

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технический университет имени А.Н. Туполева – КАИ»

На правах рукописи



Зимин Константин Сергеевич

**РАЗРАБОТКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ
ПРИМЕНЕНИЕ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Амирова Лилия Миниахмедовна

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	6
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	16
1.1 Терморектопласты в люминесцентных полимерных композиционных материалах.....	16
1.2 Термопластичные матрицы в люминесцентных полимерных композиционных материалах	23
1.3 Люминесцентные наполнители.....	28
<i>1.3.1 Люминофоры на основе РЗЭ и их комплексы</i>	<i>28</i>
<i>1.3.2 Фторидные и оксидные комплексы лантанидов с двухрежимной люминесценцией и структурой ядро/оболочка.....</i>	<i>30</i>
<i>1.3.3 Металлгалогенидные перовскитные квантовые точки.....</i>	<i>34</i>
1.4 Способы получения люминесцентных полимерных композиционных материалов.....	39
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	42
2.1 Объекты исследования.....	42
<i>2.1.1 Полимерные матрицы.....</i>	<i>42</i>
<i>2.1.2 Люминесцентные материалы</i>	<i>47</i>
2.2 Методика приготовления композиций	49
2.3 Методы исследования	57
ГЛАВА 3. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ МАТРИЦ	63
3.1 Эпоксидные композиции с гексагидратом нитрата европия.....	63
<i>3.1.1 Введение люминесцирующих частиц нитрата европия в эпоксидную композицию</i>	<i>64</i>

3.1.2 Исследование процесса отверждения эпоксидных композиций с гексагидратом нитрата европия	66
3.1.3 Изучение термомеханических и оптических характеристик эпоксидных композиций с гексагидратом нитрата европия	72
3.1.4 Исследование люминесцентных свойств эпоксидных композиций с гексагидратом нитрата европия и их практическое использование	75
3.2 Эпокси-фталонитрильное связующее с гексагидратом нитрата европия .	79
3.2.1 Обоснование выбора состава эпокси-фталонитрильного связующего с гексагидратом нитрата европия	80
3.2.2 Исследование реологических характеристик эпокси-фталонитрильного связующего с гексагидратом нитрата европия	81
3.2.3 Исследование процесса отверждения эпокси-фталонитрильного связующего с гексагидратом нитрата европия	86
3.2.4 Исследование термомеханических характеристик отвержденного эпокси-фталонитрильного связующего	88
3.2.5 Получение армированного композиционного материала и визуализация процесса пропитки изделия эпокси-фталонитрильным связующим с гексагидратом нитрата европия	89
3.2.6 Определение механических свойств и горючести композитов на основе эпокси-фталонитрильного связующего с гексагидратом нитрата европия	91
3.3 Люминесцентные неорганические наполнители с оксидной матрицей, допированных лантаноидами в силиконовом компаунде	93
3.3.1 Выбор полимерной матрицы и получение силиконовых композиций на основе оксидов натрия, допированных лантаноидами	93
3.3.2 Структурно-морфологическая характеристика наночастиц оксидов натрия, допированных лантаноидами	95

3.3.3	<i>Оптические характеристики полученных наночастиц оксидов натрия, допированных лантаноидами</i>	97
3.3.4	<i>Применение полученных наночастиц оксидов натрия, допированных лантаноидами в солнечных панелях.....</i>	102
ГЛАВА 4.	ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ	106
4.1	<i>Соединения фторидов и оксидов натрия, допированных лантаноидами в матрице полистирола</i>	<i>106</i>
4.1.1	<i>Морфология наночастиц фторидов и оксидов натрия, допированных лантаноидами, выбор полимерной термопластичной матрицы и приготовление полимерных композиций</i>	<i>107</i>
4.1.2	<i>Применение полученных полимерных композиций наночастиц фторидов и оксидов натрия, допированных лантаноидами в солнечных панелях</i>	<i>110</i>
4.2	<i>Ап-конверсионные наночастицы фторидов иттрия и гадолиния, допированных лантаноидами со структурой ядро/оболочка в матрице полистирола и поливинилового спирта.....</i>	<i>112</i>
4.2.1	<i>Морфология синтезированных наночастиц фторидов иттрия и гадолиния, допированных лантаноидами со структурой ядро/оболочка</i>	<i>113</i>
4.2.2	<i>Исследование оптических характеристик и двухрежимная люминесценция наночастиц фторидов иттрия и гадолиния, допированных лантаноидами со структурой ядро/оболочка</i>	<i>116</i>
4.2.3	<i>Применение двухрежимной люминесценции наночастиц фторидов иттрия и гадолиния, допированных лантаноидами со структурой ядро/оболочка в датчиках температуры</i>	<i>119</i>
4.2.4	<i>Применение двухрежимной люминесценции наночастиц фторидов иттрия и гадолиния, допированных лантаноидами со структурой ядро/оболочка для борьбы с подделками</i>	<i>125</i>

4.3 Перовскитные квантовые точки в матрице полипропилена	126
4.3.1 Особенности синтеза перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена методом экструзии.....	127
4.3.2 Фотофизические и физико-механические свойства композиций перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена	129
4.3.3 Структурные характеристики композиций перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена.....	131
4.3.4 Физико-механические свойства композиций перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена.....	132
4.3.5 Стабильность композиций перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена	133
4.3.6 3D-печать филаментами перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	140
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	143
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ	144

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ЛПКМ – люминесцентные полимерные композиционные материалы

КТ – квантовые точки

ПКТ – перовскитные квантовые точки

НЧ – наночастицы

Ln –лантаноиды

РЗЭ – редкоземельные элементы

PeLEDs – перовскитные светодиоды

МА – метиламмоний

ФА – формамидиний

CsSt – стеарат цезия

PbHal₂ – галогениды свинца

Я/О – ядро/оболочка

ПП – полипропилен

ПВА – поливинилацетат

ПВС – поливиниловый спирт

ПС – полистирол

ПК – поликарбонат

ММА – метилметакрилат

ПММА – полиметилметакрилат

ПДМС – полидиметилсилоксан

ДЭТДА – диэтилтолуолдиамин

ПЭГ – полиэтиленгликоль

ОД – октадекан

StA – стеариновая кислота

StAm – октадециламин

ТГФТ – триглицидилфосфат

ИК – инфракрасный свет

УФ – ультрафиолетовый свет

LIR – отношение интенсивностей люминесценции

FDM – метод послойного наплавления

ACEL – электролюминесцентное устройство переменного тока

ESA – поглощение возбужденного состояния

ETU – апконверсия с передачей энергии

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДМА – динамический механический анализ

XRD – порошковая рентгеновская дифракция

РСА – рентгеноструктурный анализ

pH – кислотность среды

PLQY – квантовый выход люминесценции

FWHM – полная ширина пика на полувысоте

IPCE – спектры внешней квантовой эффективности

E_a – энергия активации

$t_{\text{гель}}$ – время гелеобразования

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

NTSC – стандарт цветового диапазона для телевидения

RoHS – директива по максимально допустимой концентрации свинца

RMS – среднеквадратичная ошибка

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы и разработанность темы. В настоящее время исследования в области оптоэлектроники и светодиодной техники стремительно расширяются. Вместе с этим растет интерес к разработке и изучению новых типов люминофоров и полимерных композиций на их основе. В качестве матриц для люминесцентных полимерных композиционных материалов применяются как термореактивные смолы, сочетающие в себе низкие температуры отверждения и высокую механическую прочность, так и термопластичные матрицы, открывающие доступ к литью под давлением, экструзии и аддитивным технологиям. Инкапсуляция позволяет защитить подверженные деградации под действием влаги и кислорода люминофоры, а также значительно сокращает количество этапов производства. Полимерные композиционные материалы, содержащие люминесцентные частицы, могут успешно применяться для производства дисплеев, светодиодов, изделий солнечной энергетики, термочувствительных сенсоров, в качестве чернил для защиты от подделок, при контроле пропитки связующим во время вакуумной инфузии и многих других областях.

Однако мало работ посвящено улучшению технологичности производства и поиску способов повышения оптических свойств полимерных композиционных материалов с включенными люминофорами и новых направлений их применения. В связи с указанной проблематикой насущной задачей является разработка теоретического и экспериментального подхода к созданию функциональных полимерных композитов с люминесцентными наночастицами методами смешения, растворной технологии и экструзии, а также исследование их функциональных свойств для применения в оптоэлектронике.

Объект исследования. Объектами исследования являются люминесцентные полимерные композиционные материалы на основе соединений редкоземельных элементов и неорганические люминофоры –

перовскитные квантовые точки (ПКТ), фторидные и оксидные частицы, легированные лантаноидами (НЧ Ln). В качестве полимерных матриц выступали как термопластичные матрицы на основе полипропилена (ПП), полистирола (ПС), поливинилового спирта (ПВС), поливинилацетата (ПВА), так и термореактивные матрицы на основе эпоксидных, эпоксифталонитрильных смол, триглицидилфосфата и силикона.

Предмет исследования. Предметом исследования являются технологические свойства переработки люминесцентных материалов с термопластичными и термореактивными матрицами, их термические, оптические, физико-механические свойства, стабильность, а также поиск области их применения.

Цель работы: разработать люминесцентные полимерные композиционные материалы и исследовать их функциональные свойства для применения в качестве филаментов для 3D-печати, оптической термометрии, защитных чернил от контрафактной продукции, светопреобразующего слоя в солнечных панелях и в мониторинге пропитки при вакуумной инфузии.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи.

1. Синтезировать различные люминесцентные наполнители, такие как перовскитные квантовые точки и лантаноидные фторидные и оксидные наночастицы, и структуры ядро/оболочка на их основе. Изучить морфологические и фотофизические свойства полученных наночастиц.

2. Изучить реологические свойства и оптимизировать температурно-временные режимы отверждения люминесцентных полимерных композиционных материалов на основе термореактивных связующих.

3. Получить образцы люминесцентных полимерных композиционных материалов на основе термореактивных и термопластичных матриц методами смешения, растворными технологиями и совместной экструзии.

4. Изучить влияние полимерной матрицы на стабильность и оптические характеристики люминесцентных наполнителей, а также оценить физико-

механические, термические и эксплуатационные свойства полученных композиционных материалов.

5. Провести апробацию полученных люминесцентных композиций для применения в светоизлучающих изделиях и покрытиях.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» по п.1 – «Физико-химические основы технологии синтетических и природных полимеров, разработка рецептуры; процессы синтеза (в том числе нетрадиционные) в эмульсии, суспензии, процессы в расплаве и твердой фазе, очистка готового продукта и его характеристика»; п.2 – «Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки, резины, пленки, покрытия, нетканые материалы, натуральные, искусственные и синтетические кожи, клеи, компаунды, композиты, бумага, картон, целлюлозные и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации; вулканизация каучуков; сшивание пластмасс; фазовое разделение растворов; отверждение олигомеров»; и п.6 – «Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических и природных полимерных материалов и изделий; теоретические и прикладные проблемы стандартизации

новых синтетических и природных полимерных материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки».

Научная новизна работы:

Разработан одностадийный способ синтеза *in-situ* металлгалогенидных перовскитных квантовых точек непосредственно в расплаве при совместной экструзии полимера и прекурсоров в двухшнековом экструдере без использования растворителей, позволяющий получать люминесцентные филаменты для 3D-печати различной окраски: синего, зеленого и красного цвета.

Разработаны новые концентрированные композиции на основе ТГФТ с предельным содержанием нитрата европия (до 50 мас.%) при гомополимеризации которого сохраняется оптическая прозрачность и люминесценция ионов европия;

Теоретическая значимость работы. Установлено, что высокая концентрация нитрата европия в ТГФТ достигается при предельном соотношении 7 молекул ТГФТ на один ион европия, что обеспечивает отсутствие концентрационного тушения в системе.

Установлена взаимосвязь между архитектурой наночастиц со структурой ядро/оболочка состава $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}@ \text{NaGdF}_4:\text{Ce,Tb}$ и эффективностью их люминесценции в полимерной среде. Доказано, что формирование оболочки позволяет минимизировать поверхностные дефекты ядра и безызлучательные потери, обеспечивая увеличение квантового выхода апконверсионной люминесценции более чем в 2 раза.

Показано, что формирование перовскитных квантовых точек может происходить непосредственно из прекурсоров в расплаве полипропилена при экструзии, что служит научной основой для совмещения процессов формирования неорганической люминесцентной фазы и переработки термопластичного полимера.

Предложен возможный механизм преобразования УФ-излучения наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ и $\text{NaGdF}_4:\text{Ce/Eu}$: перенос заряда на длинах волн 200-300

нм в оксидных и 250-320 нм во фторидных системах обеспечивают эффективное поглощение УФ-области с переизлучением на длине волны 610-630 нм, соответствующей максимуму спектральной чувствительности кремниевых фотоэлементов.

Практическая значимость работы. Предложенная система ТГФТ с нитратом европия может служить концентратом для введения люминесцентной добавки ионов европия в эпоксидные полимеры на стадии приготовления и обеспечивать их равномерное распределение с функцией маркировки и защиты полимерных изделий от подделок.

Разработано низковязкое люминесцирующее эпокси-фталонитрильное связующее с классом горючести UL-94 V-0 с функцией мониторинга фронта пропитки при вакуумной инфузии и оптимизирован его режим отверждения.

Разработана технология получения составов люминесцентных филаментов ПП/ПКТ для 3D-печати методом FDM с квантовым выходом до 65% и высокой влагостойкостью.

Получены опытные прототипы устройств на основе разработанных композитов: оптические термометры для микроэлектроники, спектрально-преобразующие покрытия для солнечных элементов, повышающие квантовую эффективность в УФ-области на 5-7% и двухрежимные чернила для защиты от подделок.

Получены патенты РФ на изобретения № 2803307 (композиция ПП/ПКТ) и № 2762559 (состав низковязкого эпокси-фталонитрильного связующего). Результаты внедрены в технологию получения электронных компонентов в ООО НПО «Квинтех».

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационной работы является последовательный и системный подход к разработке и получению функциональных люминесцентных полимерных композиций и включает исследование оптических, люминесцентных, теплофизических, реологических, механических свойств, физико-химическую

характеризацию структуры, а также технологии переработки полученных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способы синтеза и результаты исследования морфологических и фотофизических характеристик люминесцентных наночастиц - неорганических фторидных и оксидных комплексов, легированных лантаноидами, а также структур ядро/оболочка на их основе, галогенидных перовскитных квантовых точек.

2. Способы получения люминесцентных полимерных композиций методами смешения, растворными технологиями и экструзии на примере полипропилена, содержащего перовскитные квантовые точки, термореактивных матриц, наполненных европием, и неорганических фторидных и оксидных комплексов, легированных лантаноидами, и их структур ядро/оболочка в силиконовой и полистирольной матрицах, в пленках поливинилацетата и поливинилового спирта.

3. Результаты исследования стабильности и влияния полимерной матрицы и люминесцентных наночастиц на фотолюминесцентные свойства композиций на основе термопластов, термореактопластов, силиконов и других полимерных матриц.

4. Демонстрация областей применения разработанных материалов в различных областях (люминесцентные полимеры, чернила для обнаружения подделок, бесконтактные оптические термометры, в составе кремниевых солнечных элементов, системы контроля пропитки в ходе получения полимерных композитов).

Степень достоверности результатов обеспечивается применением сертифицированного калиброванного оборудования и средств измерения с соответствующим уровнем точности, использованием современных программных комплексов для обработки и прогнозирования данных, согласованием расчетных и экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях: Сборник тезисов работ международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения». – Москва: 2020, 2021; Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020». – Москва; Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». – Москва; Сборник Тезисов Всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань: 2021, 2022, 2025; Материалы Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Нальчик: 2022, 2024; Научно-производственный Форум Полимерум. Сборник научных трудов. – Москва: 2025.

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальной работы по получению композитов методами экструзии и растворного смешения, подготовке стандартных образцов; проведении измерений с применением современных методов исследования; анализе и обсуждении результатов эксперимента и математической обработке данных.

Публикации. По результатам исследований по теме диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 6 статей изданы в журналах, рекомендуемых ВАК, получено 2 патента на изобретение и опубликовано 10 тезисов докладов в сборниках научных трудов и материалов российских и международных конференций.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Амировой Л.М. за постоянное внимание и чуткое руководство при выполнении работы, к.х.н. Солодову А.Н. за всестороннюю помощь в проведении экспериментов и консультации в исследованиях, к.ф.-м.н. Шмелеву А.Г. за проведение исследований оптических свойств люминесцентных материалов, к.т.н. Балькаеву Д.А. за важные конструктивные замечания при написании диссертации, автор выражает признательность всем сотрудникам Казанского физико-технического

института им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук» и кафедры неорганической химии КФУ за помощь при выполнении работы.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, характеристики объектов исследования, двух глав результатов и их обсуждения, выводов и списка использованных источников в количестве 151 наименований, содержит 20 таблиц и 62 рисунка. Общий объем работы – 161 страница.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Термореактопласты в люминесцентных полимерных композиционных материалах

Современные направления в области функциональных материалов активно развиваются в сторону люминесцентных полимерных композиций, включающих как различные люминофоры, так и различные полимерные матрицы. Люминофоры – химические соединения, проявляющие люминесценцию (флуоресценцию или фосфоресценцию), они применяются практически везде – от источников освещения и электронной техники до медицинской визуализации. Но существенным их недостатком, ограничивающее их практическое применение заключается в их слабой стойкости к внешним воздействиям (УФ-облучению, высоким температурам, химическим веществам). Одним из способов их защиты от внешних воздействий – помещение в полимерную матрицу [1–3], которое также позволяет перерабатывать композиционный материал в готовые изделия популярными способами. Люминесцентные полимерные композиционные материалы (ЛПКМ) представляют собой гибридные системы, в которых люминофоры заключены в полимерную матрицу. Сочетание оптических свойств неорганических или органических люминофоров с технологичностью и доступностью полимеров открывает широкие возможности для создания материалов нового поколения [4].

Люминесцентные полимерные композиционные материалы на основе термореактивных (реактопластичных) матриц представляют собой одни из наиболее технологически востребованных классов функциональных материалов в современной оптоэлектронике, сенсорике и системах защиты информации [5]. В отличие от термопластичных матриц термореактопласты формируют сшитую структуру, что обеспечивает высокую термическую стабильность, химическую стойкость и механическую прочность конечного композита, для инкапсуляции люминесцентных материалов часто

используются в качестве матриц эпоксидные смолы и силиконы [6]. Интеграция люминесцентных частиц в такие матрицы открывает возможности создания материалов с заданными оптическими характеристиками, сохраняющими функциональность в экстремальных условиях эксплуатации.

Особую привлекательность представляют полимерные матрицы, модифицированные редкоземельными элементами, поскольку они сочетают технологическую доступность обработки с возможностью нанесения на разнообразные поверхности, а также характеризуются узкими полосами излучения и высокой квантовой эффективностью, длительным временем жизни возбужденного состояния и высокой термической стабильностью [7–9]. Это обеспечивает высокую цветовую чистоту, критически важную для дисплеев и систем освещения. Ионы редкоземельных металлов обладают низкой электроотрицательностью и сильной оксифильностью, что позволяет металлу координироваться с кислородом эпоксидного кольца и выступать в качестве катализаторов гомополимеризации эпоксидных олигомеров. Функциональные металлосодержащие полимеры применяются в широком спектре применений, включая фотовольтаику, химические зонды и датчики, катализ и телекоммуникации [10–12]. Ключевым преимуществом таких материалов выступают уникальные фотофизические параметры координационных соединений металлов, среди которых – способность к фосфоресценции, пролонгированное время затухания возбужденного состояния и возможность тонкой настройки спектральных характеристик излучения.

Эпоксидные смолы представляют собой востребованный класс конструкционных полимеров [13]. Они ценны и наиболее изучены за счет своих ценных свойств: низкая плотность, высокая механическая прочность, хорошая технологичность, а для получения люминесцентных композитов – благодаря оптической прозрачности в видимом диапазоне, отличной адгезии к различным подложкам и возможности отверждения при комнатной или незначительно повышенной температуре [14]. Эпоксидные смолы активно

применяются для инкапсуляции светодиодов [15; 16]. Среди разнообразия эпоксидных смол, для светодиодов малой мощности наиболее часто используются эпоксидные смолы на основе бисфенола А. Также известно, что трифлаты иттербия, эрбия, скандия и лантана успешно применялись как катализаторы отверждения систем на основе диглицидилового эфира бисфенола А [17–19].

Введение люминесцентных частиц в эпоксидные матрицы обычно осуществляется на стадии жидкого прекурсора, что обеспечивает равномерное распределение наполнителя и минимизацию агломерации. Таким способом исследователи [20] приготовили нанокомпозиты эпоксидная смола/квантовые точки ZnO путём введения наночастиц в матрицу методом прямой дисперсии. Эпоксидная смола применялась в качестве упаковочного материала для твёрдотельных светодиодов. Материалы обладают высокой прозрачностью в видимой области и имеют широкий пик излучения при 442 нм. Нанокомпозиты испускают интенсивную люминесценцию благодаря равномерной дисперсии квантовых точек ZnO в эпоксидной смоле. Однако эпоксидные матрицы склонны к фотоокислительной деградации и пожелтению под действием УФ-излучения, что ограничивает их применение в устройствах с длительным сроком службы без дополнительной стабилизации [10]. Добавление люминофоров, например квантовых точек может придавать не только люминесцентные свойства, но и УФ-защиту. Полупроводниковые квантовые точки оксида цинка (ZnO) обеспечивают эффективную УФ-защиту и интенсивную люминесценцию, однако им свойственна проблема агломерации [21]. Квантовые точки селенида кадмия обладают превосходными фотолюминесцентными характеристиками, но дополнительная функционализация их поверхности органическими лигандами, такими как карбоксильные группы, значительно улучшает совместимость квантовых точек с эпоксидной смолой и повышает ударную вязкость композитов на 20-44%.

В промышленности растет спрос на высокотемпературные полимеры, способные эксплуатироваться в экстремальных условиях. Эпоксидные смолы не могут предоставить высокие термомеханические свойства изделиям. Поэтому множество работ посвящено повышению термической стабильности эпоксидных смол путем модификации существующих и разработке новых отвердителей и наполнителей [22; 23]. Еще одним более экономичным и эффективным способом модификации является введение сополимеров. Высокотемпературные полимеры, в том числе фталонитрильные, занимают особое положение в связи с широким спектром их применения в различных отраслях [24; 25]. Использование фталонитрильных смол в качестве матрицы для получения армированных пластиков позволяет сочетать высокую жесткость конструкции и теплостойкость [26; 27]. Фталонитрильные полимеры являются одними из самых термостойких полимеров, обладают отличными диэлектрическими характеристиками и стойкостью к действию агрессивных сред. Однако одной из основных проблем фталонитрильных смол является высокая температура плавления большинства известных мономеров. Для ее снижения исследователи синтезируют низкоплавкие мономеры, но это приводит к снижению температуры стеклования и не позволяет значительно снизить вязкость расплава мономера [28]. Высокая вязкость смолы не позволяет достаточно качественно выполнить пропитку армирующего наполнителя методами вакуумной инфузии или RTM-формования, а также затрудняет ее проникание в тонкостенные части заготовки. Известны способы модификации фталонитрильных мономеров, путем совместного отверждения с 3-аминофенилацетиленом [29], бензоксазинами [30], меламином [31], а также использование смесей фталонитрильных мономеров [32]. Такие подходы позволяют расширить технологическое окно переработки, однако не всегда обеспечивают необходимый комплекс свойств, требуемый для высоконагруженных конструкционных материалов.

Таким образом большой интерес представляет использование смесей фталонитрильных мономеров с эпоксидными смолами [33–35]. Эпоксидные

смолы обладают низкой вязкостью, хорошей адгезией к армирующим материалам и широким технологическим окном, что делает их идеальными кандидатами для модификации высоковязких фталонитрилов. Смешение фталонитрильных мономеров с эпоксидными смолами приводит к снижению температуры плавления фталонитрильных мономеров, а получаемые полимеры имеют повышенную теплостойкость по сравнению с чистыми эпоксидными аналогами. При этом решается ряд практических задач, таких как улучшение технологичности, удешевление композиций и повышение прочностных характеристик материала [36; 37].

Повышение огнестойкости эпокси-фталонитрильных полимеров является еще одной важной задачей, которая часто решается введением в состав полимера различных антипиренов [38–40]. В большинстве областей применения подобных материалов ужесточаются требования к пожарной безопасности, особенно в авиационной промышленности, поэтому применение огнестойких материалов является приоритетным направлением разработок. Глицидиловые эфиры кислот фосфора являются известными антипиреирующими добавками к эпоксидным композициям [41; 42], позволяющими одновременно снижать их вязкость. Фосфорсодержащие соединения способствуют образованию защитного коксового слоя тем самым подавляя горение. В связи с этим модификация эпокси-фталонитрильных композиций триглицидилфосфатом способно привести к снижению их вязкости и получению полимеров пониженной горючести.

Среди обширного спектра полимерных материалов, применяемых в качестве матриц для инкапсуляции люминофоров, силиконовые композиции представляют особый интерес благодаря сочетанию оптических, термомеханических свойств, высокой гибкости и возможности получения пленок. Силиконовые смолы и полисилоксаны обладают высокой оптической прозрачностью в широком спектральном диапазоне, способны выдерживать температуры от -50 до 260 °С, стойки к действию ультрафиолета и влаги [43]. Эти свойства делают силиконовые матрицы привлекательными для

высокотехнологичных сфер применения, таких как светодиодная техника, фотогальваника и оптоэлектроника, где требуются материалы, способные сохранять стабильность свойств в условиях интенсивного светового потока и повышенных температур.

Введение органических и неорганических люминесцентных наполнителей – самый простой способ получения люминесцентных силиконовых материалов. Среди люминофоров для получения люминесцентных полимерных композиционных материалов на основе силикона известны неорганические наполнители: квантовые точки легированного графена [44] и типичные полупроводники CdSe, CdS и ZnS, позволяющие изготавливать гибкие электролюминесцентные устройства (рисунок 1.1) [45; 46], а также металлоорганические каркасы, содержащие лантаниды [47].

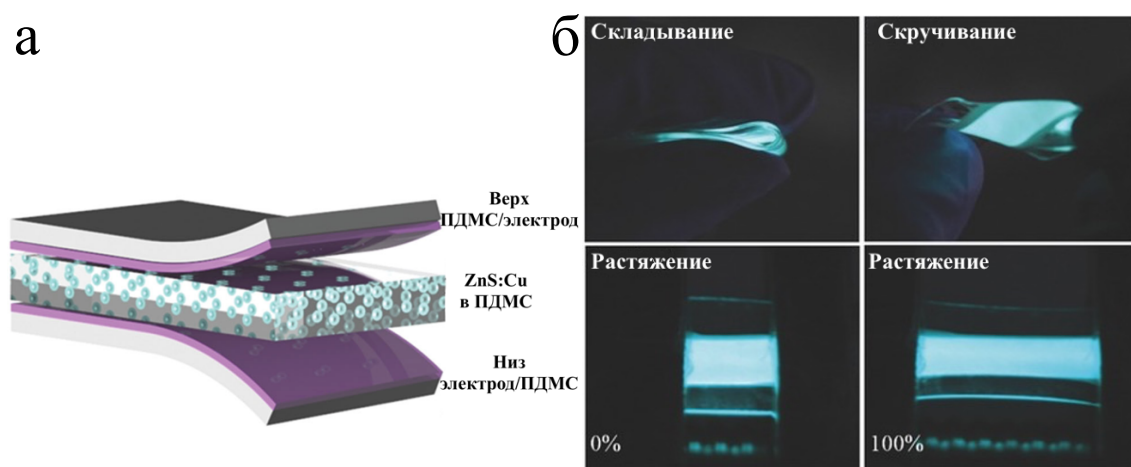


Рисунок 1.1 – а) Схематические изображения архитектуры устройства из силикона с инкапсулированными квантовыми точками ZnS; б) Электролюминесцентное устройство при механических воздействиях в виде растяжения и скручивания [45]

Помимо придания люминесцентных свойств некоторые люминофоры могут придавать и уникальные свойства такой композиции. Известно, что

квантовые точки ZnS в матрице полидиметилсилоксана (ПДМС) обеспечивают электролюминесценцию силиконовых материалов при приложенном напряжении до 200 В [45]. И благодаря гибкости силиконовой матрице исследователями было изготовлено растяжимое электролюминесцентное устройство переменного тока (ACEL) синего цвета. Также при легировании квантовых точек ZnS атомами марганца или меди возможно получать электролюминесценцию оранжевого и зеленого цвета соответственно [45; 48; 49]. Люминесцентные наполнители могут играть роль комплексов с двойной функциональностью – одновременно выступать в качестве катализатора и люминофора. Например, при добавлении $\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}(\text{PPh}_3)$ в силиконовый каучук исследователями удалось достигнуть квантового выхода 12,5% при этом люминофор выступал в роли катализатора реакции сшивания [50]. Известно применение координационных соединений редкоземельных металлов, обеспечивающих сравнительно высокий квантовый выход. Исследователями удалось достигнуть квантовой эффективности фотолюминесценции 33% путем включения $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ в силиконовую матрицу [51].

