

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Целых Любовь Олеговна

**Синтез и исследование ароматических карбоксилатов тербия и европия
для люминесцентной термометрии**

Специальность
1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель **Уточникова Валентина Владимировна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты **Туник Сергей Павлович** – доктор химических наук, доцент, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии, кафедра общей и неорганической химии, профессор.

Потапов Андрей Сергеевич – доктор химических наук, доцент, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирское отделение Российской академии наук, лаборатория металл-органических координационных полимеров, главный научный сотрудник.

Шишин Евгений Александрович – доктор физико-математических наук, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра квантовой электроники, доцент.

Защита диссертации состоится «15» сентября 2026 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8. Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: klimashinaes@my.msu.ru (Климашина Е.С., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций Научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/4002>

Автореферат разослан «14» августа 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

_____ Климашина Е.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Точное количественное определение температуры имеет решающее значение для управления химическими реакциями, мониторинга биологических систем, оптимизации свойств материалов и обеспечения надежной работы электронных устройств. В настоящее время разработан широкий спектр методов измерения температуры, однако во многих технологических и исследовательских задачах требуется бесконтактный контроль температуры, позволяющий проводить измерения в агрессивных средах, труднодоступных местах, а также в микро- и наноразмерных системах. Кроме того, бесконтактные оптические методы особенно востребованы в условиях сильных электромагнитных полей или при необходимости исключения присутствия электронных компонентов в зоне измерения, что может ограничивать применение традиционных электронных термометров.

Одним из наиболее перспективных подходов к решению этой задачи является люминесцентная термометрия, основанная на регистрации температурно-зависимых характеристик излучения люминесцентных материалов. Соединения лантанидов представляют особый интерес для создания таких материалов благодаря узким эмиссионным полосам, длительным временам жизни возбуждённых состояний и высокой химической стабильности. Однако существующие системы обладают рядом существенных ограничений: температурная чувствительность таких материалов часто невысока, рабочий температурный диапазон ограничен, отклик невоспроизводим. В случае координационных соединений (КС) лантанидов эти параметры могут существенно зависеть от структуры материала, его состава и условий эксплуатации. Таким образом, несмотря на высокий интерес к люминесцентной термометрии, существует потребность в создании новых материалов и подходов, позволяющих обеспечить высокую температурную чувствительность, расширенный рабочий диапазон и воспроизводимость характеристик люминесцентных термометров.

В связи с этим **актуальной** является задача синтеза и исследования координационных соединений тербия и европия, их гетерометаллических твёрдых растворов, а также материалов на их основе для разработки люминесцентных термометров. В настоящей работе проведено комплексное исследование структурных, спектральных и термических свойств таких систем, а также изучены факторы, определяющие формирование температурного отклика.

Целью является синтез ароматических карбоксилатов тербия и европия, их гетерометаллических твёрдых растворов и композитных материалов на их основе, анализ их фотолюминесцентных свойств и установление взаимосвязи между составом, строением и температурной зависимостью люминесценции, а также оценка их применимости в бесконтактной люминесцентной термометрии. Поставленной цели отвечает ряд взаимосвязанных **задач**:

1. Синтез монометаллических КС и гетерометаллических твёрдых растворов КС тербия и европия с анионами ароматических карбоновых кислот, в т.ч. разнолигандных.
2. Установление состава, строения и особенностей координационного окружения ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} в полученных соединениях, а также исследование

спектральных и термических характеристик с помощью физико-химических методов, включая температурные зависимости спектров люминесценции и времен жизни возбуждённых состояний.

3. Исследование термического поведения и структурных превращений полученных КС, включая процессы дегидратации, фазовые переходы и фототермическую деградацию, а также определение влияния этих процессов на устойчивость состава и структуры.

4. Получение композитных материалов на основе полученных монометаллических КС, твёрдых растворов КС и смесей монометаллических КС тербия и европия с полимерными матрицами.

5. Установление взаимосвязи между составом, строением и люминесцентными свойствами полученных соединений и композитных материалов, включая процессы переноса энергии между Tb^{3+} и Eu^{3+} и температурно-зависимую люминесценцию.

6. Теоретический анализ температурной чувствительности люминесцентных термометров на основе биметаллических твёрдых растворов и смесей монометаллических КС тербия и европия.

7. Анализ и интерпретация полученных экспериментальных результатов, а также оценка перспектив использования исследованных типов соединений в разработке люминесцентных термометров.

Объектами исследования настоящей работы выбраны серии монометаллических координационных соединений (КС) тербия и европия и их гетерометаллические твёрдые растворы с ароматическими карбоксилатными и нейтральными лигандами, а также композитные материалы на основе координационных соединений лантанидов и полимерных матриц.

Методы исследования состава, структуры и свойств синтезированных соединений: а) методы рентгеновской дифракции на монокристаллах и поликристаллических образцах, в том числе при нагревании, б) методы исследования химического состава (термогравиметрический анализ, в т.ч. сопряженный с дифференциальной сканирующей калориметрией и масс-спектрометрией, ИК-спектроскопия, 1H ЯМР спектроскопия, МАЛДИ масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, в) методы анализа морфологии (сканирующая электронная микроскопия, в т.ч. сопряженная с энергодисперсионной спектрометрией, оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, определение углов смачивания), г) люминесцентная спектроскопия (спектры возбуждения и люминесценции, квантовые выходы, времена жизни), в т.ч. при нагревании, д) конфокальная микроскопия и цитотоксичность.

Научная новизна работы заключается в дизайне и синтезе новых ароматических карбоксилатов тербия и европия и их твёрдых растворов, демонстрирующих высокую температурную чувствительность люминесценции и фототермическую стабильность. Научную новизну работы составляют следующие важнейшие результаты:

1. Получены новые координационные соединения тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой и серии новых биметаллических твёрдых растворов с анионами ароматических кислот (бензойной, 3- и 4-гид-

роксибензойной), а также разнолигандных бензоатов тербия-европия с фенантролином.

2. Исследованы особенности образования координационных полимеров $\text{KTb}(\text{btac})(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{KEu}(\text{btac})(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{KTb}(\text{btac})$ и $\text{KEu}(\text{btac})(\text{H}_2\text{O})$, определена их кристаллическая структура, а также зависимость их люминесцентных свойств от температуры.

3. Обнаружен обратимый фазовый переход в безводных бензоатах лантанидов, на основе чего разработан высокотемпературный люминесцентный термометр до 350°C , характеризующийся высокой воспроизводимостью.

4. Установлено, что суспензия в воде бензоатов лантанидов, в том числе в виде твёрдого раствора Tb-Eu, демонстрирует обратимую дегидратацию при нагреве до 80°C и необратимую – выше 80°C , тогда как в сухом состоянии дегидратация всегда необратима. На основе этого эффекта разработан подход к созданию обратимых и необратимых люминесцентных термометров, обеспечивающий рекордно высокие значения чувствительности ($>50\% / ^\circ\text{C}$).

5. Выявлено влияние положения гидроксильной группы на температурную чувствительность люминесценции, достигающую $4\% / ^\circ\text{C}$ для $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ при 100°C за счет совокупного влияния процессов сенсификации, переноса энергии и тушения на колебаниях –ОН-групп.

6. Установлено, что снижение термо- и фото-стабильности координационных соединений при одновременном воздействии повышенной температуры и УФ-облучения по сравнению с отдельным действием этих факторов проявляется как в уменьшении температурного порога деградации, так и в возникновении гистерезиса и необратимости свойств при термоциклировании.

7. Выявлены отличия фотолюминесцентных свойств, в том числе температурной чувствительности, времён жизни и фотостабильности координационных соединений тербия и европия в виде индивидуальных порошков и композитных материалов на их основе в полимерной матрице.

Положения, выносимые на защиту

1. Варьирование порядка смешения реагентов и соотношений $\text{KOH}:\text{H}_4\text{btac}$ и $\text{Ln}:\text{btac}$, при формировании координационных соединений тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой позволяет контролируемо получать фазы состава $\text{KLn}(\text{btac})(\text{H}_2\text{O})_2$ или $\text{Ln}(\text{Hbtac})(\text{H}_2\text{O})_2$, а также лантанид-зависимое различие в обратимости их дегидратации.

2. Образование непрерывных изоструктурных твёрдых растворов на основе комплексов Tb^{3+} и Eu^{3+} с ароматическими карбоксилатами с близкими параметрами элементарной ячейки и статистическим распределением катионов в узлах структуры, характеризующихся систематическим изменением люминесцентных свойств при варьировании соотношения Tb:Eu.

3. Повышение температурной чувствительности материалов для люминесцентной термометрии, основанное на введении в состав лиганда ОН-групп, обратимой дегидратации-гидратации, фазовом переходе, а также использовании смесей координационных соединений вместо твёрдых растворов.

4. Ступенчатое термоциклирование с последовательным повышением температуры и контролем обратимости свойств после каждого этапа, а также РФА-мониторинг образца в процессе нагрева при одновременном УФ-облучении, позволяет оценить стабильность люминесцентных материалов.

Практическая значимость работы

В результате работы получены и охарактеризованы серии новых изоструктурных твёрдых растворов и монометаллических комплексов тербия и европия, а также композитные материалы на их основе с полимерными матрицами. Данные пяти соединений депонированы в базе данных CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre).

Разработанные материалы и предложенные подходы могут быть использованы в задачах оптической термометрии, в том числе для мониторинга температуры в микро- и нанобъёмах, в химических и биологических системах, а также при создании функциональных сенсорных покрытий и композитов.

Материалы диссертации положены в основу задачи спецпрактикума (2022-2026 гг.). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (гранты № 20-73-10053 и 25-43-20038 (синтез комплексов, получение композитов и изучение их люминесцентных свойств), № 22-13-00055 (микроскопические исследования композитов)).

