

УДК 544.523.2, 544.525.2

## Сенсибилизация наночастицами $\text{CeO}_2$ $\text{Eu}^{3+}$ -центрированной люминесценции в композите $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК

Е. А. Михалева, И. В. Василенко, В. В. Павлицук

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

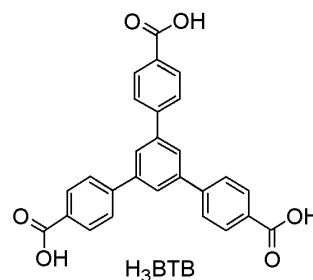
*Обнаружено, что квантовый выход  $\text{Eu}^{3+}$ -центрированной эмиссии в композите наночастиц  $\text{CeO}_2$  с координационным полимером  $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК ( $\text{Eu}^{3+}$ -МОК =  $\text{Eu}(\text{ВТВ})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_{0,5}$ , где  $\text{H}_3\text{ВТВ}$  — 1,3,5-бензол-трис(4'-бензойная кислота),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  — циклогексанол) более чем в 4 раза выше, чем в индивидуальном координационном полимере. Предположено, что наночастицы  $\text{CeO}_2$  в таком композите выполняют роль медиатора переноса энергии.*

**Ключевые слова:** сенсибилизация эмиссии, координационные полимеры, лантаноиды, люминесценция, наночастицы, нанокомпозит.

Координационные соединения ионов лантаноидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ) рассматриваются как один из перспективных классов веществ для создания люминесцентных материалов, имеющих широкую область применения в технике и медицине [1, 2]. Это обусловлено уникальными спектральными свойствами соединений лантаноидов — узкими линиями эмиссии и их неизменным положением в спектре, что позволяет достигать высокой чистоты и точной воспроизводимости цвета излучаемого света [1, 3, 4]. Однако при всей привлекательности спектральных свойств соединений лантаноидов возможности их практического применения ограничены вследствие низкой интенсивности эмиссии, обусловленной малоэффективным поглощением возбуждающего излучения из-за запрещенности  $f-f$ -переходов [4, 5]. «Обойти» этот запрет можно путем использования лигандов-антенн, наночастиц (НЧ) или ионов других элементов, способных эффективно поглощать энергию и затем передавать ее на излучательные уровни  $\text{Ln}^{3+}$  [1, 2, 4, 5]. Повышение квантовых выходов эмиссии  $\text{Ln}^{3+}$  возможно также в присутствии других ионов  $4f$ -элементов за счет оптимизации пути передачи энергии [3].

В электронном спектре  $\text{CeO}_2$  присутствует интенсивная полоса поглощения в области  $50000\text{—}23000\text{ см}^{-1}$ , соответствующая переходу с переносом заряда с  $\text{O}2p$ - на  $\text{Ce}4f$ -орбиталь. Энергия этого перехода, определяющаяся краем полосы поглощения, обычно находится в диапазоне  $23000\text{—}26000\text{ см}^{-1}$ , что, согласно [2], позволяет пред-

положить возможность сенсибилизации этим соединением эмиссии других ионов лантаноидов, в частности  $\text{Eu}^{3+}$ . Поскольку известно, что для эффективного переноса энергии между фрагментами в системе необходимо обеспечить их близкое расположение [2], в настоящей работе было предложено использовать НЧ  $\text{CeO}_2$ , обладающие высокой площадью поверхности, что позволяет ожидать эффективный контакт между компонентами композита на их основе, а следовательно, и возможное их взаимодействие, влияющие на спектральные свойства системы. В качестве второй составляющей композита нами выбран координационный полимер (КП)  $\text{Eu}(\text{ВТВ})(\text{H}_2\text{O}) \times 2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})$  ( $\text{Eu}^{3+}$ -МОК,  $\text{H}_3\text{ВТВ}$  — 1,3,5-бензол-трис(4'-бензойная кислота),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  — циклогексанол), известный как MIL-103(Eu), который проявляет  $\text{Eu}^{3+}$ -центрированную эмиссию [6, 7]. Таким образом, цель настоящей работы — изучение влияния НЧ  $\text{CeO}_2$  на люминесцентные свойства  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК в композите  $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК.