Неорганические люминесцентные материалы, активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), традиционно привлекают внимание исследователей благодаря высокой фотохимической и термической стабильности, узким полосам излучения, обусловленным внутриконфигурационными $4f-4f$ переходами, длительным временам жизни возбужденных состояний и воспроизводимости спектральных характеристик [52]. Иммобилизация таких люминофоров в силиконовой матрице позволяет объединить преимущества неорганических люминофоров с технологичностью полимерных композитов, создавая материалы с заданными оптическими свойствами для конкретных приложений. На основе комплексов РЗЭ были получены силиконовые материалы (ПДМС/Eu-Tb) с квантовым выходом, достигающим 40% и настраиваемым цветом фотолюминесценции [53].

Силиконовая матрица обеспечивает эффективную защиту люминофорных частиц от воздействия окружающей среды, предотвращает агломерацию частиц и способствует равномерному распределению люминофора в объеме композита, что критически важно для достижения высокой эффективности свето-преобразования. Подобные материалы могут использоваться в качестве светоизлучающих слоев для гибких дисплеев, а также в качестве самовосстанавливающихся защитных покрытий для экранов электронных устройств.

1.2 Термопластичные матрицы в люминесцентных полимерных композиционных материалах

Существует множество полимерных и неорганических материалов для защиты люминофоров и их правильный выбор влияет на стабильность, сохранение люминесцентных свойств. Эти материалы должны обладать механической прочностью, влаго- и воздухонепроницаемостью, чтобы избежать деградации люминесцентных частиц окислением от воздуха из окружающей среды. Термореактивные смолы широко исследуются и применяются в промышленности для покрытий люминофоров, в первую очередь наибольшее распространение получили эпоксидные смолы, что обусловлено их превосходными адгезионными характеристиками, низкой усадкой при отверждении и высокой химической стойкостью, эффективно изолирующих люминофор от внешних воздействий. Тем не менее их применение сопряжено с рядом фундаментальных ограничений, обусловленных их особенностями процесса отверждения. Многие связующие требуют высокие температуры постотверждения, необходимые для достижения максимальной степени конверсии функциональных групп и, как следствие, оптимальных теплофизических характеристик, могут приводить к термической деградации чувствительных люминесцентных частиц, вместе с этим сшитая полимерная сетка не подлежит вторичной переработке и при

наличии незначительного дефекта материал требует полной замены. Кроме того, процесс отверждения очень продолжительный, что ограничивает промышленное производство. В связи с этим в последние годы наблюдается тенденция к исследованиям материалов, подлежащих повторной переработке и с наращиванием темпов производства необходимо получать изделие максимально быстро.

Термопластичные полимеры, в отличие от реактопластов, способны переходить в вязкотекучее состояние при нагреве и затвердевать при охлаждении почти без необратимых химических превращений, что открывает возможности для вторичной переработки, ремонта и модификации готовых изделий, а также существенно упрощает технологические процессы получения композитов за счет применения хорошо отработанных методов экструзии, литья под давлением и аддитивного производства. К тому же термопластичная матрица обеспечивает равномерное распределение люминофоров в матрице без их агрегации, которая может приводить к концентрационному тушению люминесценции и снижению эффективности.

При выборе термопластичных матриц для применения в роли матрицы люминесцентных полимерных материалов следует учитывать их оптические свойства. Полимерная матрица обеспечивать высокую прозрачность в видимом диапазоне спектра, а также обладать отсутствием поглощения в эффективной области действия люминофоров. Показатель преломления также играет немаловажную роль в реализации применения полимерных матриц в оптических материалах. Например, исследователями [54] изучался вопрос замены стекла на полимерные аналоги в светоизлучающих устройствах. Авторами исследовано более 20-ти полимерных материалов, среди которых полиметилметакрилат, полистирол и поликарбонат. Все аналоги показали узкий диапазон показателя преломления, что в ряде применений ограничивает их выбор. Большая часть термопластичных полимеров являются полукристаллическими, это означает что они обладают определенной степенью светорассеяния из-за кристаллических структур. Но процесс

кристаллизации легко управляем, путем введения нуклеирующих агентов или изменяя параметры процесса переработки полимера можно обеспечить формирование мелких кристаллов, тем самым снизить светорассеяние и повысить общую прозрачность материала.

Полистирол (ПС) является одним из самых популярных термопластичных полимеров. Это хрупкий полимер, который одновременно имеет высокую жесткость и прост в производстве. Он бесцветный и прозрачный в видимой области спектра, обладает хорошей формуемостью, стабильностью и легкостью переработки [55]. Чаще всего его применяют в виде пенополистирола в упаковке и строительстве [56]. Он хорошо растворяется в полярных растворителях, что позволяет изготавливать люминесцентные полимерные материалы растворным методом.

Его выбирают для изготовления солнечных элементов, в котором полистирол выполняет роль слоя для переноса электронов и дырок. В исследовании [57] гибридные органическо-неорганические перовскитные солнечные элементы улучшены за счет добавления небольшого количества полистирола в электрон-транспортный слой. Полистирол в этой системе улучшил однородность переходного слоя и снизил рекомбинацию электрон-дырочных пар. В результате полезная эффективность солнечных элементов увеличилась с 9,56% до 10,68%.

Помимо этого, известна работа по получению люминесцентных полимерных пленок полистирола и европия (Eu^{3+}) [58]. Пленки получены путем растворения полимера и РЗМ в толуоле, а затем осаждением компонентов на кварцевую пластину с испарением растворителя. Исследователи достигли концентрации 30 мас.% комплекса Eu^{3+} , при этом матрица полистирола позволила увеличить квантовую эффективность до 45,7% в отличие от чистого порошка комплекса Eu^{3+} с квантовой эффективностью 15,6%.

Поливиниловый спирт и поливинилацетат широко используются в красках, клеях или при создании нетканых материалов. В получении

люминесцентных полимерных материалов они известны тем, что способны создавать полимерные координационные соединения с ионами лантаноидов [59]. Также они могут быть легко переработаны в различные формы, такие как эмульсии, плёнки и волокна. Люминесцентные полимерные материалы на его основе могут применяться в красках, клеях с особыми люминесцентными свойствами или при создании спецодежды в текстильной промышленности.

В работе изучался вопрос создания комплексного координационного соединения ПВА/ Eu^{3+} . Сообщается об образовании координационной связи кислорода в ПВА с Eu^{3+} и значительном увеличении интенсивности фотолюминесценции ПВА/ Eu^{3+} в 3 раза, чем у EuCl_3 , благодаря эффективному переносу энергии от полимерных лигандов к ионам европия.

Также много исследований посвящено получению фотолюминесцентных нановолокон из ПВА [60–63]. Важной особенностью поливинилацетата, как и полистирола является получение нановолокон электропрядением [64]. Например, в статье [65] изготовлены люминесцентные нановолокна из нанокристаллов германия Ge в матрице поливинилового спирта. Исследователи сравнили фотолюминесценцию Ge и Ge/ПВС и обнаружили очень похожие пики в обоих случаях с незначительным смещением пика Ge/ПВС в сторону больших длин волн по сравнению с излучением Ge, где пик расположен на 422 нм. Они успешно продемонстрировали, что люминесцентные полимерные нановолокна обладают уникальными оптическими свойствами, что делает их полезными для применения в фотонике и оптоэлектронике.

Поливиниловый спирт успешно применяется в получении гибких электролюминесцентных устройств. Поливиниловый спирт является водорастворимым биосовместимым полимером и позволяет получать экологичным способом композитные пленки и открывает возможности применения в биомедицинской области [66]. Сообщается что матрица поливинилового спирта успешно позволила создать электролюминесцентное

устройство на основе частиц ZnS:Cu [67]. При этом применен экологичный подход с применением обычной воды в качестве растворителя.

Среди термопластичных полимеров общего назначения особое внимание исследователей привлекают полиолефины, в первую очередь полипропилен и полиэтилен, что обусловлено их широким промышленным производством, низкой стоимостью, высокой химической инертностью и выдающимися барьерными свойствами по отношению к кислороду и водяному пару. К тому же обширные исследования и опыт промышленности только увеличивает интерес для его использования. Но сравнительно не много работ посвящено изучению полипропиленовой матрицы для инкапсуляции люминофоров. Вероятно, это связано с тем, что большинство примеров включения люминесцентных частиц в полимерную матрицу применяется через растворный метод. Полипропилен имеет высокую стойкость к действиям растворителей и только при воздействии большой температуры. А высокая температура приводит к термической деградации люминесцентных частиц. В работе [68] приведено сравнение полимерных матриц полипропилена и ПММА для инкапсуляции квантовых точек состава ZnCdSeS/ZnS для зелёных КТ и ZnCdSe/ZnS для красных КТ. Применение полипропиленовой матрицы показало лучшую устойчивость к воде и кислороду, чем плёнки КТ/ПММА, изготовленная пленка ПП/КТ сохранила более 90% исходной фотолюминесценции, тогда как в пленке КТ/ПММА этот показатель снизился до 25%.

Стоит отметить, что полипропилен в отличие от полистирола является полукристаллическим полимером и его оптические свойства сильно зависят от полученной кристаллической структуры. Наличие кристаллической структуры влияет на показатель преломления и общую прозрачность полимерной матрицы. Степень кристалличности полукристаллических материалов

1.3 Люминесцентные наполнители

В последние десятилетия наблюдается стремительный рост исследований в области функциональных полимерных композитов, содержащих неорганические люминесцентные наночастицы. Эти материалы привлекают внимание ученых и инженеров благодаря возможности тонкой настройки оптических свойств для применения в оптоэлектронике, сенсорике, защите от подделок и энергетике. И с каждым годом в этих областях стремительно растут требования к фотолюминесцентным свойствам и стабильности. В частности, среди них особое место занимают металлгалогенидные перовскитные квантовые точки, демонстрирующие уникальные фотофизические характеристики и возможность точной настройки цвета эмиссии. К материалам с уникальными оптическими свойствами стоит отнести наночастицы на основе фторидов и оксидов лантанидов, проявляющих антистоксовую люминесценцию. Соединения комплексов РЗЭ обладают особыми свойствами для конкретных областей применения и доступностью.

1.3.1 Люминофоры на основе РЗЭ и их комплексы

Лантаноиды являются наиболее перспективными материалами среди соединений редкоземельных элементов благодаря их оптическим свойствам. Они особенно полезны для технологий, использующих их способность реагировать на определённую длину волны света благодаря узкой полосе излучения, чрезвычайно большому времени жизни люминесценции и электронным переходам между 4f-орбиталями [69; 70]. В научной литературе детально проанализированы люминесцентные характеристики соединений на основе ионов европия [71], тербия [71], неодима [72] и самария [73]. Особое место среди лантанидов занимают трехзарядные катионы европия, чьи спектральные сигнатуры в красной зоне видимого диапазона отличаются

высокой узкополосностью. Электронная конфигурация ионов Eu^{3+} обеспечивает ряд преимуществ: значительный энергетический разрыв между основным и возбужденными уровнями, способствующий излучательной релаксации в видимой области, отсутствие вырождения ключевых энергетических состояний, слабую чувствительность важнейших оптических переходов к воздействию кристаллического поля, а также благоприятные предпосылки для квантово-химического моделирования фотофизических процессов в материалах данного типа. Характер люминесценции лантанидных ионов в существенной мере детерминирован архитектурой полимерного носителя. Современные исследования в данной области охватывают синтез и всестороннюю характеризацию РЗЭ-содержащих материалов на базе различных полимерных платформ, при этом наиболее распространенным матричным материалом выступает полиметилметакрилат [74–76].

Например, известно получение высоколюминесцентных полимерных композиций с длительным временем жизни возбужденного состояния и повышенным квантовым выходом путем помещения в эпоксидную матрицу металло-органических каркасов типа $\text{Ln-MOF}@{\text{Ln-MOF}} = [\text{Ln}(\mu_3\text{-BTC})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$; $\mu_3\text{-BTC} = 1,3,5\text{-бензолтрикарбоновая кислота}$) [13] либо наночастиц фторида кальция, легированных ионами лантанидов [77]. Важно отметить, что в указанных работах координация ионов РЗЭ с полимерной матрицей осуществлялась опосредованно, а их массовое содержание в композитах оставалось относительно низким. Тем не менее, в отдельных случаях удается достичь существенной загрузки люминофора: например, введение до 30 мас.% комплекса европия(III) в полистирольную матрицу [78]. При этом следует учитывать, что превышение определенного порога концентрации металлических центров в люминофорах может приводить к эффекту концентрационного тушения. Так, в ПММА-пленках, содержащих комплексы Eu(III) и Tb(III) , максимум интенсивности излучения фиксировался при 17,5 и 15 мас.% соответственно, хотя классическое тушение обычно проявляется уже при 3-10 мас.% [78].

1.3.2 Фторидные и оксидные комплексы лантанидов с двухрежимной люминесценцией и структурой ядро/оболочка

Одной из актуальных задач современной фотоники является совпадение спектра источника света с областью поглощения целевого устройства. Когда эти спектры не совпадают, возникают потери энергии и снижается общая эффективность системы [79; 80]. Это особенно важно для кремниевых солнечных элементов, которые плохо используют ультрафиолетовую часть солнечного спектра.

Для решения проблемы спектрального рассогласования применяют светопреобразующие материалы, способные менять длину волны падающего излучения. Среди таких материалов особое место занимают неорганические люминофоры, активированные ионами редкоземельных элементов. Их преимущества включают высокую стабильность при нагреве и облучении, узкие полосы излучения, длительные времена жизни возбуждённых состояний и возможность точной настройки спектральных характеристик за счёт подбора состава матрицы и легирующих добавок [81; 82].

Трёхвалентный ион европия (Eu^{3+}) является одним из наиболее востребованных активаторов благодаря интенсивному красному свечению в области 610-630 нм, которое возникает за счёт электрического дипольного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ [83]. Такое излучение совпадает с максимумом чувствительности кремниевых фотоэлементов. Поэтому люминофоры на основе европия широко используют для преобразования УФ-излучения в видимый диапазон в светотехнике, фотогальванике и биофотонике [84].

В качестве матриц для активации европием применяют как фторидные, так и оксидные соединения. Фториды, например β -фаза NaGdF_4 , обеспечивают высокую квантовую эффективность люминесценции благодаря низкой энергии фононов решётки, что снижает вероятность безызлучательной релаксации. Оксидные матрицы, такие как Gd_2O_3 , отличаются термической стабильностью и наличием широких полос поглощения, связанных с

переносом заряда от лигандов к активатору, что упрощает возбуждение коротковолновым излучением [79; 85].

Однако системы на основе чистых $f-f$ переходов (Eu^{3+} , Gd^{3+}) имеют ограниченную область эффективного поглощения из-за узких полос и низкой силы осциллятора соответствующих переходов. Для расширения спектрального окна возбуждения в матрицу вводят ионы церия (Ce^{3+}), обладающие разрешённым $4f \rightarrow 5d$ переходом с широкой полосой поглощения в диапазоне $\sim 250\text{--}320$ нм [8; 86]. В таких содопированных системах церий эффективно поглощает УФ-излучение и передаёт энергию ионам европия как напрямую, так и через подрешётку гадолиния, что существенно повышает эффективность люминесценции при облучении солнечным светом.

Несмотря на очевидный потенциал систем типа $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, их оптические свойства и возможности практического применения в фотоэлектрике изучены недостаточно [87–89]. В связи с этим актуальным является синтез и комплексная характеристика даун-конверсионных наночастиц на основе фторидных и оксидных матриц, активированных европием и церием, а также оценка их эффективности в составе светопреобразующих покрытий.

Современное материаловедение демонстрирует динамичное развитие в области наноструктурированных систем, где особое место занимают композиты со структурой ядро/оболочка. Подобные архитектуры, например, на основе фторидных матриц NaYF_4 , легированных ионами иттербия и эрбия, с оболочкой из NaGdF_4 с примесями церия и тербия, позволяют существенно модифицировать оптические характеристики исходных частиц. Формирование гетероструктур способствует не только усилению люминесценции, но и повышению химической стабильности и биосовместимости материала. Реализация таких сложных систем требует глубокого понимания физико-химических процессов наноуровня, включая выбор методов синтеза, таких как сольвотермальная обработка, гидротермальное осаждение или соосаждение. Оптимизация технологических

параметров обеспечивает контроль над морфологией и однородностью частиц, что критически важно для управления их фотолюминесцентными и магнитными свойствами. Уникальное сочетание редкоземельных ионов в наночастицах типа $\text{NaYF}_4/\text{Er}@\text{NaGdF}_4/\text{Tb}$ открывает перспективы их использования в лазерных технологиях, светодиодной технике и системах медицинской визуализации, включая магнитно-резонансную томографию.

Явление ап-конверсионной люминесценции представляет собой специфический вид антистоксового излучения, в ходе которого происходит преобразование низкоэнергетического длинноволнового излучения в высокоэнергетическое коротковолновое [90]. Данный процесс представляет особый интерес для биомедицинских исследований, поскольку позволяет конвертировать ближнее инфракрасное излучение, обладающее высокой глубиной проникновения в биологические ткани, в видимый диапазон, что расширяет возможности биомониторинга на значительных рабочих расстояниях [91]. Принципиальное отличие ап-конверсии от классической фотолюминесценции заключается в последовательности поглощения энергии. Для реализации излучательного перехода из возбужденного состояния в основное состояние или уровень с меньшей энергией необходимо предварительное достижение метастабильного промежуточного состояния [92].

Существующие механизмы преобразования энергии в лантанидных системах классифицируются на три основные категории: поглощение возбужденного состояния (ESA), ап-конверсия с передачей энергии (ETU) и фотонная лавина [93]. Последний механизм редко наблюдается в наноразмерных материалах, поэтому основное внимание уделяется первым двум. Механизм ESA характерен для материалов с одним типом легирующей примеси. При резонансном возбуждении ион переходит из основного состояния на метастабильный уровень, после чего последовательно поглощает второй фотон для перехода в более высокое возбужденное состояние. Излучательная рекомбинация сопровождается эмиссией фотона с энергией,

превышающей энергию возбуждения. Для эффективности этого процесса необходима низкая концентрация активных ионов, что минимизирует потери на перекрестную релаксацию.

Наиболее эффективным признан механизм ап-конверсии с передачей энергии, реализуемый в системах с сенсibilизатором и активатором. В данном случае сенсibilизатор поглощает фотон и передает энергию активатору, переводя его на метастабильный уровень, после чего следует повторный процесс передачи или поглощения для достижения высшего возбужденного состояния. При сходной природе ионов возможна перекрестная релаксация. Также существуют кооперативные механизмы, где несколько центров участвуют в сенсibilизации или люминесценции одновременно. Преимуществом ETU перед ESA является возможность использования единого источника возбуждения, однако для реализации передачи энергии требуется высокая концентрация лантанидных ионов для обеспечения их взаимодействия.

Эффективность процесса напрямую зависит от свойств матрицы и легирующих ионов. Матрица должна обладать низкой энергией фононов решетки для минимизации безызлучательных потерь, поэтому наиболее распространенным материалом является NaYF_4 . В качестве активаторов традиционно используются ионы Er^{3+} , Tm^{3+} и Ho^{3+} , обладающими подходящими f–f переходами. Ионы Yb^{3+} выступают в роли сенсibilизаторов благодаря большому сечению поглощения на длине волны 980 нм и простой двухуровневой структуре, позволяющей использовать высокие концентрации легирования без вредной перекрестной релаксации.

Интеграция ап-конверсионных частиц в полимерную матрицу является эффективным способом повышения их стабильности, механической прочности и защиты от окислительной деградации по сравнению с использованием коллоидных растворов или чистых порошков. Существует два основных подхода к внедрению частиц в полимеры: использование матриц с высокой или низкой температурой стеклования. Полимеры с высокой

температурой стеклования обеспечивают фиксацию морфологии и ограничивают молекулярную диффузию, однако часто приводят к агрегации частиц и фазовому расслоению, что негативно сказывается на эффективности ап-конверсии. Более предпочтительными являются полимеры с низкой температурой стеклования, находящейся ниже комнатной температуры, такие как полиуретаны, полиакрилатные эластомеры и сополимеры полиэтиленоксида с полиэпихлоргидрином [94]. Прозрачные полимеры, например полиуретан, ценятся за оптическую прозрачность и гибкость. Поликапролактон также рассматривается как перспективный материал благодаря низкой кислородной проницаемости, высокой механической прочности, термопластичности и биосовместимости [95].

1.3.3 Металлгалогенидные перовскитные квантовые точки

Квантовые точки – большая группа люминофоров, в которую входят как селенид кадмия (CdSe) [96], фосфид индия (InP) [97] и другие особое место занимают галогенидные перовскитные квантовые точки, обладающие очень высокими оптическими характеристиками для областей преобразования света – рентгеновскую визуализацию, дисплеи, светоизлучающая техника [98]. Перовскитные квантовые точки (ПКТ) классически разделяются по химическому составу – природе катиона А или В в решетке ABX_3 . По этому критерию их можно разделить на свинцовые и бессвинцовые перовскитные квантовые точки.

Свинцовые галогенидные ПКТ содержат в качестве катиона основного металла свинец ($APbX_3$), а в качестве катиона А может содержать Cs^+ , метиламмоний MA^+ , формимидиний FA^+ , $CH(NH_2)^{2+}$ или $CH_3NH_3^+$, в их структуре октаэдр из галогенид-ионов X (Cl^- , Br^- , I^-) окружают ионы металлов группы В, а катионы А занимают межузловые позиции. В зависимости от природы катиона А различают полностью неорганические (например, $CsPbX_3$) и органо-неорганические гибридные ($MAPbX_3$, $FAPbX_3$)

перовскиты. Неорганические ПКТ на основе цезия демонстрируют повышенную термическую стабильность по сравнению с гибридными аналогами, что делает их предпочтительными для устройств, эксплуатируемых в условиях повышенных температур [99]. Гибридные перовскиты, в свою очередь, отличаются простотой синтеза при комнатной температуре, однако характеризуются низкой устойчивостью к воздействию влаги и тепла вследствие летучести органических компонентов [100].

Ключевым преимуществом свинцовых ПКТ является исключительно высокий квантовый выход фотолюминесценции, достигающий 90-100% [101]. Узкая ширина полосы излучения (20-40 нм) обеспечивает высокую цветовую чистоту, что критически важно для применений в дисплеях и светоизлучающих диодах [102]. Спектральные характеристики ПКТ могут быть точно настроены в широком диапазоне видимого спектра (410-700 нм) путём варьирования состава галогенидных анионов или изменения размера нанокристаллов за счёт квантово-размерных эффектов [103]. Кроме того, перовскитные материалы проявляют высокую стойкость к точечным дефектам кристаллической решётки, что снижает вероятность безызлучательной рекомбинации носителей заряда [100].

Несмотря на выдающиеся оптические свойства, свинцовые ПКТ обладают рядом существенных недостатков, ограничивающих их коммерциализацию. Наиболее критичным является токсичность свинца, требующая разработки специальных протоколов синтеза, эксплуатации и утилизации материалов, содержащих данный элемент. Дополнительным ограничением выступает недостаточная стабильность ПКТ под воздействием окружающей среды: влага, кислород, ультрафиолетовое излучение и повышенная температура инициируют деградацию кристаллической структуры и снижение люминесцентной эффективности. В системах со смешанным галогенидным составом наблюдается миграция ионов, приводящая к фазовому расслоению и нестабильности спектра излучения в процессе эксплуатации [103].

В свою очередь бессвинцовые ПКТ привлекают внимание в качестве экологичной альтернативы для исследований. К данной группе относятся оловосодержащие перовскиты (ASnX_3), соединения на основе висмута и сурьмы (например, $\text{Bi}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$), двойные перовскиты ($\text{A}_2\text{B}^+\text{B}^{3+}\text{X}_6$) и халькогенидные перовскиты. Оловосодержащие ПКТ способны излучать в ближнем инфракрасном диапазоне, что открывает перспективы для телекоммуникационных применений и биовизуализации [104]. Однако двухвалентное олово легко окисляется до Sn^{4+} , что приводит к быстрой деградации оптических свойств материала [105]. Вопрос токсичности свинца стимулирует дальнейшие исследования в поисках и улучшению характеристик бессвинцовых альтернатив, однако на сегодняшний день ни один из предложенных составов не продемонстрировал совокупности оптических характеристик, сопоставимых со свинцовыми аналогами [106]. Перспективным направлением представляется разработка стратегий безопасной инкапсуляции свинцовых ПКТ, исключающих выделение токсичных ионов в окружающую среду в течение всего жизненного цикла устройства.

Перовскиты на основе висмута и сурьмы демонстрируют улучшенную химическую стабильность и отсутствие токсичных компонентов, однако их квантовый выход фотолюминесценции, как правило, не превышает 20%, что существенно ограничивает практическую применимость [107]. Двойные перовскиты, такие как $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, представляют собой компромиссное решение, сочетающее умеренную стабильность и приемлемые оптические характеристики, однако их синтез требует точного контроля стехиометрии и фазовой чистоты [108]. Халькогенидные перовскиты (например, BaZrS_3) обладают выдающейся химической стабильностью, однако слабая люминесцентная активность данных материалов остаётся предметом активных исследований [109].

Несмотря на выдающиеся оптические характеристики галогенидных перовскитных квантовых точек — включая цветовой охват до 152%

относительно стандартных ЖК-панелей и 103% NTSC – их практическое внедрение сдерживается недостаточной долговечностью материалов. Для преодоления ограничений «чистых» перовскитных систем разрабатываются стратегии химической модификации и структурной инженерии ПКТ. Легирование ионами переходных металлов (Mn^{2+} , Cu^{+}) или редкоземельными элементами (Yb^{3+} , Er^{3+}) позволяет вводить дополнительные каналы излучения, расширять спектральный диапазон и придавать материалам новые функциональные свойства, такие как магнитная активность или способность к ап-конверсии [7]. Архитектура типа «ядро/оболочка», при которой перовскитный нанокристалл покрывается защитным слоем оксида (SiO_2 , Al_2O_3) или неорганического галогенида, существенно повышает устойчивость материала к воздействию влаги и кислорода, а также подавляет миграцию ионов внутри кристаллической решётки [110; 111].

Инкапсуляция ПКТ в полимерные матрицы (полиметилметакрилат, полидиметилсилоксан, полипропилен) представляет собой эффективный подход к улучшению механической прочности и технологичности композитных материалов на основе перовскитов [112]. Однако введение дополнительных интерфейсов и защитных слоёв может приводить к снижению квантового выхода вследствие безызлучательных процессов на границах раздела фаз, а также усложняет синтез и повышает стоимость конечного продукта.

