Для дослідження було використано три зразки целюлози та композитів на її основі. Першим зразком (зразок №1) була хімічно чиста мікрокристалічна целюлоза. Зразок №2 готувався зі зразка №1 в два етапи. На першому етапі відбувалось механічне подрібнення зразка №1, а далі отриманий порошок було оброблено ультразвуком ($f = 4.2$ кГц). Зразок №3 одержано зі зразка №2 шляхом перемішування в воді деякої кількості порошку целюлози із $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu}^{3+}$. Розчинення в воді та подальше випаровування утвореного гелю (друга фаза приготування зразків №2-3) призводило до появи на скляній підкладці невеликої кількості композиту.

2.2. Експериментальне устаткування для дослідження люмінесцентних властивостей сполук

Спектрально-люмінесцентні характеристики досліджували за допомогою модернізованого комплексу лазерно-спектрального та реєструючого обладнання.

Склад комплексу:

спектральний прилад СДЛ-2М,

монохроматори МДР-23 та МДР-12,

джерела випромінювання:

а) лазер ИЛГИ-501, (довжина хвилі випромінювання $\lambda_{36} = 337,1$ нм);

б) монохроматизоване випромінювання ксенонової лампи ДксЭл-1000;

в) напівпровідникові лазери з діодною накачкою (довжини хвиль випромінювання $\lambda_{36} = 473$ нм та $\lambda_{36} = 532$ нм);

Блок-схема установки для дослідження спектрів наведена на рис. 2.1. Для збудження люмінесценції використовувалось монохроматичне випромінювання

різної частоти, яке виділялось із спектру випромінювання ксенонової лампи за допомогою монохроматора МДР-12.

