

УДК 544.16:54.03

Влияние модифицирования SiO_2 на спектральные характеристики нанокompозитных пленок на основе сопряженного кополимера SuperYellow

О. Ю. Посудиевский, М. С. Папакин, В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

Получены нанокompозиты на основе органического сопряженного кополимера SuperYellow (SY) и наночастиц кремнезема (O300). Показано, что модифицирование поверхности O300 дифенилсиланом повышает диспергируемость неорганических наночастиц и обеспечивает однородность нанокompозитных пленок. Установлено, что пространственное ограничение сопряженных макромолекул SY в нанокompозитах значительно влияет на их спектральные характеристики. Нанокompозитные пленки характеризуются наличием синего сдвига максимума поглощения, гораздо большей интенсивностью фотолюминесценции при незначительном изменении координат цветности CIE излучаемого света.

Ключевые слова: сопряженные полимеры, наночастицы кремнезема, нанокompозитные пленки, пространственное ограничение.

Электропроводящие сопряженные полимеры (ЭСП) могут быть использованы в качестве органических полупроводников в оптоэлектронных устройствах нового поколения [1—6]. Как показано в работах [7, 8], функциональные характеристики таких устройств зависят как от химического строения ЭСП, так и от конформации их макромолекул, которая определяет величину межмолекулярного π — π -взаимодействия и, соответственно, эффективность переноса энергии.

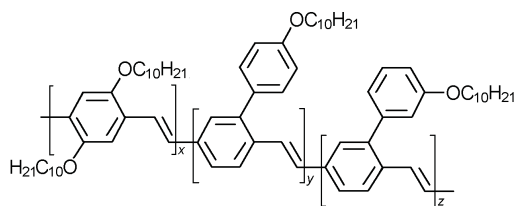
Непосредственно влиять на величину межмолекулярного взаимодействия можно путем пространственного ограничения цепей ЭСП, например за счет их приготовления в виде отдельных молекулярных проволок [9] или изоляции макромолекул ЭСП в матрице непроводящих органических полимеров [10], а также внутри каналов [11—17] или между слоями мезопористых частиц и слоистых матриц [18—20].

Недавно нами показана возможность достижения пространственного ограничения ЭСП в пленках, сформированных гибридными наночастицами со структурой ядро — оболочка, ядро которых состоит из непористого диоксида кремния, а оболочка образована тонким слоем цепей ЭСП [21]. При этом установлено, что эффект пространственного ограничения проявляется в виде гипсохромного сдвига

спектра фотолюминесценции, ослабления его вибронной структуры и роста интегральной интенсивности в сравнении со спектрами индивидуальных ЭСП. Важным преимуществом предложенного подхода является простота получения таких нанокompозитных пленок.

Недостатком нанокompозитных пленок, полученных в работе [21], была их неоднородность, которая может быть вызвана плохой диспергируемостью используемого SiO_2 в органических растворителях при получении нанокompозитов и слабым взаимодействием ЭСП с поверхностью SiO_2 , что затрудняет их применение для создания оптоэлектронных устройств. Мы предположили, что одним из возможных подходов для улучшения свойств таких нанокompозитов может быть использование функционализации поверхности диоксида кремния гидрофобными органическими группами, в частности фенильными, которые способствовали бы диспергированию неорганических наночастиц в неполярных органических растворителях, а также могли бы участвовать в π — π -взаимодействии с макромолекулами ЭСП. С целью выяснения правомочности этого предположения в настоящей работе изучено влияние модифицирования внешней поверхности наночастиц непористого диоксида кремния на структурные и спектральные характеристики нанокomp-

политных пленок ЭСП/кремнезем. В качестве ЭСП исследован кополимер SuperYellow ($x = 0,04$, $y = 0,48$, $z = 0,48$)



фотолюминесценция которого имеет желтый цвет и характеризуется квантовым выходом, одним из самых высоких среди ЭСП [22].

Экспериментальная часть

Для получения нанокомпозитов использовали кополимер SuperYellow (PDY-132, «Merck»). В качестве неорганического компонента гибридных наноматериалов применяли аморфный пирогенный диоксид кремния O300 (Орисил [23]), который характеризуется удельной поверхностью 300 ± 30 м²/г, отсутствием собственной пористости, размером частиц сферической формы 5—20 нм.