### Экспериментальная часть

Коммерчески доступные реагенты («Acros» и «Макрохим») использовали без дополнительной очистки.  $\text{H}_3\text{ВТВ}$  получали по методике [8]. КП  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК синтезировали аналогично  $\text{Tb}(\text{ВТВ})(\text{H}_2\text{O}) \times 2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})$  ( $\text{Tb}^{3+}$ -МОК) [7]. Элементный анализ проводили с помощью анализатора «Carlo Erba 1106». Содержание  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  определяли фотометрически, как описано ранее [9, 10]. Соотношение содержания  $\text{Eu}/\text{Ce}$  для нанокompозита измеряли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора «ElvaX Light» с родиевой рентгеновской трубкой ( $\lambda = 0,0613$  нм). Дифрактограммы порошков измеряли на дифрактометре Дрон-3 с  $\text{Cu}$ -анодом,  $\lambda = 0,154$  нм, шаг  $2\theta = 0,03^\circ$ , время экспозиции 3 с/шаг. Идентификацию кристаллических фаз проводили с использованием базы данных PDF-2 Version 2.0602 (2006) и дифрактограммы порошка  $\text{Tb}^{3+}$ -МОК [7], рассчитанной по данным рентгеноструктурного анализа с помощью программы Mercury 3.8. Размеры кристаллитов НЧ  $\text{CeO}_2$  определяли по уравнению Шеррера [11]. Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К («SELMi», Украина) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Электронные спектры диффузного отражения измеряли на спектрометре «Specord M-40» и преобразовывали с помощью функции Кубелки — Мунка [12]. Ширину запрещенной зоны НЧ  $\text{CeO}_2$  определяли экстраполяцией линейного участка спектра в координатах  $(ah\nu)^{1/2} - h\nu$  к оси абсцисс [13]. ИК-спектры измеряли на спектрометре «Spectrum One» («Perkin Elmer») в диапазоне 4000—400  $\text{cm}^{-1}$  в таблетках с  $\text{KBr}$ . Спектры возбуждения и люминесценции измеряли для порошкообразных образцов при комнатной температуре на люминесцентном спектрометре LS55 («Perkin Elmer»). Квантовые выходы люминесценции определяли с использованием стандарта ( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ ) с энергией возбуждающего света 39370  $\text{cm}^{-1}$  и пересчитывали для энергии возбуждающего излучения 32050  $\text{cm}^{-1}$  [14]. Количество отраженного возбуждающего излучения определяли с использованием стандарта отражения  $\text{MgO}$  ( $R = 0,91$ ) [15].

**Синтез НЧ  $\text{CeO}_2$ .** К 10 мл 35 % раствора перекиси водорода в воде при перемешивании на магнитной мешалке небольшими порциями присыпали 3 г оксалата церия  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Полученную смесь нагревали при 80 °С в течение 2 ч и выдерживали при 90 °С 24 ч до полного испарения растворителя; полученный порошок прокаливали при 400 °С 1 ч. Найдено, %: Н 0,3;  $\text{Ce}(\text{III})$  3,1;  $\text{Ce}(\text{IV})$  74,6; вычислено для  $\text{CeO}_{1,98} \cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$ , %: Н 0,53;  $\text{Ce}(\text{III})$  3,09;  $\text{Ce}(\text{IV})$  74,6. Положения рефлексов на дифрактограмме НЧ

отвечают фазе  $\text{CeO}_2$  (PDF 00-034-0394 [16]) кубической сингонии с параметром решетки 5,411 Å (см. рис. 1, б). ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3600—3000 ( $\nu(\text{O}-\text{H})$ ), 1630 ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ), 700—400 ( $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\rho_w(\text{H}_2\text{O})$ ).