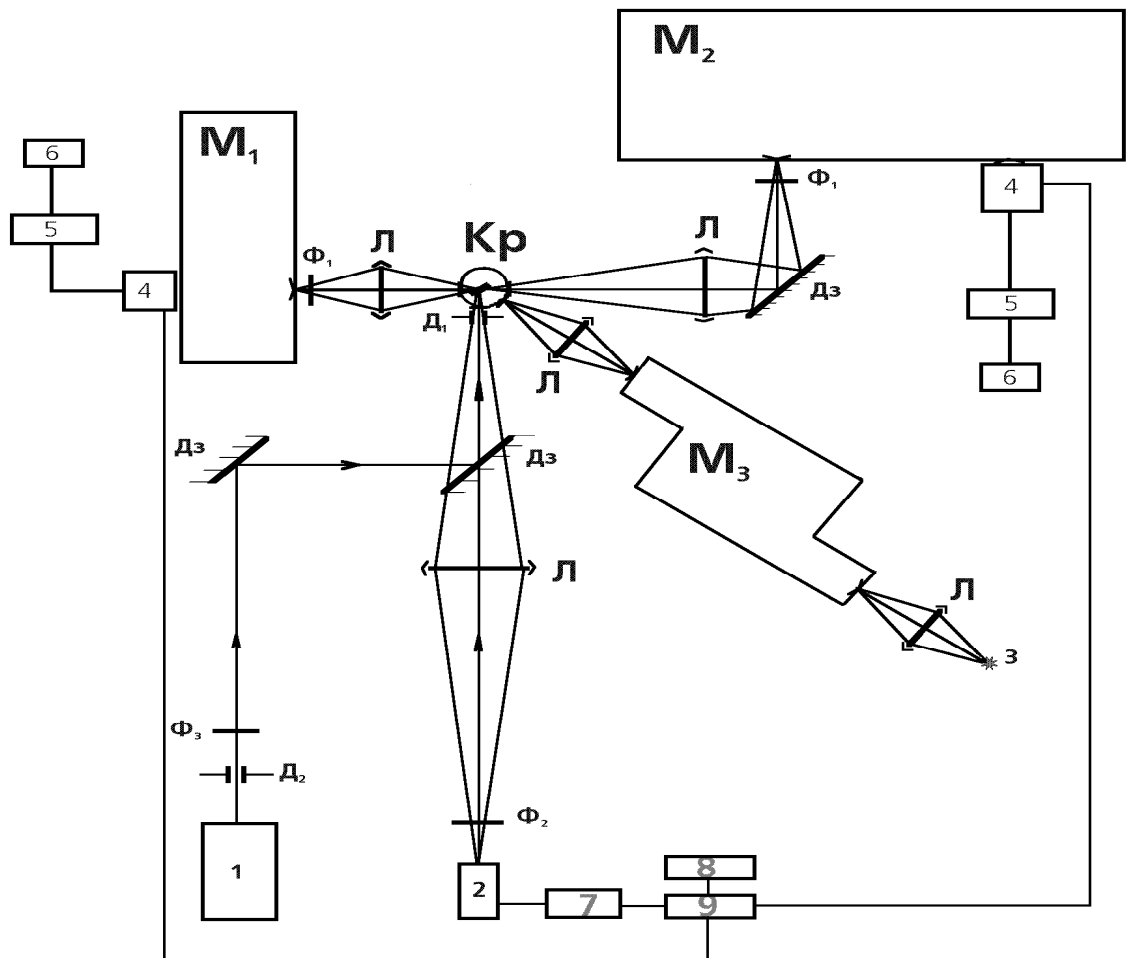


Рисунок 2.1 – Блок-схема спектрального устаткування для реєстрації спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції: лазери з діодною накачкою (1), ИЛГИ-501 (2), ксенонові лампи ДКсЭЛ-1000 та ДКсЭЛ-150 (3) фото помножувачі (4), підсилювачі постійного струму (5), комп'ютер (6), генератор імпульсів (7), джерело запираючої напруги (8), електронний затвор (9); МДР-23 (М₁), ДФС-12 (М₂), ДМР-4 або МДР-12 (М₃), діафрагми (Д), дзеркала поворотні (Дз), лінзи-конденсори (Л), Фільтри: Ф₁ - ЖС-12 або ОС-11, Ф₂ - УФС-2, Ф₃ - СЗС-22.

Конфігурація установки дозволяє здійснювати реєстрацію збудження як при проходженні збуджуючого світла через зразок, так і при відбиванні (на випадок дослідження кристалів із великим поглинанням в області збудження). За допомогою допоміжних дзеркал також була можливість одночасно працювати з іншими джерелами збудження (лазерне джерело ИЛГИ-503). Реєстрація люмінесценції проводилась за допомогою монохроматора МДР-23, та фотоелектронного помножувача (ФЕП). Установкою передбачено одночасне використання двох фотопомножувачів: ФЭУ-100 та ФЭУ-69.

Для врахування впливу спектральної чутливості монохроматора та чутливості ФЕП на спектри, що реєструються, на відповідному спектрометрі записувався еталонний спектр випромінювання лампи розжарювання КГМ 6.2-15. За допомогою оптичного пірметра ОППИР-09 проводилося вимірювання температури нитки розжарення цієї лампи при заданому та підтримуваному значенні напруги (струму) лампи. Значення яскравісної температури знайдено за таблицями.

3 ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА КОМПОЗИТІВ

3.1. Люмінесцентні властивості целюлози

При кімнатній температурі всі досліджувані зразки целюлози характеризуються інтенсивною та стабільною в часі фотолюмінесценцією в усій видимій ділянці спектра. Колір свічення зразків дещо змінюється залежно від довжини хвилі збуджуючого випромінювання.

Для всіх зазначених вище зразків спектри люмінесценції були проміряні використовуючи різні збудження, $\lambda_{зб}$ (рис. 3.1). Спектри рознесено по шкалі інтенсивностей (інтенсивність кожного зі спектрів на 750 нм є нульовою).