Существующие методы получения люминесцентного полимерного композиционного материала на основе ПКТ можно разделить на две основные категории – предварительный синтез квантовых точек с последующим смешиванием их с полимерами и получение квантовых точек непосредственно в среде полимера *in-situ*. В первом случае наиболее распространённым направлением является коллоидный жидкофазный синтез, включающий метод горячей инъекции, осадки лиганда и ультразвуковую активацию [113–116]. Методика горячей инъекции, предполагающая быстрое введение прекурсоров в нагретый раствор лигандов, обеспечивает точный контроль над размером и

формой нанокристаллов, что позволяет достигать квантового выхода фотолюминесценции до 90% и узкой полуширины излучения [117]. Данный подход успешно применён для синтеза не только базовых структур типа АВХ₃, но и сложных производных, включая двойные перовскиты и дефектные фазы [100; 118–125]. Однако необходимость высоких температур (140–220 °С), инертной атмосферы и отдельной подготовки реагентов ограничивает масштабируемость процесса, помимо этого, также ухудшаются люминесцентные свойства, что обусловлено агрегацией квантовых точек из-за высокой поверхностной энергии [100; 118; 122]. Во втором случае подход *in-situ* исключает сложные этапы синтеза и постобработки квантовых точек, но часто все еще сталкивается с проблемой использования органических растворителей для растворения прекурсоров квантовых точек и полимеров, отклоняясь от принципа безрастворного синтеза. Эти недостатки подталкивают исследования к разработке безрастворных способов получения люминесцентных композиций, которые одновременно подавляют агрегацию квантовых точек и обеспечивают масштабируемое производство.

Благодаря своим уникальным свойствам перовскитные квантовые точки находят применение в широком спектре технологических направлений. В области светоизлучающих устройств ПКТ используются для создания светодиодов нового поколения (PeLEDs) с высокой яркостью и цветовой чистотой [126]. В фотоэлектрической сфере ПКТ применяются в качестве люминесцентных солнечных концентраторов, эффективно поглощающих и перенаправляющих солнечное излучение на фотоэлектрические элементы [127]. Низкий порог оптического усиления делает ПКТ перспективными материалами для лазеров с оптической накачкой [128]. В биомедицинских приложениях, особенно с использованием бессвинцовых или инкапсулированных ПКТ, реализуются задачи флуоресцентной визуализации тканей и сенсорики [129].

Дополнительные преимущества – простота коллоидного синтеза и совместимость с растворными методами нанесения ускоряют интеграцию ПКТ в гибкую электронику и крупноформатные устройства.

1.4 Способы получения люминесцентных полимерных композиционных материалов

Синтез *in-situ* позволяет напрямую получать люминофоры внутри полимерной матрицы, обеспечивая их однородное распределение в полимерном материале. Это позволяет избежать проблем агломерации или неравномерного распределения квантовых точек, которые могут возникать при традиционных подходах, гарантируя постоянство и стабильность оптических и механических свойств материала. Метод применим как для ап-конверсионных фторидных комплексов лантанидов [130; 131], так и для полупроводниковых [132; 133] и перовскитных квантовых точек.

Для перовскитных квантовых точек метод хорошо исследован и часто применяется. В отличие от предварительного синтеза квантовых точек с использованием растворных или твердотельных методов с последующей полимерной инкапсуляцией, метод *in-situ* позволяет точно контролировать процесс роста квантовых точек во время синтеза полимера, обеспечивая более точный контроль размера и более равномерное распределение, при этом максимально сохраняя их выдающиеся оптические характеристики. По сравнению с методами физического смешивания, синтез *in-situ* усиливает взаимодействие между квантовыми точками и полимером посредством процесса химического синтеза, уменьшая межфазные дефекты или концентрацию напряжений, тем самым повышая стабильность композитного материала [134]. Более того, синтез *in-situ* позволяет напрямую внедрять квантовые точки в процессе синтеза полимерной матрицы, исключая необходимость в дополнительных этапах постобработки, что снижает сложность и стоимость производственного процесса. Это особенно важно для

крупномасштабного производства, обеспечивая недорогие и простые производственные процедуры (рисунок 1.2).

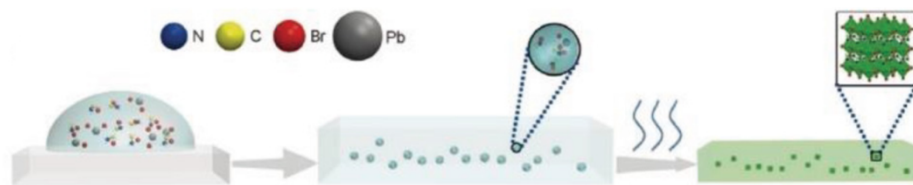


Рисунок 1.2 – Процесс изготовления композитов *in-situ* MAPbBr₃ с помощью стратегии микроинкапсулирования [135]

Ап-конверсионные материалы в виде фторидных комплексов лантанидов также были получены исследователями в матрице ПММА [130]. Для этого наночастицы диспергировали в растворителе и добавляли в непolyмеризованный ММА (метилметакрилат), а затем состав подвергали полимеризации с включенными наночастицами. Но исследователи столкнулись с проблемой агломерации частиц в ММА поэтому для стабилизации частиц применялся ПЭГ-моноолеат. В результате получен композиционный материал NaYF₄:Ln/ПММА, излучающий белый свет при возбуждении лазерным диодом с длиной волны 980 нм.

Наиболее распространенным способом получения люминесцентных полимерных композиционных материалов является помещение предварительно синтезированных люминофоров в полимерную матрицу. Преимущество данного метода заключается в относительной независимости процессов синтеза люминофоров, их очистки и полимерной инкапсуляции, что позволяет гарантировать высокое качество и стабильность, тем самым повышая общие характеристики полимерных композитных материалов. Но у этого способа есть ограничения – данный процесс позволяет достичь высокой чистоты и хороших люминесцентных свойств, но процессы синтеза, очистки и инкапсуляции являются сложными и требуют многочисленных этапов. Также могут быть проблемы на границе раздела между полимером и

люминофором из-за плохой совместимости. Таким способом возможно получать ЛПКМ как из квантовых точек и лантанидных комплексов, так и солей РЗМ.

Известно получение квантовых точек состава $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbBr}_3$ в матрице ММА путем их растворения в растворителях [136]. Далее путем их смешивания получена композитная полимерная пленка. Пленка сохранила 98% своей начальной интенсивности в условиях нормальной температуры и влажности. После воздействия температуры 60 °С и 90% относительной влажности в течение 300 ч она сохраняла 75% своей начальной интенсивности, демонстрируя выдающуюся атмосферную стабильность. Исследователями собрано устройство на основе полученных квантовых точек и синего светодиода, которое излучает белый свет и достигает коэффициента охвата цветового пространства Rec. 2020 на уровне 96,7%.

Недавно сообщалось об успешном получении люминесцентной композиции на основе ап-конверсионных наночастиц $\text{NaGdF}_4:(\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+})$ и фотополимерной смолы для 3D-печати [137]. Наночастицы вводились в смолу в соотношении 1:10 и гомогенизировались с помощью мешалки. Включение наночастиц позволило проводить полимеризацию УФ-смолы при облучении ИК-светом (980 нм).

Известно [138] получение комплекса на основе иона Eu^{3+} $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ помещенного в матрицу ПММА путем растворения матрицы и частиц в хлороформе. Исследователями получено покрытие для светодиодов, излучающих в УФ-диапазоне, чтобы получать красный свет. Но замечено снижение квантовой эффективности частиц по сравнению с частицами в виде порошка.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В рамках диссертационной работы объектами исследования выступали люминесцентные полимерные композиционные материалы различного состава и функционального назначения, предназначенные для применения в оптоэлектронике, фотогальванике, аддитивном производстве и создании конструкционных композитов. Номенклатура исследованных материалов матрицы и наполнителя охватывает широкий спектр, от эпоксидных связующих до термопластов и неорганических люминесцентных люминофоров, включающие комплексы РЗЭ и квантовые точки.

2.1.1 Полимерные матрицы

Для получения люминесцентных полимерных композиционных материалов применены термореактивные и термопластичные полимерные связующие, выбранные исходя из требований к оптической прозрачности, термостабильности, технологичности переработки и совместимости с люминесцентными наполнителями.

В качестве матриц для первой группы люминофоров на основе термореактивных матриц применялись триглицидилфосфат, эпоксидная смола DER-354, фталонитрильный мономер PN-3М и силиконовый компаунд Гермоизол ПЗСК.

Триглицидилфосфат представляет собой фосфорсодержащий эпоксидный олигомер. Основные характеристики приведены в таблице 2.1. Это бесцветная прозрачная жидкость, отверждаемая аминными отвердителями и имеет структурную формулу (рисунок 2.1):

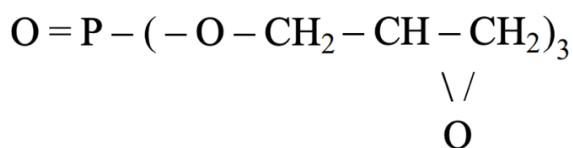


Рисунок 2.1 – Структурная формула триглицидилфосфата

Таблица 2.1 – Основные характеристики триглицидилфосфата

Молекулярная масса	266
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,3673
Содержание эпоксидных групп, %	48
Содержание фосфора, %	11,65

Эпоксидная смола DER-354 – это низковязкая немодифицированная эпоксидная смола на основе бисфенола F производства Olin (Германия). Общая структурная формула представлена на рисунке 2.2. Основные характеристики приведены в таблице 2.2.

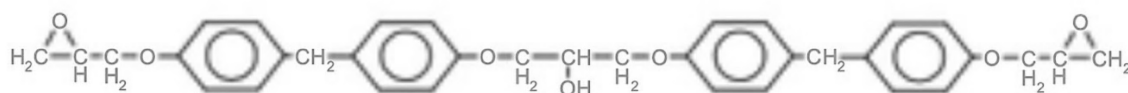


Рисунок 2.2 – Структурная формула эпоксидных смол на основе бисфенола F

Таблица 2.2 – Основные характеристики эпоксидной смолы DER-354

Эпоксидный эквивалентный вес, г/экв	158 - 175
Вязкость при 25 °С, мПа·с	3500 - 4500
Температура вспышки, °С	480

Фталонитрильный мономер PN-3M – это высокотемпературное связующее производства «ИТЭКМА» (Россия). Обладает высокой температурой стеклования и термической стабильностью. Использовалось в качестве высокотемпературного сополимера для повышения температуры стеклования эпоксидной смолы. Основная структурная формула фталонитрильного связующего представлена на рисунке 2.3. Основные характеристики приведены в таблице 2.3.

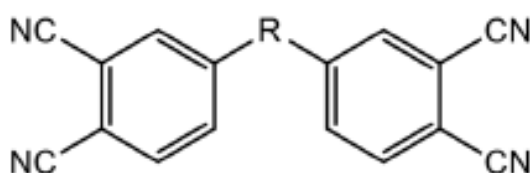


Рисунок 2.3 – Общая структурная формула фталонитрильных связующих

Таблица 2.3 – Основные характеристики фталонитрильного связующего PN-3M

Температура размягчения неотверждённого связующего, °C	80
Температура стеклования, °C	425
Температура начала разложения, °C	520

Отвердитель ДЕН-650 – это ароматический амин на основе диэтилтолуолдиамина (ДЭТДА) производства Dow Chemical Company (Германия), предназначенный для отверждения жидких эпоксидных смол при повышенных температурах. Основные свойства отвердителя ДЕН-650:

- Внешний вид – прозрачная жидкость от светло-жёлтого цвета;
- Молекулярная масса – 178,28 г/моль;
- Температура плавления – от -26 до -15 °C;
- Вязкость при 20 °C: 280 мПа·с.

Силиконовый компаунд Гермоизол ПЗСК – это двухкомпонентный силиконовый заливочный компаунд производства «Гермоизол» (Россия), предназначенный для изоляции электронной техники от внешней среды. Компаунд характеризуется прозрачностью, что позволяет его применять в качестве матрицы для люминесцентных материалов. Основные характеристики силиконового компаунда приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные характеристики силиконового компаунда Гермоизол ПЗСК

Цвет	Прозрачный
Плотность, г/см ³	0,95-1,1
Жизнеспособность после смешивания, мин	15-60
Температура эксплуатации, °С	от -90 до 200

Для второй группы ЛПКМ на основе термопластичных матриц применялись:

Полипропилен выбран в качестве матрицы для перовскитных квантовых точек, это изотактический гомополимер полипропилена (ПП) марки Бален 01030 производства ОАО «УФАОРГСИНТЕЗ» (Россия). Основные характеристики приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Основные характеристики полипропилена

Плотность, г/см ³	0,9
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,4-3,7
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	24-36
Удлинение при разрыве, %	200-400

Продолжение таблицы 2.5	
Модуль упругости при изгибе, МПа	1200-1600
Температура плавления, °С	160-168
Коэффициент линейного расширения (30-100 °С), 1/°С	(1,1-1,8)·10 ⁴
Удельная теплоемкость при 20 °С, кДж/кг·°С	1,93
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	0,16-0,22
Линейная усадка, %	1,9-2,0
Водопоглощение за 24 часа, %	0,01-0,03

Полистирол выбран в качестве матрицы для оксидных наночастиц РЗЭ за счет своей оптической прозрачности и малому поглощению в УФ части спектра. Полистирол марки ПСОН 402 (Нижекамскнефтехим) – высокопрочная марка полистирола общего назначения. Основные характеристики полистирола представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Основные характеристики полистирола общего назначения

Плотность, г/см ³	1,0
Показатель текучести расплава, г/10 мин	1,6±0,4
Прочность при растяжении, МПа	47
Прочность при изгибе, МПа	92
Температура плавления, °С	160
Температура размягчения по Вика, °С	97
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	0,12-0,14
Водопоглощение за 24 часа, %	0,02-0,05

Поливиниловый спирт применен за счет его растворимости в воде и возможности создания тонких пленок. Прозрачность выше 80% удовлетворяет его использованию в качестве матриц для люминофоров. Основные характеристики поливинилового спирта представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Общие характеристики поливинилового спирта

Плотность, г/см ³	1,19-1,31
Температура плавления, °С	225
Растворимость в воде, %	Более 99

2.1.2 Люминесцентные материалы

К первой группе объектов исследования вошел гексагидрат нитрата европия (III) – неорганическое соединение с формулой $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, как источник люминесцентных редкоземельных элементов, полученный на Новосибирском заводе редких металлов, Россия. Основные характеристики представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Основные характеристики соли нитрата европия

Внешний вид	Кристаллический бесцветный порошок
Растворимость	Растворим в воде, кислотах и тетрагидрофуране
Чистота	99%
Температура плавления	85 °С
Стабильность	Стабилен на воздухе, является окислителем
Молекулярная масса	446 г/моль

Во вторую группу объектов исследования входят неорганические люминесцентные материалы на основе редкоземельных элементов. В данную группу вошли даун-конверсионные люминофоры на основе наночастиц фторида натрия-гадолиния, легированные европием, наночастицы фторида натрия-гадолиния, солегированные церием и европием, а также порошок оксида гадолиния, активированный европием. В качестве ап-конверсионных наполнителей исследованы наночастицы со структурой ядро/оболочка, где ядро представлено NaYF_4 , легированным иттербием и эрбием, а оболочка выполнена из NaGdF_4 , легированного церием и тербием. Общая номенклатура синтезированных наночастиц представлена в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Номенклатура люминесцентных оксидных и фторидных матриц РЗЭ

Люминесцентные неорганические наполнители			
Тип материала	Химическая формула	Активаторы/лиганды РЗЭ	Условное обозначение
Оксидная матрица	$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:X}$	X: Eu^{3+}	Оксид гадолиния
Фторидные матрицы	$\text{NaGdF}_4\text{:X}$	X: Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}	Оболочка
Ап-конверсионные наночастицы (ядро)	$\text{NaYF}_4\text{:X}$	X: Yb^{3+} , Er^{3+}	Ядро
Двухрежимные наночастицы (ядро/оболочка)	$\text{NaYF}_4\text{:X}$ @ $\text{NaGdF}_4\text{:Y}$	X: Yb^{3+} , Er^{3+} @ X: Ce^{3+} , Tb^{3+}	Я/О

Третью группу объектов исследования составили металлгалогенидные перовскитные квантовые точки (ПКТ) состава CsPbX_3 (где X = Cl, Br, I). Они обладают высоким квантовым выходом и позволяют точно настраивать цвет

люминесценции путем варьирования галогенидного состава и соотношения. Общая номенклатура синтезированных перовскитных наночастиц представлена в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Номенклатура люминесцентных оксидных и фторидных матриц РЗЭ

Металлгалогенидные перовскитные квантовые точки		
Тип материала	Прекурсоры гелогенидов	Цвет люминесценции
CsPbI_2Br	$\text{PbBr}_2 + \text{PbI}_2$	Красный (636 нм)
CsPbBr_3	PbBr_2	Зеленый (523,5 нм)
CsPbBr_2Cl	$\text{PbBr}_2 + \text{PbCl}_2$	Синий (493,5 нм)

2.2 Методика приготовления композиций

Композиции ТГФТ с гексагидратом нитрата европия различной концентрации готовили следующим образом: к 1 грамму триглицидилфосфата добавляли различное количество соли (0,4 - 1,0 г.). Соль добавляли к ТГФТ порциями, а компоненты тщательно перемешивали при комнатной температуре до полного растворения соли. Критическим аспектом технологии являлось обеспечение полного растворения кристаллической соли без возникновения преждевременного гелеобразования. В ходе экспериментальных исследований было установлено, что растворимость нитрата европия в ТГФТ достигает рекордных значений для подобных систем – до 50 мас.% соли (что соответствует 17,0 мас.% ионов Eu^{3+}). Конечное содержание соли Eu^{3+} в жидких образцах и после их гомополимеризации составляло 28,6, 33,0, 37,5, 41,0, 44,0, 47,4 и 50,0 мас.% соответственно (табл. 2.11).

Таблица 2.11 – Составы ТГФТ с нитратом европия

жидкий образец	твердый образец	соль, мас. ч.	соль, мас.%	Eu(III), мас.%
ТГФТ/Eu 1	ТГФТ/Eu (II) 1	40	28.6	9.7
ТГФТ/Eu 2	ТГФТ/Eu (II) 2	50	33.0	11.4
ТГФТ/Eu 3	ТГФТ/Eu (II) 3	60	37.5	12.8
ТГФТ/Eu 4	ТГФТ/Eu (II) 4	70	41.0	14.0
ТГФТ/Eu 5	ТГФТ/Eu (II) 5	80	44.0	15.0
ТГФТ/Eu 6	ТГФТ/Eu (II) 6	90	47.4	16.2
ТГФТ/Eu 7	ТГФТ/Eu (II) 7	100	50.0	17.0

Приготовление фосфорсодержащего эпокси-фталонитрильного связующего с гексагидратом нитрата европия проводили в несколько этапов, что обусловлено высокой вязкостью фталонитрильного мономера. На первом этапе готовили первую смесь, для чего к 100 мас. ч. триглицидилфосфата добавляли 90 мас. ч. фталонитрильного мономера PN-3M. Смешение компонентов проводили с использованием лабораторного смесителя при нагревании на водяной бане при температуре 80 °С. Повышенная температура необходима для снижения вязкости фталонитрильного мономера и обеспечения его полного растворения в триглицидилфосфате. Затем готовили вторую смесь, для чего к 60 массовым частям эпоксиноволачной смолы DER-354 добавляли стехиометрическое количество отвердителя DEN-650. Стехиометрическое количество отвердителя рассчитывали относительно содержания эпоксидных групп в DER-354 и триглицидилфосфате. Полученную смесь тщательно перемешивали до получения однородного состава. Далее полученные смеси соединяли вместе с перемешиванием для получения однородной композиции. В качестве армирующего материала

использована углеткань АСМ С200Р с плотностью поверхности 200 г/м² и плотным плетением 1/1.

Для введения люминесцирующей добавки для начала готовили смесь триглицидилфосфата с гексагидратом нитрата европия $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в концентрации 10 мас.%. Смесь готовили тщательным перемешиванием компонентов при комнатной температуре в течение 5 минут до полного растворения соли европия в триглицидилфосфате. Затем весь процесс получения связующего проводился по ранее описанной методике.

Синтез фторидных и оксидных наночастиц, легированных Ce^{3+} и Eu^{3+} проводили с использованием модифицированной методики, основанной на термическом разложении металлоорганических прекурсоров в высококипящих растворителях. Для $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (10 мол.%) / Eu^{3+} (x мол.%, где x = 2, 5 или 10) в качестве прекурсоров РЗЭ использовались олеаты Gd^{3+} , Eu^{3+} и Ce^{3+} . Реакция проводилась в среде 1-октадецена и олеиновой кислоты в присутствии источников фтора (NH_4F и NaOH). Затем смесь нагревалась до 300 °С и постоянно перемешивалась в течение 3 часов в инертной атмосфере аргона. По завершении синтеза наночастицы осаждали центрифугированием, промывали циклогексаном и этанолом, а затем высушивали при комнатной температуре. В результате в качестве конечного продукта был получен однородный белый порошок. Все использованные химические реагенты имели аналитическую чистоту или выше без дополнительной очистки. $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%) был синтезирован по той же процедуре.

Частицы $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%) были приготовлены методом твердофазного синтеза с последующим высокотемпературным отжигом. Оксид гадолиния (Gd_2O_3) и европия (Eu_2O_3) растворялись в разбавленном растворе азотной кислоты (HNO_3). До появления кристаллов нитратов после испарения избытка воды и азотной кислоты добавляли необходимое количество воды для получения водных растворов нитрата гадолиния ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$) и нитрата европия ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) с концентрацией 0,05 моль/л каждый. Прекурсоры $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ смешивались в соотношении 100:6 моль, к

полученному раствору добавлялся избыток 0,2 моль/л раствора мочевины, после чего для корректировки значения pH до 8-9 добавлялся водный раствор гидроксида аммония. Раствор подвергался нагреванию до 90 °С до образования осадка, затем после охлаждения выпавший осадок промывался водой и этиловым спиртом для удаления остаточных солей и просушивался. Затем полученный порошок подвергался прокаливанию при температуре 800 °С в течение 2 часов в воздушной атмосфере.

Приготовление композиций оксидных наночастиц, легированных редкоземельными элементами в силиконовой матрице, включал несколько стадий. На первом этапе синтезированные частицы люминофора $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ в виде порошка диспергировали в циклогексане с использованием ультразвуковой обработки для разрушения агломератов и достижения равномерного распределения частиц. Полученную суспензию люминофора в циклогексане вводили в силиконовую смолу (компонент А) при интенсивном перемешивании. Затем из смеси удалялся растворитель под вакуумом до полного испарения циклогексана и добавлялся отвердитель (компонент Б). Состав еще раз интенсивно перемешивался и заливался в формы. Процесс отверждения проходил трое суток при комнатной температуре. После завершения процесса отверждения образцы композитов извлекались из форм и использовались без дополнительной механической или термической обработки.

Технологический процесс приготовления люминесцентных полимерных композиционных материалов на основе оксидных и фторидных наночастиц, легированных редкоземельными элементами в поливиниловом спирте, включал несколько стадий. Синтезированные наночастицы предварительно разводили в водном растворе ПВС. Затем полученные суспензии наносили на поверхность кремниевых солнечных элементов методом пневматического распыления. Требуемая толщина пленки достигалась контролировалась на основе испускаемого фототока: после каждого распыления образец высушивался и измерялся фототок солнечного элемента при возбуждении на

длине волны 254 нм. Дальнейшее увеличение толщины слоя в определенный момент приводило к снижению фототока за счет роста паразитного поглощения или рассеяния света в полимерной матрице, связанных с рассеянием света на границах раздела «полимер-частица», реабсорбцией излучения Eu^{3+} и увеличением оптических потерь на границах раздела. Данный подход позволил найти технологический компромисс между эффективностью поглощения УФ-излучения и минимизацией оптического экранирования в рабочем диапазоне солнечного элемента.

Технология получения наночастиц со структурой ядро/оболочка была реализована методом термического разложения прекурсоров в высококипящих органических растворителях. В качестве исходных соединений редкоземельных элементов использовались ацетилацетонаты, полученные путем предварительного осаждения гидроксидов из нитратов с последующей реакцией с ацетилацетоном. В качестве источников РЗЭ использовались: нитрат иттрия (III), нитрат иттербия (III), нитрат эрбия (III), нитрат церия (III), нитрат тербия (III).

Ацетилацетонаты РЗЭ синтезированы следующим способом: нитрат РЗЭ (0,12 моль) растворялся в 80 мл дистиллированной воды. Затем в раствор добавлялось 70 мл аммиака, в результате чего происходило образование белого осадка. Этот осадок неоднократно отделяли и промывали центрифугированием для удаления лишнего аммиака. К осадку гидроксида РЗЭ (III) добавляли 54 мл ацетилацетона, предварительно растворенного в 50 мл этанола, после чего смесь доводили до кипения. Смесь поддерживали в кипящем состоянии до полного растворения осадка, а затем охлаждали до комнатной температуры. После этого белый осадок фильтровали и сушили при комнатной температуре. В результате получены ацетилацетонаты иттрия, иттербия, эрбия, церия и тербия.

Синтез ядра $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ осуществлялся в атмосфере инертного газа (азота) для предотвращения окисления органических лигандов и прекурсоров. Смесь ацетилацетонатов иттрия, иттербия и эрбия в соотношении,

обеспечивающем концентрацию легирующих ионов 17 мол.% Yb^{3+} и 3 мол.% Er^{3+} , диспергировалась в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена. После удаления растворителя и вакуумирования смеси при 120 °С для удаления влаги и кислорода, реакционную среду нагревали до 320 °С и выдерживали в течение 2,5 часов.

На втором этапе осуществлялся рост оболочки $\text{NaGdF}_4\text{:Ce/Tb}$ на поверхности полученных ядер. Для этого к суспензии ядер $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Er}$ добавляли смесь ацетилацетонатов гадолиния, церия и тербия (соотношение Tb-5:Ce-15 мол.%). Синтез проводили в аналогичных температурных режимах, что обеспечило эпитаксиальный рост оболочки. Полученные наночастицы осаждали ацетоном и диспергировали в циклогексане для дальнейшего использования. ПЭМ-изображения наночастиц представлены на рисунке 2.4.

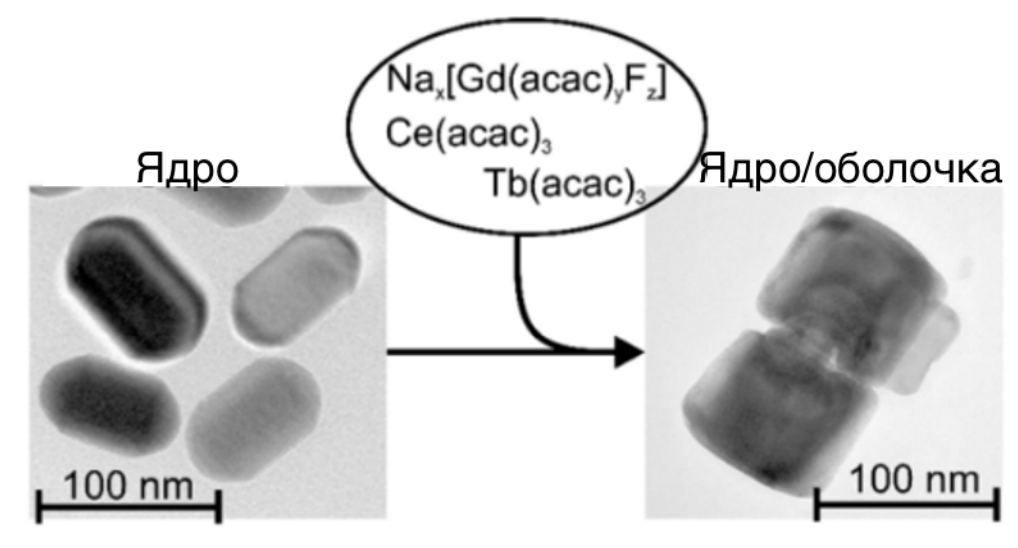


Рисунок 2.4 – ПЭМ-изображения наночастиц $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Er}$ и после покрытия их слоем $\text{NaGdF}_4\text{:Ce/Tb}$

Синтез перовскитных квантовых точек методом экструзии с полимерной матрицей происходит непосредственно в расплаве полипропилена *in-situ*. Но для этого необходимо предварительно приготовить прекурсоры квантовых точек. В отличие от классической методики, где в качестве реакционной среды применяют 1-октадецен, а в качестве стабилизирующих лигандов – олеиновую

кислоту и олеиламин, в данной работе были использованы октадекан (OD), стеариновая кислота (StA) и октадециламин (StAm). Такой выбор обусловлен тем, что парафины и стеараты металлов часто добавляют к полипропилену для придания необходимой кристалличности, улучшения термических свойств и действия в качестве антифрикционного агента при экструзии. Основная идея данного подхода базируется на двух ключевых моментах. Во-первых, температура в экструдере может быть точно настроена для достижения температуры, необходимой для формирования ПКТ. Во-вторых, при этих температурах полипропилен размягчается и переходит в вязкотекучее состояние, вследствие чего он может служить растворителем, в котором прекурсоры галогенидов свинца (PbHal_2) и стеарата цезия (CsSt) диспергируются и взаимодействуют.