Личный вклад автора

Автор лично проводил синтез соединений, измерение спектров возбуждения и люминесценции, квантовых выходов, времен жизни, спектров поглощения, зависимостей спектров люминесценции при нагревании (часть экспериментов – при участии д.ф.-м.н. Лепнева Л.С.), а также при температурно-зависимой рентгеновской дифракции (при участии к.х.н. Головешкина А.С. и Коложвари Б.А.). Автор принимал непосредственное участие в создании устройств для измерения температурно-зависимых люминесцентных характеристик; лично выращивал клеточные колонии и проводил исследования на конфокальном микроскопе (под руководством проф. Ш. Брезе). Рентгеноструктурные исследования выполнял вместе с к.х.н. А.С. Головешкиным. Микроскопические исследования выполнял вместе с к.х.н. Росляковым И.В., к.х.н. Кушниром С.Е. и Латиповым Е.В. ИК-спектроскопию проводил вместе с Латиповым Е.В. и к.х.н. Колесник И.В. Термогравиметрический анализ проводил вместе с Латиповым Е.В. и к.х.н. Шаталовой Т.Б. Личный вклад автора также состоит в поиске и анализе литературных данных, анализе и обработке экспериментальных результатов и написании публикаций по теме диссертации.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук журналах первого квартиля, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Объём и структура работы

Диссертация изложена на 187 страницах, не считая приложения, и содержит 133 рисунка, 13 таблиц и 204 литературных ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Текст диссертации состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи, представлены объекты и методы исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

2. Обзор литературы

В обзоре литературы представлены особенности координационной химии и люминесцентных свойств соединений лантанидов, прежде всего ароматических карбоксилатов тербия и европия. Проанализированы основные типы структур, включая координационные полимеры и металлоорганические каркасы, а также их способность к образованию твёрдых растворов. Рассмотрены механизмы сенсibilизации ионной люминесценции лантанидов, процессы переноса энергии лиганд – лантанид и лантанид – лантанид, а также основные каналы безызлучательной релаксации. Особое внимание уделено гетерометаллическим системам Tb^{3+}/Eu^{3+} , широко применяемым в ратиометрической люминесцентной термометрии. В конце литературного обзора сформулирована цель работы и обоснован выбор объектов исследования.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части приведены методы и условия анализа полученных соединений, дан перечень используемых реагентов, описаны способы получения КС и композитных материалов.

4. Обсуждение результатов

4.1 Гидроксibenзоаты тербия и европия как модельные системы для изучения механизмов температурной чувствительности¹

В первой части работы рассмотрены координационные соединения Tb-Eu с гидроксibenзойными кислотами (2-, 3- и 4-hbz), положение гидроксильной группы в ароматическом кольце которых может существенно влиять как на эффективность сенсibilизации ионов Ln^{3+} , так и на эффективность безызлучательных процессов, прежде всего тушения ОН-колебаниями (Рис. 1).

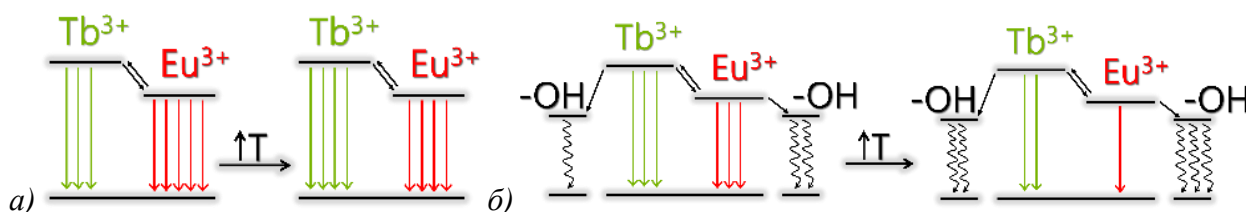


Рисунок 1 – Перераспределение энергии в системе: (а) без -ОН-групп, (б) с ОН-группами

Кроме того, гидроксibenзоаты Tb-Eu представляют интерес как системы, в которых возможно формирование твёрдых растворов при сохранении структурного типа. Монометаллические КС $Ln(hbz)_3(H_2O)_n$ ($Ln = Tb, Eu$) и биметал-

¹ Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе L.O. Tcelykh, V. Yu. Kozhevnikova, A. S. Goloveshkin, E. V. Latipov, E.O. Gordeeva, V.V. Utochnikova // Sensors and Actuators, A: Physical, 2022, 345, 113787, DOI: 10.1016/j.sna.2022.113787 (вклад автора 60%)

лические твёрдые растворы $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{hzb})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ были получены растворением свежеприготовленных гидроксидов лантанидов в спиртовых растворах кислот с последующим быстрым упариванием и перекристаллизацией.

По данным РСМА соотношение

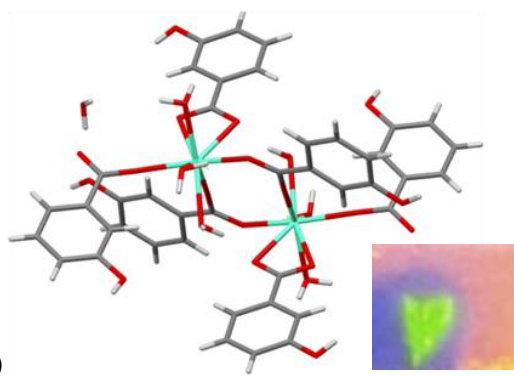
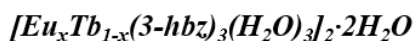
металлов в образцах соответствует заложенному, а картирование подтверждает их равномерное распределение.

По данным РФА 2-Гидроксibenзоаты изоструктурны координационному полимеру (CCDC 273495) $[\text{Eu}(\text{2-hbz})_3\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$, сохраняют пространственную группу $\text{P2}_1/\text{n}$ и параметры элементарной ячейки (Табл.1), что указывает на формирование твёрдых растворов со статистическим распределением $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ вплоть до 90 мол.% тербия (Рис. 2).

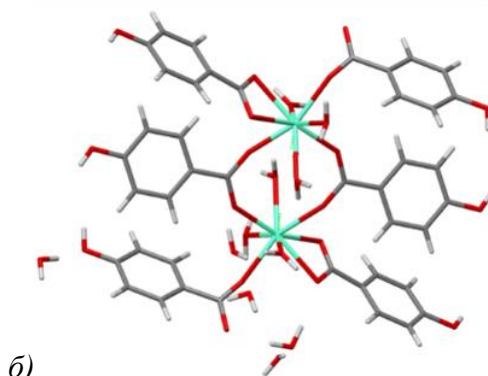
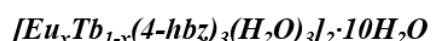
Таблица 1 – Параметры элементарных ячеек $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})$, $x = 0.1, 0.2, 0.3$

X =	0.1	0.2	0.3	1
R-Bragg	1.969	1.898	1.050	0.271
Простр. группа	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{n}$
V (Å³)	2045.6(2)	2047.9(5)	2046.9(3)	2045.3(2)
a (Å)	13.5803(8)	13.5881(19)	13.5901(10)	13.5790(10)
b (Å)	6.7065(4)	6.7136(9)	6.7149(5)	6.7061(5)
c (Å)	22.7764(14)	22.770(3)	22.7545(18)	22.7761(16)
β, °	99.554(2)	99.620(4)	99.680(3)	99.551(3)

Для 3- и 4-гидроксibenзоатов медленной перекристаллизацией из водных растворов были получены монокристаллы, изоструктурные ранее описанным в литературе $[\text{Eu}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Tb}(\text{4-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CCDC 1476043 и 766673). Оба комплекса состоят из димерных молекул (Рис. 3), при этом объём элементарной ячейки 3-гидроксibenзоата меньше, чем 4-гидроксibenзоата (1172.8(2) Å³ против 1351.4(6) Å³), что связано с различиями в координации лиганда и меньшим числом молекул воды.



а)



б)

Рисунок 3 – (а-б) Структуры КС, на вставке – порошок $\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}(\text{3-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и кристалл

При этом в результате перекристаллизации порошков комплексов с 20 мол.% Eu с красной эмиссией получены кристаллы с зелёной люминесцен-

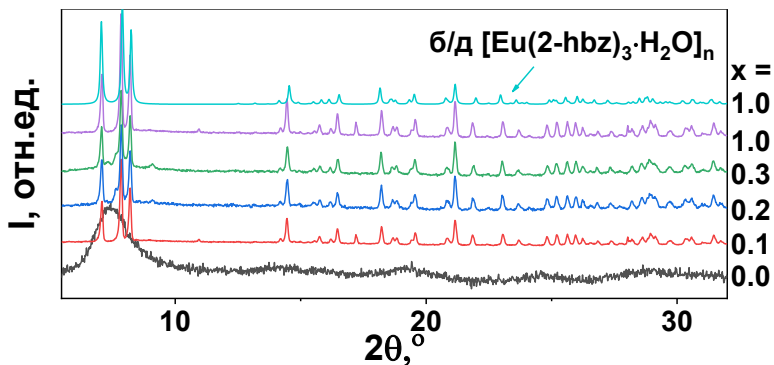


Рисунок 2 – Дифрактограммы $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{2-hbz})_3(\text{H}_2\text{O})$

цией, что свидетельствует об изменении соотношения металлов. Различить ионы Tb^{3+} и Eu^{3+} в данных структурах методом рентгеноструктурного анализа невозможно по причине близости атомных факторов рассеяния. При уточнении структуры использовались различные заселённости позиций лантанидов. Проведённое уточнение показало, что введение смешанной заселённости не приводит к ухудшению качества структурной модели (R-факторы сохраняются на сопоставимом уровне), а полученные значения заселённостей остаются физически осмысленными, что будет показано далее при описании люминесцентных свойств. Анализ спектров люминесценции отдельных монокристаллов показал, что отношение интенсивностей характеристических полос Tb^{3+} и Eu^{3+} соответствует содержанию европия около 10 мол. %.

Термическое поведение гидроксibenзоатов зависит от положения гидроксильной группы. Для 3- и 4-hbz наблюдаются две стадии – удаление воды и последующее разложение лиганда (Рис. 4), тогда как для 2-hbz потеря массы протекает более плавно, что согласуется с его полимерным строением. После удаления воды КС устойчивы до $\sim 400^\circ C$ для 3-hbz и до $\sim 310^\circ C$ для 4-hbz.