**Синтез композита  $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК.** Композит  $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК синтезировали путем формирования КП  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК по методике для  $\text{Tb}^{3+}$ -МОК [7], однако в реакционную смесь дополнительно вводили предварительно полученные НЧ  $\text{CeO}_2$ . Найдено, %: Н 4,0; С 45,3;  $\text{Eu}/\text{Ce}$  3,7 (мас.); вычислено для  $\text{Eu}(\text{ВТВ})(\text{H}_2\text{O}) \times 5(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_{0,5} \cdot 0,3\text{CeO}_2$ : Н 4,14; С 45,2;  $\text{Eu}/\text{Ce}$  3,6. ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3600—3100 ( $\nu(\text{O}-\text{H})$ ), 2950—2830 ( $\nu(\text{C}-\text{H})$ ), 1610 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ), 1584 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ), 1536 ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1413 ( $\nu(\text{C}-\text{O})$ ).

### Результаты и обсуждение

Фазовый состав полученных НЧ и композита определен с помощью рентгенофазового анализа (рис. 1, а). Размер кристаллитов НЧ  $\text{CeO}_2$ , рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет около 7 нм. Стоит отметить, что в случае полученных нами НЧ по сравнению с массивным образцом (PDF 00-034-0394 [16]) наблюдается небольшой сдвиг рефлексов на дифрактограмме в сторону малых углов, который указывает на увеличение параметра ячейки в НЧ. Такое увеличение согласуется с данными литературы [17] и может быть обусловлено наличием ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , что характерно для частиц  $\text{CeO}_2$  малого размера [17, 18] и подтверждается данными количественного анализа для НЧ  $\text{CeO}_2$ .

На дифрактограмме композита наблюдаются как рефлекс, соответствующие НЧ  $\text{CeO}_2$ , так и рефлекс, отвечающие фазе КП  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК, совпадающие с экспериментальной дифрактограммой индивидуального КП, рассчитанной для  $\text{Tb}^{3+}$ -МОК по данным рентгеноструктурного анализа [7]. Увеличение интенсивности рефлексов КП в составе композита свидетельствует об увеличении размеров кристаллов и/или степени кристалличности комплекса, что может быть обусловлено формированием  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК в присутствии НЧ, которые играют роль центров кристаллизации.

Методом трансмиссионной электронной микроскопии (рис. 1, б—г) установлено, что размер исходных НЧ  $\text{CeO}_2$  составляет 20—30 нм, что существенно превышает размер кристаллитов, определенный по уравнению Шеррера. Такие различия могут быть объяснены как наличием большого количества кристаллитов в составе одной частицы, так и присутствием существенного количества аморфной фазы. Размеры частиц  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК составляют 50—200 нм, а в образце композита наблюдаются более крупные частицы — 0,2—1 мкм. Увеличение размера частиц КП в композите со-

