Сибирские ученые создали люминесцентные комплексы с управляемой яркостью

Исследователи из лаборатории металл-органических координационных полимеров Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН синтезировали люминесцентные комплексы на основе редкоземельных металлов — европия и тербия. Ученые получили соединения, яркость свечения (квантовый выход люминесценции) которых может становиться в четыре раза больше при уменьшении содержания воды. Статья об этом опубликована в журнале Inorganic Chemistry.



Люминесцентные комплексы тербия (зеленый) и европия (красный), полученные в работе



Люминесценция полученных комплексов под обычным УФ-фонариком

Лантаноиды, включающие европий и тербий, известны своей яркой и узкополосной люминесценцией. Они дают красный и зеленый цвета в различных электронных устройствах, используются в лазерах и медицинской визуализации. Выбирая лиганд (второй обязательный компонент) в комплексном соединении, регулируют другие свойства и параметры вещества, в том числе и эффективность люминесценции. Однако не со всеми лигандами образуются комплексы, стабильные в воде; кроме того, вода в большом количестве гасит свечение. Контролируя содержание воды в растворителях, которые нужны для формирования конечного продукта, сибирские ученые достигли обратимых переходов между комплексами, имеющими сильно различающиеся характеристики люминесценции. В одном из них, который светит лучше, к иону металла координирована одна молекула воды. Если количество таких молекул возрастает до двух, то наблюдается совсем иная картина — яркость свечения заметно уменьшается. В чистой воде соединения разлагаются, но при использовании других растворителей с изменяемым содержанием воды удается регулировать структуру и, соответственно, люминесценцию соединений. По словам исследователей, именно вода здесь играет ключевую роль: уменьшение ее количества в соединении до одной молекулы дает колоссальный прирост в люминесценции.

«Изначальной идеей было создать полимер из тех же компонентов, но лиганд начал полимеризоваться сам с собой за счет водородных связей, что привело к образованию комплексов вместо полимера. В пространстве между органическими цепочками одиночные комплексы оказались изолированы и поэтому стабильны. Мы получили две похожие фазы одного состава, но с разной структурой — и, как оказалось, с разными люминесцентными свойствами. Причина разной люминесценции — в колебаниях связи O-H: они имеют высокую частоту колебаний в молекуле и снижают энергию, которая могла бы уйти на люминесценцию. Чем меньше таких связей рядом с ионом европия, тем ярче свечение. Переходы обратимы — безводный растворитель отрывает молекулу воды от комплекса и заменяет нитратом, который входит в соединение, а растворитель с небольшим содержанием воды (примерно 5 %), возвращает воду на место, не разрушая кристалл. Мы провели эти эксперименты в этиловом спирте и изопропиловом спирте, они привели к одинаковым результатам. Созданный нами люминофор может быть эффективнее и специфичнее для некоторых чувствительных датчиков и способен составить конкуренцию уже существующим люминесцентным системам», — прокомментировал инженер ИНХ СО РАН **Даниил Алексеевич Ушаков**.

Сегодняшний этап разработки уже позволяет применять материал на практике. В планах сибирских ученых — создать модельный пленочный детектор, который будет менять яркость в зависимости от влажности среды. Такой датчик может пригодиться для контроля следов воды в топливе, сухом воздухе, а также для умных материалов с управляемым переключением люминесценции.

«Соединения лантаноидов обладают сильной люминесценцией. Это неорганические соединения, и их относительно просто синтезировать. Люминесценция европия — основной источник красного цвета в дисплеях. Соединения светят ярко, и их достаточно в небольшом количестве. В медицинской диагностике красные люминофоры применяются довольно часто, потому что биологические ткани наиболее прозрачны именно для красного света. Кроме того, европий и тербий светят узкими полосами, что характерно только для лантаноидов. Это полезно при разработке систем для выявления подделок, например специальных меток для банкнот, печатей, пропусков, произведений искусства. Если смешать зеленый и красный люминофоры, получится желтый, но светящий не одной обычной полосой спектра, а несколькими узкими. Подделать такой спектр обычным желтым люминофором невозможно — именно спектр свечения и выдаст подделку. В будущем мы планируем расширять возможности полученного люминофора, модернизировать его и создать образец более универсального детектора для прикладного применения», — рассказал старший научный сотрудник ИНХ СО РАН кандидат химических наук **Павел Андреевич Демаков**.