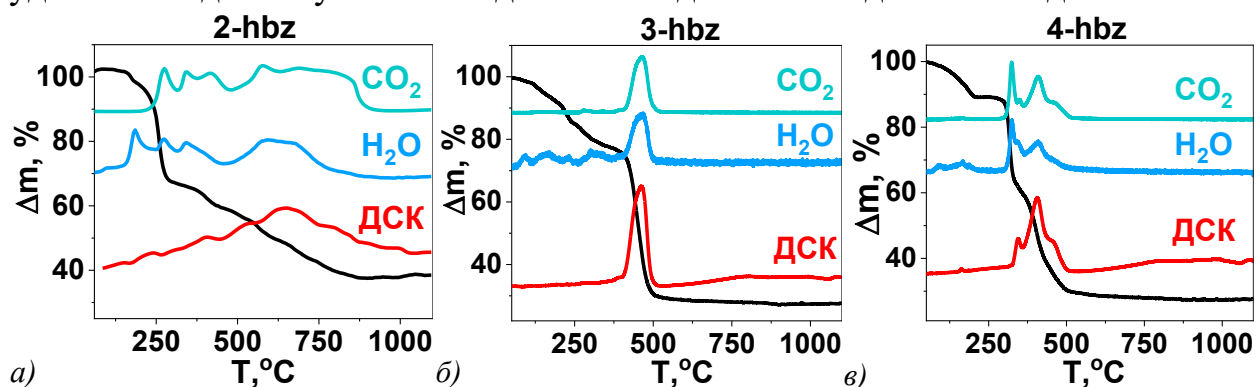


Рисунок 4 – (а-в) ТГА $Eu_{0.2}Tb_{0.8}(hbz)_3(H_2O)_n$

Все кислоты (2-hbz, 3-hbz, 4-hbz) и комплексы $Eu_{0.8}Tb_{0.2}(2-hbz)_3(H_2O)$, $Eu(2-hbz)_3(H_2O)$, $Eu_{0.9}Tb_{0.1}(3-hbz)_3(H_2O)_4$, $Eu_{0.9}Tb_{0.1}(4-hbz)_3(H_2O)_8$ были исследованы методом 1H ЯМР-спектроскопии (Рис. 5а). В спектрах КС наблюдаются сигналы протонов ароматического кольца, уширенные и смещённые относительно спектров кислот вследствие парамагнитного влияния ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} . Отсутствие сигналов протонов карбоксильных и гидроксильных групп подтверждает координацию лиганда. Анализ уширения и сдвига сигналов позволил провести их отнесение в зависимости от расстояния до иона лантанида: чем шире и более смещен сигнал, тем он ближе к центральному иону.

Масс-спектрометрия МАЛДИ была проведена для монометаллических комплексов европия, поскольку характерное изотопное распределение Eu^{3+} позволяет достоверно определять состав образующихся частиц. Для комплекса $Eu(2-hbz)_3(H_2O)$ зарегистрированы сигналы, соответствующие фрагментам $[Eu(2-hbz)_3]^+$, $[Eu(2-hbz)_2]^+$ и $[Eu(2-hbz)]^+$ (Рис. 5б). В случае комплексов с 3- и 4-hbz наблюдается снижение устойчивости: для 3-hbz фиксируются фрагменты $[Eu(3-hbz)_2(H_2O)]^+$ и $[Eu(3-hbz)]^+$, тогда как для 4-hbz только $[Eu(4-hbz)]^+$. Это различие связано с дополнительной координацией –ОН-группы в орто-положении в 2-hbz, повышающей стабильность комплекса. Монометаллические комплексы тербия характеризуются высокой интенсивно-

стью люминесценции: QY = 100 % для Tb(2-hbz)₃(H₂O), QY = 84 % для Tb(3-hbz)₃(H₂O)₄, QY = 61 % для Tb(4-hbz)₃(H₂O)₈, тогда как комплексы европия практически не люминесцируют (QY = 0 %), что связано с неэффективной сенсбилизацией и/или сильным тушением. Несмотря на это, биметаллические твёрдые растворы 3- и 4-гидроксibenзоатов демонстрируют существенное изменение люминесцентных свойств и проявляют люминесценцию как Tb³⁺, так и Eu³⁺: для Eu_{0.5}Tb_{0.5}(3-hbz)₃(H₂O)₄ QY_{макс.}(Eu) = 77 % при общем QY = 84 % и QY_{макс.}(Eu) = 4 % для Eu_xTb_{1-x}(4-hbz)₃(H₂O)₈ (x = 0.3-0.7) при общем QY = 4-5 %. Максимальная относительная температурная чувствительность (Sr) для Eu_{0.2}Tb_{0.8}(3-hbz)₃(H₂O)₄ достигает 4 %/°C при 100 °C, что превышает теоретический предел, рав-

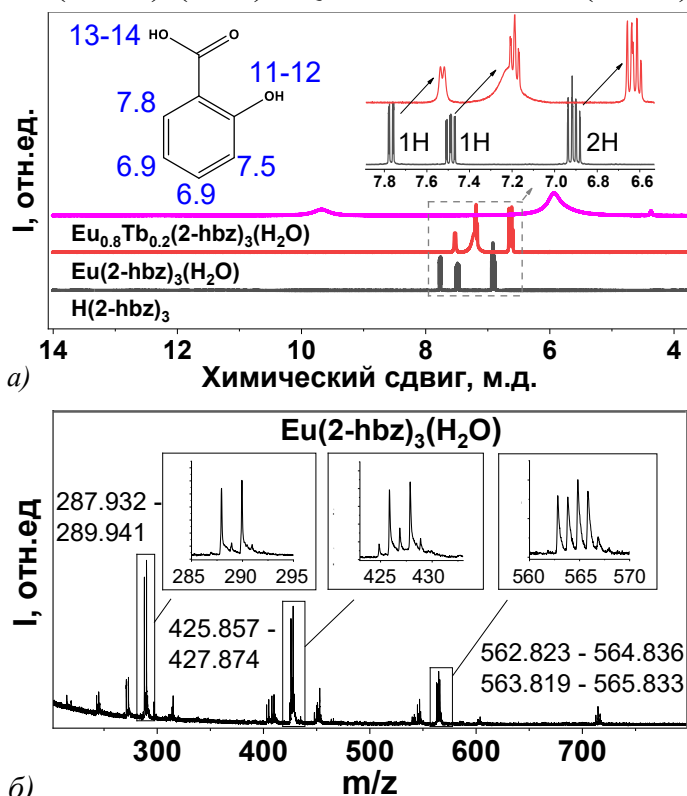


Рисунок 5 – (а) ¹H ЯМР-спектры и (б) масс-спектр МАЛДИ комплексов

ный 3.3 %/°C. Eu_{0.2}Tb_{0.8}(3-hbz)₃(H₂O)₄ демонстрирует воспроизводимость LIR в 3 циклах нагревания – охлаждения и позволяет визуализировать распределение температуры. Таким образом, формирование твёрдых растворов 3- и 4-гидроксibenзоатов Tb-Eu обеспечивает активацию люминесценции Eu³⁺ и температурную чувствительность за счёт переноса энергии между ионами Tb³⁺ и Eu³⁺.

4.2 Сравнение смесей монометаллических координационных соединений и биметаллических твёрдых растворов

4.2.1 Композиты на основе смеси координационных соединений тербия и европия для повышенного температурного диапазона ²

Большинство люминесцентных термометров на основе параметра LIR реализовано в биметаллических координационных соединениях или твёрдых растворах лантанидов, где температурный отклик определяется в том числе переносом энергии между ионами металлов. Однако альтернативный подход – использование смесей монометаллических КС – обладает рядом преимуществ: простота получения, предсказуемость фотофизических свойств и возможность независимого анализа вклада каждого люминофора. В таких системах отсутствует перенос энергии между ионами Tb³⁺ и Eu³⁺, что принципиально упрощает интерпретацию температурной зависимости люминесценции.

² Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе М. В. Vialtsev, L. O. Tceliykh, M. I. Kozlov, E. V. Latipov, A. Yu. Bobrovsky, V. V. Utochnikova // Journal of Luminescence, 2021, 239, 118400, DOI: 10.1016/j.jlum.2021.118400 (вклад автора 40%).

В данной работе впервые проведено систематическое сравнение этих подходов с целью установить, какой из них обеспечивает более высокую температурную чувствительность и более широкий рабочий температурный диапазон.

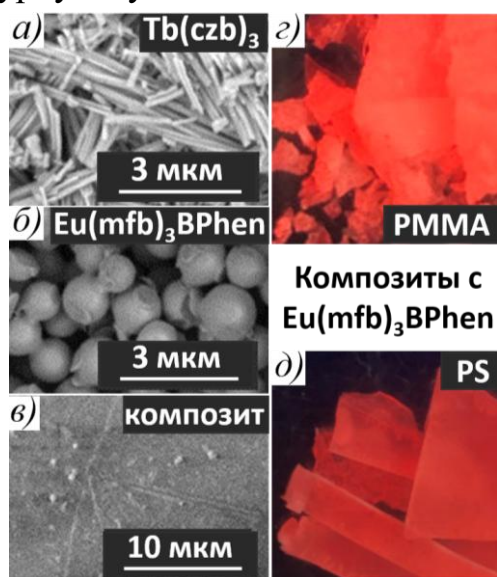


Рисунок 6 – СЭМ: (а)-(б) КС, (в) $1[0.57\text{Tb}(\text{czb})_3 + 0.43\text{Eu}(\text{mfb})_3\text{BPhen}]:4\text{PS}$ и (г)-(д) фото композитов

В качестве объектов исследования выбраны $\text{Tb}(\text{czb})_3$ и $\text{Eu}(\text{mfb})_3\text{BPhen}$ (Hczb – 4-(9Н-карбазол-9-ил)бензойная кислота, Hmfb – орто-фторбензойная кислота, BPhen – батофенантролин), сохраняющие интенсивную люминесценцию при повышенных температурах. Для обеспечения механической стабильности и изоляции КС они были введены в полистирол (PS) и полиметилметакрилат (PMMA). КС существенно различаются по морфологии: $\text{Tb}(\text{czb})_3$ образует игольчатые, а $\text{Eu}(\text{mfb})_3\text{BPhen}$ – сферические частицы. Композиты на основе PMMA оказались хрупкими и непригодными для использования (Рис. 6г).

Оптическая микроскопия и совокупность методов ТГА и ИК-спектроскопии показали, что композиты представляют собой механические смеси с равномерным распределением частиц без химического взаимодействия между компонентами (Рис. 7а,в, Рис. 6а-в, е-ж). Полистирол не влияет на вид спектров люминесценции монометаллических КС (Рис. 7б), а также на время жизни возбуждённого состояния Eu^{3+} ; время жизни возбуждённого состояния Tb^{3+} увеличивается с 0.7 мс в $\text{Tb}(\text{czb})_3$ до 1.7 мс в композитном материале. Квантовые выходы фотолюминесценции композитов и КС соответствуют и варьируются в пределах 70-90% (Табл. 2).