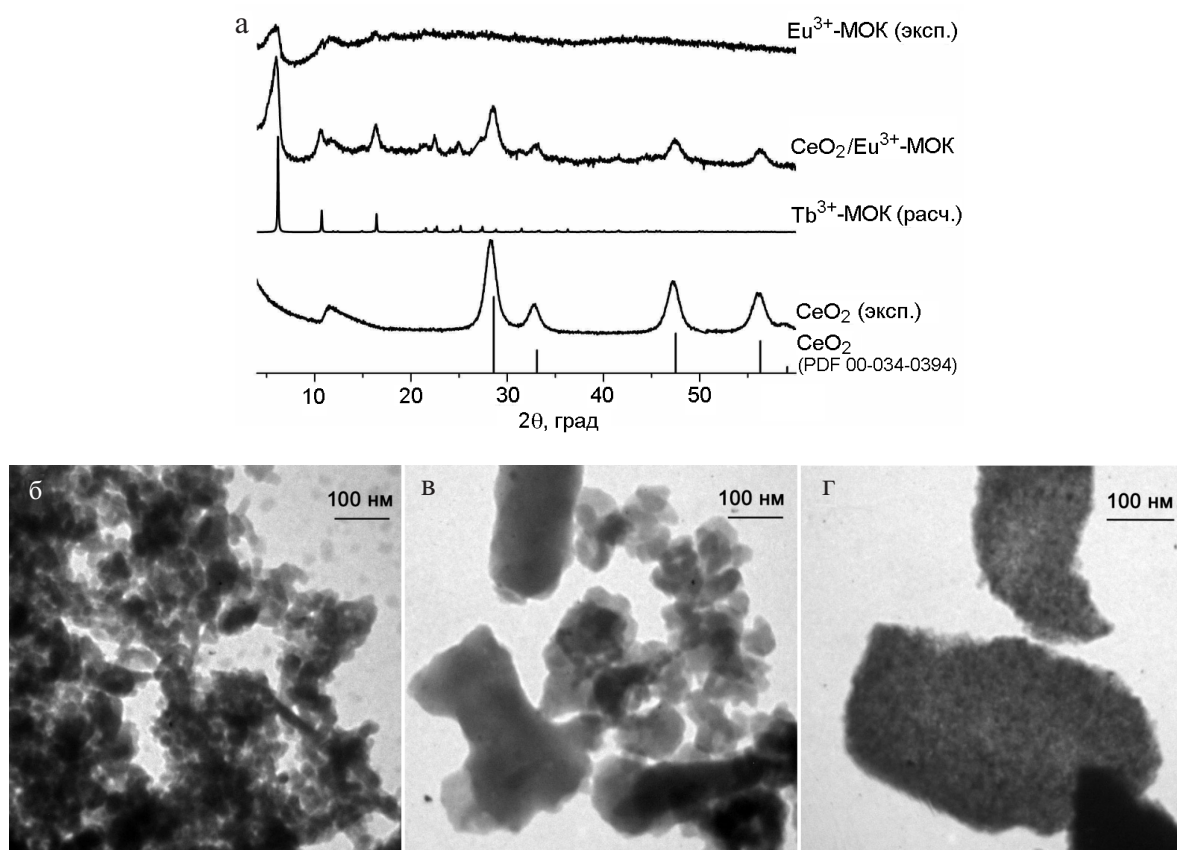


Рис. 1. *a* — Диффрактограммы порошков CeO<sub>2</sub> [16], НЧ CeO<sub>2</sub>, КП Tb<sup>3+</sup>-MOK [7], композита CeO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>-MOK, КП Eu<sup>3+</sup>-MOK; *б–г* — изображения ТЭМ НЧ CeO<sub>2</sub> (*б*), КП Eu<sup>3+</sup>-MOK (*в*) и CeO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>-MOK (*г*).

гласуется с изменением интенсивности рефлексов на диффрактограммах порошков. В отличие от частиц немодифицированного КП, контраст частиц композита неоднородный, что объясняется наличием в их составе НЧ CeO<sub>2</sub>. Размеры более темных участков частиц CeO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>-MOK составляют 5–15 нм, что может соответствовать как отдельным НЧ, так и зонам их перекрывания. Отдельные НЧ на микрофотографиях композита не наблюдаются, что свидетельствует о том, что все НЧ входят в состав CeO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>-MOK. Учитывая условия получения композита (формирование Eu<sup>3+</sup>-MOK в присутствии предварительно полученных НЧ CeO<sub>2</sub>), можно предположить, что НЧ в нем включены в структуру КП.

В спектрах диффузного отражения полученных НЧ CeO<sub>2</sub> (рис. 2, *a*) присутствует полоса переноса заряда в области 50000–25000 см<sup>-1</sup>. Ширина запрещенной зоны НЧ CeO<sub>2</sub> для разрешенных непрямых переходов составляет 2,75 эВ, что соответствует 22200 см<sup>-1</sup>. Это значение существенно меньше, чем величина запрещенной зоны кристаллического CeO<sub>2</sub> — 3,30 эВ (26600 см<sup>-1</sup>) [19], однако попадает в

диапазон значений, определенный для НЧ диаметром 2–4 нм — 2,5–2,9 эВ (20200–23400 см<sup>-1</sup>) [13, 18].

Спектры диффузного отражения Eu<sup>3+</sup>-MOK и композита, преобразованные с помощью функции Кубелки — Мунка, приведены на рис. 2, *a*. Форма и положение полосы поглощения в этих спектрах совпадают, а разница интенсивностей незначительна и может быть обусловлена отличиями в морфологии образцов композита и КП. Отсутствие в спектре композита полосы, соответствующей поглощению CeO<sub>2</sub> в области 30000–25000 см<sup>-1</sup>, может быть связано с тем, что эта полоса перекрывается с краем более интенсивной полосы поглощения ВТВ<sup>3-</sup>.