Синтез прекурсоров проводился в две стадии. На первой стадии осуществлялось получение прекурсора стеарата цезия (прекурсор А). Для этого в колбу объемом 250 мл загружали карбонат цезия (Cs_2CO_3) массой 2,00 г (6,1 ммоль) и стеариновую кислоту (StA) массой 5,23 г (18,4 ммоль). Стеариновая кислота была взята в избытке относительно содержания цезия для обеспечения полноты протекания реакции соли Cs_2CO_3 . Смесь нагревали до 150 °С в вакууме и выдерживали до прекращения газовыделения (около 60 минут). После этого колбу с прекурсором охлаждали до комнатной температуры под вакуумом. В результате получали твердое вещество бежевого цвета – прекурсор стеарата цезия. На второй стадии осуществляли синтез прекурсоров галогенидов свинца (прекурсор В). Для получения различных составов перовскитных квантовых точек использовали следующие соотношения реагентов: для синтеза прекурсора PbBr_3 в колбу объемом 250 мл добавляли 1,2 г бромида свинца (PbBr_2); для получения прекурсора PbI_2Br – 0,38 г PbBr_2 и 0,96 г йодида свинца (PbI_2); для синтеза прекурсора PbBr_2Cl – 0,96 г PbBr_2 и 0,38 г хлорида свинца (PbCl_2). Затем в колбу добавляли 5 г октадекана (OD), 4 г стеариновой кислоты (StA) и 4 г октадециламина (StAm). Смесь нагревали до 125 °С в вакууме. Примерно через 60 минут реакции

галогениды свинца(II) прореагировали с StA и StAm с образованием прекурсора В. После охлаждения колбы со смесью до комнатной температуры под вакуумом получали готовый прекурсор В.

На следующем этапе синтез перовскитных квантовых точек проводился *in-situ* непосредственно в процессе экструзии полипропилена. Подготовка композиции осуществлялась следующим образом. Сначала готовили композицию ПП/прекурсор В. Для этого 160 г полипропилена и 16 г прекурсора В нагревали в печи до температуры 80 °С. После размягчения полипропилена и расплавления прекурсора В два компонента смешивали вместе, перемешивая вручную, и оставляли для охлаждения до комнатной температуры. Затем к композиции ПП/прекурсор В добавляли 1,38 г измельченного прекурсора А и перемешивали вручную. После этого в смесь добавляли дополнительно около 540 г полипропилена для снижения содержания свинца в конечном составе до уровней, соответствующих директиве RoHS (максимально допустимая концентрация свинца в полимерах составляет в ~1000 ppm).

Было приготовлено три композиции с различными составами перовскитных квантовых точек: ПП/CsPbI₂Br (содержание Pb - 914 ppm), ПП/CsPbBr₃ (содержание Pb - 1100 ppm) и ПП/CsPbBr₂Cl (содержание Pb - 1200 ppm). Составы приготовленных композиций представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Состав полученных композиций

Композиции	PbHal	Pb (г)	PP (кг)	Pb (ppm)
ПП/CsPbI ₂ Br	0,38 г PbBr ₂ 0,95 г PbI ₂	0,64	0,7	914
ПП/CsPbBr ₃	1,34 г PbBr ₂	0,76	0,7	1100
ПП/CsPbBr ₂ Cl	0,96 г PbBr ₂ 0,38 г PbCl ₂	0,83	0,7	1200

Далее полученную композицию ПП/прекурсор А/прекурсор В помещали в двухшнековый экструдер LabTech Engineering Scientific LTE 16-40 с параллельным вращением и конфигурацией шнека с высоким сдвигом (диаметр 16 мм, $L/D = 40/1$) для эффективного смешивания. Процесс экструзии представлен на рисунке 2.5. Шнеки содержали 4 месильных блока с углом смещения 30° и 60° . Температурный профиль обработки $100^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ был выбран таким образом, чтобы обеспечить необходимую вязкость расплава для смешивания и в то же время свести к минимуму деградацию полимера и наполнителей.

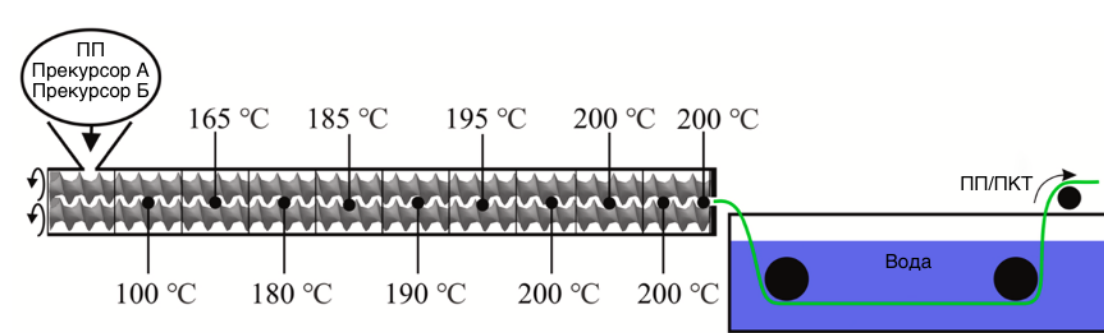


Рисунок 2.5 – Схема процесса экструзии нити-филамента ПП/ПКТ

2.3 Методы исследования

Процесс отверждения связующих и термические характеристики полимеров исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на DSC Phoenix 204 F1 и DSC 214 Polyma производства Netzsch, Германия. Измерения проводили в атмосфере азота в динамическом режиме со скоростью нагрева 5, 10 и 20 К/мин. Расчет кинетических параметров проводили с использованием программного обеспечения «Netzsch Thermokinetics 3».

Реологические свойства связующих и кинетику гелеобразования изучали на ротационных реометрах DHR-2 производства TA Instruments, США. Использовали рабочий узел типа «плоскость – плоскость» диаметром

25 мм и зазором 1 мм. Измерения проводили в режиме осцилляции с амплитудой относительной угловой деформации 0,01 (10^{-3} рад) при угловой частоте 10 рад/с (1 Гц). Вязкость определяли в режиме нагрева при скорости 5 К/мин в диапазоне температур от 0 до 140 °С, а также в изотермическом режиме при температурах 60-120 °С с шагом 10 °С.

Температуру стеклования, модуль упругости и вязкоупругие свойства отвержденных образцов определяли методом динамического механического анализа на приборе DMA 242 E Artemis производства Netzsch, Германия. Измерения проводились в диапазоне температур от 30 до 120 °С в режиме проникновения со стальным индентором диаметром 3 мм и скоростью нагрева 5 °С/мин, а также в режиме двухплечевого изгиба со статической силой 0 Н, динамической силой 4 Н, частотой 1 Гц и амплитудой 240 мкм.

Механические свойства полимеров и композитов определяли на универсальных испытательных машинах Instron 5882 и DVT BP DNN. Испытания на растяжение, сжатие и изгиб армированных углетканых композитов проводили в соответствии с ГОСТ 32656-2017, ГОСТ 33519-2015 и ГОСТ Р 56805-2015 соответственно. Для каждого испытания использовали не менее 6 образцов.

Показатель преломления жидких образцов определяли с помощью рефрактометра IRF-22 производства LOMO, Россия.

Огнестойкость полимерных материалов оценивали в соответствии с международным стандартом испытаний UL-94 с использованием прибора вертикального горения на образцах размером 130×13×3 мм.

Количественный анализ элементного состава проводили методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для ICP-MS использовали масс-спектрометр iCAP Qc производства ThermoFisher Scientific, Германия. Пробоподготовку осуществляли методом микроволнового разложения навески массой 250 мг в тефлоновых автоклавах системы Ethos Up производства Milestone, Италия, в смеси концентрированных соляной и азотной кислот при температуре 210 °С.

Растворы разбавляли деионизированной водой с добавлением внутреннего стандарта. Калибровку проводили с использованием многоэлементных стандартов HPS.

Морфологию и размеры наночастиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Изображения регистрировали на микроскопе HT7700 производства Hitachi, Токио, Япония, при ускоряющем напряжении 100 кВ в режиме TEM. Размеры частиц измеряли вручную с помощью программы обработки и анализа изображений Altami Studio. Выборка для статистического анализа состояла не менее чем из 200-250 частиц для каждого образца.

Фазовый состав и структурную однородность синтезированных наполнителей верифицировали методом порошковой рентгеновской дифракции. Измерения проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием излучения CuK α в геометрии Брэгга-Брентано. Сканирование осуществляли в диапазоне углов 2θ от 7° до 100° со скоростью $0,18^\circ/\text{мин}$ и шагом $0,015^\circ$. Идентификацию фаз проводили путем сравнения со справочными картами JCPDS.

Спектры фотолюминесценции, возбуждения и кинетику затухания регистрировали на спектрофлуориметрах Fluorolog-QM-75-22-C производства Horiba, Япония/США. Оборудование оснащено двойным монохроматором длиной 360 мм с дифракционной решёткой 1200 г/мм и термоэлектрически охлаждаемым фотоумножителем R13456-11. Возбуждение люминесценции осуществляется ксеноновой лампой для стационарных спектров и непрерывным диодным лазером 980 нм для ап-конверсии. Измерения в зависимости от интенсивности проводились с использованием лазера, оснащенного абсорбционными и интерференционными фильтрами. Луч лазера накачки фокусировался на образце в пятно диаметром 3 мм. Возбуждение и сбор люминесценции проводили под углом приблизительно 45° к нормали. Спектры корректировали с учетом спектральной интенсивности лампы и чувствительности детектора.

Абсолютные значения квантового выхода определяли с использованием интегрирующей сферы Thorlabs IS200 и насадки Quanta-ф производства Horiba. Значение PLQY определяли методом двух измерений по уравнению, связывающему число фотонов в области излучения и возбуждения:

$$PLQY = \frac{P_c}{L_a - L_c}, \quad (2.1)$$

где P_c , – число фотонов в области длин волн излучения при нахождении образца в сфере и на пути падающего луча; L_a – количество фотонов в области длин волн возбуждения, зарегистрированных при первом измерении; L_c – количество фотонов в области падающих длин волн с образцом, находящимся в сфере, прямо освещенной падающим лучом.

Распределение температуры и люминесценции при термометрии исследовали методом конфокальной люминесцентной спектроскопии. Измерения проводили на системе конфокальной микроскопии лабораторного изготовления, оснащённой объективом Olympus Plan N 4x/0,10NA и счётчиком фотонов PerkinElmer SPCM-AQR-14. Образец располагался в фокальной плоскости объектива. Диаметр пятна лазерного излучения на длине волны 980 нм на образце составлял 10 мкм. Боковое сканирование осуществляли с помощью гальвосканера Thorlabs GVS012, тонкая фокусировка достигалась с помощью пьезообъективного столика Newport NPO-140SG-D. Экспериментальное управление осуществляли с помощью программного комплекса Qudi. Оптическую прозрачность и показатель преломления материалов определяли стандартными методами. Спектры оптического пропускания регистрировали на спектрофотометре UV-mini 1240 производства SHIMADZU, Япония, в диапазоне длин волн 300-900 нм на образцах в виде тонких пластин 30×40 мм.

Стабильность материалов при воздействии окружающей среды изучали в камерах искусственного климата. Испытания на климатическое старение

проводили в ксеноновой испытательной камере LG-XD110G производства Hyde Science and Technology. Процесс ускоренного старения моделировали по формуле Аррениуса согласно ASTM 1980F. Условия испытаний включали температуру 60 °C, влажность 70%, облучение ксеноновой лампой с интенсивностью до 100 мВт/см². Длительность экспозиции составляла 1 месяц, что эквивалентно 1 году эксплуатации при комнатной температуре согласно расчетам коэффициента ускорения.

Моделирование ускоренного старения проводили с использованием термостатической камеры LG-XD110G (Hyde Science and Technology). Процесс ускоренного старения моделировали по формуле Аррениуса согласно ASTM 1980F:

$$AAF = Q_{10}^{\left(\frac{T_{AA}-TRT}{10}\right)}, \quad (2.2)$$

где AAF – коэффициент ускоренного старения, T_{AA} – температура ускоренного старения (°C), TRT – температура хранения при старении образца в реальном времени (°C), Q_{10} – коэффициент старения, определяемый с использованием кинетики изменения выбранного свойства/параметра материала при изменении температуры на 10 °C.

Для расчета реального времени старения использовали уравнение:

$$AAT = \frac{365 \text{ дней}}{AAF}, \quad (2.3)$$

где AAT – время ускоренного старения, эквивалентное старению в реальном времени (соответствующее одному году эксплуатации в реальных условиях).

Принимали значения параметров $T_{AA} = 60$ °C, $TRT = 25$ °C и $Q_{10} = 2$, а также соответствующий период эксплуатации в один год в реальных условиях. Расчет дал следующие значения коэффициентов: $AAF = 11,3$ и $AAT = 32$ дня.

3D-печать композиций ПП/ПКТ производили на 3D-принтере Anycubic i3 Mega с одним соплом, работающий по технологии FDM. Филамент экструдировали через печатающее сопло диаметром 0,4 мм, нагретое до 200-220 °С, и наносили на нагретую рабочую платформу, установленную при температуре 60 °С. Все тестовые образцы печатали с высотой слоя 0,2 мм и заполнением материалом 50%. Для генерации G-кода (программы печати), необходимого для FDM-принтера на основе CAD-моделей, использовали программное обеспечение Cura. В качестве подложки для 3D-печати использовали лист полипропилена размером 15 × 15 × 2 мм. Были исследованы два режима печати с различной скоростью, представленных в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Параметры 3D-печати

Параметр	Образец 1	Образец 2
Температура сопла (1 слой)	220 °С	220 °С
Температура стола	60 °С	60 °С
Плотность заполнения	50%	50%
Высота слоя	0,2 мм	0,2 мм
Скорость печати	30 мм/с	90 мм/с
Поток	55%	55%
Размер сопла	0,4 мм	0,4 мм

ГЛАВА 3. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ МАТРИЦ

3.1 Эпоксидные композиции с гексагидратом нитрата европия

Разработка функциональных полимерных материалов, обладающих люминесцентными свойствами, представляет собой актуальное направление современной химии полимеров и материаловедения. Внедрение ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) в полимерную матрицу открывает широкие возможности для создания новых классов композитов, применяемых в фотовольтаике, сенсорике, телекоммуникациях и светодиодной технике. На первом этапе представлены результаты разработки эпоксидных полимерных композиционных материалов с люминесцентными свойствами на основе триглицидилфосфата (ТГФТ) и нитрата европия, которые представляют собой перспективное направление создания функциональных материалов. ТГФТ выбран в качестве матрицы благодаря своей многофункциональности: он одновременно выступает как эпоксидный мономер с тремя реакционноспособными группами, способен растворять высокие концентрации нитрата европия и как фосфорсодержащее соединение, придающее материалу огнезащитные свойства.

Основой для европий-содержащих полимеров в данной работе выбран гексагидрат нитрата европия(III) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выбор трехвалентного иона европия (Eu^{3+}) в качестве основного люминофора для разработки люминесцентных полимерных композиционных материалов обусловлен рядом уникальных фотофизических характеристик этого редкоземельного элемента. Ионы европия обладают большим энергетическим зазором между резонансным и основным состоянием, что позволяет им излучать в узком спектральном диапазоне (610-630 нм) красной области спектра. Такой диапазон интересен для фотогальванических систем, в частности кремниевых

фотоэлементов. Кроме того, европий характеризуется высокой фотохимической и термической стабильностью, воспроизводимостью спектральных характеристик и длительным временем жизни возбужденных состояний.

Процесс получения композиций основан на способности гексагидрата нитрата европия растворяться в ТГФТ за счет замещения нитрат-ионов, координированных к катиону металла, атомами кислорода из фосфорильной и эпоксидной групп. Важной особенностью является то, что растворение соли сопровождается раскрытием эпоксидных колец ТГФТ даже при комнатной температуре, что приводит к образованию полимера.

3.1.1 Введение люминесцирующих частиц нитрата европия в эпоксидную композицию

Исследования показали [139], что образцы с содержанием соли до 37,5 мас.% (ТГФТ/Eu 1 - ТГФТ/Eu 3) становятся оптически прозрачными непосредственно после приготовления. Композиции с более высоким содержанием соли (ТГФТ/Eu 4 - ТГФТ/Eu 7, до 50,0 мас.%) изначально оставались мутными в течение длительного времени. Для достижения полной гомогенизации и прозрачности данных образцов требовалась выдержка в течение 3 суток при пониженной температуре (5-10 °C), это позволило снизить скорость реакции гелеобразования и обеспечить достаточное время для диффузии ионов металла и завершения процессов сольватации.

Высокая растворимость соли подтверждает гипотезу о сильном специфическом взаимодействии между компонентами системы. При пересчете содержаний компонентов на мольную шкалу максимальная концентрация европия (17 мас.%) соответствует мольному соотношению Eu : ТГФТ $\approx$ 1:7. Учитывая координационное число европия (9-10) и наличие трех нитрат-ионов, способных к би- и монодентатной координации, данное соотношение близко к предельно возможному при условии

преимущественной координации европия с кислородами фосфорильных групп.

При пересчете содержания компонентов на мольную шкалу максимальная концентрация европия (17 мас.%), достигнутая в композициях с ТГФТ, соответствует соотношению $\text{Eu:ТГФТ} = 1:7$. Учитывая координационные числа европия 9-10 и наличие трех нитрат-ионов, способных как к бидентатной, так и к монодентатной координации, можно предположить, что указанное соотношение Eu:ТГФТ близко к максимально возможному с учетом преимущественной координации европия с атомами кислорода фосфорильных групп. Координация атомов кислорода фосфорильных групп ТГРнТ остается основным механизмом взаимодействия вплоть до максимального содержания соли (50 мас.%) и обеспечивает столь необычно высокую растворимость нитрата европия в эпоксидном соединении со временем. Это позволило получить композиции с высоким содержанием соли при сохранении хорошей прозрачности. Далее полученные жидкие композиции использовались для формирования твердых полимерных образцов (рисунок 3.1-3.2).

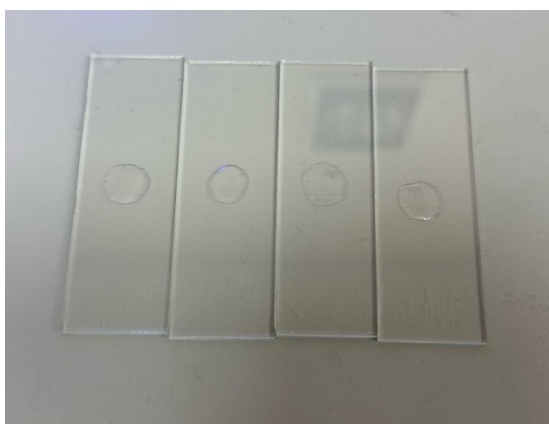


Рисунок 3.1 – Фотографии изготовленных образцов на предметном стекле при естественном освещении (ТГФТ/Eu 1 - ТГФТ/Eu 7)

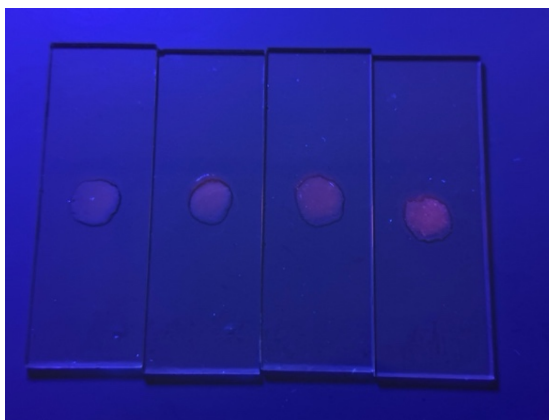


Рисунок 3.2 – Фотографии изготовленных образцов на предметном стекле при УФ свете (ТГФТ/Еu 1 - ТГФТ/Еu 7)

3.1.2 Исследование процесса отверждения эпоксидных композиций с гексагидратом нитрата европия

Термические характеристики композиций при отверждении исследовано методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в динамическом режиме. Полученные ДСК-кривые на рисунке 3.3 для композиции ТГФТ/Еu 1 с различной скоростью нагрева (1, 2, 5 К/мин) обусловлены наложением нескольких одновременно протекающих физико-химических процессов.

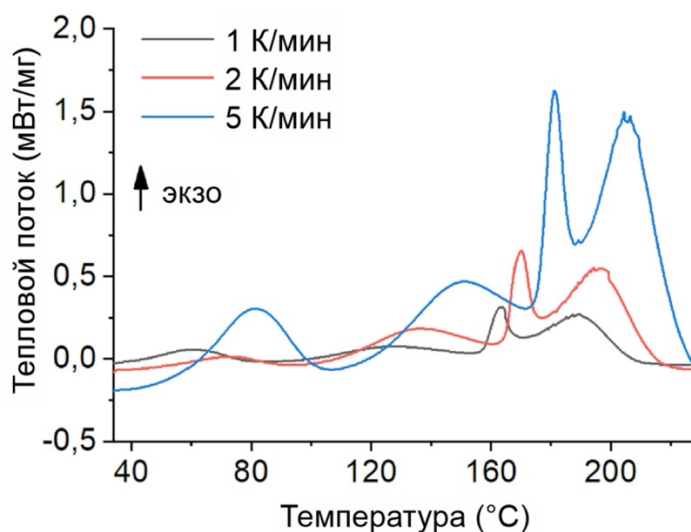


Рисунок 3.3 – Кривые ДСК композиции ТГФТ/Еu 1 при различной скорости нагрева 1, 2, 5 К/мин

На кривой ДСК видно четыре характерных термических эффекта. Первый экзотермический пик в температурном интервале 80-120 °С соответствует реакции гомополимеризации триглицидилфосфата, инициируемой ионами Eu^{3+} . В этом моменте происходит координация катиона Eu^{3+} с атомами кислорода фосфорильных ($\text{P}=\text{O}$) и оксиановых групп мономера, что ведет к поляризации и последующему раскрытию эпоксидных групп с формированием сложноэфирных связей в растущей полимерной цепи. Одновременно с экзотермическим эффектом полимеризации наблюдается эндотермический сигнал, связанный с испарением кристаллизационной воды, высвобождаемой из внутренней сферы катиона европия при замещении молекул воды на функциональные группы ТГФТ. Таким образом, первые два пика на кривой ДСК образованы наложением этих двух процессов.

Второй пик, наблюдаемый в области 150-200 °С, также представляет собой наложение экзо- и эндотермических процессов. Интенсивное тепловыделение происходит из-за разложения соли и выделения при этом газов, что можно отнести к реакции разложения гидратов нитратов европия. В результате наложение этих сигналов образует как два экзотермических пика. Схематическое представление механизмов наложения сигналов ДСК представлено на рисунке 3.4.

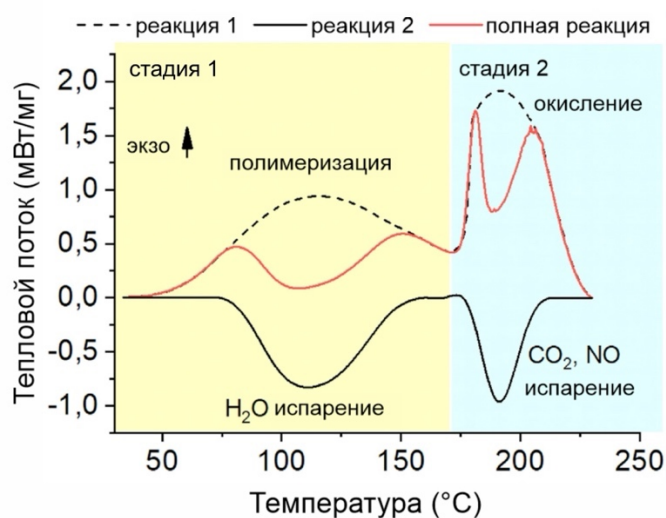


Рисунок 3.4 — Схематическое представление комбинации экзо- и эндотермических пиков композиции ТГФТ/Eu на кривой ДСК

Для кинетического анализа измерения ДСК исследуемых композиций выполнены при трёх скоростях нагрева (1, 2 и 5 К/мин) и проводилась математическая обработка экспериментальных данных ДСК с помощью программного обеспечения Netzsch Thermokinetics. Применён изоконверсионный метод Фридмана для расчёта эффективной энергии активации (E_a) реакции гомополимеризации. Энергия активации рассчитывалась по кривой экзотермической реакции без учёта эндотермического эффекта. Схематическое представление энтальпии эндотермической реакции с увеличением концентрации соли европия в смеси показано на рис. 3.5.

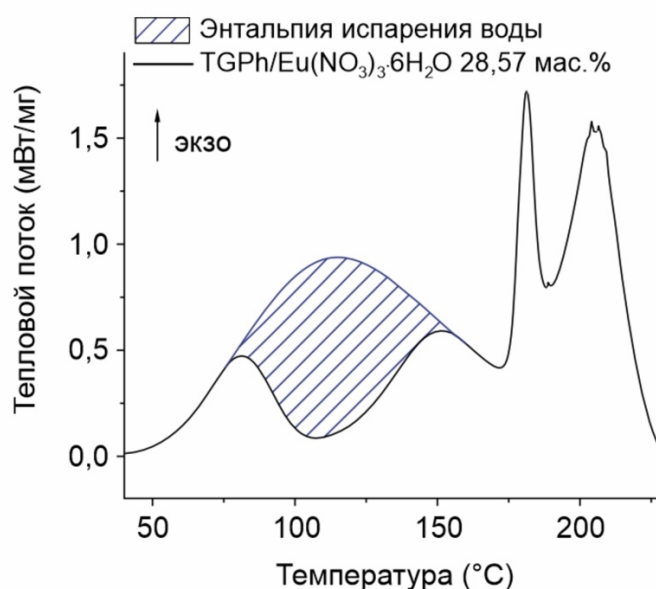


Рисунок 3.5 – Схематическое представление зоны испарения воды на кривой ДСК композиции ТГФТ/Eu 1

Расчёт теплоты испарения на 1 г воды, выполненный путём интегрирования площади эндотермических пиков, показал значение ~6605-6610 Дж/г воды для всех исследованных композиций независимо от концентрации соли. При этом с увеличением концентрации общая теплота испарения увеличивалась со 145 до 457 Дж/г. Равенство теплоты испарения на 1 г воды для всех композиций может служить дополнительным подтверждением предложенного механизма взаимодействия.

Процесс отверждения эпоксидных композиций в присутствии нитрата европия представляет собой сложную совокупность физико-химических превращений, включающих испарение воды кристаллизации, растворение соли, комплексообразование и раскрытие оксирановых колец. Для оптимизации режима получения твердых образцов было проведено детальное реологическое исследование кинетики гелеобразования композиций ТГФТ/нитрат европия.