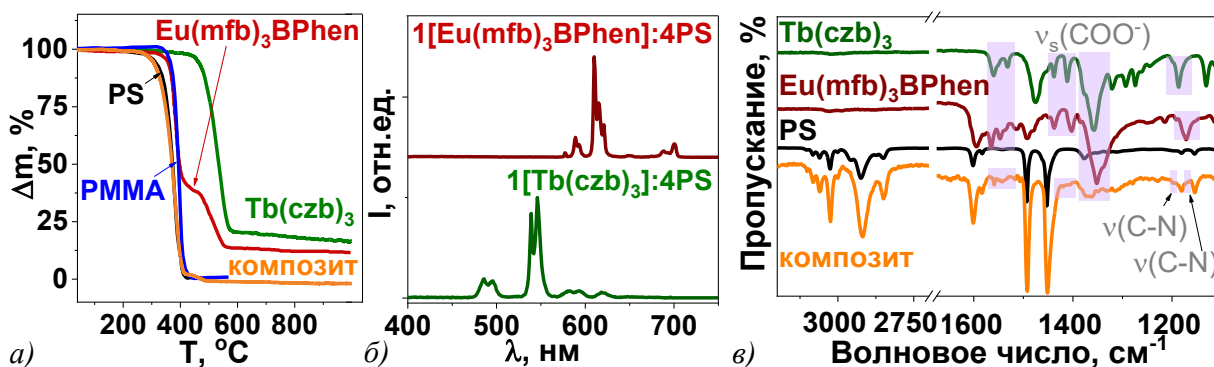


Рисунок 7 – (а) ТГА, (б) спектры люминесценции, (в) ИК-спектры КС, полимеров и композита $1[0.57\text{Tb}(\text{czb})_3 + 0.43\text{Eu}(\text{mfb})_3\text{BPhen}]:4\text{PS}$

Установлено, что для $1[\text{Tb}(\text{czb})_3]:4\text{PS}$ температурно-зависимый отклик формируется за счёт переноса энергии между состояниями тербия ($^5\text{D}_3$ - $^5\text{D}_4$), в то время как для $1[\text{Eu}(\text{mfb})_3\text{BPhen}]:4\text{PS}$ реализуется обратная передача энергии с европия на лиганды (mfb^- или BPhen). Относительная чувствительность для $1[0.57\text{Tb}(\text{czb})_3 + 0.43\text{Eu}(\text{mfb})_3\text{BPhen}]:4\text{PS}$ достигает 2.2 %/°C при низких тем-

пературах и уменьшается с нагреванием до 0 % (Рис. 8б). Рабочий диапазон расширяется до 200 °С, что существенно превышает возможности гидроксibenzoатных систем.

Таким образом, использование механических смесей монометаллических КС, изолированных в полимерной матрице, позволяет получить люминесцентные термометры, в которых температурный отклик формируется без участия переноса энергии между Tb³⁺ и Eu³⁺. В этой связи возникает необходимость сопоставления подходов использования механических смесей КС и биметаллических твёрдых растворов, в которых реализуется перенос энергии между Tb³⁺ и Eu³⁺. Такое сравнение позволяет не только определить оптимальную архитектуру люминесцентных термометров, но и выявить взаимосвязь состава люминофора и его люминесцентных свойств.

Таблица 2 – Характеристики люминесценции

Образец ($\lambda_{возб} = 365\text{ нм}$)	PLQY, % ± 10	τ , мс ± 0.05	
		Tb	Eu
1[Tb(czb) ₃]:4PS	70	1.7	-
Tb(czb) ₃	70	0.7	-
1[Eu(mfb) ₃ BPhen]:4PS	75	-	1.2
Eu(mfb) ₃ BPhen	90	-	1.3
1[0.57Tb(czb) ₃ +0.43Eu(mfb) ₃ BPhen]:4PS	75	1.7	1.2

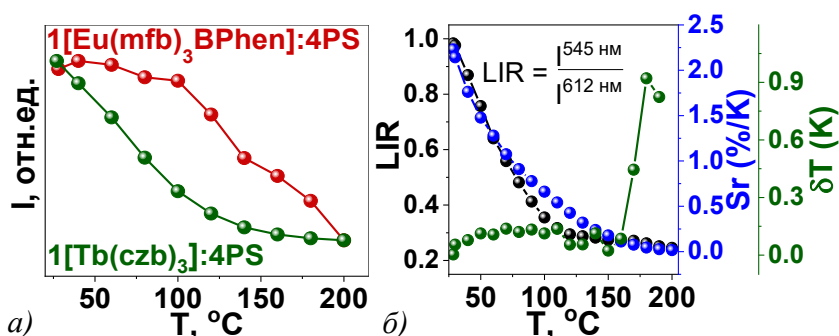


Рисунок 8 – Зависимости (а) $I^{\text{Tb}}(T)$ и $I^{\text{Eu}}(T)$, (б) $\text{LIR}(T)$, температурной чувствительности ($S_r(T)$) и температурного разрешения (δT) $1[\text{Tb}(\text{czb})_3 + \text{Eu}(\text{mfb})_3\text{BPhen}]:4\text{PS}$

4.2.2 Смесь комплексов и биметаллические твёрдые растворы: теория и эксперимент³

Сравнение смеси монометаллических КС и твёрдых растворов проведено на примере комплексов Ln(bz)₃Phen (Ln = Tb, Eu) и их твёрдых растворов Eu_xTb_{1-x}(bz)₃Phen (Hbz – бензойная кислота, Phen – о-фенантролин). Аналитическое рассмотрение показало, что для смеси монометаллических КС температурная зависимость LIR определяется только индивидуальными зависимостями интенсивностей Tb³⁺ и Eu³⁺. В биметаллической системе дополнительно возникает перенос энергии Tb-Eu. В результате температурная чувствительность биметаллических комплексов и твёрдых растворов меньше, чем для смеси монометаллических КС. Этот результат не зависит от природы лантанидов, состава системы и конкретного механизма тушения, и является универсальным для термометрии с использованием параметра LIR.

Поскольку данный вывод имеет принципиальное значение, мы верифицировали его экспериментально, сравнивая твёрдый раствор

³ Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работах М.В. Vialtsev, L.O. Tcelykh, A.Yu. Bobrovsky, V.V. Utochnikova. // Journal of Alloys and Compounds, 2022, 924, 166421, DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166421 (вклад автора 40%) и L. O. Tcelykh, E.V. Latipov, L. S. Lepnev, A. Anosov, V.Yu. Kozhevnikova, N. P. Kuzmina and V. V. Utochnikova, // Inorganics, 2023, 11, 198, DOI: 10.3390/inorganics11050189 (вклад автора 60%).

$\text{Eu}_{0.005}\text{Tb}_{0.995}(\text{bz})_3\text{Phen}$ и смесь КС $\text{Eu}(\text{bz})_3\text{Phen}$ и $\text{Tb}(\text{bz})_3\text{Phen}$ в соотношении, обеспечивающем идентичные спектры.

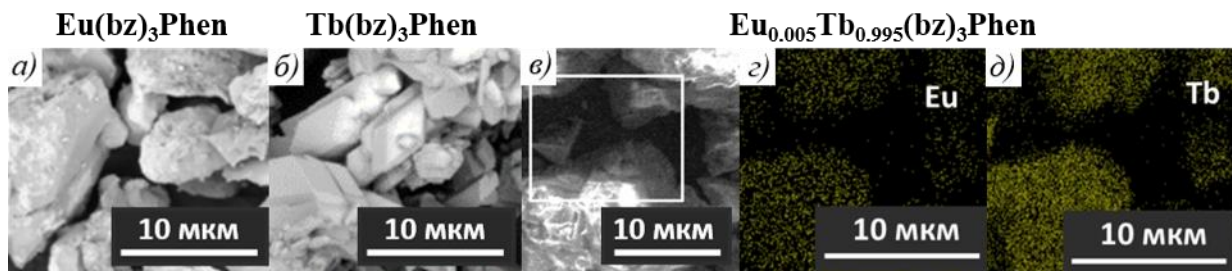


Рисунок 9 – (а)-(в) Микрофотографии и (г)-(д) распределение Eu и Tb

Комплексы $\text{Eu}(\text{bz})_3\text{Phen}$, $\text{Tb}(\text{bz})_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}_{0.005}\text{Tb}_{0.995}(\text{bz})_3\text{Phen}$ образуют кристаллические частицы с одинаковой морфологией (Рис. 9а-в). Элементное картирование демонстрирует равномерное распределение Eu и Tb в частицах (Рис. 9г-д), соотношение металлов было подтверждено методом ICP-MS.

Таблица 3 – Параметры элементарных ячеек $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3\text{Phen}$

x =	R-Bragg	V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α, °	β, °	γ, °
0	1.267	1390.9(1.9)	10.767(8)	11.926(9)	12.445(9)	105.17(3)	93.42(3)	113.43(3)
0.005	1.249	1390.9(1.9)	10.767(8)	11.926(9)	12.445(9)	105.17(3)	93.42(3)	113.43(3)
1	1.226	1394(5)	10.79(2)	11.93(2)	12.42(3)	105.04(3)	93.70(3)	113.28(3)

Монометаллические комплексы и биметаллические твёрдые растворы кристаллизуются в триклинной сингонии P-1 (Табл. 3) и изоструктурны $\text{Tb}(\text{bz})_3\text{Phen}$ (CCDC 227500, Рис. 10а), что подтверждает возможность изоморфного замещения Tb^{3+} на Eu^{3+} .

При нагревании $\text{Eu}(\text{bz})_3\text{Phen}$ в диапазоне 30-120 °С объём элементарной ячейки увеличивается от 1399.6 до 1420.3 Å³, что обусловлено тепловым расширением кристаллической решётки, при этом на температурной зависимости дифрактограмм нет скачкообразных изменений, что указывает на сохранение кристаллической структуры и отсутствие фазовых переходов в этом диапазоне температур (Рис. 10б). Композитные материалы с полистиролом аморфны, при этом сохраняют химическую индивидуальность компонентов и не проявляют признаков химического взаимодействия: в ИК-спектрах композитных материалов сохраняются полосы КС без смещения. Комплексы не содержат координированных молекул воды и стабильны до ~200 °С, при дальнейшем нагревании разлагаются.