Несмотря на то что люминесцентные характеристики Eu<sup>3+</sup>-MOK были неоднократно описаны ранее [6, 20, 21], приведенные в этих работах сведения противоречивы. Так, относительная интенсивность полос, обусловленных поглощением ВТВ<sup>3-</sup>, и *f–f*-переходов Eu<sup>3+</sup> в спектрах возбуждения существенно различается [6, 20, 21], а в работе [21], кроме того, по нашему мнению, в спектрах также проявляется артефакт, возникающий при попадании возбуждающего излучения на детектор. Поэтому для сравнения люминес-

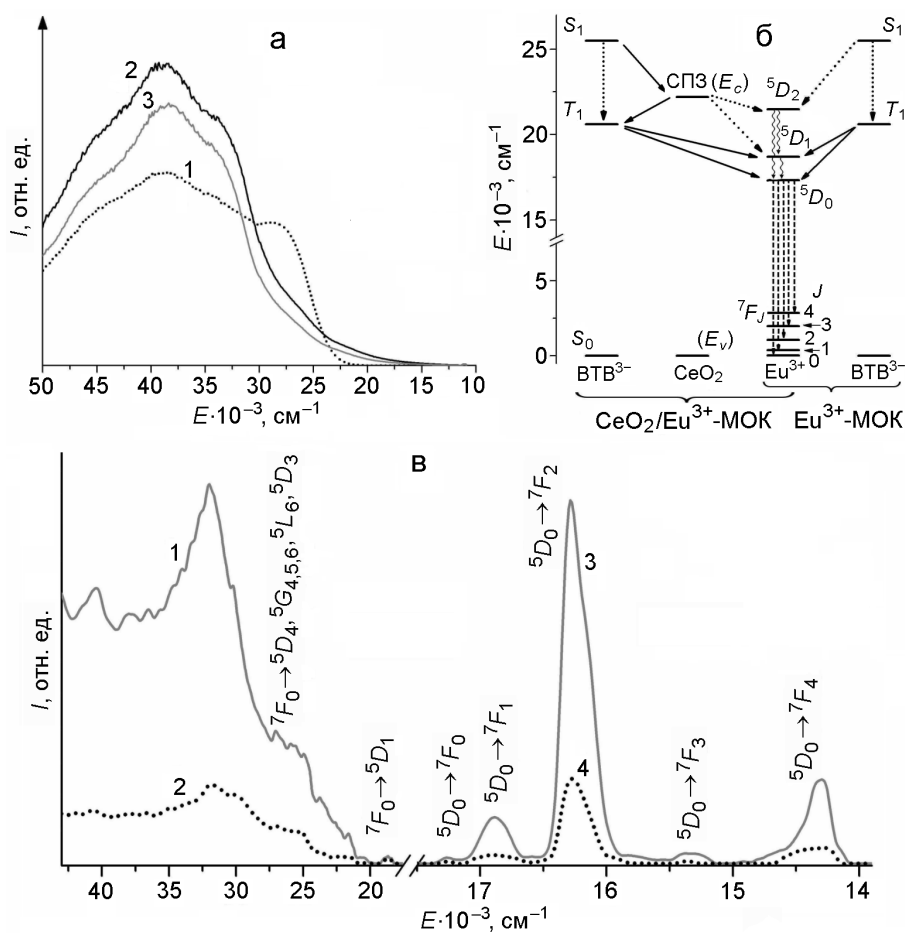


Рис. 2. *a* — Спектры диффузного отражения, преобразованные с помощью функции Кубелки — Мунка, НЧ  $\text{CeO}_2$  (1),  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК (2) и композита  $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК (3); *б* — энергетическая диаграмма  $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК и  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК (энергетические уровни  $\text{ВТВ}^{3-}$  определены по данным [23]). Сплошными стрелками обозначены межсистемные переходы между уровнями с разницей энергии 1850—3500  $\text{см}^{-1}$ , пунктирными — до 1850 и более 3500  $\text{см}^{-1}$ , волнистыми — внутрисистемные безызлучательные переходы, штриховыми — переходы, соответствующие люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$ ; *в* — спектры возбуждения (1, 2) ( $E_{\text{em}} = 16290 \text{ см}^{-1}$ ) и люминесценции (3, 4) ( $E_{\text{ex}} = 32050 \text{ см}^{-1}$ ) композита  $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК (1, 3) и КП  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК (2, 4); отнесение полос проведено по аналогии с работами [22, 24].

