

УДК 541.49, 541.14:546.47, 546.74, 541.145

Функциональные материалы на основе диоксида титана различной морфологии и металл-органических каркасных соединений

П. А. Манорик, Я. Д. Лампека, Н. И. Ермохина,
Л. В. Цымбал, Г. М. Тельбиз, Р. И. Гуртовой

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: manorik01@gmail.com, lampeka@adamant.net

Рассмотрены новые подходы к созданию функциональных материалов на основе композитов мезопористого нанокристаллического TiO_2 , содержащих наночастицы Ni , Cu , Ag , красители, а также нанокompозитов новых металл-органических каркасов, образованных азамacroциклическими комплексами никеля и цинка и ароматическими карбоксилатами, с красителем акридиновым оранжевым и иодом. Определены спектрально-люминесцентные и электрофизические характеристики полученных материалов, приведены примеры их возможного использования в качестве фотокатализаторов, чувствительных элементов люминесцентных сенсоров, протон-проводящих мембран и др.

Ключевые слова: мезопористый нанокристаллический диоксид титана, нанокompозиты, металл-органические каркасы, координационные соединения, иерархические структуры, сенсорные и фотокаталитические свойства.

Широкий интерес к получению новых нанокompозитов и изучению их свойств связан с растущим спросом на новые материалы для нужд катализа и фотокатализа, оптоэлектроники, солнечной и водородной энергетики, сенсорики [1—4]. Необходимость создания таких материалов основывается на качественных свойствах квантово-ограниченных наночастиц металлов, молекул красителей и других веществ по сравнению с их объемными аналогами, а также на возможностях проявления синергических эффектов в матрице. К таким матрицам, представляющим интерес в данном аспекте, относятся диоксид титана и металл-органические каркасы — пористые кристаллические вещества координационно-полимерной природы.

Если рассматривать диоксид титана в качестве матрицы, то известные на сегодня методики темплатного золь-гель синтеза позволяют получить его различные морфологические модификации (порошки, нанотрубки, нано- и микросферы, пленки и т. д.) с контролируемой топологией и текстурой поверхности, что дает возможность регулирования свойств композитов путем контроля размера, формы, условий гомогенной дисперсии наночастиц или гостевых молекул и содействия эффективному переносу заряда в композите [1, 3—5]. Важным здесь является выяснение основных факторов влияния на каталитические, фотокаталитические, сенсорные и люминесцентные свойства создаваемых композитов как фотокатализаторов, как рабочих тел устройств опто-

электроники, микроэлектроники, сенсорики, солнечной и водородной энергетики и т. д. [1—6]. В последнее время совершенствование, например, фотокаталитических и фотоэлектрохимических систем на основе мезопористого TiO_2 связывают с его пространственной организацией в трехмерные (3D) материалы, в частности в сферические образования микрометрового масштаба (0,5—10 мкм) [3—5].

Другим типом рассматриваемых в настоящем обзоре матриц являются металл-органические каркасы (МОК). Они представляют собой координационные полимеры, образованные ионами металлов и органическими лигандами (линкерами), и привлекают повышенный интерес из-за специфических сорбционных, оптических, каталитических и других свойств и связанных с ними потенциальных возможностей практического применения [7—9]. Комплексы металлов с тетраденатными азамacroциклическими лигандами в силу своей термодинамической устойчивости и кинетической инертности являются удобными строительными блоками для конструирования МОК, сохраняющими свою идентичность в процессах образования координационно-полимерных цепочек. Основным типом линкеров в данных каркасах выступают ароматические карбоксилаты, выполняющие, как правило, только архитектурную функцию без вовлечения их свойств в функциональное поведение материалов [10]. Одним из свойств, позволяющих использовать МОК в прикладных целях, является их способность к люминесценции, обусловленная $\pi-\pi^*$ -переходами в

ароматической системе линкера либо процессами переноса заряда между ионом металла и органическим фрагментом [11]. Такие материалы являются перспективными для детектирования ионов металлов или органических веществ, в том числе взрывчатых [12, 13], а также как люминотермометры для биологических объектов [12]. Их функциональные характеристики могут быть существенно улучшены при введении в МОК дополнительных люминофоров, в качестве которых обычно используются органические красители. В последнее время показано, что данный подход приводит к образованию нанокомпозитов с регулируемыми спектральными характеристиками [13] и позволяет разработать новые сенсорные системы для определения органических молекул [14].

Несмотря на химическое и структурное разнообразие, почти все МОК являются диэлектриками и лишь немногие из них обладают электронной проводимостью [15]. В то же время получение МОК, сочетающих электропроводность с другими функциональными свойствами, может существенно расширить сферу их потенциального применения, в частности в фотовольтаике, сенсорике и электрокатализе [16]. Одним из способов решения данной задачи является получение композитных материалов с использованием МОК в качестве пористых матриц. Для их допирования могут быть использованы различные вещества, в частности иод [17].

Настоящий обзор посвящен обобщению полученных авторами в последние годы результатов, касающихся методов синтеза, физико-химических характеристик и функциональных свойств композитов на основе TiO_2 и МОК, образованных карбоксилатными азамacroциклическими комплексами.