Поведение композита определяется преимущественно полимером, это подтверждает их пригодность для тер-

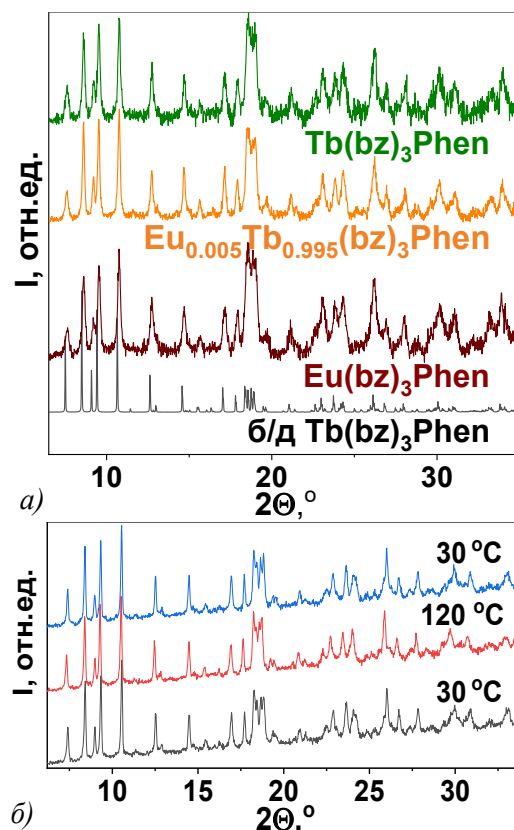


Рисунок 10 – Дифрактограммы (а) КС и композита; (б) $\text{Eu}(\text{bz})_3\text{Phen}$ при нагревании и охлаждении

мометрии в диапазоне 30–200 °С. С помощью поляризационной микроскопии показано равномерное распределение частиц комплекса в матрице без агрегации.

Смесь $1[\text{Eu}(\text{bz})_3\text{Phen} + \text{Tb}(\text{bz})_3\text{Phen}]:4\text{PS}$ и твёрдый раствор $1[\text{Eu}_{0.005}\text{Tb}_{0.995}(\text{bz})_3\text{Phen}]:4\text{PS}$ имеют одинаковые спектры люминесценции при комнатной температуре (Рис. 11а), что позволяет корректно сравнивать их температурную чувствительность. Значительная разница в соотношении Eu:Tb в этих системах (1:199 против 1:4) связана с наличием эффективного переноса энергии Tb-Eu в биметаллическом соединении, что приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции европия и снижению интенсивности люминесценции тербия по сравнению со смесью КС.

Для $1[1\text{Eu}(\text{bz})_3\text{Phen} + 4\text{Tb}(\text{bz})_3\text{Phen}]:4\text{PS}$ температурная зависимость $\text{LIR} = I^{545\text{ нм}}/I^{612\text{ нм}}$ наблюдается в диапазоне 30–200 °С, относительная чувствительность S_r с повышением температуры снижается от 4.8 %/°С до 0 %/°С при 160 °С. В случае $1[\text{Eu}_{0.005}\text{Tb}_{0.995}(\text{bz})_3\text{Phen}]:4\text{PS}$ наблюдается гораздо более медленное уменьшение LIR, что приводит к более низким значениям S_r , которые достигают только 3.0 %/°С и уменьшаются с повышением температуры, достигая нуля при 180 °С (Рис. 11в). При каждой температуре S_r твёрдого раствора ниже S_r смеси монометаллических КС. Таким образом, эксперимент полностью подтверждает аналитический вывод о преимуществе смесей.

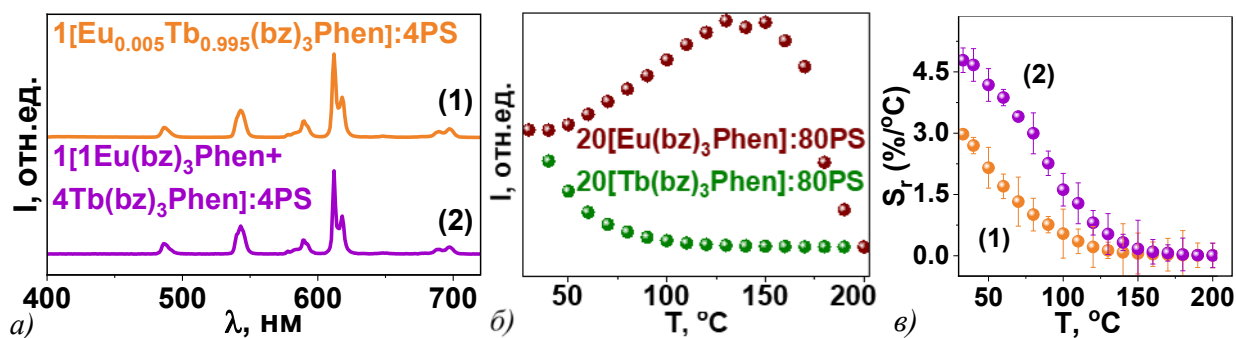


Рисунок 11 – (а) Спектры люминесценции композитов ($\lambda_{возб} = 329$ нм). Зависимость от температуры интенсивностей Eu и Tb **(б)**; температурной чувствительности композитов **(в)**

Для работы в более высокотемпературной области были использованы полиакрилатные матрицы (PI4050, PI2050, PI4072), обладающие стабильностью до ~300 °С. Композиты $1[5\text{Tb}(\text{bz})_3\text{Phen} + 1\text{Eu}(\text{bz})_3\text{Phen}]:4\text{PI}$, где PI=PI4050, PI2050, PI4072) демонстрируют интенсивную люминесценцию, однако при T выше 180 °С LIR невоспроизводим. До 180 °С характеристики стабильны, а максимальная чувствительность достигает ~0.85 %/°С.

4.3 Металл-органические каркасы как термостойкие люминофоры

4.3.1 МОК тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой⁴

В качестве металл-органических каркасов (МОК) были выбраны КС тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой (H_4btcc), способные сочетать интенсивную люминесценцию и высокую устойчивость при нагрева-

⁴ Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе *L. O. Tselikh, A. S. Goloveshkin, L. S. Rodina, B. A. Kolozhvari, E. V. Latipov, S. E. Kushnir, and V. V. Utochnikova, // Inorg. Chem. 2024, 63, 24096–24103, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c03253* (вклад автора 60%).

нии. В качестве матриц были протестированы: акрилонитрилбутадиенстирол (ABS), полилактид (PLA), полистирол (PS), полиакрилаты (PI2050, PI4050, PI4072), а также сополиимид P84 (Рис. 12), известный своей термической стабильностью до 500 °С. Однако непрозрачность P84 препятствует его практическому использованию, поэтому отдельной задачей была разработка подхода к получению высокоэмиссионного покрытия на его основе.

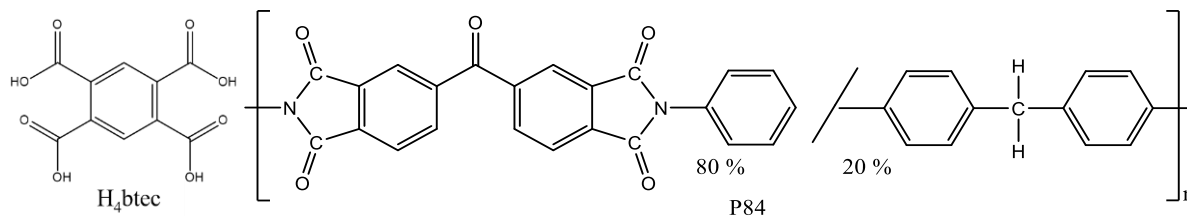


Рисунок 12 – Структурные формулы лиганда (H_4btac) и матрицы P84

Ранее МОК этого типа были получены преимущественно в гидро- и сольво-термальных условиях. В настоящей работе разработан препаративный подход к их синтезу из водных растворов хлоридов лантанидов и калиевых солей H_4btac . Показано, что при варьировании соотношения $[KOH]:[H_4btac]$ (4:1 или 3:1) продуктом реакции является $KLn(btac)(H_2O)_2$ или смесь $KLn(btac)(H_2O)_2$ и $Ln(Hbtac)(H_2O)_2$, соответственно (Рис. 13). Дифрактограммы $KLn(btac)(H_2O)_2$ ($Ln = Tb, Eu$) соответствовали структуре $KGd(btac)(H_2O)_2$ (CCDC 828447), все наблюдаемые рефлексy были успешно описаны с помощью уточнения по Ритвельду. Для синтеза индивидуального $Ln(Hbtac)(H_2O)_2$ был использован избыток лантанидов в реакционной смеси: $[Ln]:[btac] = 4:3$ и $[KOH]:[H_4btac] = 3:1$, и в этих условиях данные как РСМА, так и ТГА подтвердили образование $Ln(Hbtac)(H_2O)_2$.

Особое внимание было уделено получению безводных КС для термометрии в высокотемпературном диапазоне. Для этой цели были выбраны комплексы, содержащие калий в составе $KLn(btac)(H_2O)_2$ ($Ln = Tb, Eu$) ввиду более

высокой воспроизводимости синтеза. По данным ТГА и температурно-зависимого РФА установлено, что при нагревании $KTb(btac)(H_2O)_2$ образуется устойчивая безводная форма $KTb(btac)$, сохраняющаяся на воздухе без обратной гидратации. Для комплекса европия при нагревании также происходит дегидратация, однако при охлаждении он быстро образует моногидрат.

Поскольку оба комплекса $KTb(btac)$ и $KEu(btac)(H_2O)$ являются новыми, мы провели рентгеноструктурный анализ этих порошков с целью изучения их кристаллической структуры (Рис. 14).

Структура $KEu(btac)(H_2O)$ определена по данным порошковой дифракции и уточнена методом Ритвельда на основе изоструктурной модели $Sr_2(btac)(H_2O)$. Установлено, что молекула воды координирована катионом K^+ , тогда как Eu^{3+} не содержит воды в координационной сфере; связи $d(K-O)$ длин-

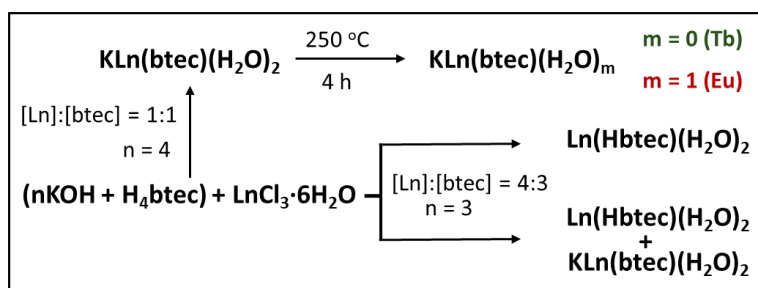


Рисунок 13 – Схема реакций

нее, а $d(\text{Eu-O})$ короче, чем $d(\text{Sr-O})$ в исходном $\text{Sr}_2(\text{btec})\text{H}_2\text{O}$. Порошковая дифрактограмма $\text{KTb}(\text{btec})$ уточнена методом Ритвельда с использованием структуры $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2$ после удаления двух молекул воды. Установлено, что безводный $\text{KTb}(\text{btec})$ сохраняет мотив упаковки $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2$.