сцентных характеристик  $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК и  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК нами измерены их спектры возбуждения и люминесценции в идентичных условиях.

Спектры люминесценции твердых образцов композита и КП  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК отличаются только интенсивностью, что указывает на то, что в обоих случаях излучательные центры идентичны. В спектрах эмиссии и КП, и композита проявляются узкие полосы эмиссии, обусловленные металл-центрированными переходами с уровня  $^5D_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 2, в). Более интенсивная полоса перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  по сравнению с полосой перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  указывает на отсутствие центра инверсии в координационном окружении иона  $\text{Eu}^{3+}$  [22], что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа  $\text{Tb}^{3+}$ -МОК [7]. Следует отметить, что полосы, которые можно было бы отнести к излучению  $\text{ВТВ}^{3-}$ , а в случае композита также

к люминесценции НЧ  $\text{CeO}_2$ , в спектрах эмиссии КП и композита отсутствуют, что, скорее всего, обусловлено эффективными безызлучательной диссипацией энергии с возбужденных состояний  $\text{ВТВ}^{3-}$  и НЧ и/или переносом энергии с этих уровней на ион  $\text{Eu}^{3+}$ .

Как и в случае спектров люминесценции, спектры возбуждения  $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК и  $\text{Eu}^{3+}$ -МОК, измеренные при энергии максимума эмиссии ( $E_{\text{em}} = 16290 \text{ см}^{-1}$ ), похожи (рис. 2, в). Так, в области 43000—21000  $\text{см}^{-1}$  в спектре композита присутствует широкая полоса, которая совпадает по форме и положению со спектром КП и, вероятно, соответствует поглощению возбуждающего излучения  $\text{ВТВ}^{3-}$  [20]. В области 27000—24000  $\text{см}^{-1}$  проявляется плечо, которое может быть обусловлено металл-центрированными переходами  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^7F_0 \rightarrow ^5D_4, ^5G_{4,5,6}, ^5L_6$ ,

<sup>5</sup>D<sub>3</sub>). Кроме того, в спектрах возбуждения присутствует слабая полоса при 18680 см<sup>-1</sup>, соответствующая переходу <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>1</sub> иона Eu<sup>3+</sup>. Необходимо отметить, что соотношение интенсивностей полос в спектрах возбуждения, отвечающих поглощению ВТВ<sup>3-</sup> и переходу <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>1</sub>, выше в случае композита. Это, по всей видимости, указывает на более эффективный перенос энергии с ВТВ<sup>3-</sup> на Eu<sup>3+</sup> в композите, чем в КП.

Квантовые выходы эмиссии CeO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>-МОК и Eu<sup>3+</sup>-МОК, определенные с энергией возбуждающего излучения 32050 см<sup>-1</sup>, соответствующей максимуму в спектре возбуждения, составили 0,5(1) и 0,12(2) % соответственно. Необходимо отметить, что, хотя погрешность определения значений этих величин велика, их соотношение определяется более точно. Таким образом, квантовые выходы люминесценции CeO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>-МОК в 4,2(1) раза выше, чем Eu<sup>3+</sup>-МОК, что может быть следствием более эффективной передачи энергии от ВТВ<sup>3-</sup> на ион Eu<sup>3+</sup> в композите. Квантовый выход эмиссии как композита, так и КП существенно ниже, чем квантовый выход бензоата Eu<sup>3+</sup>, который составляет 20 % [25], однако квантовые выходы люминесценции CeO<sub>2</sub>/Eu<sup>3+</sup>-МОК и Eu<sup>3+</sup>-МОК выше, чем для комплекса Eu<sup>3+</sup> с анионом 9-антраценкарбоновой кислоты, который не проявляет металл-центрированную эмиссию [26].