Нанокомпозиты на основе диоксида титана

Важными факторами, влияющими на свойства материалов на основе TiO_2 , являются, как показано ранее [18, 19], фазовый состав, степень кристалличности и размер кристаллитов, пористость, значения параметров структуры и др. Поскольку наиболее высокой фотоактивностью из существующих кристаллических модификаций TiO_2 обладает анатаз, подавляющее большинство подходов исследователей к синтезу TiO_2 как активного фотокатализатора направлены на получение наноразмерного TiO_2 со структурой анатаза. Использование различных факторов (приемов) позволяет варьировать вышеперечисленные характеристики материалов на основе TiO_2 в широких пределах, в том числе получать мезопористый нанокристаллический TiO_2 (meso-nc- TiO_2), состоящий только из чистой фазы анатаза (рис. 1). Так, ранее [18, 20] был предложен способ получения meso-nc- TiO_2 с использованием золь-гель технологии в сочетании с гидро-

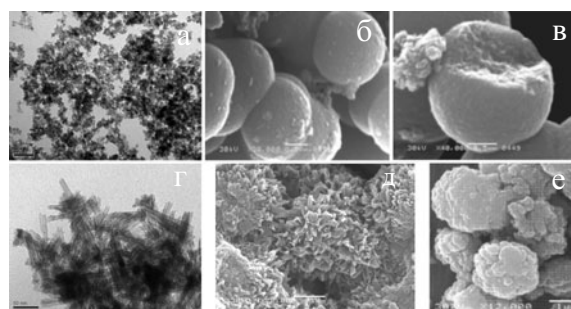


Рис. 1. *a* — Нанокристаллиты анатаза (ТЕМ); *б* — микросферы, полученные в присутствии сурфактанта (SEM); *в* — разрушенная микросфера (SEM); *г* — титанатные нанотрубки; *д* — цветкоподобная структура (SEM); *е* — ягодоподобная структура микросфер (SEM).

термальной обработкой (ГТО) и нетрадиционного темплата — комплекса $\text{Na}[\text{DB-18-C-6}]\text{Cl}$.

Путем оптимизации этого способа [20] получения meso-nc- TiO_2 с кристаллической решеткой анатаза золь-гель синтезом (в сочетании с ГТО) с использованием добавок хлорида лантана и(или) сурфактанта получены образцы термически стабильного meso-nc- TiO_2 (анатаз), обладающие различной текстурой [21, 22]. Образцы имеют однородную развитую поверхность ($S_{\text{уд}} > 100 \text{ м}^2/\text{г}$), узкое распределение пор по размерам, хорошо выраженную сферическую морфологию частиц (рис. 1, *б*, *в*), размер кристаллитов $\leq 10 \text{ нм}$ (рис. 1, *а*). Установлено, что введение добавки сурфактанта (при разных режимах термической обработки) приводит к заметному изменению размера микросферических частиц TiO_2 ($M_{\text{ss}}(\text{TiO}_2)$), а в присутствии добавки хлорида лантана $M_{\text{ss}}(\text{TiO}_2)$ вообще не образуются. В этих случаях образцы представляют собой наносферы размером от 30 до 60 нм (вторичные частицы), образующиеся вследствие агрегации кристаллитов анатаза размером менее 10 нм (первичные частицы). Мезопоры представляют собой поровое пространство между вторичными частицами. Показано, что ионы La^{3+} и/или сурфактант промотируют кристаллизацию анатаза во всех этих случаях. Кальцинированные (при 500 °C) после ГТО (при 175 °C) образцы TiO_2 обладают кардинально большими величинами текстурных характеристик по сравнению с кальцинированными без предварительной ГТО (например, удельная поверхность 137 и 69 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, объем пор 0,98 и 0,21 $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и диаметр пор 17,5 и 12,5 нм). Вероятно, в процессе ГТО в присутствии темплата происходит перекристаллизация промежуточного продукта (геля) с одновременным завершением процессов гидролиза и формированием титаноксидного каркаса. При синтезе TiO_2 в нейтральной среде анатаз является единственной кристаллической фазой TiO_2 , образующейся в данной системе при полном отсутствии признаков фазовой трансформации (анатаз →

рутил) в условиях всех использованных режимов термообработки (описанных выше). Изменение режимов термообработки позволяет в широких пределах варьировать фазовый состав, степень кристалличности, текстурные характеристики и морфологию образцов meso-nc-TiO₂ [21—24]. В присутствии HCl образуется meso-nc-TiO₂, представляющий собой фазовые композиции анатаза, рутила и брукита. При этом процентный состав фазовой композиции может варьироваться путем введения в исходную реакционную смесь добавок хлорида лантана и (или) сурфактанта. В отсутствие соляной кислоты в данной системе образуется только одна кристаллическая фаза TiO₂ — анатаз [21—24]. На основе полученных образцов TiO₂ фотохимическим методом при облучении водно-спиртовой смеси, содержащей соли меди, никеля или серебра, синтезированы новые металл-полупроводниковые наноструктуры TiO₂/M⁰ с различными текстурными характеристиками, фазовым составом и морфологией [23, 24]. Степень кристалличности и размеры кристаллитов, структурные характеристики полученных образцов TiO₂, их морфология зависят от выбранного режима термообработки (температуры и времени как кальцинирования, так и предварительной ГТО). Новые нанокompозитные материалы TiO₂/M⁰ на основе TiO₂ (анатаз), полученного в нейтральной среде в реакции выделения молекулярного водорода из водно-спиртовых смесей, имеют высокую фотокаталитическую активность (ФА). При этом ФА материалов TiO₂/M⁰ на основе образцов meso-nc-TiO₂, полученных с использованием ГТО и имеющих кардинально более высокие значения текстурных характеристик и меньший размер кристаллитов, значительно превышает ФА соответствующих кальцинированных, но не прошедших ГТО образцов. В каждом случае ФА зависит от совокупности характеристик образца. Поэтому невозможно выделить доминирующий фактор влияния. Тогда как для TiO₂/M⁰ на основе образцов TiO₂, полученных в присутствии соляной кислоты, применение ГТО в некоторых случаях, наоборот, приводит к значительному снижению ФА материалов, что обусловлено изменением фазовой композиции материала в процессе ГТО. Образцы, содержащие более высокий процент фазы анатаза, обладают более высокой фотокаталитической активностью. Описанный выше подход [21, 22] может иметь широкие перспективы для направленного синтеза meso-nc-TiO₂ анатаза с разнообразной текстурой и морфологией с целью формирования высокоэффективных фотокатализаторов на его основе.