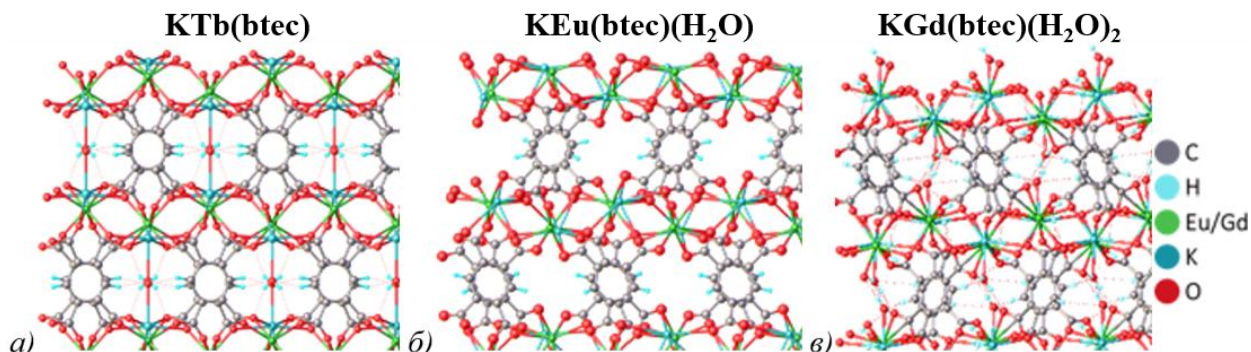


Рисунок 14 – Структуры КС

В экспериментах прошлых разделов при одновременном нагревании и УФ-облучении наблюдалась ускоренная деградация образцов. При этом данные рентгеновской дифракции $\text{KTb}(\text{btec})$ при нагревании и одновременном облучении УФ-излучением (365 нм) остаются неизменными во всем диапазоне температур и выдерживают несколько циклов нагревания-охлаждения. Дифрактограммы $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ изменяются при $T > 190^\circ\text{C}$, что связано с дегидратацией. Однако после циклического нагревания и охлаждения от 30 до 250°C данные возвращаются к исходным, что соответствует поведению $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ (Рис. 15а-б).

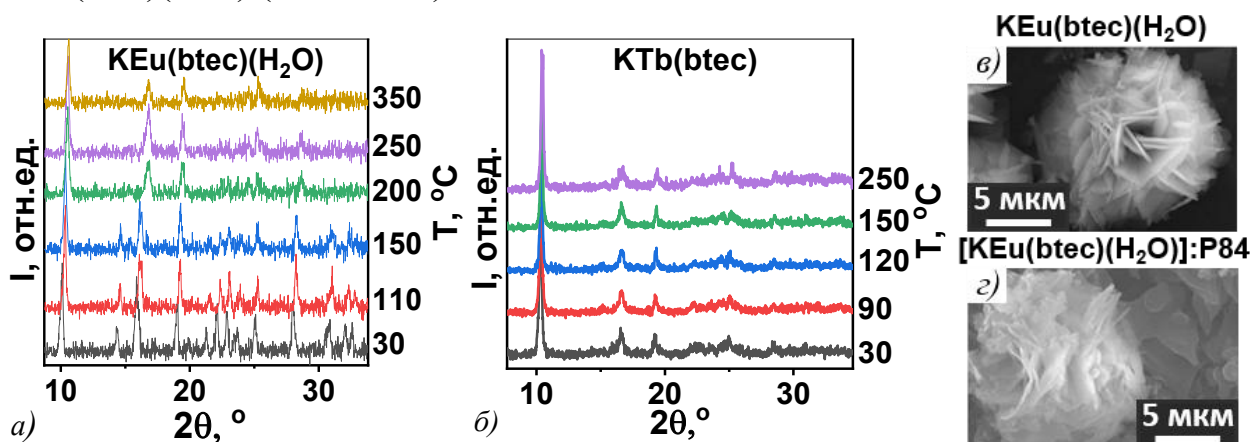


Рисунок 15 – (а)-(б) РФА комплексов при нагревании, (в)-(г) СЭМ КС и композита

Следующим этапом стало исследование КС для термометрии: $\text{KTb}(\text{btec})$, поскольку он не содержит в своём составе молекул воды, и $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$, так как процесс дегидратации и гидратации происходит обратимо и быстро. Кроме того, вода координирована калием, а не европием, что минимизирует её влияние на люминесцентные свойства.

На основе этих комплексов были получены композиты. Частицы комплекса равномерно распределены в пленках, и, как видно из разреза, морфология частиц сохраняется при введении в полимеры (Рис. 15в-г). Состав композитов подтверждён данными ТГА, ИК-спектроскопии и РФА.

Полиимид Р84 термостабилен до $\sim 500^\circ\text{C}$, а разложение композитов определяется матрицей. Комплексы проявляют характерную люминесценцию Tb^{3+} и Eu^{3+} при возбуждении через лиганд. Квантовые выходы составляют 41%

для $\text{KTb}(\text{btec})$ и 65% для $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ при временах жизни 1.19 и 0.87 мс. Матрица P84 снижает квантовые выходы комплексов тербия (до 20 %) и европия (до 6 %), а времена жизни практически не изменяются.

В диапазоне 20–400 °С размягчения материала не происходит, а интенсивность люминесценции практически не меняется с изменением температуры. Время жизни люминесценции при нагревании варьировалось от 0.9 до 0.5 мс для $\text{KTb}(\text{btec})$ и от 0.85 до 0.3 мс для $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$. Присутствие матрицы P84 никак не влияет на поведение комплексов при нагревании и не изменяет их температурную чувствительность. Максимум температурной чувствительности составляет 0.8%/°С для $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ и $[\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})]:\text{P84}$ и 1%/°С для $\text{KTb}(\text{btec})$ и $[\text{KTb}(\text{btec})]:\text{P84}$. При повторном нагревании и охлаждении до 400 °С эти композитные материалы точно повторяют свой температурно-зависимый профиль.

Таким образом, использование новых МОК $\text{KTb}(\text{btec})$ и $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ позволило создать воспроизводимый термометр, работающий до 400 °С.

4.4 Высокочувствительная термометрия на основе бензоатов Tb–Eu: дегидратация и фазовые переходы в высокотемпературном диапазоне

В последнем разделе решается задача повышения температурной чувствительности в высокотемпературном диапазоне. В качестве объекта исследования использованы твёрдые растворы бензоатов $\text{Ln}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$), обладающие яркой люминесценцией и термостабильностью. Порошковые дифрактограммы биметаллических образцов совпадают между собой (Рис. 16а) и параметры ячеек не зависят от доли европия (Табл. 4). Это указывает на образование однофазных твёрдых растворов со статистическим замещением Tb^{3+} на Eu^{3+} .

Таблица 4 – Параметры элементарных ячеек $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $x = 0.01, 0.035$

$x =$	Простр.	F_{30}	$V (\text{\AA}^3)$	$a (\text{\AA})$	$b (\text{\AA})$	$c (\text{\AA})$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
0.01	P-1	39	1084.7(15)	5.016(5)	14.563(11)	14.961(12)	88.91(3)	88.18(6)	96.65(4)
0.035	P-1	39	1085.3(5)	5.0095(19)	14.577(2)	14.972(3)	88.837(14)	88.15(4)	96.51(3)

Кроме того, были получены монокристаллы $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и определены структуры биметаллических комплексов (Рис. 16б). Структура $\text{Eu}_{0.005}\text{Tb}_{0.995}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ депонирована в базе данных (CCDC 2384913).

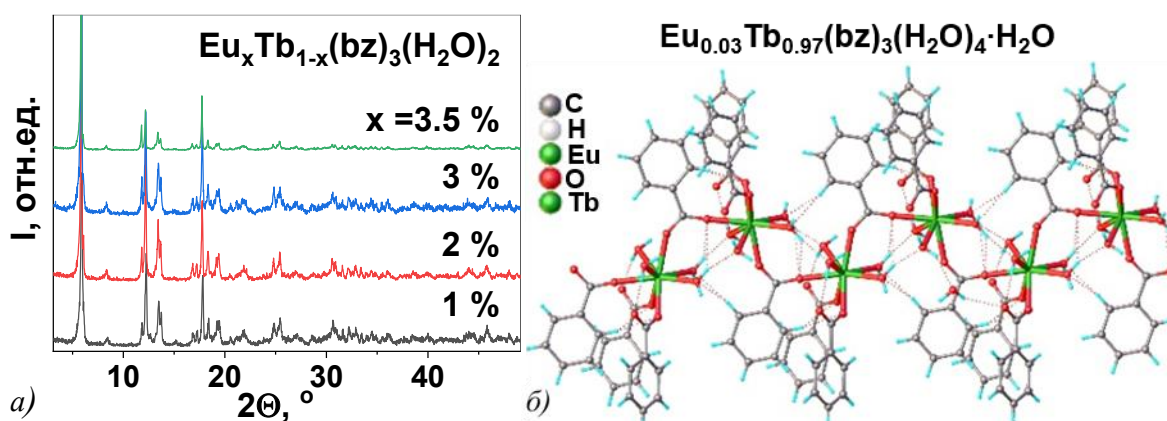


Рисунок 16 – (а) РФА, (б) структура комплекса

ТГА показал, что для всех образцов в области 70-100 °С наблюдается первая стадия потери массы (Рис. 17а), соответствующая удалению двух молекул воды, после чего комплексы стабильны до 400 °С.

Изучение температурной зависимости люминесценции выявило, что в диапазоне 50-65 °С для $\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ происходит резкое уменьшение $\text{LIR} = I(\text{Tb})/I(\text{Eu})$ и достигается исключительно высокая температурная чувствительность $S_r = 51 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 63 °С, связанная с дегидратацией КС, что подтверждено ТГА, ИК-спектроскопией и порошковой дифракцией (Рис. 17).