НВС
Фото Кирилла Сергеевича

Ученые извлекли из отходов тепловых электростанций магнитные микросферы для биомедицины

Красноярские ученые предложили способ извлекать мелкодисперсные магнитные частицы — ферросферы — из отходов тепловых электростанций. Эти частицы рассматриваются как перспективный материал для адресной доставки лекарств и магнитной гипертермии в терапии рака. Новый метод не только делает отходы полезными, но и снижает нагрузку на окружающую среду. Результаты исследования опубликованы в журнале Magnetochemistry.

После сжигания угля на тепловых электростанциях образуется много зольных и шлаковых отходов. От 60 до почти 90 % от этих отходов приходится на летучую золу. В России ежегодно образуется от 18 до 26 миллионов тонн летучей золы, а переработать удается только 10—20 % от этого объема. Накопление отходов сжигания угля приводит к загрязнению окружающей среды и негативно влияет на здоровье человека.

Решить эту проблему поможет переработка: например, производство материалов на основе микросферических компонентов угольной золы. Помимо ценосфер, так называют полые алюмосиликатные частицы, угольная зола содержит такой компонент, как ферросферы. Это железосодержащие магнитные микрочастицы, которые образуются при сжигании угля на тепловых электростанциях. Ферросферы можно использовать для адресной доставки лекарств, для биосенсоров или магнитной гипертермии — когда раковые клетки нагревают магнитным полем и уничтожают. Проблема в том, что извлечь эту мельчайшую фракцию из золы непросто.

Ученые ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» разработали оптимизированный метод извлечения стабилизированных по составу магнитных ферросфер из высококальциевой угольной золы. На первом этапе сырье разделяется на несколько узких фракций в диапазоне от 3 до 25 микрометров. Это также позволяет устранить субмикронные частицы золы, которые иначе мешали бы магнитному извлечению ферросфер. На втором этапе с помощью сухой магнитной сепарации ученые выделяют из общей массы ферросферы. В результате получаются магнитные и немагнитные мелкодисперсные фракции частиц определенного размера.

Разработанный метод не только позволил извлечь ферросферы, но и повысил их магнитные свойства более чем в десять раз по сравнению с исходной золой. Это произошло из-за удаления немагнитной балластной фракции.

«Технология получилась более практичной и экологичной по сравнению с традиционными методами сепарации. Она не требует использования жидкостей. Это помогает избежать дополнительных стадий фильтрации и сушки, которые могут быть энергозатратными и требовать дополнительного оборудования, с учетом того, что при контакте с водой высококальциевые компоненты золы схватываются как цемент и могут вывести оборудование из строя», — комментирует результаты исследования заведующая лабораторией Института химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН кандидат химических наук **Елена Викторовна Фоменко**.

«Мы будем развивать это направление. Сейчас мы научились выделять мелкодисперсные ферросферы из зольных отходов тепловых электростанций. Дальнейшие исследования будут сосредоточены на возможностях использовать оставшиеся после разделения немагнитные узкие фракции, а также крупнозернистые фракции. Предполагается, что они смогут применяться в качестве наполнителей для цемента, бетона или в качестве экологически устойчивых керамических и геополимерных материалов», — рассказала инженер ИХХТ ФИЦ КНЦ СО РАН **Екатерина Дмитриевна Смородина**.

Исследование поддержано Российским научным фондом (№ 26-19-20061) и Красноярским краевым фондом науки.

Служба научных коммуникаций
ФИЦ КНЦ СО РАН