Использование одновременно с комплексом Na[DB-18-C-6]Cl органической кислоты, например пальмитиновой, и изменение условий проведения золь-гель синтеза [23—26] позволило получить

образцы meso-nc-TiO₂ со сферической морфологией (Mss(TiO₂)) размером 1,0—3,3 мкм. Эти Mss(TiO₂) представляют собой иерархические структуры, где кристаллиты (7—10 нм) образуют наносферы (40—60 нм), которые, в свою очередь, формируют Mss(TiO₂) с высокими значениями текстурных характеристик: $S_{уд} = 120—155 \text{ г/см}^2$, $V_{пор} = 0,21—0,46 \text{ см}^3/\text{г}$, $D = 3—17,5 \text{ нм}$. Полученные на их основе нанокompозиты TiO₂/Cu⁰ обладают высокой фотокаталитической активностью в реакции выделения молекулярного водорода из водно-спиртовых смесей, которая существенно превышает активность TiO₂ (P-25-Degussa) [24, 26]. Фотохимические и фотоэлектрохимические свойства иерархических Mss(TiO₂) исследованы в ряде важных процессов прямого превращения света в энергию и экологического, и промышленного катализа [23—25]. Показано, что Mss(TiO₂), сформированные в результате неплотной агрегации нанокристаллов TiO₂ анатазной модификации размером порядка 10 нм, являются более эффективными фотокатализаторами восстановления воды и газофазного окисления бензола и этанола по сравнению с непористым нанокристаллическим Evonik P25 TiO₂ [23, 24]. В то же время полученные результаты указывают на то, что причины более высокой активности Mss(TiO₂) в изученных системах различны. Так, в системах для фотокаталитического получения H₂ путем восстановления воды этанолом и в фотоэлектрохимической системе, в которой осуществляется прямое возбуждение диоксида титана УФ-светом, повышенная ФА Mss(TiO₂), по-видимому, обусловлена возможностью транспорта электронов по сети слабо контактирующих нанокристаллов TiO₂, что приводит к подавлению электронно-дырочной рекомбинации, а также более эффективным по сравнению с TiO₂ Evonik P25 поглощением света, обусловленным явлениями множественного отражения и преломления светового потока в объеме микросфер. В реакции газофазного окисления бензола кислородом воздуха более активными являются Mss(TiO₂) с большим размером мезопор [23, 24]. Микросферы проявляют также повышенную фотоэлектрохимическую активность (ФЭХА), например в процессах окисления аскорбиновой кислоты и сульфид-анионов [24]. В фотоэлектрохимических ячейках на основе микросферических (Mss) гетероструктур Mss(TiO₂)/CdS повышенная ФЭХА этих структур обусловлена более высоким содержанием в них сульфида кадмия, поглощающего свет в видимой области и выполняющего роль сенсibilизатора [24].

Приготовлены мезопористые никельсодержащие нанокompозиты TiO₂/Ni⁰ на основе meso-nc-TiO₂ (анатаза) ($S_{уд} = 94 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{пор} = 0,21 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $D_{пор} = 3,2 \text{ нм}$, размер кристаллитов 9—10 нм) с различным

содержанием наночастиц никеля, равномерно распределенных по поверхности [25]. Тестирование мезопористых нанокмозитов TiO_2/Ni^0 в качестве материалов для электродов протонного насоса показало, что их электрические характеристики (плотность тока, A/cm^2) сопоставимы с характеристиками промышленного катализатора (никель-молибден-алюминий, например, для образца с максимальным содержанием наночастиц никеля (6 % мас.)). Образцы TiO_2/Ni^0 с таким же содержанием никеля, но перед получением которых мезопористый TiO_2 прошел ультразвуковую обработку, демонстрировали значительно меньшие величины плотности тока. Это можно объяснить тем, что при такой обработке мезопористая структура разрушается, в то время как при получении нанокмозита из мезопористого TiO_2 мезопоры обеспечивают определенное расположение наночастиц никеля и их фиксацию. Тем самым они предопределяют существенно большие расстояния между атомами никеля, участвующими в образовании интермедиатного комплекса в реакции расщепления водорода, что оказывает благоприятное влияние на процессы генерирования и транспорта протонов в композите TiO_2/Ni^0 [25]. Эти нанокмозиты перспективны как материалы электродов (анода и катода) для высокотемпературных электродов топливных элементов, а также как катализаторы (взамен платиновых) расщепления водорода в процессах гидрирования [25].

meso-pc-TiO_2 представляют также интерес как прекурсоры для получения мезопористых материалов на основе TiO_2 другой морфологии. В описанных в литературе процедурах получения титанатных нанотрубок (ННТ) в качестве прекурсоров используют непористые коммерческие марки TiO_2 . Показано [27], что использование образцов meso-pc-TiO_2 с различной текстурой в качестве прекурсоров позволяет получать образцы ННТ с различной текстурой и уникальной морфологией. Так, образец ННТ (рис. 1, *з*), полученный из meso-pc-TiO_2 (анатаз с кристаллитами размером 9,0 нм, $S_{\text{уд}} = 86 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,69 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{пор}} = 17,3 \text{ нм}$), представляет собой однородные, гладкие нанотубулярные частицы, открытые с обоих концов, диаметром 8 нм и длиной более 1 мкм, которые собраны в пучки толщиной 64 нм, образующие, в свою очередь, ансамбли частиц размером от 2,7 до 3,2 мкм. При нагревании ННТ до 300 °С в их стенках происходит кристаллизация анатаза (размер кристаллитов 5,7 нм), что приводит к изменению $S_{\text{уд}}$ материала нанотрубок от 254 до 190 $\text{м}^2/\text{г}$. Описанный подход перспективен для получения ННТ с заданными свойствами (например, предназначенных для функциональных бактерицидных покрытий имплантов) — текстурой и морфологией, что расширит перспективы получения биосовместимых материалов с уникальными свойствами.