На рисунке 3.6 представлены графики реологических характеристик композиции ТГФТ/Еу 3. Введение нитрата европия оказывает каталитическое влияние на процесс гелеобразования ТГФТ, это видно по сокращению времени гелеобразования в таблице 3.1. Времена гелеобразования определяли двумя методами: на основе точки перегиба $\tan(\delta)$ [140] и путем экстраполяции зависимости обратной вязкости от времени на ось ординат [141]. С увеличением концентрации соли время гелеобразования сокращается, что говорит об ускорении реакции гомополимеризации под действием соли европия. Но при этом жидкие системы ТГФТ/Еу демонстрируют увеличенное время гелеобразования по сравнению с традиционными эпоксидными системами, это предоставляет широкое технологическое окно для дальнейшей переработки композиций.

Таблица 3.1 – Значения времени гелеобразования композиции ТГФТ/Еу 3 при различных температурах

Данные метода ДМА	Время гелеобразования, с			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
На основе точки перегиба $\tan(\delta)$	750	650	175	145
На основе экстраполяции обратной вязкости на ось ординат	702	631	185	114

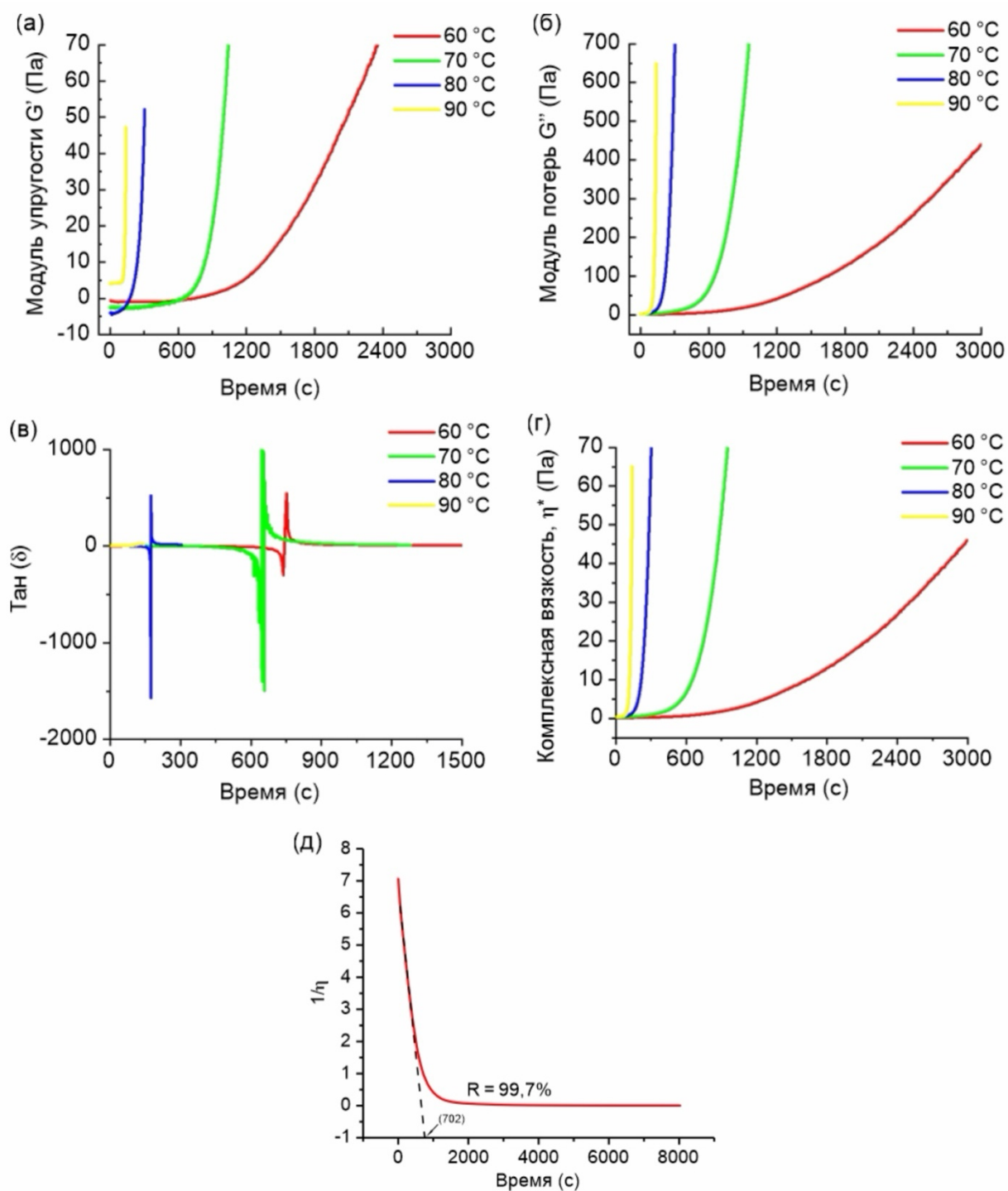


Рисунок 3.6 – Зависимость реологических параметров (модуль упругости G' , модуль потерь G'' , $\tan \delta$, комплексная вязкость η) от времени для композиции ТГФТ с 37,5 мас.% $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (ТГФТ/Еу 3) при различных температурах (а-г) и пример определения гелеобразования путём экстраполяции обратной вязкости при 60 °C на ось ординат (д)

Для количественной оценки инициирования реакции отверждения была рассчитана энергия активации гелеобразования (E_a) с использованием уравнения Аррениуса (рисунок 3.7). Зависимость натурального логарифма времени гелеобразования ($\ln \tau$) от обратной величины температуры ($1000/T$) была построена в логарифмических координатах для составов с различной концентрацией нитрата европия.

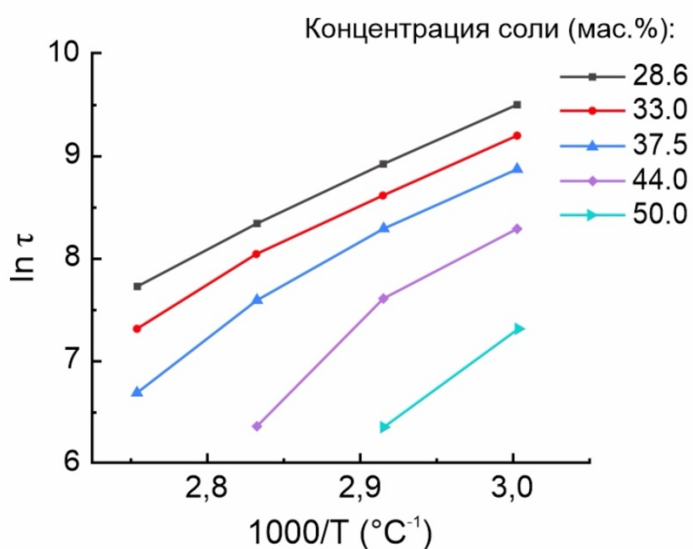


Рисунок 3.7 – Натуральный логарифм времени гелеобразования ($\ln \tau$) как функция обратной величины температуры ($1000/T$) для составов ТГФТ/Eu

Полученные зависимости оказались нелинейными, что привело к значениям энергии активации гелеобразования в диапазоне 52-80 кДж/моль. Нелинейность объясняется одновременным протеканием нескольких сопряженных процессов: испарения воды, растворения соли, комплексообразования и химической реакции раскрытия оксиранового кольца.

На основании этих данных гелеобразования и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выбран оптимальный режим отверждения для получения твердых полимерных образцов. Для предотвращения резкого испарения воды применялся ступенчатый режим термообработки. После полного растворения соли в триглицидилфосфате образцы выдерживались в

силиконовых формах при комнатной температуре в течение 7 суток для завершения первичных стадий структурообразования. Затем проводилось печное отверждение с постепенным повышением температуры от 40 до 70 °С с шагом 5 °С каждые 3 часа. Такой режим позволил получить монолитные твердые образцы полимеров (ТГФТ/Еи 1 - ТГФТ/Еи 7) без дефектов, вызванных газообразованием или термическими напряжениями.

3.1.3 Изучение термомеханических и оптических характеристик эпоксидных композиций с гексагидратом нитрата европия

Термомеханические и оптические свойства полученных композиций исследовались методами динамического механического анализа (ДМА) и оптической рефрактометрии (рисунок 3.8).

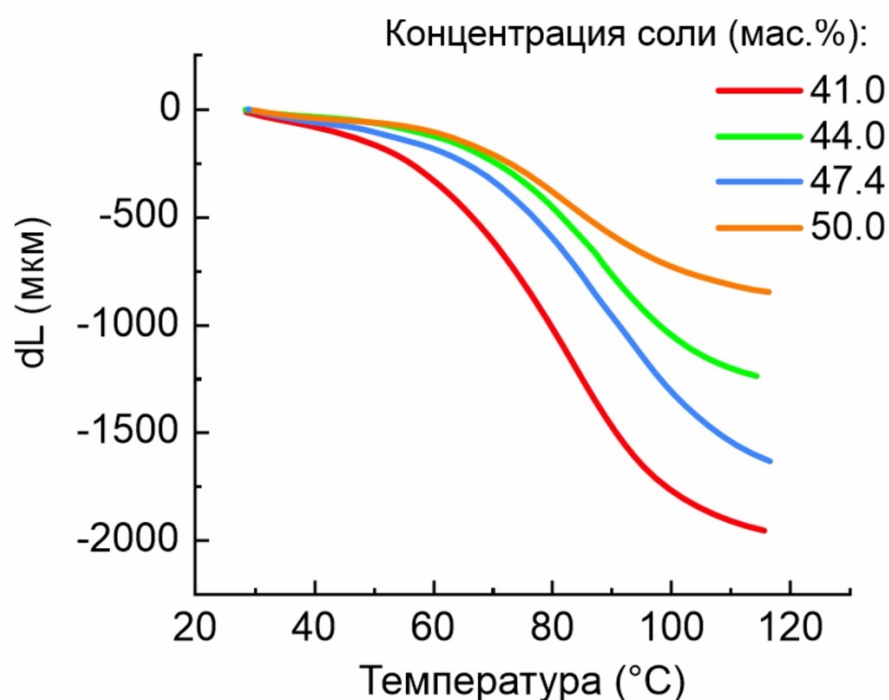


Рисунок 3.8 – Кривые динамического механического анализа (ДМА) отвержденных образцов ТГФТ/Еи 4 - ТГФТ/Еи 7 с различным содержанием соли

Продemonстрировано, что температура стеклования увеличивается с ростом концентрации соли в полимере, однако это изменение является незначительным. Для образцов с содержанием соли от 41,0 до 50,0 мас.% температура начала стеклования варьируется в пределах 63-68 °С, а температура окончания – 97-103 °С. Поскольку температура стеклования преимущественно определяется свойствами и плотностью сшивки полимерной сетки, полученный результат указывает на то, что многочисленные координационные связи ионов европия, образующиеся в полимере с участием фосфорильных групп ТГФТ, практически не влияют на подвижность сегментов полимерной цепи в области стеклования. Это свидетельствует о том, что ионы металла интегрируются в структуру полимера, не создавая жестких ограничений для подвижности сегментов, характерных для химических сшивок.

Таблица 3.2 – Температуры стеклования эпоксидных полимеров с различным содержанием нитрата европия

Данные метода ДМА	Концентрация соли, мас.%			
	41.0 (ТГФТ/Eu 4)	44.0 (ТГФТ/Eu 5)	47.4 (ТГФТ/Eu 6)	50.0 (ТГФТ/Eu 7)
Температура начала стеклования, °С	63	67	68	68
Температура окончания стеклования, °С	97	103	102	103

Оптические характеристики полимеров оценивались по показателю преломления и светопропусканию (рисунок 3.9). Рефрактометрические исследования жидких образцов показали, что показатель преломления

увеличивается с ростом содержания европия в композиции. Зависимость имеет S-образный характер, стремясь к насыщению при высоких концентрациях. Отклонение от линейности в системе ТГФТ/Eu может быть связано с ускорением реакции гомополимеризации при высоком содержании соли в интервале между приготовлением образца и измерением, что приводит к изменению окружения ионов европия от жидкого мономера к сшитой матрице. Для сравнения, в водных растворах нитрата европия линейность показателя преломления сохраняется до 50 мас.% соли, однако абсолютное изменение показателя преломления в воде значительно выше (6,5 %), чем в системе с ТГФТ (1,8 %).

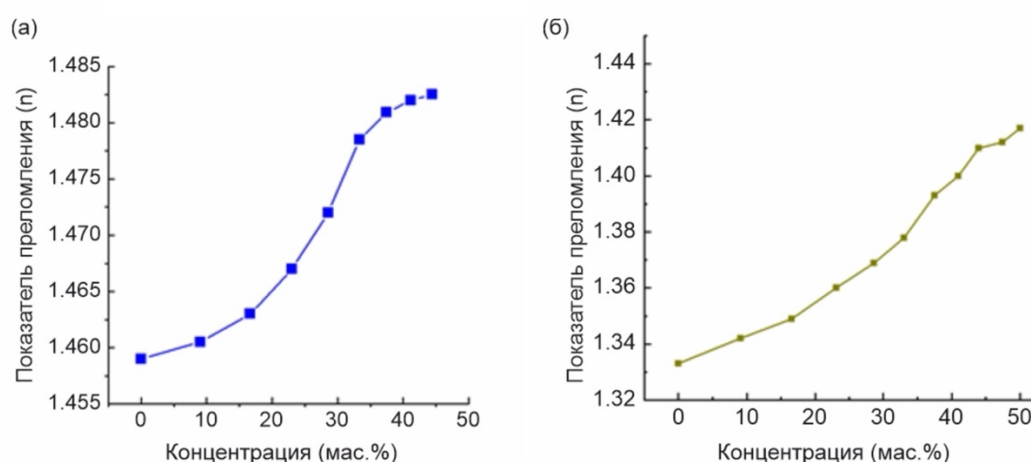


Рисунок 3.9 – Зависимость показателя преломления растворов $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ от содержания соли в ТГФТ (а) и воде (б)

Исследование прозрачности отвержденных образцов проводилось спектрофотометрическим методом в диапазоне длин волн 300-900 нм. Кривые светопропускания продемонстрировали, что с увеличением концентрации соли светопропускание незначительно уменьшается (рисунок 3.10). В диапазоне длин волн до 400 нм наблюдается поглощение света ионами европия (III), которое практически не наблюдается в диапазоне 400-900 нм. Горизонтальная базовая линия в видимом спектре при всех исследованных содержаниях соли указывает на отсутствие рассеяния света и подтверждает высокую прозрачность образцов.

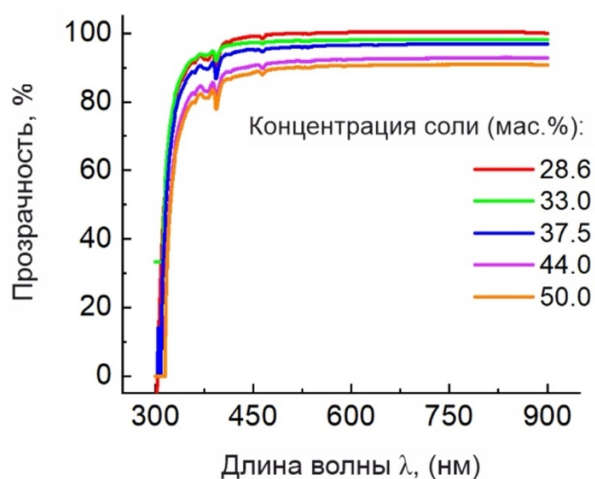


Рисунок 3.10 – Кривые светопропускания образцов ТГФТ/Еи с различным содержанием ионов Eu^{3+}

3.1.4 Исследование люминесцентных свойств эпоксидных композиций с гексагидратом нитрата европия и их практическое использование

Люминесцентные свойства полученных европий-содержащих полимеров изучались методом спектроскопии. Возбуждение образцов проводилось при длине волны 394 нм, соответствующей одному из пиков поглощения иона Eu^{3+} . Образцов под УФ-облучением демонстрируют яркое красное свечение, интенсивность которого визуально возрастает с увеличением концентрации соли (рисунок 3.11).



Рисунок 3.11 – Фотографии образцов ТГФТ/Еи с различной концентрацией соли (мас.%) под УФ-излучением

Спектры люминесценции отвержденных образцов триглицидилфосфата с различной концентрацией соли сравнивались со спектром исходной соли нитрата европия на рисунке 3.12. Установлено, что спектры излучения европий-содержащих полимеров идентичны спектру самой соли, что указывает на сохранение геометрии координационной сферы катиона европия при его включении в полимерную матрицу.

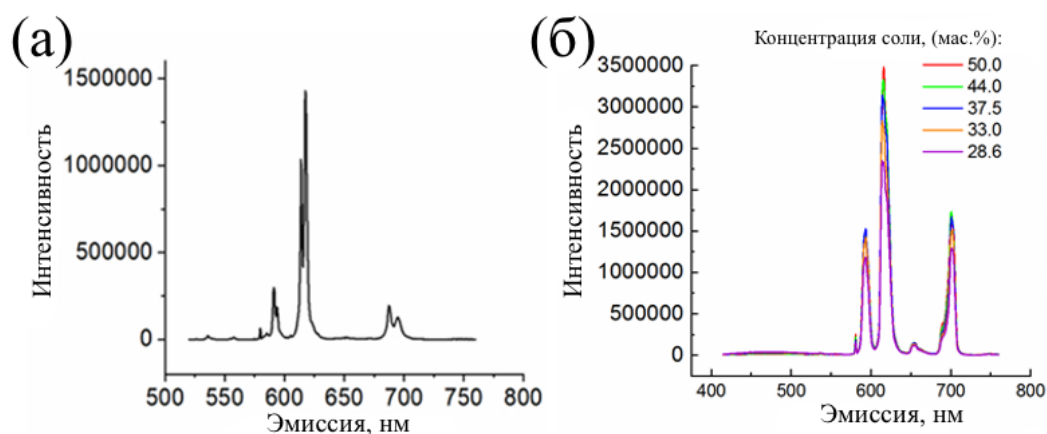


Рисунок 3.12 – Спектры люминесценции: (а) чистой соли $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, (б) образцов ТГФТ/Еу с различной концентрацией. Возбуждение проводилось при 394 нм для всех образцов

На рисунке 3.13 представлена интенсивность люминесценции при различных концентрациях соли. Для основного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ в ионе Eu^{3+} она увеличивается с повышением концентрации соли европия в полимере до 33 мас.%. Однако, начиная с содержания соли выше 37,5 мас.% (или 12,8 мас.% $\text{Eu}(\text{III})$), наблюдается заметная нелинейность в росте интенсивности, что указывает на начало концентрационного тушения люминесценции.

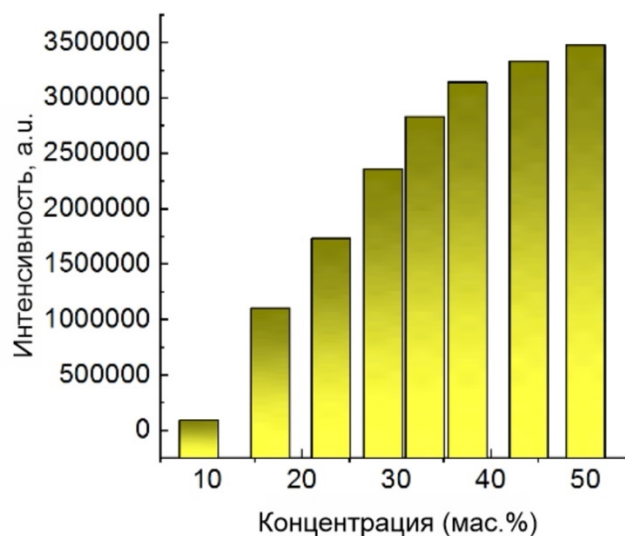


Рисунок 3.13 – Интенсивность люминесценции образцов ТГФТ/Eu в зависимости от концентрации соли $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Однако несмотря на начало тушения, интенсивность люминесценции в отвержденном ТГФТ не достигает плато даже при содержании нитрата европия 50 мас.% (17,0 мас.% $\text{Eu}(\text{III})$), а лишь изменяет наклон зависимости. Это выгодно отличает разработанную систему от известных аналогов, например, комплексов европия в полистироле, где плато интенсивности достигается уже при 25 мас.% добавки.

Кинетика затухания люминесценции исследовалась на наиболее интенсивной линии излучения при 617 нм. Кривая распада хорошо описывается одноэкспоненциальной функцией (коэффициент детерминации $R_2 = 0,998$), что указывает на наличие только одного типа симметрии в координационном окружении иона европия (III) (рисунок 3.14, а). Логарифмируя полученные данные, были получены графики, представленные на рисунке 3.14, б, где видно, что времена жизни для всех образцов схожи. Полученные времена жизни составляют 756 ± 30 мкс (28,6%), 705 ± 20 мкс (33%), 749 ± 14 мкс (37,5%), 674 ± 12 мкс (44%) и 722 ± 8 мкс (50%). Таким образом, увеличение концентрации ионов европия практически не влияет на время жизни.

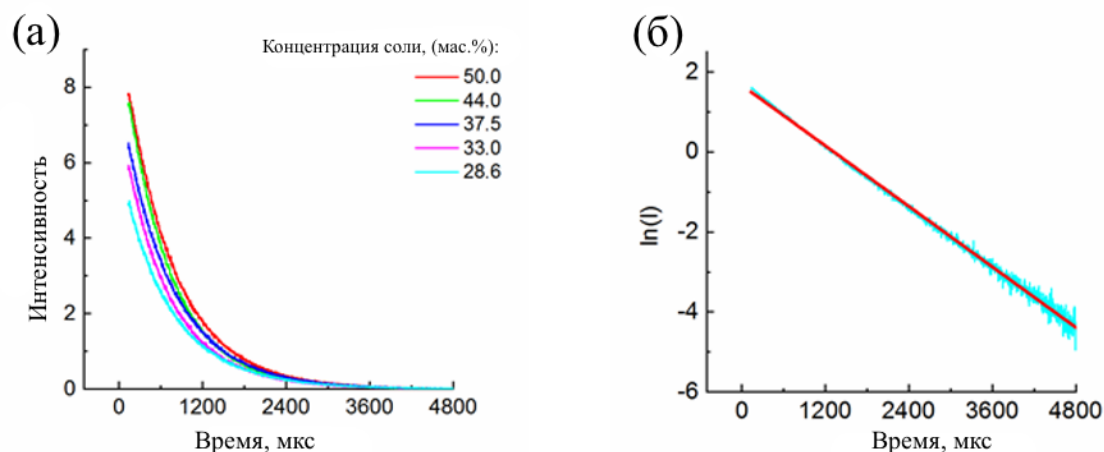


Рисунок 3.14 – а) кривые затухания для образцов ТГФТ/Еу и б) время жизни образца ТГФТ/Еу 1

Практическое значение полученных результатов заключается в возможности использования системы ТГФТ/Еу в качестве концентрата для введения ионов Eu^{3+} в полимеры на основе коммерческих эпоксидных олигомеров. Ранее было показано [142], что ТГФТ обладает хорошей совместимостью с коммерческими эпоксидными смолами и полиуретанами. Высокая растворимость нитрата европия в ТГФТ позволяет создавать промежуточные композиции с высоким содержанием РЗЭ, которые затем могут быть разбавлены основным связующим до требуемой концентрации. Такой подход решает проблему диспергирования твердых люминофоров в вязких эпоксидных смолах и обеспечивает молекулярный уровень распределения ионов металла в конечном изделии. Кроме того, введение ТГФТ в эпоксидные композиции способствует улучшению физико-механических характеристик, теплостойкости и огнестойкости конечных материалов благодаря наличию фосфора в составе мономера.

3.2 Эпокси-фталонитрильное связующее с гексагидратом нитрата европия

Разработка низковязких люминесцирующих связующих для получения трудногорючих теплостойких углепластиков на основе эпокси-фталонитрильных композиций с нитратом европия представляет собой важное направление создания функциональных полимерных композиционных материалов. Фталонитрильные смолы обладают высокой термостойкостью и механическими характеристиками, однако большинство фталонитрильных мономеров имеют высокие температуры плавления, что затрудняет их переработку. Добавление эпоксидных смол во фталонитрильные мономеры может снизить их температуру плавления и вязкость, и при этом повысить теплостойкость получаемых полимеров. На разработанное фосфорсодержащее эпокси-фталонитрильное связующее и углекомпозит на его основе получен патент РФ [143].

Добавление триглицидилфосфата в эпокси-фталонитрильные композиции помогает снизить их вязкость, что улучшает технологичность процесса пропитки армирующих наполнителей и придает материалу огнезащитные свойства благодаря наличию фосфора. Нитрат европия в данной системе выполняет двойную функцию: выступает как люминесцентная добавка и как индикатор процесса пропитки благодаря своей яркой люминесценции [144].

На этом этапе исследования разработан способ получения фосфорсодержащего эпокси-фталонитрильного связующего с люминесцентной добавкой на основе нитрата европия. Выбор компонентов связующего основан на обеспечении низкой вязкости для качественной пропитки армирующего наполнителя, высокой теплостойкости и механической прочности отвержденного полимера, а также пониженной горючести готового композиционного материала.

3.2.1 Обоснование выбора состава эпокси-фталонитрильного связующего с гексагидратом нитрата европия

Эпоксиноволачная смола была выбрана в качестве основного компонента благодаря способности образовывать плотную сшитую структуру с высокими механическими и теплофизическими характеристиками. Фталонитрильный мономер вводили в состав композиции для повышения теплостойкости конечного полимера, так как фталонитрильные полимеры характеризуются высокими температурами стеклования и термической стабильностью. Для снижения вязкости композиции и повышения огнестойкости конечного материала в состав вводили фосфорсодержащий эпоксидный олигомер – триглицидилфосфат, представляющий собой низковязкую прозрачную жидкость. Триглицидилфосфат выполняет двойную функцию: с одной стороны, он действует как активный разбавитель, снижая вязкость связующего и улучшая его технологичность при переработке трансферными методами, с другой стороны, наличие атомов фосфора в структуре полимера обеспечивает повышение огнестойкости материала за счет образования защитного коксового слоя при термическом разложении. В качестве отвердителя использован диэтилтолуолдиамин марки DEH-650 (производитель Dow Chemical Company), который при комнатной температуре находится в жидком состоянии, что упрощает технологию приготовления связующего.

Нитрат европия ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в качестве люминесцирующей добавки был выбран благодаря его способности растворяться в триглицидилфосфате с образованием люминесцирующих композиций. Ранее было показано, что нитрат европия хорошо растворяется в триглицидилфосфате, и получаемая композиция обладает интенсивной люминесценцией. Это свойство было использовано для визуального контроля процесса пропитки углеткани связующим методом мониторинга фронта движения связующего при облучении УФ-лампой.

3.2.2 Исследование реологических характеристик эпокси-фталонитрильного связующего с гексагидратом нитрата европия

Для качественной пропитки наполнителя связующим в трансферных методах формования рекомендуется проводить процесс пропитки при вязкости связующего в интервале от 200 до 500 мПа·с. При вязкости выше 500 мПа·с существенно возрастает сопротивление течению связующего через поры армирующего наполнителя, что приводит к увеличению времени пропитки и возможному образованию непропитанных зон. Для определения диапазона температур течения связующего в процессе пропитки до наступления гелеобразования необходима информация о вязкости и временах гелеобразования фосфорсодержащей эпокси-фталонитрильной композиции. В связи с этим были проведены детальные реологические и реокинетические исследования фосфорсодержащего эпокси-фталонитрильного связующего при различных температурах. Для этого вязкостные характеристики определяли в двух режимах: в режиме нагрева при скорости 5 К/мин в диапазоне температур от 0 до 140 °С, а также в изотермическом режиме при температурах 80, 90, 100, 110 и 120 °С.

На рисунке 3.15 представлены зависимости вязкости фосфорсодержащей эпокси-фталонитрильной композиции от времени выдержки при различных температурах. На начальной стадии процесса вязкость связующего остается практически постоянной и возрастает с низкой скоростью.