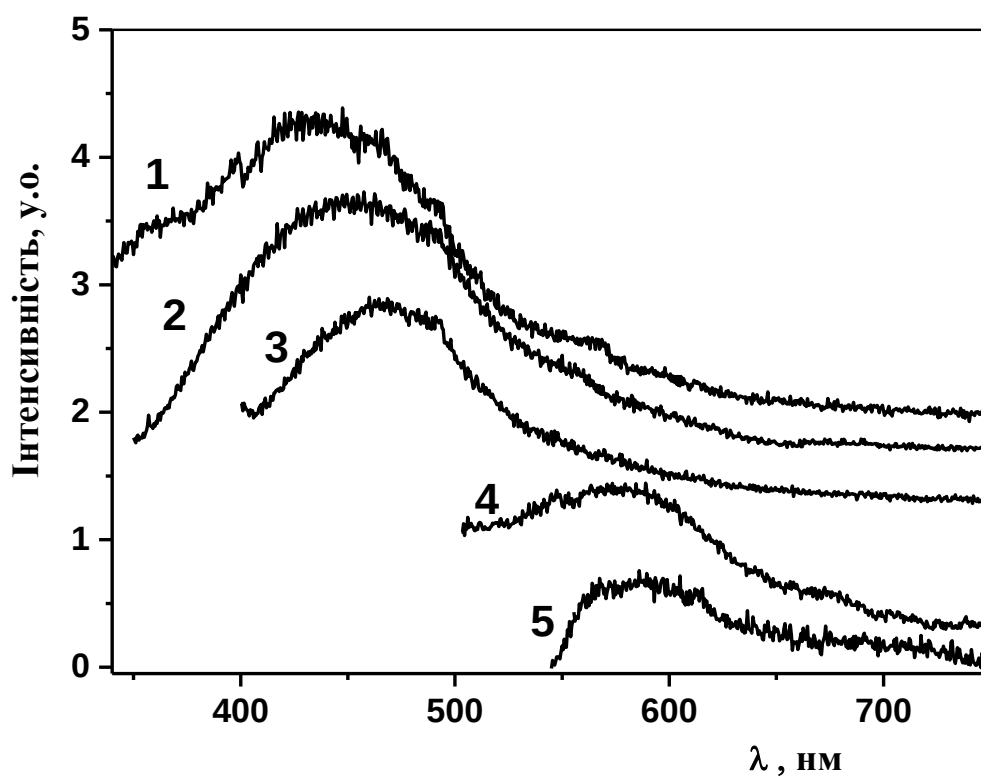


Рисунок 3.1 – Спектри фотолюмінесценції целюлози (зразок №1) одержані для $\lambda_{зб} = 300$ (1), 337.1 (2), 370.5 (3), 473(4) та 532 нм (5); $T = 300$ К.

Залежно від $\lambda_{зб}$, спостерігаються різні положення максимуму спектрів люмінесценції зразка №1. Як видно з рис. 3.1 при збудженні ФЛ в ділянці

близького ультрафіолету спостерігається інтенсивна люмінесценція в синій ділянці спектра. При збудженні ФЛ в видимій області, зразки целюлози виявляють жовте та оранжеве свічення. Максимуми смуг для різних довжин хвиль збуджень знаходяться при 360, 430, 465, та 580 нм (рис. 3.1), а їх положення є типовим для люмінесценції целюлози. Зміщення максимуму може свідчити про наявність кількох центрів люмінесценції в целюлозі. Отримані дані та висновки цілком узгоджуються з наявними літературними даними [17].

Як це слідує з літературних даних, зміщення люмінесценції може відбуватись також при внесенні або утворенні деяких органічних компонентів. Цілком можливо, що під дією інтенсивного лазерного випромінювання (спектри 4 та 5 на рис. 3.1) відбуваються локальні зміни в структурі целюлози. Цим можна пояснити зокрема збільшення інтенсивності люмінесценції в червоній ділянці спектра в порівнянні з випадком збудження випромінюванням ксенонової лампи (спектри 1-3 на рис. 3.1), яке є суттєво слабшим за інтенсивністю ніж лазерне випромінювання. Крім того, під дією потужного лазерного випромінювання можливим є утворення різноманітних вуглецевих нанорозмірних структур (наприклад вуглецеві квантові точки), які в свою чергу можуть виявляти фотолюмінесценцію в червоній ділянці спектра.