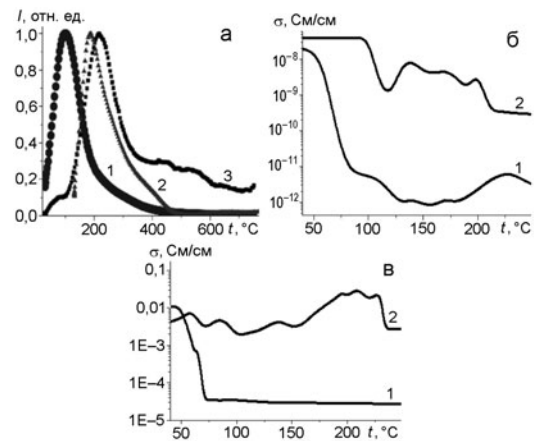


Рис. 2. *a* — Кривые ТПД МС неорганических оксидов (m/z 18) TiO_2 (1), SiO_2 (2), $\text{TiO}_2/\text{SO}_3\text{H}$ (3); *б* — протонная проводимость TiO_2 (1) и $\text{TiO}_2/\text{SO}_3\text{H}$ (2); *в* — температурная зависимость протонной проводимости Nafion® (1) и композитной мембраны Nafion®/ $\text{TiO}_2/\text{SO}_3\text{H}$ (2).

К числу полученных многочисленных разнообразных высокоупорядоченных иерархических суперструктур различной морфологии относятся «цветкоподобные» (рис. 1, *д*) структуры TiO_2 , состоящие из пучков нанотрубок, «ягодоподобные» (рис. 1, *е*) и др. Например, «ягодоподобные» микрочастицы (диаметр пор $\geq 20 \text{ нм}$) представляют собой сложные агломераты, в целом сохраняющие сфероподобную форму и имеющие размеры более 2 мкм, которые сформированы структурными зернами $\geq 200 \text{ нм}$. Эти зерна состоят из более мелких структурных единиц — наночастиц размером 30—35 нм, которые, в свою очередь, образованы очень однородными по форме и размеру кристаллитами анатаза размером около 10 нм. Такие суперструктуры проявляют высокую фотокаталитическую активность, например в процессах фотоокисления паров спирта, ацетона, бензола. Так, в реакции полного фотоокисления паров этанола до CO_2 их активность превосходит почти в 5 раз активность P-25-Degussa [26].

Перспективным является использование частиц TiO_2 сферической морфологии для получения функциональных материалов в виде пленок [28, 29]. Так, согласно результатам исследований методами программируемой термодесорбции с масс-спектрометрическим контролем продуктов реакции, РФЭ-, ИК-спектроскопии и измерений протонной проводимости (рис. 2), сферы TiO_2 (200 нм), содержащие на поверхности SO_3H -группы, сохраняют протонную проводимость при 50—250 °С благодаря тому, что содержат большое количество доменов гидратированных форм протона, связанных с этими группами системой сильных водородных связей. Полученные из них композитные мембраны на основе Nafion® характеризуются повышенной (относительно исполь-

зуемых стандартных материалов на основе SiO_2 , TiO_2) способностью к влагоудержанию (рис. 2, а) и вследствие этого более высокими (рис. 2, в), как и сами сферы TiO_2 с модифицированной SO_3H -группами поверхностью (рис. 2, б), значениями протонной проводимости, которая сохраняется в температурном интервале до 250°C . Таким образом, введение в состав композитной мембраны протонгенерирующих добавок в виде сфер TiO_2 с модифицированной SO_3H -группами поверхностью способствует повышению температурного интервала проводимости до 250°C и ее стабилизации относительно исходной мембраны Nafion^\circledR , проводимость которой резко уменьшается при температуре обезвоживания (рис. 2, в). Изложенные результаты [28, 29] дают основание полагать, что полученные нанокомпозитные мембраны являются перспективными для использования в среднетемпературных топливных элементах.

Гибридные мезоструктурные пленки на основе TiO_2 -матриц и органических красителей, характеризующиеся высоким выходом флуоресценции и высоким коэффициентом преломления [30, 31], являются перспективными для использования в качестве люминесцентных материалов, элементов лазеров, сенсоров, солнечных элементов, оптических переключателей и т. д. В разработанном методе одностадийного золь-гель синтеза [30, 31] все компоненты, включая молекулы красителя и поверхностно-активных веществ (ПАВ), находятся в пленкообразующем золе, а образование гибридных мицелл и локализация молекул красителя в них происходит в процессе формирования мезоструктурной пленки при старении золя. Критичным для их формирования и предотвращения агрегации молекул красителя в димеры является регулирование соотношения скоростей реакции гидролиза/поликонденсации прекурсора путем регулирования скорости испарения растворителя при *dir-coating*. Показана возможность создания на основе гибридных TiO_2 пленок планарных волноводов, для которых возможна добротная лазерная генерация при низких мощностях накачки.

Таким образом, исследование условий получения *meso-nc-TiO₂* различной морфологии и нанокомпозитов на их основе и изучение их свойств показало, что преимуществом таких материалов, в особенности иерархических нанокристаллических структур, над другими является возможность направленного варьирования в широких пределах их морфологии и текстурных характеристик, что, в свою очередь, приводит к драматическому изменению их свойств. В случае материалов $\text{Mss}(\text{TiO}_2)$ и нанокомпозитов на их основе отсутствие сильного контакта между сферами является одним из важнейших факторов, предопределяющих их свойства, в частности фотокаталитиче-

ские и фотоэлектрохимические. Важной особенностью нанокомпозиционных материалов на основе TiO_2 является проявление синергических эффектов матрицы и гостевой структуры (наночастицы металлов и полупроводников, молекулы красителей).

Композиты металл-органических каркасов, образованных карбоксилатными азамакроциклическими комплексами цинка и никеля с красителем акридиновым оранжевым и иодом

Несмотря на наличие в литературе ряда работ, посвященных изучению композитов МОК с красителями, на сегодня открытым остается вопрос о влиянии условий получения данных материалов на их люминесцентные характеристики и состояние красителя в их составе. С целью выяснения этого вопроса, а также установления возможности резонансного переноса энергии с МОК на краситель нами изучены системы, образованные координационными полимерами $[\text{Zn}(\text{L})(\text{NDC})]_n$ (**Zn1**) и $[\text{Zn}(\text{L})(\text{DPDC})]_n$ (**Zn2**) (L = циклам, NDC^{2-} = 2,6-нафталиндикарбоксилат, DPDC^{2-} = 4,4'-дифенилдикарбоксилат) и органическим красителем акридиновым оранжевым (АО) [32, 33]. Выбор данного флуоресцентного красителя определялся тем, что он широко используется в молекулярной биологии и биохимии [34], а также возможностью варьирования его люминесцентных характеристик, что объясняется склонностью к образованию агрегатов, люминесценция которых характеризуется существенным батохромным сдвигом и снижением интенсивности по сравнению с люминесценцией мономера [35].