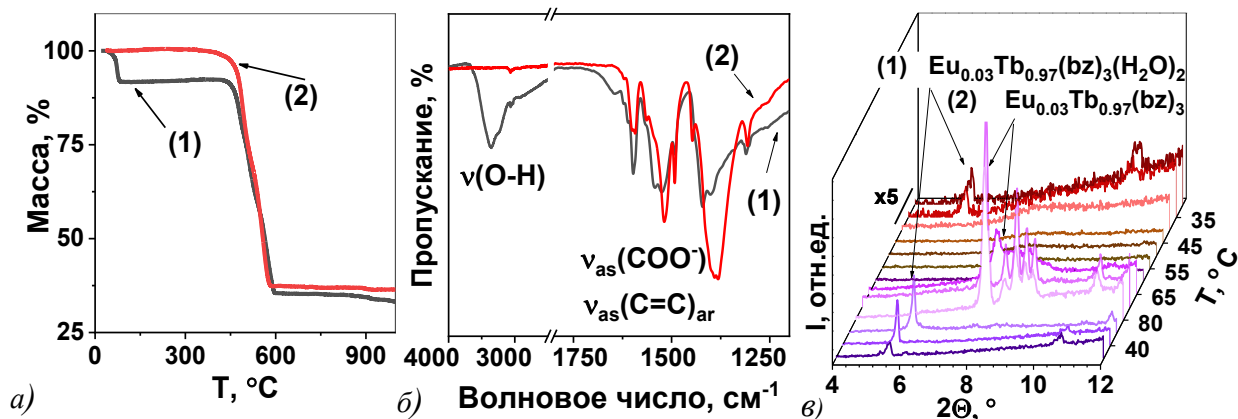


Рисунок 17 – (а) ТГА, (б) ИК-спектры и (в) РФА порошков с зелёным (1) и красным (2) свечением из суспензии

Температурно-зависимый РФА водной суспензии показал, что дегидратация происходит при нагревании до 80 °С, а при охлаждении в области 50 °С вновь образуется гидрат. Так, впервые была обнаружена обратимая дегидратация бензоатов Tb-Eu, которая приводит к рекордно высокой температурной чувствительности люминесценции.

При исследовании поведения тех же соединений на воздухе было обнаружено, что дегидратация приводит к необратимому изменению люминесцентных свойств. Частицы, дегидратированные в контакте с воздухом, сохраняли красную люминесценцию даже после охлаждения и длительного хранения. По данным ТГА, ИК-спектроскопии и РФА такие частицы соответствуют безводному $\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bz})_3$, который не гидратируется самопроизвольно.

Дегидратация на воздухе резко изменяет смачиваемость поверхности: контактный угол воды увеличивается от 76° для гидрата до 135° для безводного КС. По данным АСМ после дегидратации по-

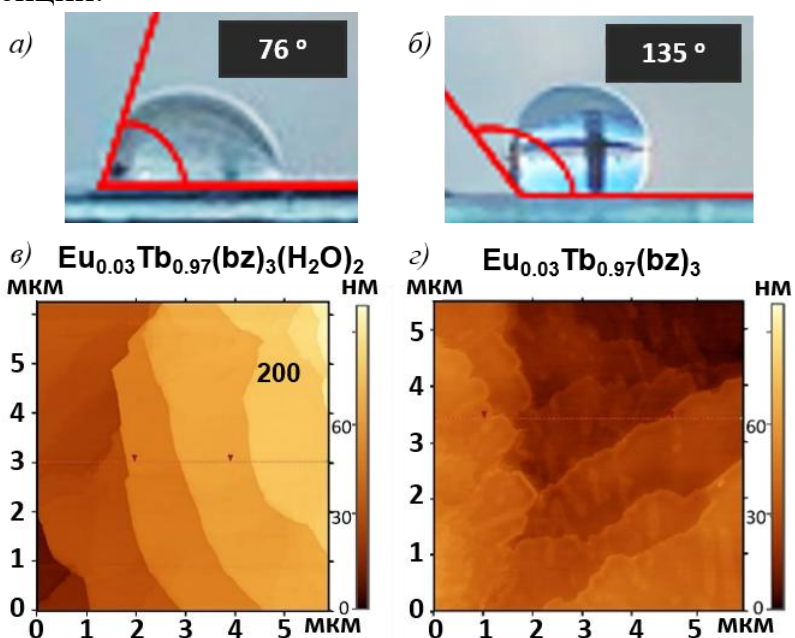


Рисунок 18 – (а)-(б) Смачиваемость и (в)-(г) АСМ поверхности кристаллов

верхность становится более шероховатой, что способствует удержанию воздушных прослоек и формированию гидрофобного состояния (Рис. 18).

При нагревании порошка до 100 °С его люминесценция меняется от зелёной к красной вследствие дегидратации; для $\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ температурная чувствительность достигает $\text{Sr} = 59 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ при 70 °С (Рис. 19). При этом обработка дегидратированного порошка смесью воды и этанола приводит к восстановлению смачиваемости и обратной координации воды, что сопровождается переходом красной люминесценции обратно в зелёную. Это свойство позволило предложить необратимый люминесцентный сенсор перегрева на основе бензоата Tb-Eu, который при необходимости может быть регенерирован обработкой смесью вода-этанол.

Безводные бензоаты $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3$, стабильные на воздухе, предложено использовать как люминесцентные материалы для высокотемпературной термометрии. Изучение $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}(\text{bz})_3$ при нагревании до 400 °С показало, что при 267 °С по данным ТГА, ДСК и РФА (Рис. 19-20) происходит обратимый фазовый переход без потери массы. Изучение температурной зависимости люминесценции показало, что фазовый переход приводит к увеличению температурной чувствительности.

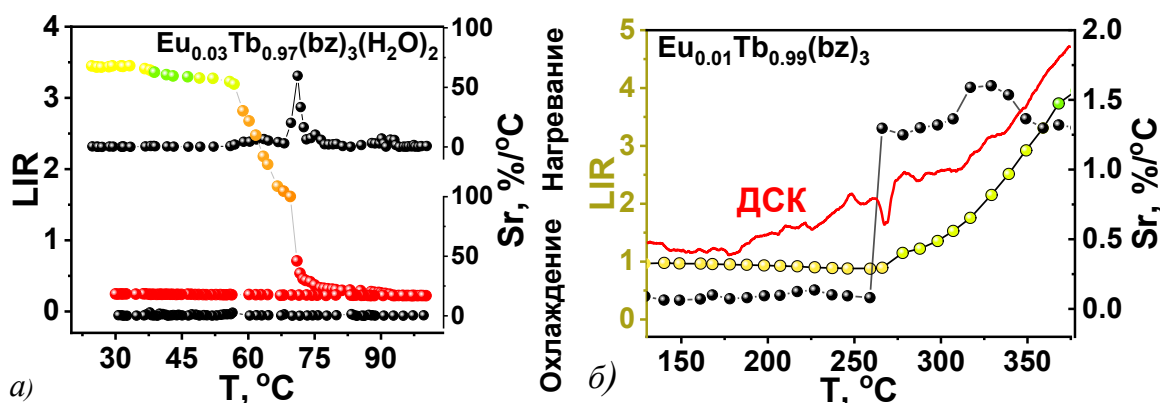


Рисунок 19 – Температурные зависимости LIR и Sr порошков

Для $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}(\text{bz})_3$ до 260 °С LIR изменяется медленно ($\text{Sr} = 0.1 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$), тогда как после 270 °С чувствительность значительно увеличивается ($\text{Sr} = 1.3\text{--}1.6 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$) (Рис. 19б). Анализ температурных зависимостей интенсивностей Tb^{3+} и Eu^{3+} по отдельности (Рис. 20а) показал, что в области ниже ~265 °С преобладает перенос энергии Tb-Eu, а при более высоких температурах доминирует перенос энергии от металлов к лиганду, что действительно может быть объяснено фазовым переходом.

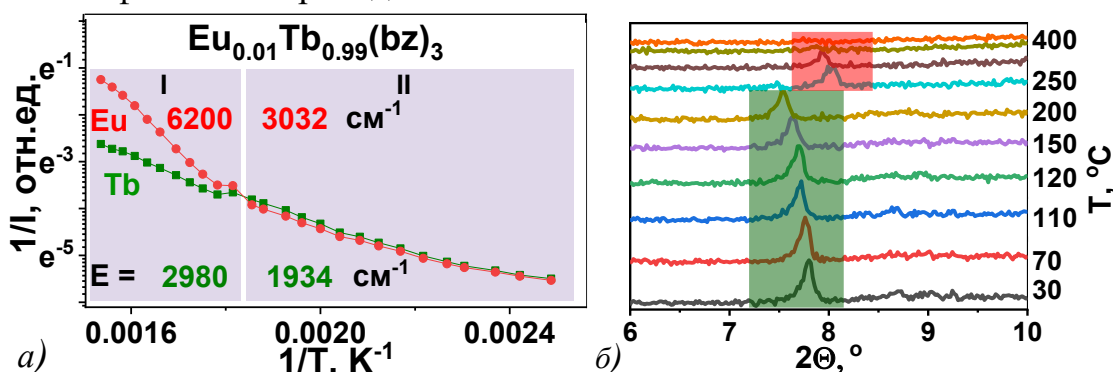


Рисунок 19 – Температурные зависимости $I(\text{Tb}^{3+})$ и $I(\text{Eu}^{3+})$,
(г) дифрактограмм порошка $\text{Eu}_{0.01}\text{Tb}_{0.99}(\text{bz})_3$

Таким образом, на примере бензоатов Tb-Eu впервые продемонстрирована обратимая дегидратация и выявлены особенности её обратимости, а также показана возможность использования этого химического подхода для повышения температурной чувствительности люминесценции и для создания датчиков на перегрев. Безводные бензоаты, стабильные на воздухе, было предложено использовать в качестве материалов для высокотемпературной термометрии. Кроме того, впервые обнаружен фазовый переход для безводных бензоатов и продемонстрировано его влияние на механизм температурной чувствительности люминесценции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на значительное количество публикаций в области люминесцентной термометрии, создание материалов, пригодных для работы в широком температурном диапазоне, особенно при повышенных температурах, остаётся важной, но до сих пор нерешенной, научной и практической задачей. Для применения в реальных устройствах материалы для высокотемпературной люминесцентной термометрии должны сочетать воспроизводимый температурный отклик, устойчивость к длительному одновременному воздействию температуры и УФ-излучения, высокую интенсивность люминесценции и простоту регистрации сигнала. Координационные соединения лантанидов являются перспективным классом соединений для решения данной задачи, поскольку они совмещают узкополосную люминесценцию и интенсивность люминесценции. Среди них особое место занимают ароматические карбоксилаты тербия и европия, сочетающие наиболее эффективную люминесценцию с высокой термической стабильностью.

В настоящей работе реализованы несколько взаимодополняющих подходов к созданию высокотемпературных люминесцентных термометров. Изучены особенности образования координационных полимеров на основе бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилат-ионов, а также особенности их дегидратации и последующей гидратации. На примере соединений $\text{KTb}(\text{btec})$ и $\text{KEu}(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})$ показано, что сочетание высокой термической стабильности координационных соединений и устойчивости полимерной матрицы позволяет расширить рабочий температурный диапазон до 400 °C.