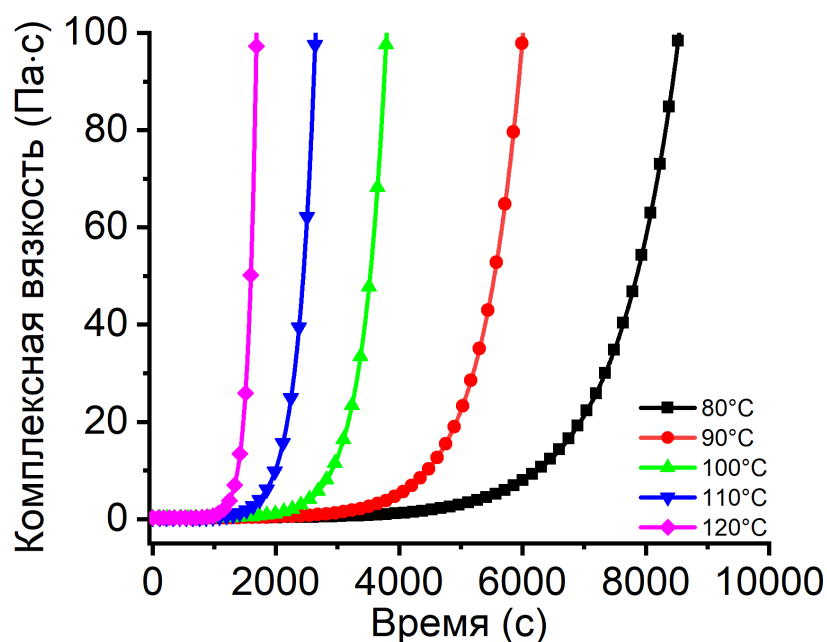


Рисунок 3.15 – Зависимости вязкости фосфорсодержащей эпокси-фталонитрильной композиции от времени выдержки при различных температурах

Дальше с течением времени происходит реакция отверждения связующего и по возрастанию вязкости определены времена гелеобразования ($t_{\text{гель}}$) исследуемого связующего в таблице. На рис. 3.16 представлена зависимость времени гелеобразования связующего от температуры. Видно, что с увеличением температуры от 80 до 120 °C время гелеобразования плавно снижается. Время сохранения вязкости связующего в интервале 200-500 мПа·с при температуре 120 °C составляет 12 минут. Снижая температуру пропитки, можно увеличивать время сохранения низкой вязкости связующего.

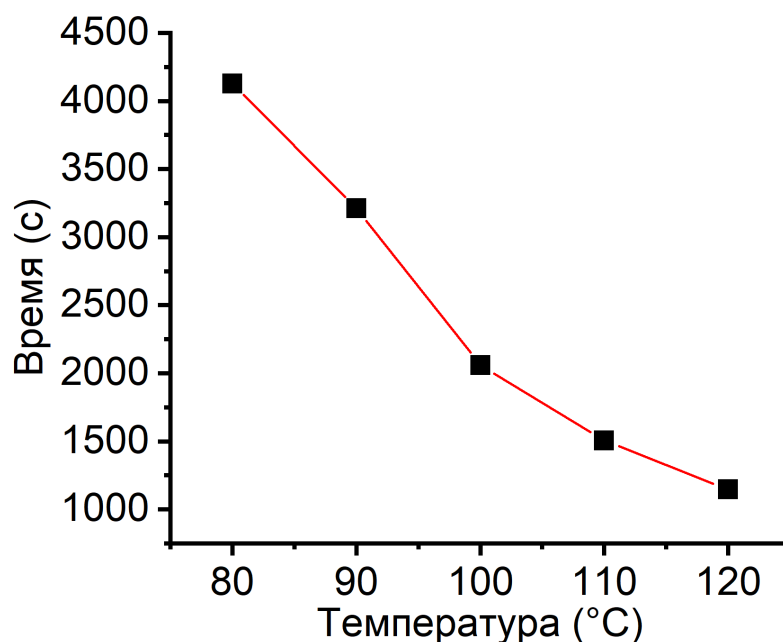


Рисунок 3.16 – Зависимость времени ($t_{\text{гель}}$) гелеобразования фосфорсодержащего эпокси-фталонитрильного связующего от температуры

Таким образом, реологические исследования показывают, что фосфорсодержащее эпокси-фталонитрильное связующее является низковязким и подходит для трансферных методов формования.

Реологические данные о материале и прогнозирование свойств отверждения термореактивных смол важны для оценки поведения полимера при его заливке в формы, нанесения тонким слоем или пропитке. Первым этапом отверждения термореактивных смол является гелеобразование. Как было показано ранее истинное время гелеобразования должно соответствовать условию $\eta \rightarrow \infty$. Известно, что это может быть выяснено из зависимости относительной вязкости $1/\eta$ от продолжительности реакции сшивания и определения максимально возможной вязкости системы путем экстраполяции зависимости $1/\eta$ от времени до оси абсцисс (бесконечной вязкости). Точка пересечения в этом случае отвечает времени гелеобразования (рисунок 4, а) [145]. Определенные таким образом времена гелеобразования представлены в таблице 3.17.

Таблица 3.3 – Время гелеобразования ($t_{\text{гель}}$) состава при разных температурах отверждения

Температура отверждения, °C	Время гелеобразования, с
80	4126
90	3237
100	2084
110	1531
120	1147

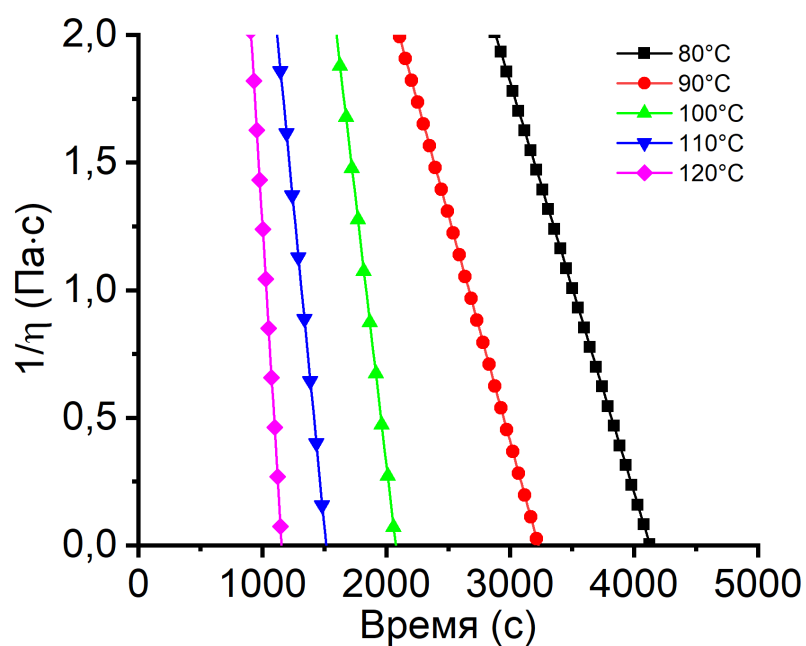


Рисунок 3.17 – Зависимости относительной вязкости от времени выдержки при 80-120 °C

На основе данных гелеобразования была определена энергия активации процесса отверждения. Для этого построили зависимость $\ln(1/t_{\text{гель}})$ от $1/T$, которая удовлетворяет уравнению Аррениуса [146]:

$$\frac{1}{t_{\text{гель}}} = Ae^{-E_a/RT}, \quad (3.1)$$

где $t_{\text{гель}}$ – время достижения точки гелеобразования; A – предэкспоненциальная константа; E_a – энергия активации процесса; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура в Кельвинах.

На рисунке 3.18 представлена зависимость $\ln(1/t_{\text{гель}})$ от $1/T$. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию, что подтверждает применимость уравнения Аррениуса для описания температурной зависимости времени гелеобразования исследуемого связующего. По наклону прямой найдена энергия активации процесса отверждения равная $38,1 \pm 1,9$ кДж/моль.

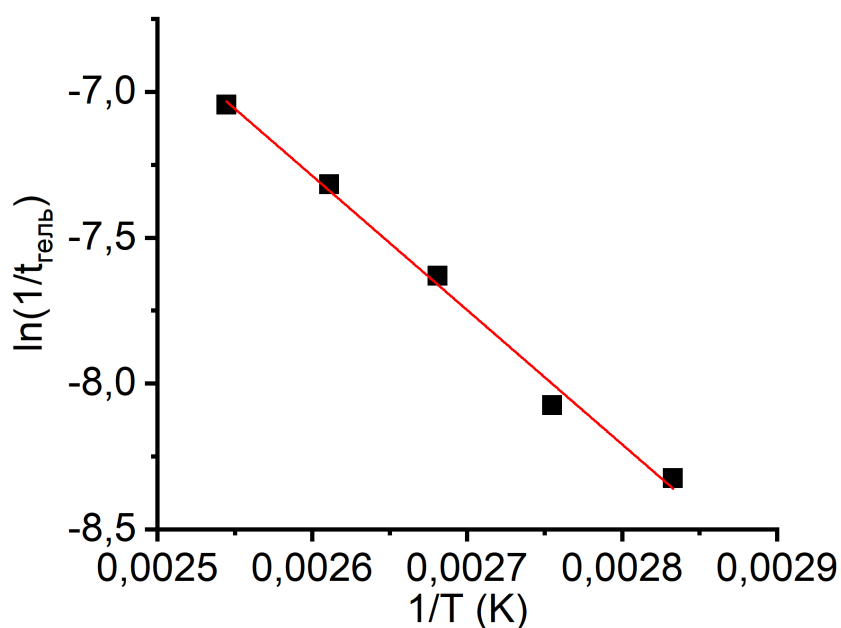


Рисунок 3.18 – График Аррениуса времени гелеобразования от температуры

Таким образом, исследуемая композиция имеет достаточно низкую вязкость и широкий интервал температур переработки – температурный диапазон, в котором вязкость ниже 200 мПа·с. Реологические исследования показывают, что фосфорсодержащее эпокси-фталонитрильное связующее

является низковязким и подходит для трансферных методов формования, при температуре 80 °С связующее сохраняет жизнеспособность в течение более 60 минут, что обеспечивает достаточное время для проведения пропитки армирующего наполнителя методом вакуумной инфузии.

3.2.3 Исследование процесса отверждения эпокси-фталонитрильного связующего с гексагидратом нитрата европия

Исследования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Использование нескольких скоростей нагрева позволяет провести расчет кинетики процесса отверждения, кривые ДСК представлены на рисунке 3.19.

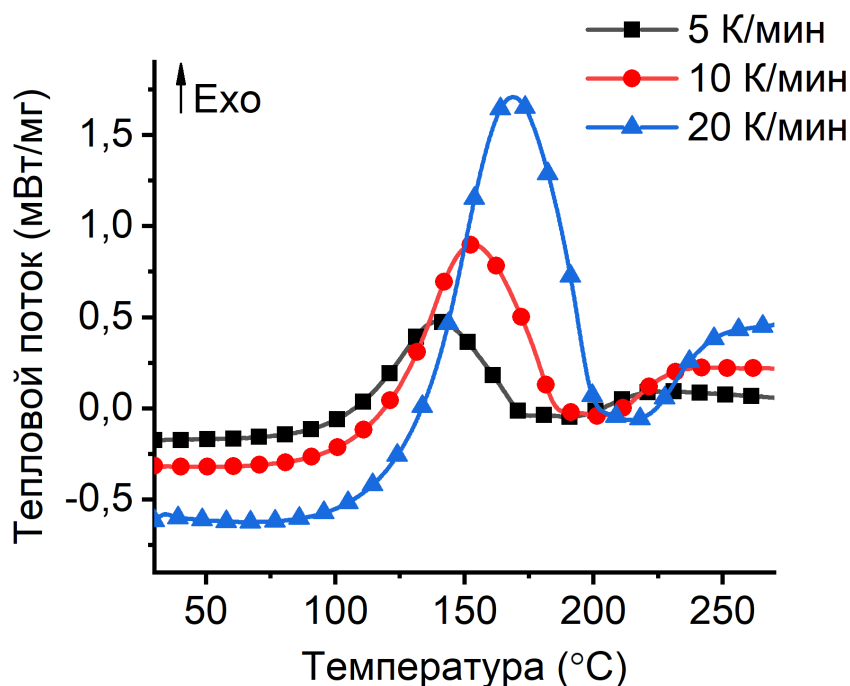


Рисунок 3.19 – ДСК-термограммы фосфорсодержащей эпокси-фталонитрильной композиции при трех скоростях нагрева

На основе кинетических данных, полученных из ДСК термограмм, в программе Thermokinetics была проведена оптимизация режима отверждения связующего. При оптимизации режима отверждения необходимо выбрать температуры и время ступеней таким образом, чтобы добиться наиболее

равномерной скорости отверждения, соответствующей линейному росту степени конверсии связующего. Равномерное нарастание степени конверсии важно для предотвращения возникновения внутренних напряжений в материале, связанных с неравномерной усадкой при отверждении, а также для обеспечения однородности структуры полимерной сетки. На рисунке 3.20 представлен оптимизированный двухступенчатый режим отверждения фосфорсодержащего эпоксидного связующего. Оптимальным оказался следующий режим: первая ступень – 90 °С в течение 120 минут, вторая ступень – 190 °С в течение 120 минут. При этом достигаемая степень конверсии составляет 92%. Для повышения температуры стеклования отвержденного связующего возможно постотверждение при температуре 250 °С.

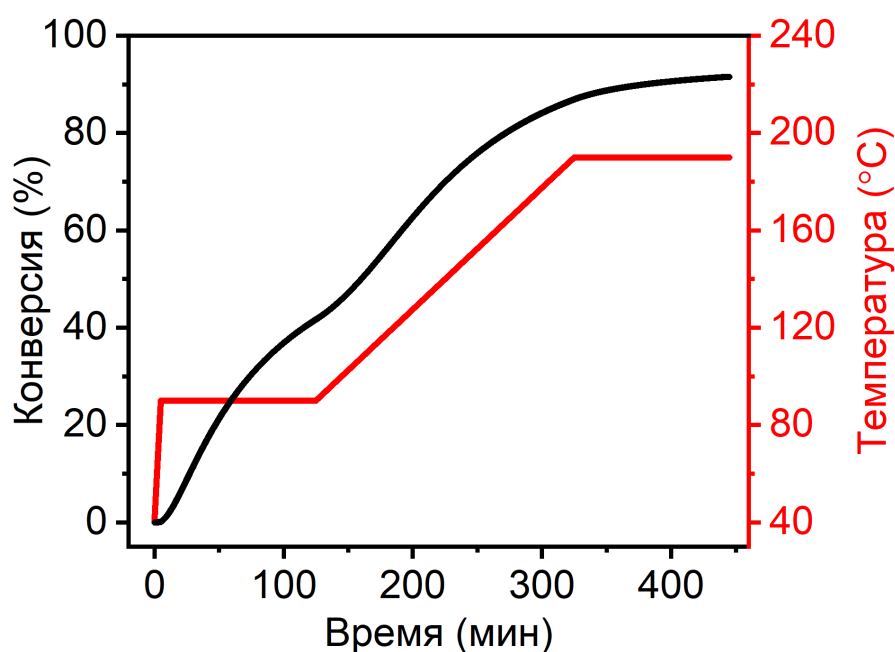


Рисунок 3.20 – ДСК-термограммы фосфорсодержащей эпоксифталонитрильной композиции при трех скоростях нагрева

3.2.4 Исследование термомеханических характеристик отвержденного эпокси-фталонитрильного связующего

Определение термомеханических характеристик связующего проводили методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе DMA 242 E (производитель Netzsch, Германия) при скорости нагрева 5 К/мин. Измерения проводили методом двухплечевого изгиба. Температура стеклования определена по началу снижения динамического модуля упругости. Результат измерения представлен на рисунке 3.21.

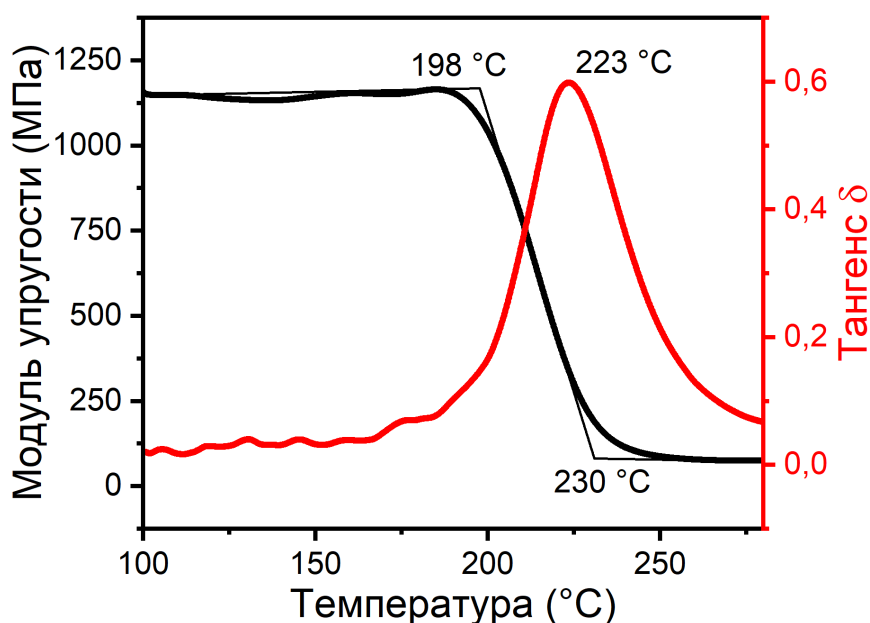


Рисунок 3.21 – Зависимость динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь от температуры

Из данных рисунка 3.21 установлено, что отвержденный фосфорсодержащий эпокси-фталонитрильный полимер характеризуется температурой стеклования на уровне 200 градусов, а модуль упругости составляет более 1100 МПа. Полученные данные являются типичными для полностью отвержденных и гомогенных сшитых сеток. Температура стеклования определялась по началу снижения динамического модуля упругости E' . Полученное значение температуры стеклования является

высоким для эпоксидных полимеров и свидетельствует об эффективности введения фталонитрильного мономера и использовании ароматического аминного отвердителя.

3.2.5 Получение армированного композиционного материала и визуализация процесса пропитки изделия эпокси-фталонитрильным связующим с гексагидратом нитрата европия

Для получения композита использовали углеткань АСМ С200Р (производитель Umatex, Россия) с плотностью поверхности 200 г/м² и полотняным плетением 1/1. Данный тип углеткани был выбран как наиболее распространенный в промышленности конструкционных композитов и обеспечивающий хорошие механические характеристики готового материала. Для определения свойств углепластика методом вакуумной инфузии были изготовлены пластины размером 30×30 см. Объемная доля волокна в углепластике составляла 60%. Процесс пропитки углеродной преформы связующим проводили на установке для вакуумной инфузии при температуре 80 °С и вязкости связующего 180 мПа·с с давлением инфузии 0,5 бар. После пропитки заготовки выдерживали в печи для отверждения связующего по вышеуказанному режиму.

Время пропитки углеткани фосфорсодержащим эпокси-фталонитрильным связующим определяли в программном пакете РАМ RTM, предназначенного для моделирования процессов переработки композитов трансферными методами, включая вакуумную инфузию и RTM. В качестве модели изделия выбрана плоская пластина, 3D-модель изделия размером 30×30 см была выполнена в программном комплексе SIEMENS NX 10. Входные параметры для моделирования определяли экспериментально. Температура связующего в процессе пропитки составляла 80 °С, давление 0,5 бар. В соответствии с условиями технологического процесса было определено значение вязкости связующего, оно составляло 200 мПа·с. Проницаемость

углеткани составляла $0,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$. В качестве наиболее оптимального способа пропитки пластины была выбрана схема пропитки от края к краю. На рисунке 3.22 представлены этапы пропитки пластины связующим.

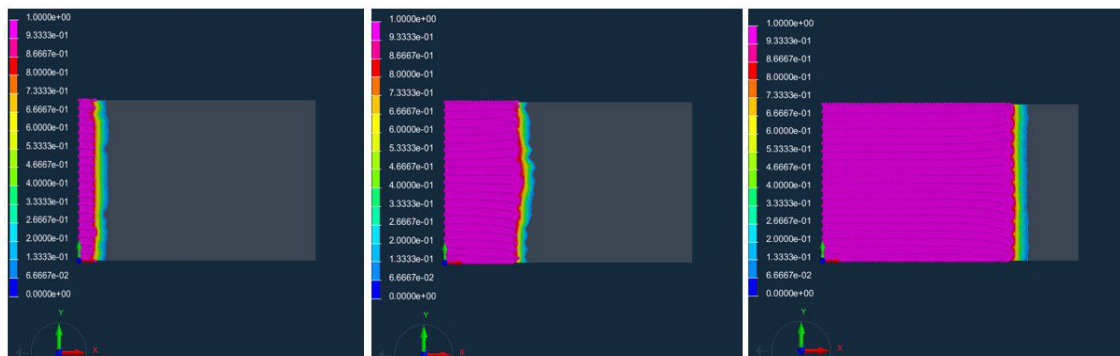


Рисунок 3.22 – Фотографии из программы RAM-RTM. Моделирование пропитки заготовки из углеткани полотняного плетения фосфорсодержащим эпокси-фталонитрильным связующим

Визуализация демонстрирует распространение фронта связующего по мере заполнения формы. При заданных входных параметрах время пропитки составило 400 секунд, изделие пропиталось полностью, непропитанные изолированные зоны отсутствуют.

Для подтверждения результатов моделирования время пропитки оценивали экспериментально с использованием метода люминесцентной визуализации, основанного на добавлении нитрата европия(III) в состав связующего. Люминесцентная визуализация представлена на рисунке 3.23 и позволяет в реальном времени наблюдать за процессом пропитки и точно определять момент полного заполнения формы. Результаты измерений хорошо согласуются с расчетными данными.

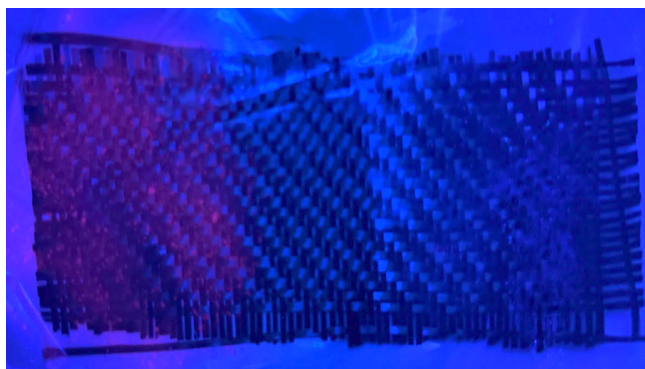


Рисунок 3.23 – Фотография пропитки углеткани полученным связующим с добавлением нитрата европия(III) при УФ-освещении

3.2.6 Определение механических свойств и горючести композитов на основе эпокси-фталонитрильного связующего с гексагидратом нитрата европия

Механические свойства углепластика на основе исследуемых связующих были исследованы с помощью испытаний на растяжение, сжатие и изгиб. Углепластик получали способом, описанным выше. Полученные результаты представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Свойства полимера и углепластика на основе фосфорсодержащего эпокси-фталонитрильного связующего

Механические свойства углепластика				Огнезащитные свойства полимера		
Предел прочности			Модуль упругости при растяжении, ГПа	Время горения, с	Горючесть	Категория горючести по UL-94
сжатие, МПа	растяжение, МПа	изгиб, ГПа				
370	550	30	65	3	самозатухает	V-0

Результаты полученных данных показывают высокие механические характеристики композитного материала. Испытания показали, что образец полимера после удаления из пламени самозатухает через 5-10 секунд. Оплавления и капания материала не происходит. Полученные данные позволяют отнести полимер на основе фосфорсодержащего эпоксифталонитрильной композиции к классу V-0 по классификации теста UL-94.

Проведенные исследования показали, что разработанное фосфорсодержащее эпоксифталонитрильное связующее с люминесцирующей добавкой нитрата европия обладает комплексом свойств, необходимых для успешного применения в технологии изготовления полимерных композиционных материалов методом вакуумной инфузии: низкой вязкостью, достаточной жизнеспособностью, высокой теплостойкостью, хорошими механическими характеристиками и повышенной огнестойкостью. Люминесцирующая добавка позволяет осуществлять визуальный контроль процесса пропитки, что важно для обеспечения качества готовых изделий. Успешно продемонстрировано получение люминесцентных полимерных материалов с высоким содержанием редкоземельных элементов на примере системы триглицидилфосфат/нитрат европия. Соли европия отличаются своей высокой гигроскопичностью и слабой термической стабильностью в длительных условиях эксплуатации, поэтому дальше исследованы неорганические фториды и оксиды, легированные ионами лантаноидов, которые обладают принципиально иной природой взаимодействия с полимерной средой.

3.3 Люминесцентные неорганические наполнители с оксидной матрицей, допированных лантаноидами в силиконовом компаунде

Нанокристаллические фториды натрия гадолиния и оксиды гадолиния, допированные ионами лантаноидов активно используются для их легирования редкоземельными элементами, в частности ионами европия. Фторидная матрица отличается низкой энергией фононов решетки, что минимизирует потери энергии на безызлучательную релаксацию и способствует повышению квантового выхода люминесценции. В свою очередь оксидная матрица обеспечивает высокую механическую прочность, химическую и термическую стабильность, а также эффективное возбуждение через широкополосные переходы переноса заряда кислород-европий в УФ-области спектра (200-300 нм). За счет ионов Eu^{3+} она обладает интенсивной красной эмиссией, эти наночастицы способны эффективно с высоким квантовым выходом преобразовывать излучение с коротковолнового в длинноволновое.

Для применения подобных материалов в солнечных панелях необходимо обеспечить спектральное соответствие источника излучения и приемника для обеспечения большей эффективности светового преобразования. Поэтому разработка даун-конверсионных люминофоров на основе оксидных матриц, активированных ионами Eu^{3+} , представляет собой важное направление создания светопреобразующих покрытий для солнечной энергетики.

3.3.1 Выбор полимерной матрицы и получение силиконовых композиций на основе оксидов натрия, допированных лантаноидами

Для светопреобразующих покрытий на основе неорганических люминофоров важно обеспечить правильный выбор полимерной матрицы. Во-первых, полимер должен обладать высокой оптической прозрачностью в широком спектральном диапазоне, включая ультрафиолетовую область

спектра, где расположены полосы возбуждения исследуемых Eu^{3+} -активированных люминофоров. С другой стороны, полимерная матрица должна обеспечивать механическую стабильность композита, хорошую адгезию к подложкам (кремниевым солнечным элементам или стеклянным поверхностям), а также сохранять свои свойства при длительном воздействии ультрафиолетового излучения.

В рамках данного исследования в качестве потенциальных матриц для формирования светопреобразующих покрытий были рассмотрены коммерчески доступные двухкомпонентные прозрачные силиконовые компаунды различных марок: НПК СТЭП, ПК-68 и ПЗСК «Гермоизол» [147]. Выбор именно силиконовых полимеров обусловлен их уникальным сочетанием свойств: высокой оптической прозрачностью в видимой области спектра, отличной фотостабильностью, термической стойкостью, а также хорошей адгезией к кремниевым и стеклянным поверхностям, что критически важно для практического применения в фотогальванике. Синтез частиц $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ проводился по методике, описанной в разделе 2. Для формирования светопреобразующих покрытий люминофор диспергировался в силиконовой матрице. В качестве связующих рассматривались силиконовые полимеры, обладающие высокой оптической прозрачностью в видимой области спектра, хорошей фотостабильностью и адгезией к кремниевым и стеклянным поверхностям.

Все виды силиконовых матриц исследовались для оценки спектрального пропускания в УФ-диапазоне. Поглощение матрицы в этой области спектра может экранировать падающее излучение и снижать эффективность преобразования. Все исследованные силиконы на рисунке 3.24 прозрачны в видимой области спектра, но имеют разное светопропускание в УФ-диапазоне – силиконовый компаунд марки ПЗСК «Гермоизол» показал лучшее светопропускание в этой области и поэтому был выбран в качестве полимерной основы. УФ-область на длинах волн 200-400 нм являются важным

диапазоном возбуждения ионов Eu^{3+} за счет переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ с центром около 250 нм.