Исследованные нанокомпозиты получены путем сорбции красителя координационным полимером из растворов в дихлорметане (**Zn1a**, **Zn2a**), диметилформамиде (**Zn1b**) либо в результате *in situ* кристаллизации МОК из раствора, содержащего АО (**Zn1c**, **Zn2b**).

Полученные данные свидетельствуют, что, несмотря на похожие препаративные подходы, образующиеся композиты характеризуются различными спектральными и люминесцентными характеристиками. В частности, в спектрах диффузного отражения (СДО) композитов, образованных МОК **Zn1**, наблюдается небольшой батохромный сдвиг максимума поглощения АО в ряду **Zn1a** — **Zn1b** — **Zn1c** от 475 до 500 нм, а их возбуждение светом с длиной волны 485 нм приводит к появлению полос эмиссии АО в спектрах фотолюминесценции (СФЛ) с максимумами при 630 (**Zn1a**), 615 (**Zn1b**) или 530 нм (**Zn1c**) [32]. По аналогии с работой [36] такие особенности могут свидетельствовать о закономерном изменении соотношения агрегированных и изолированных молекул красителя от практически полностью димеризованных в первом случае до практически полностью изолированных в последнем.

Облучение МОК **Zn1** в максимуме его полосы поглощения ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм) приводит к появлению широкой полосы люминесценции, вызванной $\pi-\pi^*$ -переходом в ароматической системе NDC^{2-} , с максимумом при 447 нм, перекрывающейся с полосой поглощения красителя в композитах. Такая особенность позволяет предположить возможность переноса энергии (по механизму резонансного переноса либо перепоглощения) с **Zn1** на АО. Действительно, при возбуждении композитов светом с $\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм во всех случаях наблюдается бимодальная люминесценция. Первая полоса эмиссии для всех композитов имеет максимум при 420 нм, что соответствует коротковолновому краю полосы излучения **Zn1**, не поглощаемому красителем. Положение и форма второй полосы, вызванной переносом энергии с МОК на краситель, зависит от агрегации молекул АО в композите. Она проявляется в виде дублета с максимумами при 550 и 620 нм в **Zn1a** и одной полосы при 555 либо 535 нм в **Zn1b** и **Zn1c** соответственно. Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что влияние способа получения композитов на основе МОК **1** на их люминесцентные свойства сводится главным образом к изменению соотношения входящих в их состав димеризованных и изолированных молекул АО.

В целом аналогичная картина зависимости свойств от способа получения наблюдается и в случае композитов, образованных МОК **Zn2** [36]. Это проявляется как в СДО (максимум полосы поглощения АО при 470 нм для **Zn2a** и при 500 нм для **Zn2b**), так и в СФЛ (максимумы полос эмиссии АО при его прямом возбуждении при 535 и 575 нм для **Zn2a** и при 530 нм для **Zn2b**).

Для индивидуального МОК характерна одна полоса эмиссии при 400 нм, обусловленная $\pi-\pi^*$ -переходами в ароматическом мостиковом лиганде ($\lambda_{\text{ex}} = 330$ нм). Как и в предыдущем случае, облучение композитов в этой полосе возбуждения приводит к появлению бимодальной люминесценции с максимумами при 400 и 535 нм. Однако основное отличие между композитами на основе **Zn2a** и **Zn2b** состоит не в положении полосы излучения АО, а в соотношении интенсивностей полос эмиссии составляющих $I_{\text{МОК/АО}}$. Так, в случае **Zn2a** более интенсивным является излучение МОК (соотношение 1,9 : 1), тогда как для **Zn2b** характерна обратная зависимость (соотношение 1 : 1,9). Поскольку бимодальная люминесценция в изученных системах связана с люминофорами различной природы, можно ожидать, что разные вещества будут по-разному влиять на люминесцентные характеристики композитов. Действительно, установлено, что в присутствии различных органических жидкостей соотношение $I_{\text{МОК/АО}}$ для **Zn2a** увеличивается в последовательности воздух (1,9) <

бензол (2,5) = толуол (2,5) < гексан (2,7) < *n*-ксилол (2,9). Как было установлено (см. ниже), нефункционализированные ароматические соединения практически не влияют на люминесценцию МОК **Zn2**, поэтому наблюдающиеся изменения параметра $I_{\text{МОК/АО}}$ для композита связаны, скорее всего, с взаимодействиями органических молекул с АО. В то же время присутствие растворенного нитробензола при возбуждении люминесценции МОК в **Zn2a** приводит к снижению интенсивности обеих полос эмиссии, тогда как при возбуждении люминесценции АО интенсивность полосы его эмиссии не изменяется. Такое поведение позволяет предположить, что тушение люминесценции в данном случае вызвано взаимодействием нитробензола только с матрицей МОК. В отличие от растворов, пары нитробензола (NB) и 2-нитротолуола (2NT) тушат люминесценцию композита **Zn2a**, вызванную возбуждением как МОК, так и АО, при этом эффективность тушения обеих полос эмиссии в первом случае выше, чем во втором. Учитывая тот факт, что величина $I_{\text{МОК/АО}}$ для NB равна ~0,8, а для 2NT составляет ~0,6, данный параметр может быть использован как критерий, позволяющий различать нитросоединения близкого строения.

Приведенные выше данные свидетельствуют, что в качестве рабочего элемента люминесцентного сенсора могут быть использованы не только композиты МОК с красителями, но и индивидуальные координационные полимеры. С целью выяснения вопроса о роли различных типов взаимодействий (в первую очередь водородных связей) между матрицей МОК и потенциальными аналитами в процессах тушения люминесценции карбоксилатных люминофоров изучено влияние строения различных ароматических нитросоединений на люминесцентные характеристики МОК **Zn2** [37]. Установлено, что соединения, не содержащие нитрозаместителей, практически не влияют на интенсивность люминесценции, в то время как нитросоединения являются ее эффективными тушителями (рис. 3).