Щодо спектрів збудження, то з рис. 3.2 добре видно, що основні смуги лежать в області довжин хвиль > 350 нм. Як уже зазначалося при огляді літературних даних, така поведінка теж є типовою для целюлози. Спектри збудження вказують на наявність кількох різних центрів люмінесценції. Як це слідує з спектрів збудження короткохвильової люмінесценції целюлози (спектри 1 та 2 на рис. 3.2), максимуми смуг збудження ФЛ лежать дуже близько до максимумів смуг випромінювання. Цей факт може вказувати на наявність в целюлозі деяких ізольованих центрів люмінесценції, в яких під час процесів поглинання-випромінювання втрата енергії є досить незначною. Щодо більш довгохвильової люмінесценції, то виходячи зі спектрів її збудження

(спектри 3 та 4 на рис 3.2) можна припустити, що центри цієї ФЛ характеризуються більшою втратою енергії в процесах поглинання-випромінювання або ця втрата пов'язана із передачею енергії між центрами люмінесценції в целюлозі.

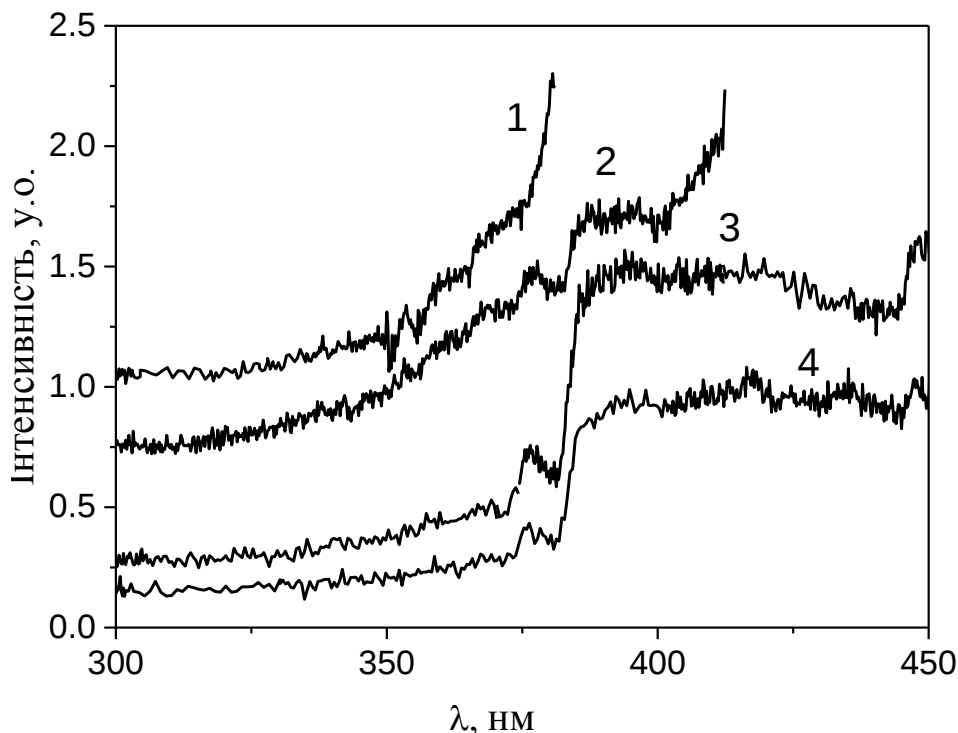


Рисунок 3.2 – Спектри збудження фотолюмінесценції зразка целюлози одержані при реєстрації на $\lambda_{\text{люм}} = 410$ (1), 440 (2), 491 (3) та 525 нм (4); $T = 77$ К.