Модифицирование поверхности наночастиц O300 фенильными группами осуществляли путем обработки предварительно прокаленного кремнезема (8 ч при 500 °С) дифенилсианом («Acros Organics», 97 %) в безводном толуоле при температуре 100—110 °С и интенсивном перемешивании в течение 8 ч. Наличие функциональных групп на поверхности модифицированного O300 (mO300) подтверждено данными ИК-спектроскопии: появлением характеристических полос в области 630 см⁻¹ (связи Si—Si), 974 см⁻¹ (бензольное кольцо) и 3000 см⁻¹ (связи C—H), уменьшением (относительно спектра O300) интенсивности полос, обусловленных поверхностными гидроксильными группами и молекулами воды (3440 и 1633 см⁻¹).

Нанокомпозиты на основе SY и O300 (SY/O300) получали согласно [21]: 48 мг свежeproкаленного O300 добавляли к 10 мл раствора SY в хлорбензоле (концентрация SY составляла 0,5 мг/мл) при интенсивном перемешивании. Затем дисперсию обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин (HD 2070, «Bandelin Electronic»). Полученную дисперсию использовали для изготовления тонких нанокомпозитных пленок SY/O300 методом центрифугирования (2500 об/мин) и последующего высушивания в вакууме. Для получения нанокомпозитов на основе SY и mO300 (SY/mO300) по такой же методике было использовано 51,7 мг mO300.

Пленки индивидуального SY получали аналогично, используя раствор кополимера в хлорбензоле.

Изображения частиц исходных кремнеземов и нанокомпозитов были получены при помощи трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) с использованием микроскопа ПЭМ 125K («SELMi») при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для ТЭМ изготавливали на медных сетках с покрытием из аморфного углерода. ИК-спектры исследованных кремнеземов регистрировали в таблетках KBr на спектрометре IFS-66 («Bruker») с разрешением 1 см⁻¹. Фотографии пленок нанокомпозитов получены при помощи оптического микроскопа МБС-9 с использованием цифрового фотоаппарата DCM500 с разрешением 5 Мп. Для исследования спектров электронного поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) кополимера SY и нанокомпозитов на его основе использовали спектрофотометры 4802 («UNICO») и LS55 («Perkin Elmer»); спектры регистрировали с разрешением 1 нм.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования исходных кремнеземов и полученных гибридных нанокомпозитов методами электронной и оптической микроскопии приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, основным структурным элементом на ТЭМ-изображении O300 являются частицы размером 30—50 нм (рис. 1, а), которые образуются в результате агрегации первичных наночастиц диоксида кремния размером 5—20 нм. В отличие от O300 размер единичных частиц mO300 составляет 10 нм, причем для них характерно формирование плотных агрегатов после удаления растворителя (рис. 1, б). Обнаруженное уменьшение размера наночастиц, вероятно, обусловлено тем, что модифицирование поверхности повышает диспергируемость наночастиц mO300 в сравнении с исходным O300. Согласно данным ТЭМ нанокомпозиты SY/O300 состоят в основном из агрегатов наночастиц размером до 100 нм (рис. 1, в), а нанокомпозиты SY/mO300 — из агрегатов наночастиц меньших размеров (рис. 1, г). Упаковка таких агрегатов в SY/mO300 является более плотной в сравнении с SY/O300, что может быть связано с взаимодействием между функциональными группами на модифицированной поверхности частиц неорганической компоненты.

Различное поведение частиц SY/O300 и SY/mO300 при формировании агрегатов проявляется также на макроуровне, о чем свидетельствуют результаты проведенных нами исследований соответствующих нанокомпозитных пленок при помощи оптической микроскопии, приведенные на рис. 1, д и е: если пленки SY/O300 содержат многочисленные разрывы (рис. 1, д), то пленки SY/mO300 обладают высокой однородностью.