По проявляемому эффекту изученные нитросоединения можно разделить на две группы. Первую из них составляют вещества, не способные выступать в качестве доноров протона при образовании водородных связей (NB, 2NT, 3NT, 4NT и 24DNT), для которых характерна относительно невысокая эффективность тушения (рис. 3, а). Соединения второй группы, представляющие собой нитропроизводные фенола и анилина, способные участвовать в образовании ВС, проявляют значительно более высокую способность к тушению люминесценции (рис. 3, б), причем наиболее эффективным тушителем оказался TNP. При этом в ряду нитрофенолов наблюдается усиление тушения с увеличением количества нитрогрупп в ряду 4NP < 24DNP < TNP.

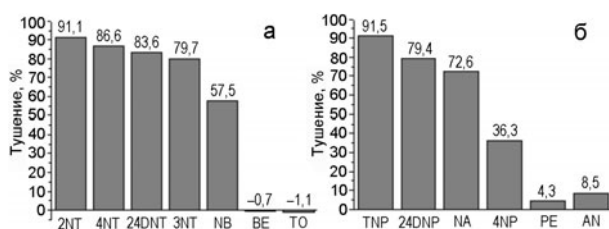


Рис. 3. Эффективность тушения люминесценции соединения **Zn2** при концентрации тушителя 4 (а) и 0,2 ммоль/л (б). Тушители — бензол (BE), толуол (TO), анилин (AN), фенол (PE), нитробензол (NB), 2-, 3- и 4-нитротолуол (2NT, 3NT и 4NT соответственно), 2,4-динитротолуол (24DNT), 4-нитрофенол (4NP), 2,4-динитрофенол (24DNP), 2,4,6-тринитрофенол (TNP) и 4-нитроанилин (4NA).

Наиболее вероятным в рассматриваемых системах является резонансный перенос энергии с МОК на тушитель [38], поскольку реализации механизма фотоиндуцированного переноса электрона [39] препятствуют стерические затруднения в реализации π -стекинга между DPDC²⁻ и нитросоединением. Следовательно, более высокая эффективность нитросоединений, содержащих гидроксильные или аминогруппы, в качестве тушителей люминесценции соединения **Zn2** может объясняться как возможностью более прочного их связывания с МОК за счет образования водородных связей, так и более эффективным перекрыванием их полос поглощения с полосой излучения люминофора. Следствием первого фактора является концентрирование тушителя в порах МОК, а второй приводит к усилению резонансного переноса энергии между возбужденным состоянием и тушителем.

Для целенаправленного создания электропроводящих иодсодержащих материалов необходимо понимание того, как кристаллическое строение МОК и химическая природа их составляющих, а также условия приготовления композитов влияют на их состав и электрофизические характеристики, однако эти вопросы мало освещены в литературе. С целью выяснения данных вопросов нами использованы две пары изоструктурных соединений, образованных макроциклическими катионами редокс-инертного Zn(II) и редокс-активного Ni(II) (**Zn1**, **Ni1**) и [M(L)(ODC)]_n (**Zn3**, **Ni3**; ODC²⁻ = 4,4'-оксибис(бензоат)). На их примере нами были изучены состав, спектральные характеристики и электропроводящие свойства композитов МОК, полученных сорбцией иода из растворов и из газовой фазы [40, 41].

Установлено, что сорбция иода из его растворов в гексане приводит к образованию композитов, состав которых зависит от природы иона металла (**I₂@Zn1** и **1,5I₂@Ni1**), несколько отличающихся по своим спектральным характеристикам (λ_{\max} в СДО при 518 и 605 нм соответственно). Наиболее вероятной при-

чиной описанных выше отличий являются различные редокс-свойства входящих в их состав ионов металлов, а именно возможность окисления Ni(II) до Ni(III) иодом с образованием иодид(полиидид)-анионов в качестве противоионов и связанной с этим более плотной упаковкой молекул адсорбата в порах МОК [40].

Реакции сорбции паров иода из газовой фазы также приводят к образованию композитов, имеющих состав **2,8I₂@Zn1**, **3,2I₂@Ni1**, **2,3I₂@Zn3** и **3,1I₂@Ni3** и характеризующихся отличающимися спектральными характеристиками (λ_{\max} в СДО 645, 673, 570 и 555 нм соответственно) [41]. Как видно, количество связанного из газовой фазы иода существенно превышает таковое для аналогичных процессов в растворах, что может объясняться отсутствием в порах матриц конкурирующих молекул растворителя при газофазной реакции. Большая сорбционная емкость никельсодержащих МОК по сравнению с их цинксодержащими аналогами, как и для реакций в растворах, также объясняется протеканием в первом случае редокс-реакций с образованием Ni(III), что было подтверждено регистрацией ЭПР сигнала данного иона. В то время как исходные МОК являются диэлектриками, иодсодержащие композиты на их основе характеризуются электропроводностью, составляющей $6,5 \cdot 10^{-8}$, $1,7 \cdot 10^{-9}$, $2,7 \cdot 10^{-7}$ и $2,5 \cdot 10^{-8}$ См/см для **2,8I₂@Zn1**, **3,2I₂@Ni1**, **2,3I₂@Zn3** и **3,1I₂@Ni3** соответственно (рис. 4). Несмотря на более высокое содержание иода, композиту **3,2I₂@Ni1** присуща меньшая удельная электропроводность, чем его аналогу, синтезированному в жидкофазных условиях ($1,3 \cdot 10^{-7}$ См/см). Аналогичная тенденция характерна и для изоструктурных комплексов цинка и никеля — композиты никельсодержащих МОК, несмотря на более высокое содержание иода, имеют более низкую электропроводность, чем цинксодержащие. С другой стороны, композит **I₂@Zn1**, полученный сорбцией иода из раствора и характеризующийся наименьшим содержанием иода, является диэлектриком. Полученные данные позволяют высказать предположение, что для появления проводимости в композитах **I₂@МОК** необходимо некое оптимальное содержание иода.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что в композитах цинксодержащих МОК с АО наблюдается перенос энергии с координационного полимера на краситель, приводящий к бимодальной люминесценции. Установлено, что в зависимости от строения ароматические соединения оказывают различное влияние на люминесцентные свойства композитов и индивидуальных МОК. Показано, что взаимодействие с парами иода изоструктурных МОК на основе макроциклических катионов