Как известно [27, 28], наиболее эффективная передача энергии осуществляется при разнице энергий уровней, попадающей в определенный диапазон (1850—3500 см<sup>-1</sup>), минимальное значение которого обусловлено необходимостью предотвращения обратного переноса энергии [27, 28], а максимальное — необходимостью рассеяния избытка энергии, что обычно осуществляется путем колебательной релаксации [28]. На энергетической диаграмме (рис. 2, б) переходы, которые удовлетворяют указанным энергетическим требованиям (и являются более вероятными), показаны сплошными стрелками, а которые не удовлетворяют (т. е. менее вероятные) — точками. И для КП, и для композита после поглощения возбуждающего излучения ВТВ<sup>3-</sup> переходит в возбужденное состояние S<sub>1</sub>, в то время как люминесценция осуществляется с уровня <sup>5</sup>D<sub>0</sub> иона Eu<sup>3+</sup>. Если рассмотреть пути перехода энергии с S<sub>1</sub> на <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, то в случае КП на первом этапе необходимо осуществление одного из маловероятных переходов на уровни T<sub>1</sub> или <sup>5</sup>D<sub>2</sub>. В случае же композита вместо этих переходов перенос энергии на уровень T<sub>1</sub> можно осуществить с помощью двух более вероятных переходов, используя состояние переноса заряда (СПЗ) (E<sub>c</sub>) НЧ CeO<sub>2</sub> как «транзитный» уровень; перенос же энергии на уровень <sup>5</sup>D<sub>2</sub> так же, как и в случае Eu<sup>3+</sup>-МОК, предполагает осуществление

маловероятного перехода. Дальнейшие процессы передачи энергии для композита и КП совпадают.

Таким образом, показано, что в композите CeO<sub>2</sub>/[Eu(ВТВ)(H<sub>2</sub>O)·5(H<sub>2</sub>O)(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>0,5</sub>] передача энергии с уровня S<sub>1</sub> ВТВ<sup>3-</sup> на излучательный уровень Eu<sup>3+</sup> более эффективна, чем в исходном координационном полимере Eu(ВТВ)(H<sub>2</sub>O)·2(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O), что может быть обусловлено наличием в композите НЧ CeO<sub>2</sub>, которые выполняют роль медиатора переноса энергии. Это приводит к повышению квантового выхода Eu<sup>3+</sup>-центрированной эмиссии в композите более чем в 4 раза по сравнению с исходным координационным полимером, что показывает возможность использования НЧ диоксида церия, как сенсибилизатора люминесценции ионов Eu<sup>3+</sup>.

### Литература

1. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. // Chem. Rev. — 2012. — **112**, N 2. — P. 1126—1162.
2. Bunzli J.-C. G. // Coord. Chem. Rev. — 2015. — **293/294**. — P. 19—47.
3. Binnemans K. // Chem. Rev. — 2009. — **109**, N 9. — P. 4283—4374.
4. Bunzli J.-C. G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. — 2005. — **34**, N 12. — P. 1048—1077.
5. Heinea J., Muller-Buschbaum K. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**, N 24. — P. 9232—9242.
6. Devic T., Wagner V., Guillou N. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2011. — **140**, N 1—3. — P. 25—33.
7. Devic T., Serre C., Audebrand N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2005. — **127**, N 37. — P. 12788—12789.
8. Kothe G., Zimmermann H. // Tetrahedron. — 1973. — **29**, N 15. — P. 2305—2313.
9. Стоянов А. О., Антонович В. П., Щербачев А. Б. и др. // Вестн. одес. нац. ун-та. — 2012. — **17**, № 4. — С. 15—20.
10. Йорданов Н., Даев Хр. // Журн. аналит. химии. — 1960. — **15**, № 4. — С. 443—445.
11. Hammond C. The basics of crystallography and diffraction. — Oxford : Oxford univ. press, 2009.
12. Золотарев В. М. Методы исследования материалов фотоники: элементы теории и техники. — СПб. : СПбГУ ИТМО, 2008.
13. Masui T., Fujiwara K., Machida K. et al. // Chem. Mater. — 1997. — **9**, N 10. — P. 2197—2204.
14. Justel T., Krupa J.-C., Wiechert D. U. // J. Luminescence. — 2001. — **93**, N 3. — P. 179—189.
15. Fu L., Ferreira R. A. S., Silva N. J. O., Carlos L. D. // Chem. Mater. — 2004. — **16**, N 8. — P. 1507—1516.
16. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. — 1984. — **25**, sec. 20. — P. 38.
17. Deshpande S., Patil S., Kuchibhatla S. V. N. T., Seal S. // Appl. Phys. Lett. — 2005. — **87**, N 13. — 133113.