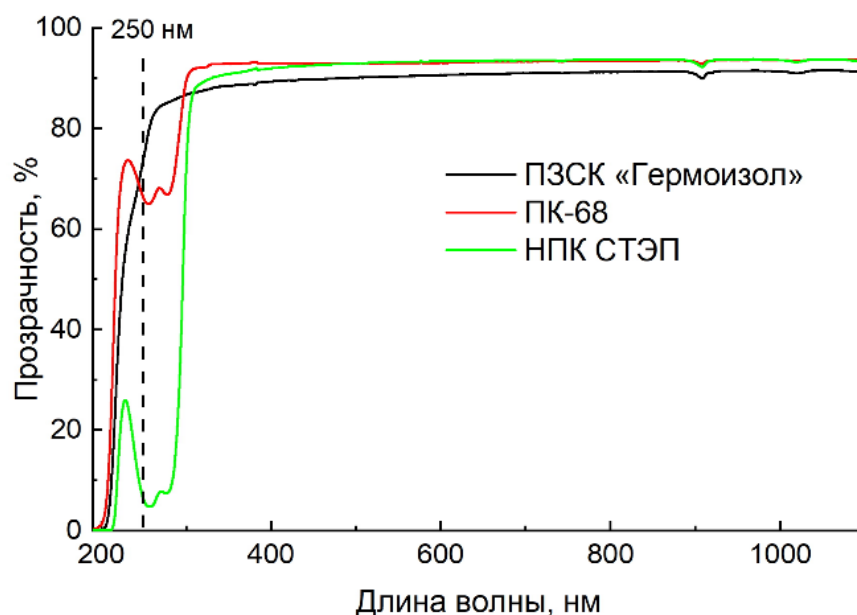


Рисунок 3.24 – Спектры оптического пропускания силиконовых полимерных матриц

Использование коммерчески доступных силиконовых компаундов для инкапсуляции наночастиц открывает перспективы использования такой технологии в промышленном процессе для повышения эффективности работы солнечных панелей.

3.3.2 Структурно-морфологическая характеристика наночастиц оксидов натрия, допированных лантаноидами

Контроль структурных и морфологических параметров люминесцентных наполнителей является важной составляющей для получения необходимых фотолюминесцентных характеристик. В рамках данной работы были синтезированы и охарактеризованы три класса люминесцентных материалов на основе редкоземельных элементов:

наночастицы фторида натрия-гадолиния, легированные европием (β - $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$), солегированные церием и европием (β - $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$), а также порошок оксида гадолиния ($\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$). Выбор данных систем связан с их потенциалом для даун-конверсионного преобразования ультрафиолетового излучения в видимый диапазон, который важен для повышения эффективности кремниевых солнечных панелей.

Микрофотография (ПЭМ) синтезированных наночастиц на рисунке 3.25 показывает, что наночастицы β - $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ и β - $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ имеют квазисферическую или слабо вытянутую форму с характерными размерами 15-30 нм. Совместное легирование фторидной матрицы ионами Ce^{3+} в концентрации до 10 мол.% не приводит к заметным изменениям морфологии и размеров частиц, что указывает на изоморфное замещение ионов Gd^{3+} ионами Ce^{3+} и Eu^{3+} без существенного нарушения механизмов роста кристаллов. Это подтверждает возможность содопирования без ухудшения структурных характеристик материала. Оксидный образец $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (рис. 1б) представлен микрометровыми агломератами, состоящими из более крупных кристаллитов, что обусловлено условиями высокотемпературного синтеза без использования органических стабилизаторов. Несмотря на большие размеры частиц, данный материал отличается высокой степенью кристалличности.

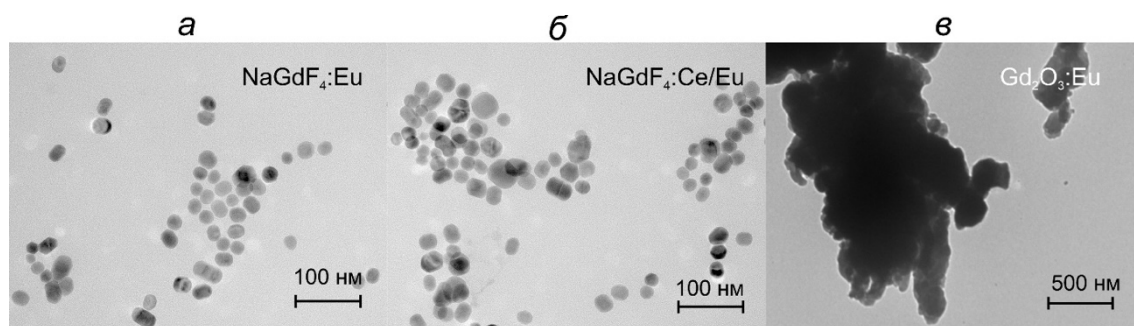


Рисунок 3.25 – Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ): (а) наночастицы $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$, (б) наночастицы $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, (в) порошок $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Рентгенофазовый анализ на рисунке 3.26 подтверждает формирование гексагональной β -фазы NaGdF_4 для фторидных образцов и кубической модификации С-типа (биксбит, $Ia-3$) для $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Легирование ионами Ce^{3+} не приводит к изменению рефлексов, а значит не происходит существенных изменений кристаллической решетки. Отсутствие дополнительных рефлексов указывает на высокую фазовую чистоту материалов, что особенно важно для корректного анализа люминесцентных свойств. Для наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ узкие дифракционные пики указывают на большие размеры кристаллитов, высокую степень кристалличности и минимальные искажения кристаллической решетки.

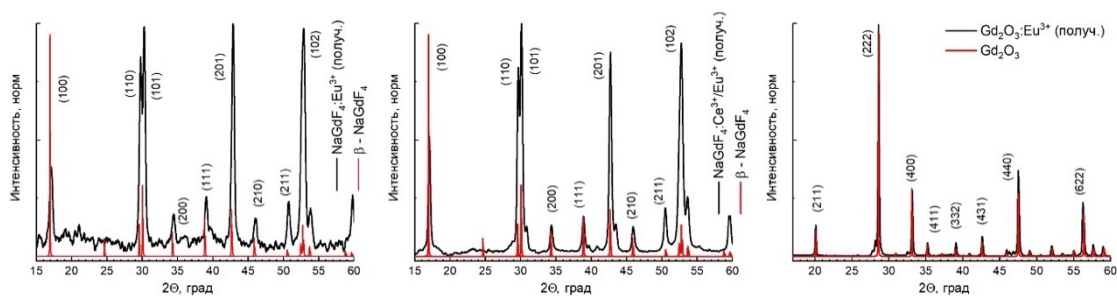


Рисунок 3.26 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы: (а) $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$, (б) $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, (в) $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Экспериментальные данные (черный) и справочные карты (красный)

3.3.3 Оптические характеристики полученных наночастиц оксидов натрия, допированных лантаноидами

На рисунке 3.27 представлены спектры люминесценции и возбуждения синтезированных материалов на основе фторидных и оксидных наночастиц, активированных ионами Eu^{3+} . Во всех образцах наблюдаются характерные полосы излучения Eu^{3+} , обусловленные переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 1-4$), что свидетельствует об эффективном включении ионов Eu^{3+} в кристаллические решетки и сохранении их валентного состояния.

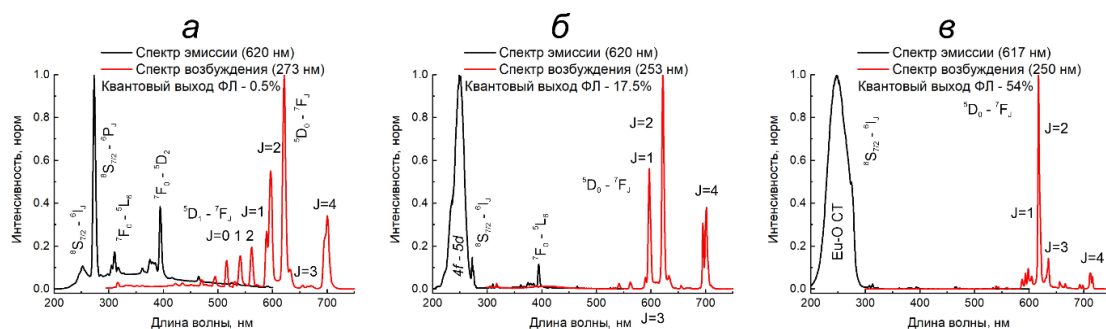


Рисунок 3.27 – Спектры эмиссии и возбуждения образцов: (а) $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$, (б) $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, (в) $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$

Для наночастиц $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$ (рисунок 3.27, а) люминесценция эффективно возбуждается при облучении в области 273 нм, соответствующей переходу $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$ ионов Gd^{3+} . Спектр возбуждения содержит узкие линии f-f переходов Gd^{3+} и Eu^{3+} , что указывает на ограниченную область эффективного поглощения. Здесь следует также упомянуть о низкой осцилляторной силой внутриконфигурационных переходов. Основной вклад в заселение излучающего уровня $^5\text{D}_0$ Eu^{3+} в данном случае вносит каскадный перенос энергии по каналу $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, сопровождающийся частичной потерей энергии на дефектных и поверхностных состояниях.

Существенно иная картина наблюдается для содопированных наночастиц $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ (рисунок 3.27, б). В спектре возбуждения появляется широкая интенсивная полоса в диапазоне $\sim 250\text{--}320$ нм, соответствующая разрешённому $4f \rightarrow 5d$ переходу ионов Ce^{3+} . Наличие данной полосы приводит к резкому увеличению эффективности возбуждения люминесценции Eu^{3+} при УФ-облучении. Передача энергии осуществляется как по прямому каналу $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, так и опосредованно через подрешётку Gd^{3+} ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$). Отсутствие заметной люминесценции с уровней $^5\text{D}_1$ и $^5\text{D}_2$ Eu^{3+} указывает на эффективную релаксацию возбуждения к уровню $^5\text{D}_0$ и изменение локального кристаллического окружения по сравнению с системой без Ce^{3+} .

Для оксидного материала $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (рисунок 3.27, в) возбуждение люминесценции определяется преимущественно широкополосным переходом

переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ в УФ области спектра (200–300 нм). Данный механизм обеспечивает высокую вероятность поглощения излучения и эффективное заселение излучающего уровня Eu^{3+} , что приводит к интенсивной красной люминесценции. Преобладание электрически дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в спектре излучения связано с особенностями кристаллохимии кубической матрицы Gd_2O_3 , в которой значительная часть ионов Eu^{3+} занимает нецентросимметричные позиции.

Эффективность возбуждения люминесценции в системе $NaGdF_4:Eu^{3+}$ существенно ограничена узкими и слабоинтенсивными $f-f$ переходами, тогда как введение ионов Ce^{3+} или использование оксидной матрицы позволяет значительно расширить спектральное окно возбуждения в УФ-области. Эти механизмы являются причиной высокой эффективности $NaGdF_4:Ce^{3+}/Eu^{3+}$ и $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ как даун-конверсионных материалов, что позволяет их применять в качестве светопреобразующих покрытий.

Особый интерес представляло исследование влияния концентрации ионов Eu^{3+} на люминесцентные характеристики и динамику затухания излучения в системе $\beta-NaGdF_4:Ce^{3+}/Eu^{3+}$ при фиксированном содержании ионов Ce^{3+} (10 мол.%). Это позволяет увидеть какое влияние оказывает акцептор энергии и его концентрация в условиях неизменного спектрального «окна» возбуждения, формируемого разрешенными $4f \rightarrow 5d$ переходами Ce^{3+} . Влияние концентрации ионов Eu^{3+} на люминесцентные характеристики представлены на рисунке 3.28, а, динамика затухания люминесценции наночастиц $\beta-NaGdF_4:Ce^{3+}/Eu^{3+}$ с содержанием ионов Ce^{3+} 10 мол.% представлена на рисунке 3.28, б.

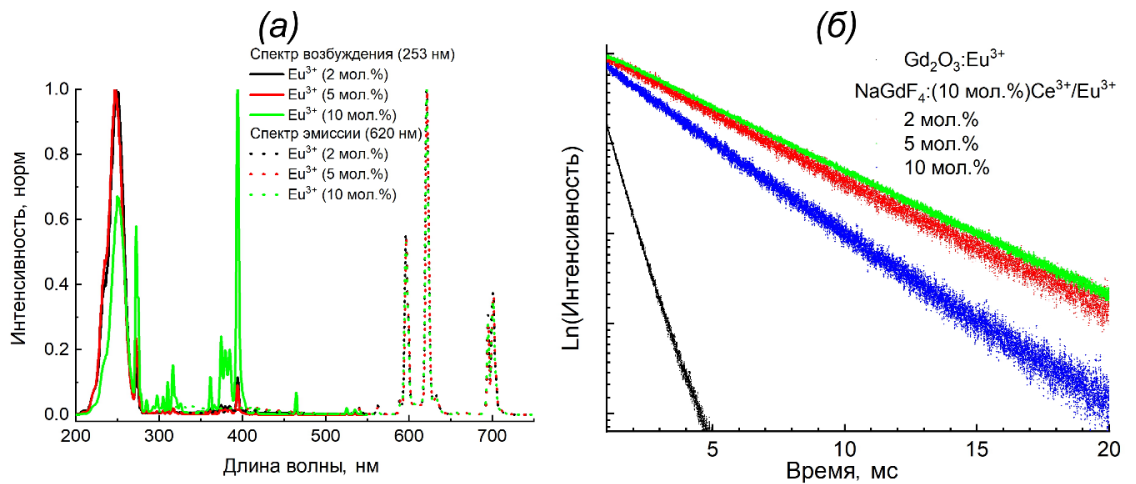


Рисунок 3.28 – (а) Спектры люминесценции при возбуждении на длине волны 254 нм и спектры возбуждения с регистрацией интенсивности эмиссии на длине волны 620 нм в области перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ иона Eu^{3+} образцов $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (10 мол.%) / $\text{Eu}^{3+}(x)$ при $x = 2, 5, 10$ мол.%, (б) кривые затухания люминесценции для образцов $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (10 мол.%) / $\text{Eu}^{3+}(x)$ при $x = 2, 5, 10$ мол.% и $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%) ($\lambda_{\text{ex}} = 254$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 620$ нм)

Нормированные спектры люминесценции (рисунок 3.28, а) для образцов с содержанием Eu^{3+} 2, 5 и 10 мол.% имеют идентичный набор полос, соответствующих переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 1-4$) иона Eu^{3+} , при доминировании электрически дипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Отсутствие существенных изменений в относительных интенсивностях полос указывает на сохранение локальной симметрии координационного окружения Eu^{3+} при увеличении его концентрации и отсутствие структурных фазовых превращений. В то же время спектры возбуждения, зарегистрированные по излучению на 620 нм, демонстрируют выраженную зависимость от концентрации Eu^{3+} . При низком и среднем содержании Eu^{3+} (2 и 5 мол.%) спектральная форма определяется преимущественно широкой полосой $4f \rightarrow 5d$ переходов Ce^{3+} , что свидетельствует о высокой эффективности сенсibilизации Eu^{3+} через Ce^{3+} . При увеличении концентрации Eu^{3+} до 10 мол.% заметно возрастает вклад полос, связанных с возбуждением через подрешетку Gd^{3+} (≈ 273 нм), а также усиливаются линии прямого возбуждения Eu^{3+} в ближней УФ- и видимой

областях. Это указывает на уменьшение среднего расстояния донор/акцептор и повышение вероятности передачи энергии от Gd^{3+} к Eu^{3+} .

Кинетика затухания люминесценции (рис. 3.28, б) для всех образцов $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ хорошо аппроксимируется одноэкспоненциальной функцией, что свидетельствует о доминировании одного эффективного канала релаксации возбужденного состояния $^5\text{D}_0$ Eu^{3+} . При увеличении концентрации Eu^{3+} время жизни люминесценции монотонно уменьшается с 7,33 до 4,83 мс, что характерно для процессов концентрационного тушения. Уменьшение времени жизни связано с усилением межионных взаимодействий $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, приводящих к миграции энергии и ее безызлучательному тушению на поверхностных и дефектных центрах. Таким образом, результаты исследований показали, что оптимальная концентрация Eu^{3+} в системе $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ определяется компромиссом между эффективностью сенсibilизации и уровнем концентрационного тушения. Низкие и умеренные концентрации Eu^{3+} (2-5 мол.%) обеспечивают наиболее благоприятное соотношение между интенсивностью люминесценции и временем жизни возбужденного состояния, что делает данные композиции наиболее перспективными для использования в даун-конверсионных светопреобразующих покрытиях.

В результате исследований оптических характеристик наночастиц наиболее эффективным люминофором с широкой полосой возбуждения оказался $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, что обусловило выбор данного материала для формирования полимерных композитных светопреобразующих покрытий. Поскольку основная полоса его возбуждения лежит в УФ-области спектра ($\lambda \approx 250$ нм), это накладывает особые требования к полимерной матрице, которая должна быть прозрачной в этом диапазоне. Выбранный силиконовый полимер ПЗСК «Гермоизол» обеспечивает высокую прозрачность в УФ-диапазоне, что подтверждается спектрами пропускания на рисунке 3.24.

3.3.4 Применение полученных наночастиц оксидов натрия, допированных лантаноидами в солнечных панелях

Одним из наиболее перспективных направлений применения разработанных Eu^{3+} -активированных люминофоров и силиконовых композиций на их основе является повышение эффективности кремниевых солнечных элементов за счет спектрального преобразования ультрафиолетового излучения. Данная задача имеет фундаментальное значение для современной фотогальваники, поскольку спектральное несоответствие между спектром солнечного излучения и спектральной чувствительностью кремниевых фотоэлементов приводит к существенным энергетическим потерям.

Кремний в составе солнечных элементов слабо поглощает в УФ-области спектра. Использование спектрально-преобразующих слоев, преобразующих УФ-излучение в видимый диапазон, позволяет частично компенсировать данное ограничение, преобразованное излучение в рабочей области спектра повторно поглощается солнечным элементом и позволяет повысить фототок без ухудшения характеристик солнечных элементов.

Для экспериментальной оценки эффективности разработанных даун-конверсионных покрытий люминесцентная композиция на основе $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в силиконовой матрице ПЗСК «Гермоизол» была нанесена на коммерчески доступную поликристаллическую кремниевую солнечную панель. После отверждения покрытия были выполнены измерения фотоэлектрических характеристик. Применение покрытия силиконовой матрицы с фотопреобразующим слоем должно обеспечивать спектральное преобразование УФ-излучения в видимую область к увеличению фототока без ухудшения характеристик солнечного элемента в рабочем диапазоне длин волн.

Для количественной оценки эффективности преобразования были измерены спектры внешней квантовой эффективности (IPCE) солнечных

элементов до и после нанесения люминофорных композиций. Методика измерений включала пошаговое сканирование монохроматическим излучением в диапазоне 250-1100 нм с предварительным измерением падающего светового потока и вычитанием темнового тока. Расчёт квантовой эффективности проводился по стандартной формуле с учётом площади освещаемой поверхности элемента (0,79 см²). Квантовая эффективность рассчитывалась следующим образом:

$$IPCE = \frac{1240 \cdot J_{ph}(\lambda) \cdot 100}{\lambda \cdot E(\lambda)}, \quad (3.2)$$

где $J_{ph}(\lambda) = I_{ph}(\lambda)/A$ – плотность фототока на данной длине волны (А/м²); $E(\lambda) = P(\lambda)/A$ – поток излучения (освещённость или интенсивность), принимаемый поверхностью образца на единицу площади (Вт/м²); λ – длина волны оптического излучения (нм); A – облучаемая площадь солнечного элемента. Числовая константа $hc/q = 1240$ дана в единицах (нм·В).

Спектры внешней квантовой эффективности, представлены на рисунке 3.29. Нанесение люминофорного покрытия не вызывает заметных изменений фотоотклика в диапазоне 350-1100 нм по сравнению с немодифицированным образцом.

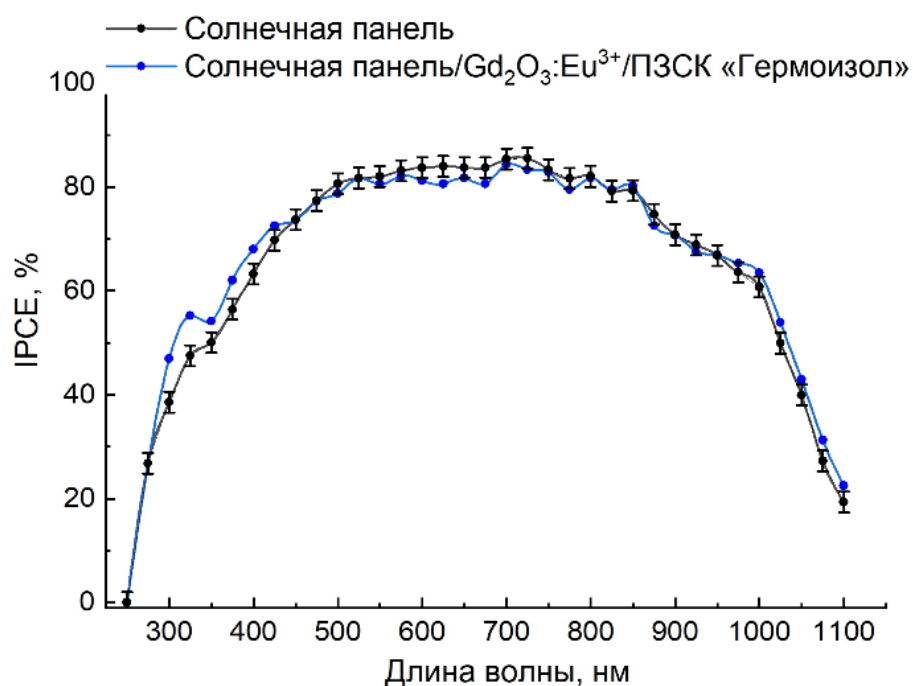


Рисунок 3.29 – Спектры внешней квантовой эффективности (IPCE) поликристаллического кремниевого солнечного элемента без покрытия (чёрная кривая) и с силиконовым светопреобразующим покрытием, содержащим $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%) (синяя кривая)

В то же время в УФ-области спектра ($\lambda < 350$ нм) для солнечных элементов с нанесенными покрытиями наблюдается увеличение квантовой эффективности на ~5-7% по сравнению с контрольным образцом. Этот эффект связан с процессом даун-конверсии: УФ-излучение, слабо используемое кремнием, поглощается люминофором и переизлучается в красной области спектра, соответствующей интенсивным полосам люминесценции Eu^{3+} (610-630 нм) и области высокой спектральной чувствительности кремния.

Суммарно механизм повышения эффективности можно описать следующим образом. Фотоны УФ-излучения с длиной волны около 250 нм, падающие на солнечный элемент с нанесенным покрытием, поглощаются ионами Eu^{3+} за счет перехода переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Возбужденные ионы Eu^{3+} затем релаксируют на излучающий уровень $^5\text{D}_0$ и испускают фотоны в красной области спектра, преимущественно на длине волны 610-630 нм за счет перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Эти фотоны, имея значительно большую длину волны, чем

исходное УФ-излучение, эффективно проникают в кремниевый солнечный элемент и поглощаются в нем. Затем спектрально трансформированное излучение повторно поглощается солнечным элементом, что приводит к дополнительной генерации носителей заряда и росту фототока.

Полученные результаты показывают, что люминофорные покрытия на основе Eu^{3+} -активированных материалов позволяют селективно повысить УФ-чувствительность кремниевых солнечных элементов без ухудшения их характеристик в видимой и ближней ИК-областях. Это делает такие системы перспективными для дальнейшей оптимизации и интеграции в фотогальванические устройства.

ГЛАВА 4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ

Успешное внедрение люминесцентных материалов в термореактивные матрицы продемонстрировало перспективы их применения в светоизлучающих и светопреобразующих изделиях. Практическое применение термореактивных смол для промышленного производства затрудняется за счет некоторых факторов: процесс отверждения термореактивных смол требует длительного времени, а иногда и повышенных температур, это сильно снижает производительность производства, к тому же термореактивные смолы не подлежат вторичной переработке, что противоречит современным представлениям и стремлениям к зеленой энергетике. В связи с этим был предпринят переход к использованию термопластичных полимерных матриц, которые обеспечивают ряд технологических преимуществ. Термопласты позволяют применять методы переработки из расплава или раствора, включая экструзию, литьё под давлением, напыление и трафаретную печать, что существенно расширяет возможности масштабирования процесса и области применения. Важной особенностью является также возможность повторной переработки отходов производства и утилизации отслуживших изделий практически без потери функциональных свойств полимерной основы.

4.1 Соединения фторидов и оксидов натрия, допированных лантаноидами в матрице полистирола

Силиконовые матрицы обладают высокой оптической прозрачностью и термической стабильностью, но их практическое применение в качестве спектрально-преобразующих покрытий сталкивается с рядом ограничений: высокая вязкость исходных композиций затрудняет формирование тонких

однородных плёнок, длительного времени отверждения, а иногда процесс отверждения силиконов требует также повышенных температур. Кроме этого, термореактивные силиконы не подлежат повторной переработке. Поэтому дальше исследовалась возможность помещения частиц люминофоров на основе оксидных наночастиц, активированных ионами Eu^{3+} в термопластичные матрицы.

4.1.1 Морфология наночастиц фторидов и оксидов натрия, допированных лантаноидами, выбор полимерной термопластичной матрицы и приготовление полимерных композиций

Матрица должна обеспечивать оптическую прозрачность и отсутствие самопоглощения в наиболее важном спектральном диапазоне. В качестве термопластичных полимеров рассматривались поливиниловый спирт (ПВС), полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС) и поликарбонат (ПК), их спектральные характеристики приведены на рисунке 4.1. ПВС демонстрирует наивысшую прозрачность в спектральном диапазоне работы кремниевых солнечных элементов (300-1100 нм), включая критически важную ультрафиолетовую область ($\lambda < 300$ нм), где происходит поглощение люминофорами. В отличие от ПММА, ПС или ПК, не экранирует УФ-излучение и минимально поглощает в видимом и ближнем ИК-диапазонах, что обеспечивает эффективную передачу преобразованного излучения к фотоактивному слою солнечного элемента.

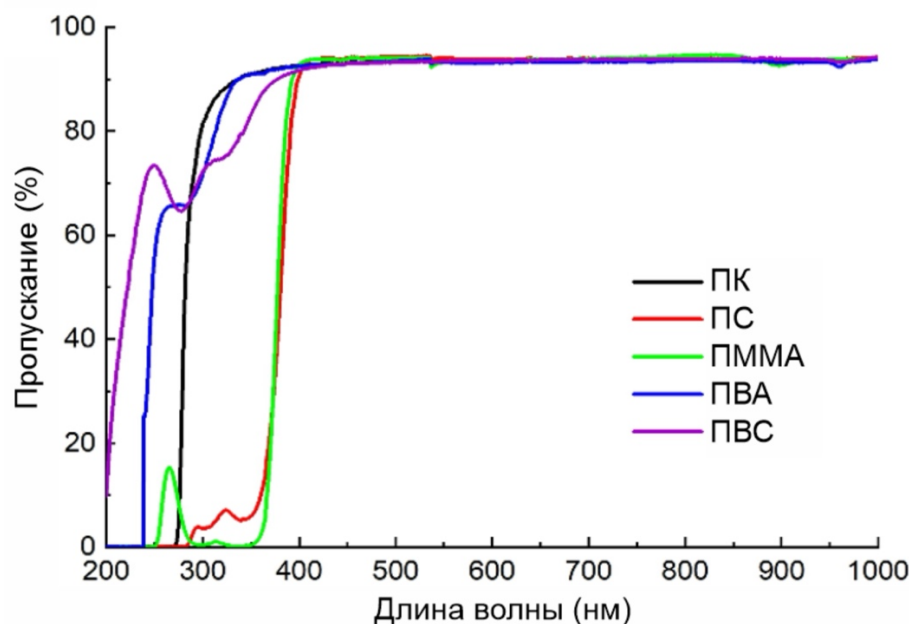


Рисунок 4.1 – Спектры пропускания различных полимерных матриц, используемых для формирования люминесцентных покрытий

Использованы те же наночастицы как в предыдущем разделе: β - $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$, β - $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ и порошок оксида $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ синтезированы по методике, описанной в разделе 2. Фазовый состав и структурная однородность синтезированных материалов были подтверждены методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. На рисунках 4.2, а-б показаны изображения в просвечивающем электронном микроскопе наночастиц $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%) и $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (10 мол.%) / Eu^{3+} (2 мол.%), синтезированных в смеси 1-октадецена и олеиновой кислоты с добавлением NaF . На обеих фотографиях наблюдаются квазисферические/эллипсоидальные нанокристаллы с характерным размером около 15-30 нм. Морфология наночастиц обоих образцов фторида схожая, значит легирование ионами Ce^{3+} не повлияло на форму и размер частиц. На рисунке 4.2, в изображены наночастицы $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 мол.%), из-за различий в синтезе (прокаливание при 800 °С в течение 2 ч в отсутствие органических стабилизаторов) они образовались в крупные агломераты. В отличие от

обычного синтеза в 1-октадецене/олеиновой кислоте такое прокаливание способствует укрупнению частиц и их спеканию.