3.2. Люмінесцентні властивості композитів

Композити «целюлоза+ $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ » характеризуються яскравою люмінесценцією при збудженні ультрафіолетовим або видимим лазерним випромінюванням. При збудженні ФЛ в області ультрафіолету або в фіолетовій спектральній ділянці спостерігається біле свічення з синім відтінком. У випадку збудження люмінесценції у синій або зеленій спектральній ділянці спостерігається оранжеве випромінювання композитів «целюлоза+ $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ ».

Спектри випромінювання як і в випадку чистої целюлози суттєво залежать від довжини хвилі збудження (рис. 3.3). Дійсно, при короткохвильових збудженнях (337,1 нм) спостерігається лише широка смуга випромінювання, яка має максимум в синій ділянці та перекриває увесь спектральний діапазон. У випадку збудження лазерами з довжинами хвиль випромінювання 405, 473 та 532 нм на фоні широких смуг свічення матриці целюлози спостерігаються вузькі лінії свічення іонів Eu^{3+} .

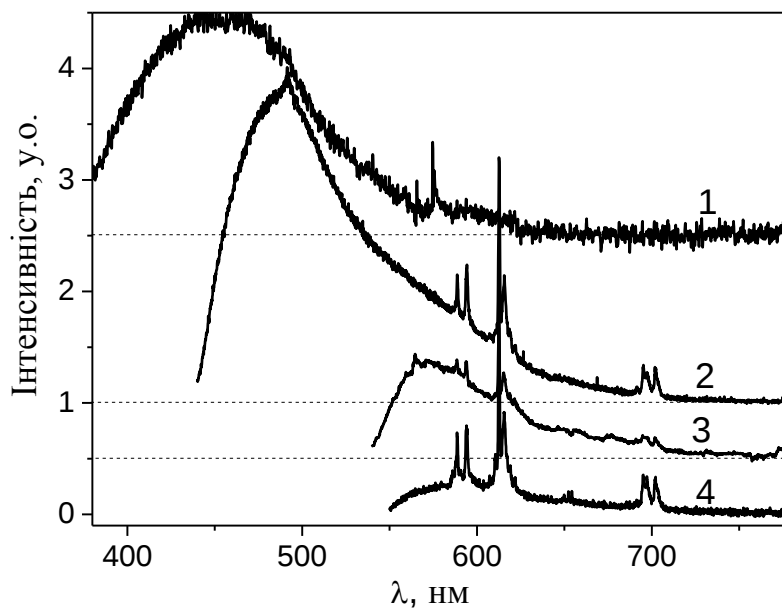


Рисунок 3.3 – Спектри люмінесценції композиту «целюлоза + $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ », одержані для хвиль збудження 337,1 (1), 405 (2), 473 (3) та 532 нм; $T = 300 \text{ K}$. Рівні нульової інтенсивності для спектрів 1-3 наведено штриховими лініями.

Той факт, що в композиті, залежно від довжини хвилі збуджуючого випромінювання, змінюється співвідношення інтенсивностей випромінювання целюлози та іонів європію вказує на можливість використання композиту «целюлоза+ $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ » для створення світлодіодів з заданим спектральним складом свічення. Зокрема на їх основі можна розробляти світлодіоди білого світла, які можна використовувати для освітлювальних

цілей. Щоб встановити походження короткохвильових смуг випромінювання композиту було проведено дослідження люмінесцентних властивостей порошків $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$ - складової композиту (рис 3.4). Як видно із рисунка, при збудженні в області ультрафіолету при кімнатній температурі фосфатомолібдат калію вісмуту легований європієм виявляє люмінесценцію тільки рідкісноземельного іона. Таким чином, короткохвильові смуги люмінесценції композиту найбільш ймовірно пов'язані із центрами люмінесценції, що пов'язані із структурними елементами целюлози.