18. Tsunekawa S., Fukuda T., Kasuya A. // J. Appl. Phys. — 2000. — **87**, N 3. — P. 1318—1321.
19. Guo S., Arwin H., Jacobsen S. N. et al. // J. Appl. Phys. — 1995. — **77**, N 10. — P. 5369—5376.
20. Choi J. R., Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. // Langmuir. — 2010. — **26**, N 13. — P. 10437—10443.
21. Liu Q., Yang J.-M., Guo F. et al. // Dalton Trans. — 2016. — **45**, N 13. — P. 5841—5847.
22. Vicentini G., Zinner L. B., Zukerman-Schpector J., Zinner K. // Coord. Chem. Rev. — 2000. — **196**, N 1. — P. 353—382.
23. Zhang H., Shan X., Ma Z. et al. // J. Mater. Chem. C. — 2014. — **2**, N 8. — P. 1367—1371.
24. Cavalli E., Belletti A., Mahiou R., Boutinaud P. // J. Luminescence. — 2010. — **130**, N 4. — P. 733—736.
25. Bredol M., Kynast U., Ronda C. // Adv. Mater. — 1991. — **3**, N 7/8. — P. 361—367.
26. Hilder M., Junk P. C., Kynast U. H., Lezhnina M. M. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2009. — **202**, N 1. — P. 10—20.
27. Sato S., Wada M. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1970. — **43**, N 7. — P. 1955—1962.
28. Latva M., Takalo H., Mikkala V. M. et al. // J. Luminescence. — 1997. — **75**, N 2. — P. 149—169.

Поступила в редакцию 4 октября 2016 г.

## Сенсibiliзація наночастинками $\text{CeO}_2$ $\text{Eu}^{3+}$ -центрованої люмінесценції в композиті $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК

О. А. Михальова, І. В. Василенко, В. В. Павлищук

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

*Виявлено, що квантовий вихід  $\text{Eu}^{3+}$ -центрованої емісії в композиті наночастинок  $\text{CeO}_2$  з координаційним полімером  $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -МОК ( $\text{Eu}^{3+}$ -МОК =  $\text{Eu}(\text{BTB})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_{0,5}$ , де  $\text{H}_3\text{BTB}$  — 1,3,5-бензол-трис(4'-бензойна кислота),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  — циклогексанол) більш ніж у 4 рази вище, ніж в індивідуальному координаційному полімері. Припущено, що наночастинки  $\text{CeO}_2$  в такому композиті виконують роль медіатора переносу енергії.*

**Ключові слова:** сенсibiliзація емісії, координаційні полімери, лантаніди, люмінесценція, наночастинки, нанокompозит.

## $\text{CeO}_2$ Nanoparticle Sensitization of $\text{Eu}^{3+}$ -Centered Luminescence in the Composite $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -MOF

E. A. Mikhalyova, I. V. Vasylenko, V. V. Pavlishchuk

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

*It was found that quantum yield of  $\text{Eu}^{3+}$ -centered emission in composite of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles with coordination polymer  $\text{CeO}_2/\text{Eu}^{3+}$ -MOF ( $\text{Eu}^{3+}$ -MOF =  $\text{Eu}(\text{BTB})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_{0,5}$ , where  $\text{H}_3\text{BTB}$  is 4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tris(benzoic acid) and  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  is cyclohexanol) was more than 4 times higher than in individual coordination polymer. It was assumed that  $\text{CeO}_2$  nanoparticles in the composite worked as a mediator of energy transfer.*

**Key words:** emission sensitization, coordination polymers, lanthanides, luminescence, nanoparticles, nanocomposite.