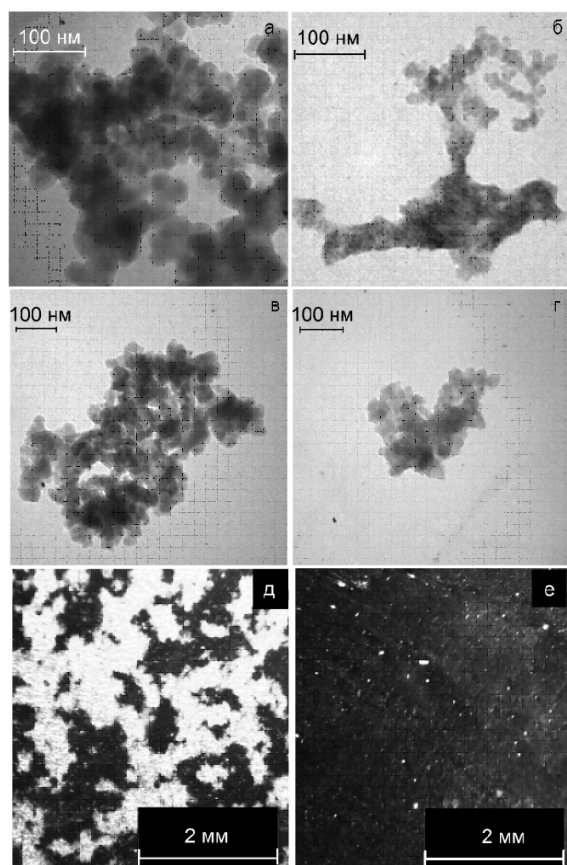


Рис. 1. ТЭМ-изображения частиц O300 (а), mO300 (б), SY/O300 (в) и SY/mO300 (г); фотографии нанокompозитных пленок SY/O300 (д) и SY/mO300 (е), полученных из дисперсий после удаления растворителя.

Нами изучены спектры электронного поглощения и ФЛ пленок SY, SY/O300 и SY/mO300 (рис. 2). Как следует из рис. 2, а, при переходе от индивидуального кополимера к нанокompозитам наблюдается сдвиг максимума поглощения в синюю область спектра с 452 до 433 и 425 нм для SY/O300 и SY/mO300 соответственно. В предположении того, что электронное поглощение обусловлено непрямыми межзонными переходами, нами были рассчитаны значения оптической щели, которые составили 2,24; 2,29 и 2,31 эВ для SY, SY/O300 и SY/mO300 соответственно. Поскольку получение нанокompозитов и их пленок проводилось в мягких условиях и химическая структура полимера при этом не изменялась, наблюдаемое увеличение оптической щели может быть вызвано уменьшением длины сопряжения в цепях кополимера в нанокompозитах в сравнении с исходным SY [24] вследствие влияния наночастиц диоксида кремния на конформацию макромолекул. Оптическая щель в нанокompозите SY/mO300 больше в сравнении с SY/O300. Это дает основание сделать вывод о том, что модифицирование поверхности

наночастиц кремнезема, использованное в данной работе, способствует уменьшению длины сопряжения в макромолекулах SY, локализованных в пространстве между ними.

Спектр ФЛ индивидуального SY имеет максимум в области 543 нм и обладает отчетливой вибронной структурой (рис. 2, б), что соответствует данным работ [22, 25]. При переходе от SY к полученным нами нанокompозитам на его основе наблюдается рост интегральной интенсивности и гипсохромный сдвиг максимума ФЛ. Величина сдвига максимума спектров в синюю область составляет 12 и 13 нм для SY/O300 и SY/mO300 соответственно. Важно отметить значительное возрастание интегральной интенсивности ФЛ при переходе от индивидуального кополимера SY к его нанокompозитам с используемыми кремнеземами (рис. 2, б). Так, для SY/O300 увеличение составляет ~2,7, а для SY/mO300 — ~3,9 раза. При этом также имеет место уширение спектров ФЛ рассматриваемых материалов от 0,346 эВ для SY до 0,357 эВ (SY/O300) и 0,374 эВ (SY/mO300).

Обнаруженные отличия спектров ФЛ (рис. 2, б), так же как и спектров электронного поглощения полученных нанокompозитов от спектра исходного SY (рис. 2, а), могут быть связаны с изменением конформации макромолекул SY вследствие их пространственного ограничения между соседними наночастицами диоксида кремния, которая, в сравнении с пленкой индивидуального кополимера, характеризуется длиной сопряжения в относительно более коротких участках цепи, что обуславливает наблюдаемый синий сдвиг спектров, а также значительный рост интенсивности ФЛ [22, 24, 25].

Величины гипсохромного сдвига спектров ФЛ нанокompозитов SY/O300 и SY/mO300 относительно спектра исходного SY значительно меньше, чем в случае полипарафениленвинилена (PPV) и нанокompозитной пленки PPV/O300 [21]. В то же время они аналогичны значению сдвига, установленному для поли[2-метокси-5-(2'-этил-гексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV) и МЕН-PPV/O300 [21], что может быть связано со способом получения нанокompозита PPV/O300 (использование полимера-прекурсора для получения PPV и нанокompозита на его основе), а также с подобием химического строения кополимера SY и МЕН-PPV, которые являются замещенными полипарафениленвиниленами.