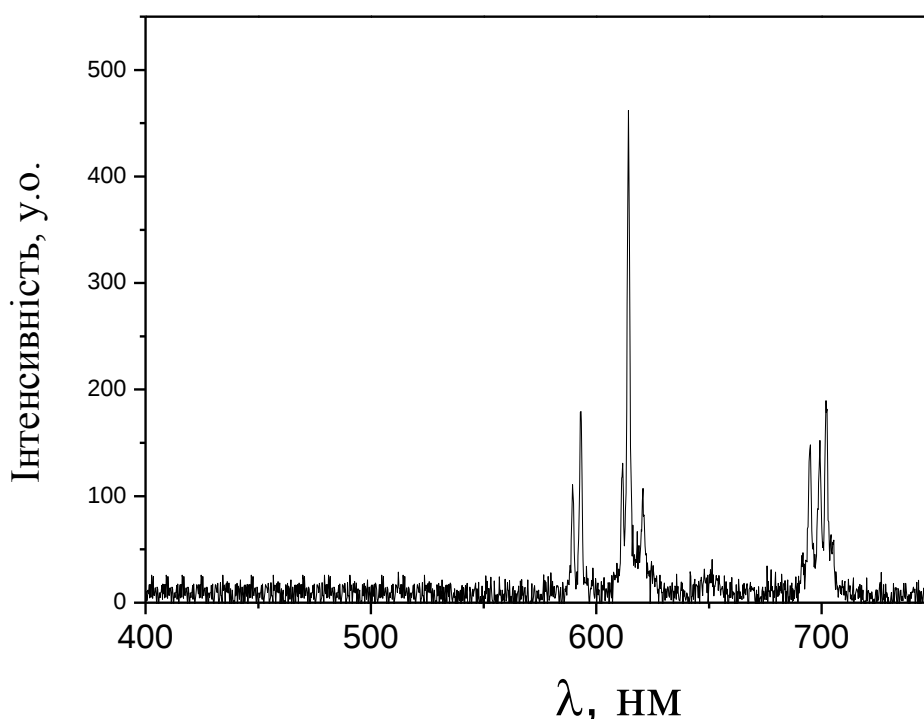


Рисунок 3.4 – Спектри фотолюмінесценції $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$ одержані при збудженні на $\lambda_{зб} = 337,1$ нм та при температурі $T = 300$ К.

Отже, досліджені композити «целюлоза+ $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$ » виявляють інтенсивну широкосмгову люмінесценцію, яка пов'язана із випромінюванням матриці целюлози. Вузькі лінії свічення іонів Eu^{3+} спостерігалось переважно при прямому збудженні в смуги поглинання цього РЗЕ іона.

ВИСНОВКИ

В роботі проведено дослідження люмінесцентних властивостей зразків композиту, що складається із матриці целюлози та неорганічного наповнювача – $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$. Для встановлення ролі кожної з складових композиту в люмінесцентних процесах було проведено дослідження люмінесценції вихідних компонент композиту.

Встановлено, що при кімнатній температурі та збудженні в ультрафіолетовій спектральній області як целюлоза так і композит виявляють широкі смуги в спектрах фотолюмінесценції, які пов'язана з центрами люмінесценції целюлозної матриці. Положення максимумів та форма смуг суттєво залежить від довжини хвилі збудження.

Спектр випромінювання неорганічного компонента $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ містить виключно вузькі смуги випромінювання іонів Eu^{3+} при збудженні на 337,1 нм при кімнатній температурі.

При зміні довжини хвилі збудження інтенсивність вузьких смуг випромінювання іонів Eu^{3+} в композитах змінюється в порівнянні з інтенсивністю широких смуг люмінесценції целюлозної матриці, що впливає на колір свічення композиту.