Изучение особенностей дегидратации и обратной гидратации гетерометаллических твёрдых растворов бензоатов $\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ показало, что их дегидратация суспензий в воде обратима. Это приводит к явно выраженной зависимости люминесцентных свойств от температуры, однако эта зависимость характеризуется гистерезисом. В отличие от этого, дегидратация на воздухе сопровождается изменением морфологии поверхности частиц, приводящим к увеличению их гидрофобности и, как следствие, является необратимой. Это приводит к необратимому изменению люминесцентных свойств, при этом величина температурной чувствительности превосходит $50\ \% \cdot \text{K}^{-1}$. Эти результаты дают возможность использования данных соединений в качестве люминесцентных сенсоров перегрева.

Установлено, что образующиеся после дегидратации твёрдые растворы $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3$ характеризуются высокой термической устойчивостью вплоть до

температур выше 400 °С даже при одновременном облучении УФ. Это позволило рассматривать их как перспективные объекты для высокотемпературной люминесцентной термометрии. Кроме того, впервые показано, что при температуре 269 °С в безводных бензоатах Tb-Eu происходит обратимый фазовый переход первого рода, сопровождающийся существенным изменением люминесцентных характеристик и увеличением температурной чувствительности.

Для управления температурной чувствительностью впервые также проведено систематическое сравнение изменения люминесцентных свойств гетерометаллических твёрдых растворов Tb-Eu и смесей индивидуальных монометаллических координационных соединений при нагревании. Разработанная теоретическая модель показала, что чувствительность таких систем может превышать температурную чувствительность биметаллических твёрдых растворов с одинаковыми лигандами. Этот вывод был экспериментально подтверждён сравнением свойств смеси $\text{Eu}(\text{bz})_3\text{Phen}$ и $\text{Tb}(\text{bz})_3\text{Phen}$ с соответствующим твёрдым раствором $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{bz})_3\text{Phen}$ в полистирольных и полиакрилатных матрицах. Для управления температурной чувствительностью также исследованы серии гетерометаллических твёрдых растворов 2-, 3- и 4-гидроксibenзоатов тербия и европия. Установлено, что изменение положения гидроксильной группы в ароматическом лиганде оказывает существенное влияние на процессы переноса энергии и температурный отклик люминесценции.

Наконец, ряд задач требует использования люминофоров в виде покрытий, для чего отработано получение композитных материалов на основе термически стабильных полимеров, допированных полученными люминофорами. Показано, что в температурном диапазоне до 200 °С наиболее удобным является использование полистирола, тогда как расширение температурного диапазона до 400 °С возможно с использованием полиимидной матрицы P84.

Таким образом, в ходе работы получен ряд новых координационных соединений тербия и европия с ароматическими карбоксилатными лигандами, в том числе твёрдых растворов, образование которых подтверждено совокупностью рентгеновских и люминесцентных данных. Для них установлены состав и, в ряде случаев, строение, а также изучены температурно-зависимые люминесцентные свойства и продемонстрирована высокая фототермическая стабильность. Предложены и продемонстрированы новые химические подходы к управлению чувствительностью температурной зависимости люминесценции, включая обратимый фазовый переход и обратимую дегидратацию. Совокупность полученных результатов расширяет представления о взаимосвязи между составом, строением, термическим поведением и люминесцентными свойствами координационных соединений тербия и европия и формирует основу для дизайна новых материалов для высокотемпературной люминесцентной термометрии.

ВЫВОДЫ

1. Смешение растворимых солей тербия и европия на этапе формирования комплексов с анионами ароматических карбоновых кислот: 2-, 3-, 4-гидроксibenзойных и бензойной кислоты, в т.ч. с нейтральным лигандом – фенантролином, приводит к образованию серии изоструктурных биметаллических твёрдых растворов.

2. Впервые получены монокристаллы гетерометаллических твёрдых растворов бензоатов, 3-гидроксibenзоатов и 4-гидроксibenзоатов Tb-Eu. Показано, что вследствие близости рентгеновских факторов рассеяния Tb^{3+} и Eu^{3+} определение соотношения металлов методом рентгеноструктурного анализа является ненадёжным. Наличие обоих лантанидов в отдельных монокристаллах и их соотношение установлены по спектрам люминесценции монокристаллов с использованием калибровочных зависимостей, полученных для серий изоструктурных порошковых образцов известного состава.

3. Установлены закономерности образования координационных соединений тербия и европия с бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислотой в водных растворах. Показано, что состав образующихся продуктов определяется соотношением $KOH:H_4btac$, отношением $[Ln]:[btac]$ и условиями смешения реагентов. Определены условия селективного получения соединений $Ln(Hbtac)(H_2O)_2$ ($KOH:H_4btac = 3:1$ и $[Ln]:[btac] = 4:3$, медленное прикапывание) и $KLn(btac)(H_2O)_2$ ($KOH:H_4btac = 4:1$ и $[Ln]:[btac] = 1:1$), где $Ln = Tb, Eu$.

4. На основании данных ТГА и температурно-зависимого РФА установлено, что при 200–250 °C происходит образование безводных соединений $KTb(btac)$ и $KEu(btac)$. При охлаждении $KTb(btac)$ сохраняет безводную структуру, тогда как $KEu(btac)$ гидратируется с образованием устойчивого на воздухе моногидрата $KEu(btac)(H_2O)$. $KTb(btac)$ и $KEu(btac)(H_2O)$ обратимо и воспроизводимо изменяют свои люминесцентные свойства при одновременном УФ-облучении (365 нм) и нагревании до 400 °C.

5. Структурно охарактеризованы впервые синтезированные координационные полимеры $KTb(btac)$ и $KEu(btac)(H_2O)$. Установлено, что соединения $KTb(btac)$ и $KEu(btac)(H_2O)$ имеют полимерное строение, в котором ионы калия и лантанидов объединены мостиковыми бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилат-ионами в координационные полимеры. Показано, что молекулы воды в структуре $KEu(btac)(H_2O)$ входят только в координационную сферу катионов калия.

6. Установлены особенности гидратации-дегидратации бензоатов тербия и европия $Eu_{0.03}Tb_{0.97}(bz)_3(H_2O)_2$ в виде порошка и водной суспензии. Показано, что в воде процессы гидратации и дегидратации являются обратимыми, тогда как на воздухе дегидратация необратима из-за изменения морфологии и увеличения гидрофобности образцов. Необратимая дегидратация приводит к росту температурной чувствительности люминесценции выше 50%/°C.

7. Для безводных бензоатов тербия-европия впервые выявлен обратимый фазовый переход при 269 °C, подтверждённый данными температурно-зависимого рентгенофазового анализа и дифференциального термического анализа. Определён тепловой эффект фазового перехода и установлено его воспроизводимое проявление при различных скоростях нагрева. Впервые пока-

зано использование фазового перехода в координационных соединениях для управления температурной чувствительностью люминесценции.

8. Разработаны подходы к получению термически стабильных композитов, содержащих координационные соединения тербия и европия, и успешно получены материалы на основе шести полимерных матриц различной природы. Показано, что включение координационных соединений лантанидов в полимерные матрицы позволяет сохранять их температурно-зависимые люминесцентные свойства и получать композитные покрытия, применимые для бесконтактных температурных сенсоров.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. **Tcelykh L.O.**, Kozhevnikova V.Yu., Goloveshkin A.S., Latipov E.V., Gordeeva E.O., Utochnikova V.V., Sensing temperature with Tb-Eu-based luminescent thermometer: A novel approach to increase the sensitivity. *Sensors and Actuators, A: Physical*. – 2022. – vol. 345. – p. 113787. – EDN: MWTOWR. Импакт-фактор: 4.9 (JCI). Объем: 1.2 п.л. / личный вклад автора 60%.

2. Vialtsev M.B., **Tcelykh L.O.**, Kozlov M.I., Latipov E.V., Bobrovsky A.Yu., Utochnikova V. V., Terbium and europium aromatic carboxylates in the polystyrene matrix: the first metal-organic-based material for high-temperature thermometry. *Journal of Luminescence*. – 2021. – vol. 239. – p. 118400. – EDN: NZPDWH. Импакт-фактор: 3.6 (JCI). Объем: 0.63 п.л. / личный вклад автора 40%.

3. Vialtsev M.B., **Tcelykh L.O.**, Bobrovsky A.Yu., Utochnikova V.V., Lanthanide Complexes for Elevated Temperature Luminescence Thermometry: Mixture vs Bimetallic Compound. *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – vol. 924. – p. 166421. – EDN: VBNARV. Импакт-фактор 6.3 (JCI). Объем: 0.8 п.л. / личный вклад автора 40%.

4. **Tcelykh L.O.**, Latipov E.V., Lepnev L.S., Anosov A., Kozhevnikova V.Yu., Kuzmina N. P., Utochnikova V.V., Highly Sensitive and Highly Emissive Luminescent Thermometers for Elevated Temperatures Based on Lanthanide-Doped Polymers. *Inorganics*. – 2023. – vol. 11. – №5. – p. 189. – EDN: VRDAXG. Импакт-фактор 3.0 (JCI). Объем: 1.0 п.л. / личный вклад автора 60%.

5. **Tcelykh L.O.**, Goloveshkin A.S., Rodina L.S., Kolozhvari B.A., Latipov E.V., Kushnir S.E., Utochnikova V.V., Europium and Terbium Benzene-1,2,4,5-Tetracarboxylates: Synthesis Peculiarities, Crystal Structures, and Luminescent Thermometry up to 400 °C. *Inorganic Chemistry*. – 2024. – vol. 63. – №51. – pp. 24096–24103. – EDN: YTOQAD. Импакт-фактор 4.7 (JCI). Объем: 1.4 п.л. / личный вклад автора 60%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит своего научного руководителя, д.х.н. Уточникову В.В. за многолетнее руководство научной работой, постоянную поддержку и помощь.

Автор выражает глубокую признательность заведующему лаборатории ХКС д.х.н., проф. Каулю А.Р. и всему коллективу лаборатории за благоприятную научную атмосферу и возможность проведения исследований.

Автор выражает искреннюю благодарность всем коллегам, принимавшим участие в проведении исследований, за помощь и обсуждение результатов: к.х.н. Головешкину А.С., д.ф.-м.н. Лепнёву Л.С., Латипову Е.В., к.х.н. Шаталовой Т.Б., к.х.н. Колесник И.В., Коложвари Б.А., к.х.н. Рослякову И.В., к.х.н. Кушнiru С.Е., д.х.н., чл.-корр. РАН Бобровскому А.Ю.

Особую признательность автор выражает семье и друзьям за поддержку на протяжении всей работы над диссертацией.

Работа над диссертацией была поддержана стипендией Президента РФ для аспирантов (Приказ Минобрнауки России от 03.07.2024 № 428).