Изменения положения и формы спектров ФЛ полученных нанокompозитов в сравнении со спектром индивидуального кополимера SY обуславливают также новые значения координат цветности CIE излучаемого света, которые рассчитаны на основании данных, приведенных на рис. 2, б: для индивидуального SY они составляют (0,423; 0,562), для

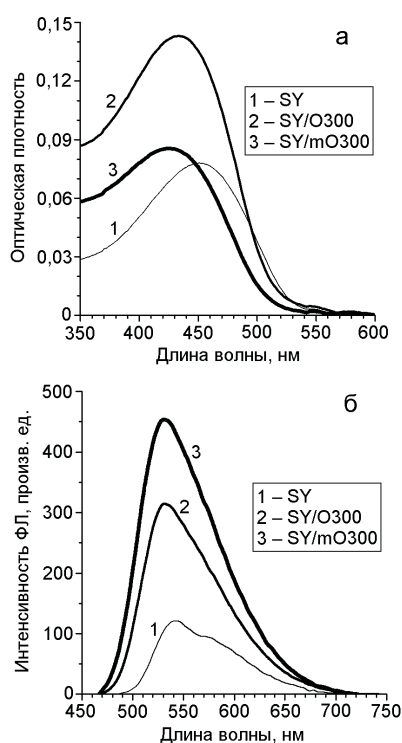


Рис. 2. Спектры электронного поглощения (а) и фотолуминесценции (б) пленок SY, SY/O300 и SY/mO300. Спектры ФЛ приведены с учетом нормирования на одинаковое поглощение при длине волны возбуждающего света 440 нм.

нанокompозитов SY/O300 и SY/mO300 — (0,373; 0,589) и (0,364; 0,588) соответственно. В целом такие изменения невелики, хотя исходный желтый цвет ФЛ кополимера приобретает зеленоватый оттенок.

Следует отметить, что среди полученных нанокompозитов максимальные спектральные изменения (относительно исходного SY) наблюдаются для нанокompозита на основе модифицированного диоксида кремния, что может быть вызвано различными условиями пространственного ограничения макромолекул SY. Возможно, присутствие фенильных групп на поверхности O300 позволяет за счет π — π -взаимодействия с кополимером стабилизироваться иным конформациям SY, в результате чего электронные переходы происходят в отдельных участках цепи, изолированных от других частей макромолекул, что приводит к значительному уменьшению доли безызлучательных переходов.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены нанокompозиты на основе сопряженного кополимера SY и наночастиц кремнезема (O300). Показано, что модифицирование поверхности частиц O300 дифенилсианом придает им сходство к органическим растворителям (толуол и хлорбензол, которые также являются растворителями кополимера), что повышает диспергируемость

mO300 и обеспечивает однородность нанокompозитных пленок на их основе. Установлено, что пространственное ограничение сопряженных органических макромолекул SY в нанокompозитах значительно влияет на их спектральные характеристики. Нанокompозитные пленки SY/mO300 характеризуются гораздо большей интегральной интенсивностью ФЛ в сравнении с SY/O300, а изменения координат цветности CIE света, излучаемого нанокompозитами SY/O300 и SY/mO300, близки между собой.