Досліджені композити мають перспективи застосування як люмінесцентні покриття для створення світлодіодів білого світла.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Paper transistor made with covalently bonded multiwalled carbon nanotube and cellulose / S. Yun [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95. – P. 104102-1-3.
2. Organic light-emitting diode application of fluorescent cellulose as a natural polymer / M. Karakawa [et al.] // *Macromol. Chem. Phys.* – 2007. – V. – P. 2000-2006.
3. Pikulev V. Luminescence properties of silicon-cellulose nanocomposites / V. Pikulev, S. Loginova and V. Gurtoev // *Nanoscale Res. Letters.* – 2012. – V. 7. – P. 426-1-6.
4. Konstantinou K. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels / K. Konstantinou, D. G. Hela and T. A. Albanis // *Environmental Pollution.* – 2006. V. 141. – P. 555-570.
5. Luminescent determination of automobile petrol in hexane solutions / O. Chukova [et al.] // *Annali di Chimica.* – 2005. – V. 95. – P. 885-895.
6. Сердюк В.В. Люминесценция полупроводников / В.В. Сердюк, Ю.Ф. Ваксман. – М. : Высшая школа – 197 с.
7. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристалло-фосфоров / В. В. Антонов-Романовский – М.: Наука, 1966. – 324 с.
8. Cross C. F. On the oxidation of cellulose / C. F. Cross and E. J. Bevan // *Journal of Cell Science.* – 1883. - V. 43. – P. 22-29.
9. Formation of shear thinning gels from partially oxidised cellulose nanofibrils / R. Crawford [et al.] // *Green Chemistry.* 2012. – V. 14. – P. 300–302.
10. Nanoparticles from slightly oxidised cellulose / K. Nachtkamp [et al.] // US Patent № 08338494.

11. Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation / Y. Okita, T. Saito and A. Isogai // *Biomacromolecules*. – 2010. – V. 11. – P. 1696–1700.
12. Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils / R. Shinoda [et al.] // *Biomacromolecules*. – 2012. – V. 13. – P. 842–849.
13. Sharma P. R. Functionalized celluloses and their nanoparticles: Morphology, thermal properties, and solubility studies / P. R. Sharma and A. J. Varma // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – V. 104. P. 135–142.
14. Гликман С.А. Химия и технология производных целлюлозы, / С.А. Гликман и А.И. Сомова - Верхневолжское книжное издательство, 1964. – 169 с.
15. Zugenmaier P. Crystalline cellulose and derivatives: characterization and structures/ P. Zugenmaier – Heidelberg: Springer, 2008 – 285 p.
16. Kovalenko V. I. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds / V. I. Kovalenko // *Rus. Chem. Rev.* – 2010. – V. 79. – P. 231-242.
17. Gavrilov M. Z. A study of cellulose luminescence / M. Z. Gavrilov and I. N. Ermolenko // *J. Appl. Spectr.* – 1966. – V. 5. – P. 542-544.
18. Fanning J. C. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution / J. C. Fanning // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 199. – P. 159-179.
19. Zhou Z. Two emissive cellulose hydrogels for detection of nitrite using terbium luminescence / Z. Zhou and Q. Wang // *Sensor and Actuators B: Chemical*. – 2012. – V. 173. – P. 833-838.
20. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural wastes in an integrated biorefinery initiative / M. Nuruddin [et al.] // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2011. – V. 45. – P. 347–354.
21. Varma A. J. A process for fractionating sugarcane bagasse into high alpha-cellulose pulp, xylan and lignin / A. J. Varma // *China Patent*. – 2013. – ZL 200880111416.3.

22. Eichhorn S. J. Cellulose nanowhiskers: Promising materials for advanced applications / S. J. Eichhorn // *Soft Matter*. – 2011. – V. 7. P. 303-307.
23. Functional polysaccharide composite nanoparticles from cellulose acetate and potential applications. / M. R. Kulterer [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – V. 22. – P. 1749-1753.
24. Amino-functionalized cellulose nanoparticles: Preparation, characterization, and interactions with living cells. / M. Nikolajski [et al.] // *Macromolecular Bioscience*. – 2012. – V. 12. – P. 920-927.
25. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material / D. Klemm [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – V. 44. – P. 3358-3393.
26. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials / D. Klemm [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50. – P. 5438–5466.
27. Lin N. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional materials: A review. / N. Lin, J. Huang and A. Dufresne // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – P. 3274–3294.
28. Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates / Y. Zhou [et al.] // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – P. 1536.
29. Shi Z. Nanocellulose electroconductive composites / Z. Shi, G. O. Philp and G. Yang // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – P. 3194–3201.
30. Meyer K. H. Über den bau des krystallisierten anteils der cellulose / K. H. Meyer and H. Mark // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 1928. – V. 61. – P. 593-614.
31. Meyer K. H. Positions des atonies dans le nouveau modele spatial de la cellulose / K. H. Meyer and L. Misch // *Helv. Chim. Acta*. – 1937. – V. 20. – P. 232-245.
32. Honjo G. Examination of cellulose fibre by the low-temperature specimen method of electron diffraction and electron microscopy / G. Honjo and M. Watanabe // *Nature*. – 1958. – V. 181. – P. 326-328.