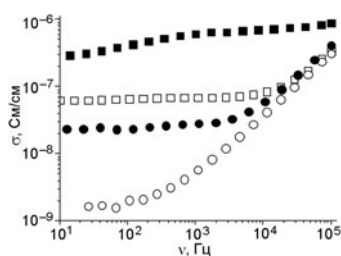


Рис. 4. Частотная зависимость удельной электропроводности композитов $2,8\text{I}_2@\text{Zn}1$ (\square), $3,2\text{I}_2@\text{Ni}1$ (\circ), $2,3\text{I}_2@\text{Zn}3$ (\blacksquare) и $3,1\text{I}_2@\text{Ni}3$ (\bullet).

никеля или цинка приводит к образованию композитов, содержание иода в которых существенно выше, чем в случае материалов, полученных методом сорбции из растворов. Методом ЭПР установлено, что при взаимодействии никельсодержащих МОК с иодом имеет место окисление иона металла с образованием никеля(III), приводящее к увеличению их сорбционной емкости по сравнению с цинксодержащими аналогами. Показано, что композитам на основе соединений цинка присуща более высокая электронная проводимость, чем аналогичным соединениям никеля.

Изучение свойств нанокомпозитов на основе мезопористого нанокристаллического TiO_2 и двух типов композитов МОК (с красителем акридиновым оранжевым и иодом) продемонстрировало их перспективность в разработке эффективных сенсорных материалов для детектирования паров органических соединений различного строения, в том числе компонентов взрывчатых веществ, и при создании новых типов электронных устройств различного функционального назначения, эффективных фотокатализаторов для жидкофазных и газофазных процессов, катализаторов расщепления водорода в процессах гидрирования, материалов для высокотемпературных электродов топливных элементов и композитных мембран для среднетемпературных топливных элементов, биосовместимых материалов, планарных волноводов, элементов лазеров, солнечных элементов, оптических переключателей.

Авторы выражают благодарность С. Я. Кучмию, В. Г. Ильину, А. Л. Строюку, В. В. Швалагину, А. В. Коржак, А. Е. Раевской, Н. С. Андриюшиной, А. В. Козицкому, Р. Ю. Баракову, В. И. Литвин, А. В. Шульженко, В. К. Бухтиярову, В. А. Невинскому, Н. И. Романовской, Н. А. Сидоровой (Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины), Н. Н. Щербатюку, Д. А. Климчуку, В. И. Сапсаю, В. Н. Новиченко (Институт ботаники им. Н. Г. Холодного НАН Украины), А. М. Пузию, Н. Н. Цыбе (Институт сорбции и проблем эндозоологии НАН Украины), Л. М. Капитанчуку, О. Д. Смияну (Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины), Д. С. Каменских, В. А. Боргышевскому (Институт биоорганиче-

ской химии и нефтехимии НАН Украины), С. Шове («Petru Poni» Institute of Macromolecular Chemistry, Romania), Р. Н. Кузьмину, Е. В. Одинцу (Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко).

Литература

1. Soler-Illia G. J. A. A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J. // Chem. Rev. — 2002. — **102**. — P. 4093.
2. Desmots L., Reinhoudt D. N., Crego-Calama M. // Chem. Soc. Rev. — 2007. — **36**. — P. 993—1017.
3. Nakata K. Fujishima A. // J. Photochem. and Photobiol. C. — 2012. — **13**. — P. 169—180.
4. Fattakhova-Rohlfing D., Zaleska A., Bein T. // Chem. Rev. — 2014. — **114**, N 19. — P. 9487—9558.
5. Крюков А. И., Строюк А. Л., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. Нанопотокатализ. — К.: Академперіодика, 2013.
6. Chen X., Mao S. S. // Chem. Rev. — 2007. — **107**. — P. 2891.
7. Metal-organic frameworks applications from catalysis to gas storage / Ed. D. Farrusseng. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011.
8. Metal-organic frameworks design and application / Ed. L. R. Mac-Gillivray. — Hoboken: John Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010.
9. Metal-organic framework materials / Eds. L. R. Mac-Gillivray, C. M. Lukehart. — Hoboken: John Wiley and Sons, 2014.
10. Лампека Я. Д., Цымбал Л. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2004. — **40**, № 6. — С. 331—356. — [Theor. Exp. Chem. — 2004. — **40**, N 6. — P. 345—371 (Engl. Transl.)].
11. Allendorf M. D., Bauer C. A., Bhakta R. K. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2009. — **38**, N 5. — P. 1330—1352.
12. Hu Z., Deibert B. J., Li J. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**, N 16. — P. 5815—5840.
13. Yang G.-S., Li M.-N., Li S.-L. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 34. — P. 17947—17953.
14. Dong M.-J., Zhao M., Ou S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2014. — **53**, N 8. — P. 1575—1579.
15. Sun L., Campbell M. G., Dinca M. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2016. — **55**, N 11. — P. 3566—3579.
16. Kaur R., Kim K.-H., Paul A. K., Deep A. // J. Mater. Chem. A. — 2016. — **4**, N 11. — P. 3991—4002.
17. Zeng M.-H., Yin Z., Tan Y.-X. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2014. — **136**, N 12. — P. 4680—4688.
18. Ермохина Н. И., Литвин В. И., Ильин В. Г., Манорик П. А. // Укр. хим. журн. — 2007. — **73**, № 1. — С. 21—25.
19. Brinker C. J., Scherer G. W. The physics and chemistry of sol-gel processing. — New York: Acad. press, 1990.
20. Пат. 2287365 Россия. Катализатор фотохимической реакции на основе диоксида титана и способ его получения / П. А. Манорик, Н. И. Ермохина, В. И. Литвин и др. — Опубл. 20.11.06, Бюл. № 32.
21. Ermokhina N. I., Nevinskiy V. A., Manorik P. A. et al. // Mater. Lett. — 2012. — **75**. — P. 68—70.
22. Ermokhina N. I., Nevinskiy V. A., Manorik P. A. et al. // J. Solid State Chem. — 2013. — **200**. — P. 90—98.
23. Строюк А. Л., Ермохина Н. И., Коржак А. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 3. — С. 176—184. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 3. — P. 183—190 (Engl. Transl.)].
24. Stroyuk O. L., Ermokhina N. I., Korzhak G. V., Manorik P. A. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2017. — **334**. — P. 26—35.