Литература

1. Vardeny Z. V., Heeger A. J., Dodabalapur A. // *Synth. Met.* — 2005. — **148**, N 1. — P. 1—3.
2. Grimsdale A. C., Chan K. L., Martin R. E., Brabec C. J. // *Chem. Rev.* — 2009. — **109**, N 3. — P. 897—1091.
3. Dennler G., Scharber M. C., Brabec C. J. // *Adv. Mater.* — 2009. — **21**, N 13. — P. 1323—1338.
4. Su Y.-W., Lan S.-C., Wei K.-H. // *Mater. Today.* — 2012. — **15**, N 12. — P. 554—562.
5. Zhong C., Duan C., Huang F. et al. // *Chem. Mater.* — 2011. — **23**, N 3. — P. 326—340.
6. Abrusci A., Ding I.-K., Al-Hashimi M. et al. // *Energy and Environ. Sci.* — 2011. — **4**. — P. 3051—3058.
7. Chen L.-M., Hong Z., Li G., Yang Y. // *Adv. Mater.* — 2009. — **21**, N 14/15. — P. 1434—1449.
8. Aharon E., Kalina M., Frey G. L. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2006. — **128**, N 50. — P. 15968—15969.
9. Taylor P. N., O'Connell M. J., McNeill L. A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2000. — **39**, N 19. — P. 3456—3460.
10. Bolinger J. C., Traub M. C., Adachi T., Barbara P. F. // *Science.* — 2011. — **331**, N 6017. — P. 565—567.
11. Cadby A. J., Tolbert S. H. // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — **109**, N 38. — P. 17879—17886.
12. Wang B.-H., Xi H.-A., Yin J. et al. // *Synth. Met.* — 2003. — **139**. — P. 187—190.
13. Pattantyus-Abraham A. G., Wolf M. O. // *Chem. Mater.* — 2004. — **16**, N 16. — P. 2180—2186.
14. Kirmayer S., Dovgolevsky E., Kalina M. et al. // *Ibid.* — 2008. — **20**, N 11. — P. 3745—3756.
15. Abrusci A., Ding I.-K., Al-Hashimi M. et al. // *Energy and Environ. Sci.* — 2011. — **4**, N 8. — P. 3051—3058.
16. Posudievsky O. Yu., Telbiz G. M., Rossokhaty V. K. // *J. Mater. Chem.* — 2006. — **16**, N 25. — P. 2485—2489.
17. Telbiz G. M., Posudievsky O. Yu., Dementjev A. et al. // *Phys. status solidi a.* — 2010. — **207**, N 9. — P. 2174—2179.
18. Kirmayer S., Aharon E., Dovgolevsky E. et al. // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2007. — **365**, N 1855. — P. 1489—1508.
19. Aharon E., Breuer S., Jaiser F. et al. // *ChemPhysChem.* — 2008. — **9**, N 10. — P. 1430—1436.
20. Aharon E., Albo A., Kalina M., Frey G. L. // *Adv. Funct. Mater.* — 2006. — **16**, N 7. — P. 980—986.

21. Posudievsky O. Yu., Papakin M. S., Boiko O. P. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* — 2015. — **10**. — 118.
22. Snedden E. W., Cury L. A., Bourdakos K. N., Monkman A. P. // *Chem. Phys. Lett.* — 2010. — **490**, N 1—3. — P. 76—79.
23. *www.orisil.com.ua*.
24. Schwartz B. J. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* — 2003. — **54**. — P. 141—172.
25. Santos P. L., Costa B. B., Araujo K. S. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2012. — **24**, N 1. — 015801.

Поступила в редакцию 16 октября 2015 г.
В окончательном варианте 2 декабря 2015 г.

Вплив модифікування SiO₂ на спектральні характеристики нанокompозитних плівок на основі спряженого кополімеру SuperYellow

О. Ю. Посудієвський, М. С. Папакін, В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

Одержано нанокompозити на основі органічного спряженого кополімеру SuperYellow (SY) і наночастинок кремнезему (O300). Показано, що модифікування поверхні O300 дифенілсиланом підвищує диспергованість неорганічних наночастинок і забезпечує однорідність нанокompозитних плівок. Встановлено, що просторове обмеження спряжених макромолекул SY в нанокompозитах значно впливає на їх спектральні характеристики. Нанокompозитні плівки характеризуються наявністю синього зсуву максимуму поглинання, набагато більшою інтенсивністю фотолюмінесценції при незначній зміні координат кольоровості CIE випромінюваного світла.

Ключові слова: спряжені полімери, наночастинки кремнезему, нанокompозитні плівки, просторове обмеження.

Effect of Modification of SiO₂ on Spectral Characteristics of Nanocomposite Films Based on Conjugated Copolymer SuperYellow

O. Yu. Posudievsky, M. S. Papakin, V. G. Koshechko, V. D. Pokhodenko

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

Nanocomposites based on organic conjugated copolymer SuperYellow (SY) and silica nanoparticles (O300) were prepared. It was shown that modification of O300 surface with diphenylsilane increases dispersibility of the inorganic nanoparticles and provides homogeneity of the nanocomposite films. It was found that the spatial confinement of the conjugated macromolecules of SY in the nanocomposites significantly affects their spectral characteristics. A blue shift of the absorption maximum, much more intense photoluminescence with little change in the CIE colour coordinates of the emitted light were the characteristics of the nanocomposite films.

Key words: conjugated polymers, silica nanoparticles, nanocomposite films, spatial confinement.