33. Gardner K. H. The structure of native cellulose / K. H. Gardner and J. Blackwell // *Biopolymers*. – 1974. – V. 13. – P. 1975-2001.
34. Sarko A. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. III. Valonia cellulose and cellulose II / A. Sarko and R. Muggli // *Macromolecules*. – 1974. – V. 7. – P. 486-494.
35. Stipanovic A. J. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 6. Molecular and crystal structure of regenerated cellulose II / A. J. Stipanovic and A. Sarko // *Macromolecules*. – 1976. – V. 9. – P. 851-857.
36. Kolpak F. J. Determination of the structure of cellulose II / F. J. Kolpak and J. Blackwell // *Macromolecules*. – 1976. – V. 9. – P. 273-289.
37. Sarko A. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 7. Crystal structure of cellulose III and its relationship to other cellulose polymorphs / A. Sarko, J. Southwick and J. Hayashi // *Macromolecules*. – 1976. – V. 9. – P. 857-863
38. Gardiner E. S. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 16. The crystal structure of celluloses IV_I and IV_{II}/ E. S. Gardiner and A. Sarko // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63. – P. 173-180.
39. Fluorescent cellulose nanocrystals via supramolecular assembly of terpyridine-modified cellulose nanocrystals and terpyridine-modified perylene / M. L. Hassan [et al.] // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2012. – V. 177. – P. 350-358.
40. Microwave synthesis of cellulose/CuO nanocomposites in ionic liquid and its thermal transformation to CuO / M.-G. Ma [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – V. 91. – P. 162-168.
41. Small A. C. Novel hybrid materials of cellulose fibers and doped ZnS nanocrystals / A. C. Small and J. H. Johnston // *Current Applied Physics*. – 2008. – V. 8. – P. 512-515.
42. UV and vacuum UV excited luminescence of naphthoyl cellulose / D. A. North [et al.] // *Polymer Photochemistry*. – 1982. – V. 2. – P. 309-319.

43. Sensitized absorption and emission of monomer and dimer forms of acridine orange absorbed onto microcrystalline cellulose / L. F. Vieira Ferreira [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 1994. – V. 60/61. – P. 485-488.
44. Synthesis and characterization of Eu(III) complexes of modified cellulose and poly(N-isopropylacrylamide) / G. Cui [et al.] / *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – V. 94. – P. 77-81.
45. Photocatalytic activities of cellulose-based nanofibers with different silver phases: Silver ions and nanoparticles / K. H. Jang [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – V.102. – P. 956-961.
46. Yun Y.-H. Effects of two cellulose binders on the luminous properties of phosphor pastes / Y.-H. Yun, K.-Y. Kim and U.-K. Paik // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 1599-1603.
47. Transparent cellulose sheets as synthesis matrices for inorganic functional particles / D. van Opdenbosch [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – V. 87. – P. 257-264.
48. Arakawa T. Determination of heavy metal ions based on quenching of the rare earth luminescence / T. Arakawa, A. Muraki and M. Hashimoto // *Sensor and Actuators B*. – 2005. – V. 108. – P. 832-835.
49. Efficient recyclable organic solar cell on cellulose nanocrystal substrates with a conducting polymer top electrode deposited by film-transfer lamination / Y. Zhou [et al.] // *Organic Electronics*. – 2014. – V. 15. – P. 661-666.