25. *Yermokhina N. I., Bukhtiyarov V. K., Kishenya Y. V. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. — 2011. — **36**. — P. 1364—1368.
26. *Ермохина Н. И., Швалагин В. В., Романовская Н. И. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — **53**, № 6. — В печати.
27. *Ермохина Н. И., Невинский В. А., Манорик П. А. и др.* // Укр. фіз. журн. — 2012. — **57**, № 7. — С. 763—768.
28. *Telbiz G., Goncharuk V., Manoryk P. et al.* // Sol-gel methods for materials processing. — Dordrecht : Springer, 2008. — P. 356—363.
29. *Тельбиз Г. М., Леоненко С. В., Бортишевський В. А. и др.* // Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях / За ред. В. В. Скорохода, Ю. Н. Солоніна. — К. : «КІМ», 2015. — С. 194—199.
30. *Bezrodna T. V., Klishevich G. V., Curmei N. D. et al.* // J. Appl. Spectrosc. — 2015. — **82**, N 4. — P. 567—572.
31. *Telbiz G., Leonenko E., Dvoynenko M.* // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. — 2017. — **642**. — P. 74—80.
32. *Гуртовой Р. И., Цымбал Л. В., Шова С., Лампека Я. Д.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 4. — С. 250—255. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 4. — P. 259—265 (Engl. Transl.)].
33. *Гуртовой Р. И., Лампека Я. Д.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 4. — С. 239—243. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 4. — P. 240—245 (Engl. Transl.)].
34. *Chou S.-H., Wirth M. J.* // J. Phys. Chem. — 1989. — **93**, N 22. — P. 7694—7698.
35. *Peyratout C., Donath E., Daehne L.* // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2001. — **142**, N 1. — P. 51—57.
36. *Gaponenko S. V., Germanenko I. N., Stupak A. P.* // Appl. Phys. B. — 1994. — **58**, N 4. — P. 283—288.
37. *Гуртовой Р. И., Цымбал Л. В., Шова С., Лампека Я. Д.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 1. — С. 40—46. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 1. — P. 44—50 (Engl. Transl.)].
38. *Sun X., Wang Y., Lei Y.* // Chem. Soc. Rev. — 2015. — **44**, N 22. — P. 8019—8061.
39. *Liu L., Hao J., Shi Y. et al.* // RSC Adv. — 2015. — **5**, N 4. — P. 3045—3053.
40. *Гуртовой Р. И., Цымбал Л. В., Кузьмин Р. Н. и др.* // Теорет. и эксперим. химия — 2016. — **52**, N 2. — С. 103—108. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 2. — P. 104—110 (Engl. Transl.)].
41. *Гуртовой Р. И., Цымбал Л. В., Шова С., Лампека Я. Д.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 5. — С. 309—315. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 5. — P. 310—317 (Engl. Transl.)].

Поступила в редакцию 5 октября 2017 г.

В окончательном варианте 11 октября 2017 г.

Функціональні матеріали на основі діоксиду титану різної морфології та метал-органічних каркасних сполук

П. А. Манорик, Я. Д. Лампека, Н. І. Ермохіна, Л. В. Цимбал, Г. М. Тельбиз, Р. І. Гуртовий

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: manorik01@gmail.com, lampeka@adamant.net

Розглянуто нові підходи до створення функціональних матеріалів на основі композитів мезопористого нанокристалічного TiO₂, що містять наночастинки Ni, Cu, Ag, барвники, а також нанокompозитів нових метал-органічних каркасів, утворених азамacroциклічними комплексами нікелю і цинку та ароматичними карбоксилатами, з барвником акридиновим жовто-гарячим і йодом. Визначено спектрально-люмінесцентні і електрофізичні характеристики одержаних матеріалів, наведено приклади їх можливого використання як фотокаталізаторів, чутливих елементів люмінесцентних сенсорів, протонпровідних мембран тощо.

Ключові слова: мезопористий нанокристалічний діоксид титану, нанокompозити, метал-органічні каркаси, координаційні сполуки, ієрархічні структури, сенсорні і фотокаталітичні властивості.

Functional Materials Based on Titanium Dioxide of Different Morphology and Metal–Organic Framework Compounds

P. A. Manoryk, Ya. D. Lampeka, N. I. Ermokhina, L. V. Tsybal, G. M. Telbiz, R. I. Gurtovy

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine

Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: manorik01@gmail.com, lampeka@adamant.net

The new approaches to creation of functional materials based on composites of mesoporous nanocrystalline TiO₂, containing Ni, Cu, Ag nanoparticles, dyes, as well as nanocomposites of new metal–organic frameworks formed by nickel and zinc azamacrocyclic complexes and aromatic carboxylates with acridine orange dye and iodine are considered. Spectral luminescent and electrophysical characteristics of obtained materials were determined, the examples of their possible application as photocatalysts, sensitive elements of luminescent sensors, proton-conducting membranes, etc. are presented.

Key words: mesoporous nanocrystalline titanium dioxide, nanocomposites, metal–organic frameworks, coordination compounds, hierarchical structures, sensory and photocatalytic properties.