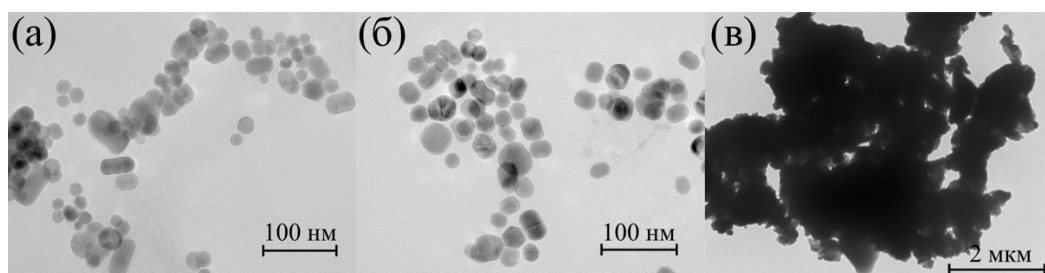


Рисунок 4.2 – Изображения, полученные в ПЭМ, полученных порошков: а) $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$, б) $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ и в) $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ соответственно

Дифрактограммы на рисунке 4.3 подтверждают формирование гексагональной β -фазы NaGdF_4 для фторидных образцов (пространственная группа $R\bar{6}$) и кубической модификации С-типа (структура биксбита, пространственная группа $Ia\bar{3}$) для оксида Gd_2O_3 . Отсутствие иных рефлексов говорит о высокой фазовой чистоте и отсутствии побочных включений. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ подтвердил точное соответствие фактических концентраций легирующих ионов расчётным значениям, что гарантирует воспроизводимость физико-химических свойств от партии к партии. Наночастицы $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ демонстрируют квазисферическую или эллипсоидальную морфологию с характерными размерами 15-30 нм. Совместное легирование церием не приводит к искажению кристаллической решётки или изменению формы частиц, что указывает на изоморфное замещение ионов Gd^{3+} без нарушения кинетики роста кристаллов.

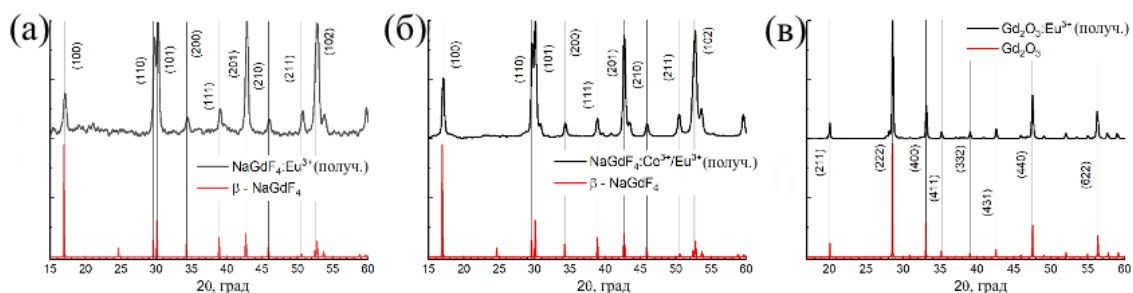


Рисунок 4.3 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы: а) $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$, б) $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ и в) $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Экспериментальные данные (черные) и референтные карты для $\beta - \text{NaGdF}_4$ и Gd_2O_3 (красные)

4.1.2 Применение полученных полимерных композиций наночастиц фторидов и оксидов натрия, допированных лантаноидами в солнечных панелях

Практическая значимость разработанных термопластичных светопреобразующих композиций была оценена в условиях их интеграции с поликристаллическими кремниевыми солнечными элементами [148]. Основная задача данного этапа заключалась в экспериментальной демонстрации возможности повышения фотоэлектрической эффективности за счёт спектрального согласования падающего излучения и спектральной чувствительности кремниевого фотопреобразователя уже в термопластичной матрице полистирола, а также в оценке оптических потерь, сопутствующих нанесению полимерного слоя.

Для количественной оценки эффективности преобразования были измерены спектры внешней квантовой эффективности (IPCE) солнечных элементов до и после нанесения люминофорных композиций на основе ПВС по методике, описанной в разделе 2. Спектры IPCE представлены на рисунке 4.4.

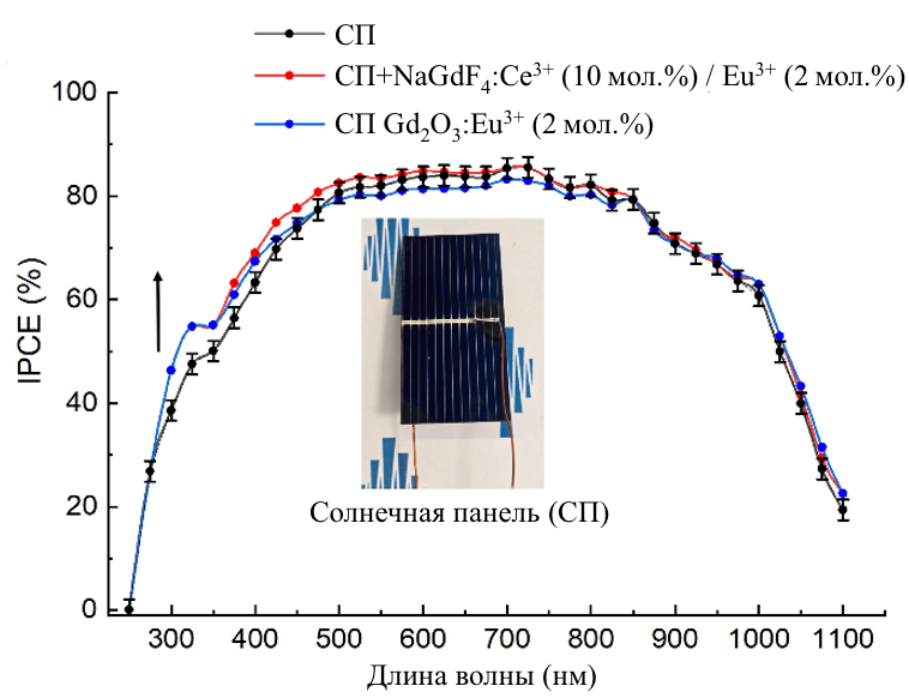


Рисунок 4.4 – Спектры квантовой эффективности (IPCE) поликристаллического кремниевого солнечного элемента: без покрытия (чёрный), с покрытием NaGdF₄:Ce³⁺ (10 мол.%) / Eu³⁺ (2 мол.%) (красный) и с покрытием Gd₂O₃:Eu³⁺ (2 мол.%) (синий)

Непокрытый солнечный элемент продемонстрировал форму спектра IPCE, типичную для кремниевой солнечной панели: ~20% на 1100 нм, увеличиваясь на более коротких длинах волн и достигая максимума около 83% вблизи 750 нм, за которым следует протяженное плато до 500 нм, затем дальнейшее падение до нуля в УФ-области (250 нм и короче). Для панелей с покрытием NaGdF₄:Eu³⁺ (10 мол.%) / Eu³⁺ (2 мол.%) и Gd₂O₃:Eu³⁺ (2 мол.%) спектры квантовой эффективности в диапазоне 350-1100 нм практически идентичны.

Результаты измерений продемонстрировали высокую оптическую совместимость разработанных термопластичных покрытий кремниевых фотоэлементов. В рабочем диапазоне длин волн 350-1100 нм спектры IPCE для модифицированных и не модифицированных образцов практически полностью совпадают в пределах экспериментальной погрешности. Это значит, что нанесенная полимерная пленка не препятствует обычной работе

фотоэлемента и не экранирует излучение. Наиболее важна область видимой и ближней инфракрасной области, при ухудшении поглощения в этой области спектра перекрыло бы увеличение поглощения в УФ-области спектра.

Солнечные элементы, покрытые композитными пленками $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -ПВС и $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ -ПВС, в ультрафиолетовой области спектра показали увеличение квантовой эффективности на 5-7% по сравнению с контрольным образцом без покрытия.

Полученные результаты подтверждают технологическую целесообразность применения термопластичных светопреобразующих покрытий на основе редкоземельных люминофоров в солнечных панелях. Нанесение дополнительного слоя с даун-конверсионным преобразованием позволяет эффективно повысить спектральный отклик кремниевых элементов в УФ-области без ухудшения характеристик в рабочем диапазоне видимой области спектра. Технология получения таких покрытий методом распыления водных дисперсий является простой и масштабируемой, что открывает перспективы для их промышленного внедрения в производство устройств солнечной энергетики. Но их дальнейшее практическое применение ограничено за счет узких спектральных характеристик и проявлением только даун-конверсионной люминесценции.

4.2 Ап-конверсионные наночастицы фторидов иттрия и гадолиния, допированных лантаноидами со структурой ядро/оболочка в матрице полистирола и поливинилового спирта

В связи с этим, для создания высокоэффективных люминесцентных полимерных композиций было решено перейти к использованию фторидных матриц на основе иттрия и гадолиния, легированных редкоземельными элементами Yb^{3+} , Er^{3+} и Ce^{3+} , Tb^{3+} . Фториды лантанидов, в частности NaYF_4 , обладают рядом преимуществ: низкой энергией фононов (около 350 см^{-1}), что минимизирует безызлучательную релаксацию, высокой химической

стабильностью и возможностью точного контроля над положением активирующих ионов в кристаллической решётке. Особый интерес представляют наночастицы со структурой ядро/оболочка, где ядро из $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ окружено оболочкой из $\text{NaGdF}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ [149]. Такая архитектура позволяет реализовать как антистоксовую (ап-конверсионную) люминесценцию (преобразование ближнего инфракрасного излучения в видимое), так и стоксовую (даун-конверсионную) люминесценцию (преобразование ультрафиолетового излучения в видимое). Ионы Yb^{3+} и Er^{3+} в ядре обеспечивают эффективную ап-конверсию при возбуждении на длине волны 980 нм. Иттербий выступает в роли сенсibilизатора с большим сечением поглощения, а эрбий в роли активатора, излучающего в зелёной и красной областях спектра. Ионы Ce^{3+} и Tb^{3+} в оболочке отвечают за даун-конверсионную люминесценцию при УФ-возбуждении (254 нм). Церий эффективно поглощает ультрафиолет и передаёт энергию тербию через подрешётку гадолиния, что приводит к характерному зелёному излучению Tb^{3+} . Таким образом, двухрежимная люминесценция частиц Я/О открывает широкие возможности для их применения в качестве многофункциональных маркеров, сенсоров температуры и материалов для защиты от подделок.

4.2.1 Морфология синтезированных наночастиц фторидов иттрия и гадолиния, допированных лантаноидами со структурой ядро/оболочка

Морфологический анализ синтезированных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтвердил успешность реализации стратегии ядро/оболочка. Наночастицы ядра $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ имеют четко выраженную эллипсоидную форму с гранеными поверхностями и характеризуются высокой однородностью распределения по размерам. Средний диаметр частиц ядра составил $86,0 \pm 11,6$ нм (рисунок 4.5, а). Наночастицы оболочки $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}/\text{Tb}$, синтезированные отдельно для

сравнительного анализа, демонстрируют сочетание полиэдрической и эллиптической форм со значительно меньшим средним диаметром $29,4 \pm 17,3$ нм (рисунок 4.5, б).

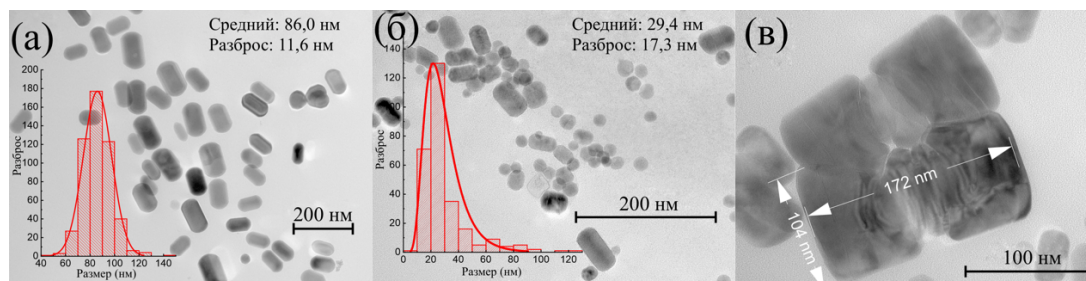


Рисунок 4.5 – ПЭМ-изображения наночастиц: а) ядра $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$, б) оболочки $\text{NaGdF}_4:\text{Ce/Tb}$, в) структуры ядро/оболочка $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}@\text{NaGdF}_4:\text{Ce/Tb}$. Графики показывают распределение частиц по размерам, полученное статистическим анализом более 450 частиц

После формирования оболочки средний размер композитных наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}@\text{NaGdF}_4:\text{Ce/Tb}$ (Я/О) увеличился до 170 нм (рисунок 4.5, в). Увеличение размера и усложнение формы частиц свидетельствует о нарастании слоя оболочки на поверхность ядер. Важно отметить, что в образце также присутствовала фракция меньших эллиптических наночастиц, аналогичных чистым частицам оболочки, что может быть связано с образованием избыточной фазы $\text{NaGdF}_4:\text{Ce/Tb}$ в процессе синтеза. Однако доминирующей фракцией являются именно структуры ядро/оболочка.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) подтвердил фазовый состав синтезированных материалов (рисунок 4.6). Дифракционные пики наночастиц ядра идеально соответствуют гексагональной β -фазе NaYF_4 . Для композитных частиц Я/О наблюдается смещение дифракционных пиков в сторону меньших углов по сравнению с чистым ядром, что согласуется с параметрами решетки гексагональной фазы NaGdF_4 . Это смещение обусловлено различием в ионных радиусах ионов Y^{3+} и Gd^{3+} , что подтверждает формирование гетероструктуры,

где ядро β -NaYF₄:Yb/Er инкапсулировано в оболочку β -NaGdF₄:Ce/Tb. Высокая интенсивность и узкие пики свидетельствуют о высокой степени кристалличности полученного материала, что является необходимым условием для минимизации безызлучательных потерь энергии.

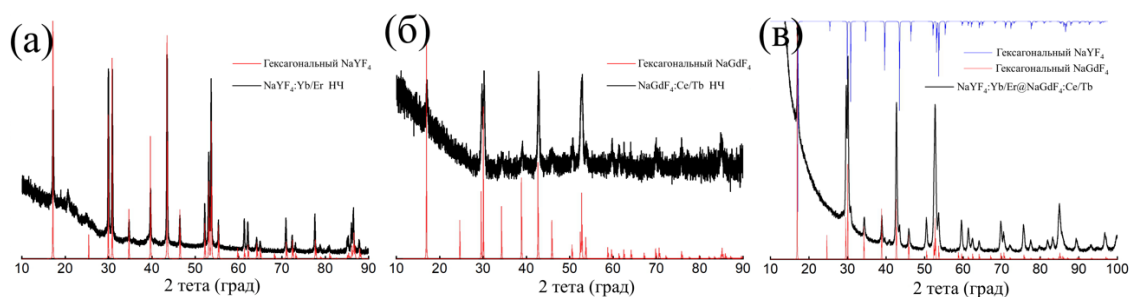


Рисунок 4.6 – Рентгенограммы синтезированных наночастиц: а) NaYF₄:Yb/Er, б) NaGdF₄:Ce/Tb, в) NaYF₄:Yb/Er@NaGdF₄:Ce/Tb

Элементный состав композитных наночастиц в отдельных частицах показал, что ионы иттрия (Y) локализованы преимущественно в центре частицы, тогда как ионы гадолиния (Gd) распределены по всему объему (рисунок 4.7). Количественный анализ ICP-MS подтвердил наличие всех целевых легирующих элементов в соотношениях, близких к заданным при синтезе, что свидетельствует о контролируемом введении активных ионов в кристаллическую решетку (таблица 4.1).

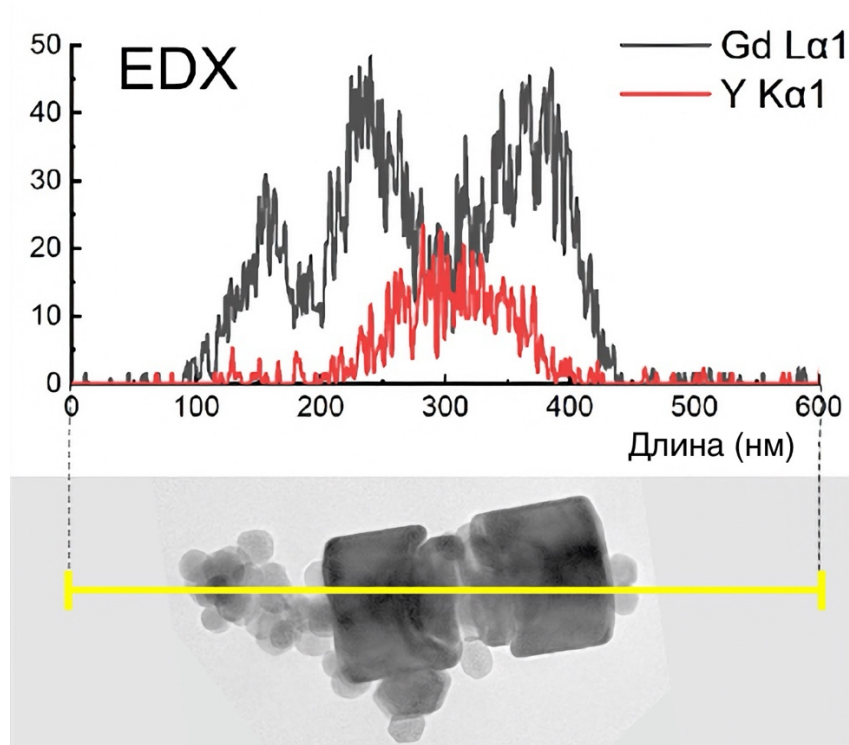


Рисунок 4.7 – Элементный состав и распределение ионов в наночастице Я/О

Таблица 4.1 – Элементный состав наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}@ \text{NaGdF}_4:\text{Ce/Tb}$

Ядро, % моль			Оболочка, % моль		
Y	Yb	Er	Gd	Ce	Tb
89,75	8,11	2,14	79,74	14,88	5,37

4.2.2 Исследование оптических характеристик и двухрежимная люминесценция наночастиц фторидов иттрия и гадолиния, допированных лантаноидами со структурой ядро/оболочка

Уникальной особенностью синтезированных наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}@ \text{NaGdF}_4:\text{Ce/Tb}$ является способность проявлять люминесценцию двух типов при различных режимах возбуждения: антистоксовую при возбуждении в ближней инфракрасной области и стоксовую при возбуждении в ультрафиолетовой области. Такая

двухрежимная люминесценция расширяет функциональность полимерных композитов на основе данных наполнителей.

Ап-конверсионная люминесценция реализуется за счет последовательного поглощения низкоэнергетических и затем излучения высокоэнергетических фотонов. В системе $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$ ионы Yb^{3+} выступают в роли сенситизаторов, обладающих большим сечением поглощения на длине волны 980 нм, соответствующей переходу $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$. Благодаря близости энергетических уровней, возбужденная энергия эффективно передается от ионов Yb^{3+} к активаторам Er^{3+} . В результате населенности верхних энергетических уровней Er^{3+} ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$) возрастают, и при релаксации в основное состояние $^4\text{I}_{15/2}$ наблюдается излучение в видимой области спектра.

Спектры ап-конверсионной люминесценции наночастиц ядра и композитных частиц Я/О при возбуждении лазером 980 нм демонстрируют характерные полосы излучения эрбия (рисунок 4.8). Пики при 521, 539, 651 и 840 нм соответствуют переходам $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ соответственно. Сравнительный анализ спектров выявил существенное улучшение спектрального разрешения линий в композитных частицах Я/О по сравнению с чистыми ядрами (рисунок 4.8). Особенно примечательно исчезновение полосы излучения $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ в области 840 нм для частиц с оболочкой. Это явление можно объяснить как следствие пассивации поверхностных дефектов ядра оболочкой $\text{NaGdF}_4:\text{Ce/Tb}$. Поверхностные дефекты кристаллической решетки часто выступают центрами безызлучательной релаксации или способствуют нежелательным переходам. Формирование гетероструктуры снижает плотность дефектов на поверхности активного ядра, что приводит к увеличению квантового выхода фотолюминесценции (PLQY). Для наночастиц ядра PLQY составил 0,07%, тогда как для структуры ядро/оболочка значение возросло до 0,19%.

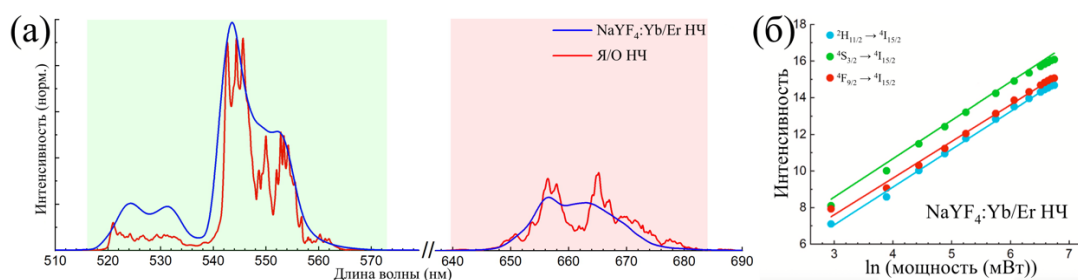


Рисунок 4.8 – Спектры ап-конверсионной люминесценции: (а) сравнение ядер и Я/О при возбуждении 980 нм; (б) зависимость интенсивности от мощности накачки в диапазоне 29,6-662 мВт/см²

Даун-конверсионная люминесценция в системе NaGdF₄:Ce/Tb обусловлена механизмом переноса энергии от ионов церия к ионам тербия. При возбуждении ультрафиолетовым излучением (254 нм) ионы Ce³⁺ поглощают фотоны, переходя из основного состояния ²F_{5/2} в возбужденные конфигурации 5d (рисунок 4.9). Прямая передача энергии от Ce³⁺ к Tb³⁺ затруднена из-за большого энергетического зазора между соответствующими уровнями. Однако наличие ионов Gd³⁺ в оболочке решает эту проблему. Энергетические уровни ионов Gd³⁺ (в диапазоне 30·10³ - 40·10³ см⁻¹) выступают в качестве промежуточных состояний (мостиков), облегчающих миграцию энергии по решетке хозяина к активаторам Tb³⁺. В результате наблюдается характерное зеленое излучение ионов тербия, обусловленное переходами ⁵D₄ → ⁷F_J (J = 6-3) в диапазоне 475-650 нм.

Важной характеристикой даун-конверсионной системы является высокий квантовый выход. Квантовый выход даун-конверсионной люминесценции для синтезированных наночастиц Я/О при комнатной температуре составил 96%, такие высокие значения квантового выхода говорят о крайне малых безызлучательных потерях. Спектры возбуждения ионов Tb³⁺ на длине волны 542 нм демонстрируют широкую полосу с высокой интенсивностью и максимумом при 249 нм, относящейся к переходам в 5d-состояния ионов Ce³⁺.

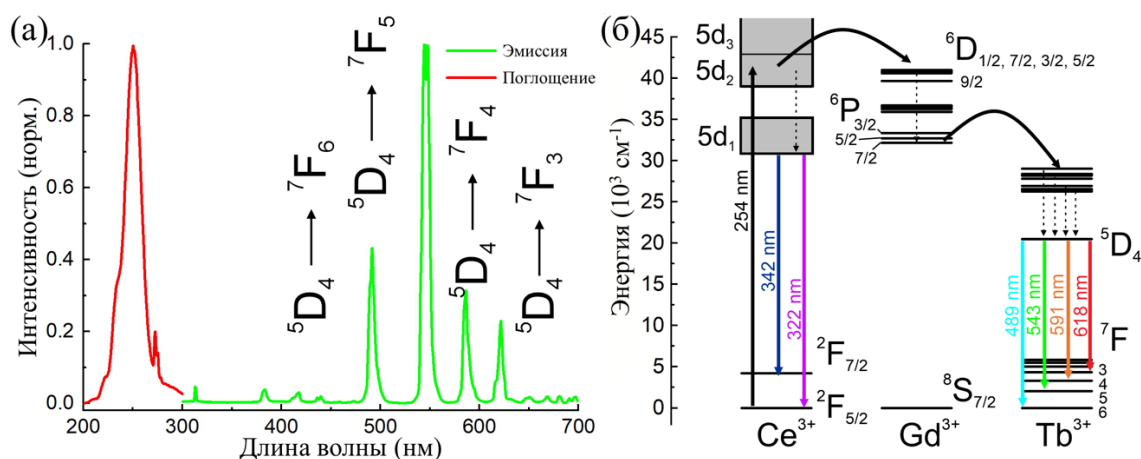


Рисунок 4.9 – Спектры даун-конверсионной люминесценции и схема переноса энергии $\text{NaGdF}_4:\text{Ce/Tb}$: а) спектры возбуждения и эмиссии при 254 нм и б) энергетическая диаграмма процессов переноса

4.2.3 Применение двухрежимной люминесценции наночастиц фторидов иттрия и гадолиния, допированных лантаноидами со структурой ядро/оболочка в датчиках температуры

Выбор подходящей матрицы для включения в их объем люминесцентных наночастиц играет важную роль. От выбора полимерной матрицы зависят оптические свойства композиции и способы дальнейшей переработки. Полистирол обладает высокой прозрачностью и химической стойкостью, а также хорошо растворяется в органических растворителях (хлороформе, толуоле). Это упрощает изготовление люминесцентной полимерной композиции просто растворяя оба компонента (полимерную матрицу и наночастицы) в растворителе.

Процесс получения полимерных композиций включал несколько стадий. Сначала отдельно готовили растворы наночастиц Я/О и полистирола (концентрация 5 мас.%) в хлороформе с помощью ультразвуковой обработки в течение 1 часа для разрушения агрегатов и достижения равномерного распределения. Затем оба раствора смешивали и подвергали дополнительной ультразвуковой обработке для обеспечения равномерного распределения.

Полученный композитный раствор наносили на стеклянную подложку и выдерживали при температуре 120 °С в течение 2-3 минут для испарения растворителя. Далее образец нагревали до 200 °С, покрывали вторым покровным стеклом и оставляли остывать под давлением для формирования плёнки толщиной 100-150 мкм. Такой режим термообработки обеспечивал полное удаление остаточного растворителя и формирование плотной полимерной матрицы с равномерно распределёнными наночастицами.

Одним из ключевых направлений применения разработанных наночастиц в составе полимерных композитов является оптическая термометрия. Принцип действия основан на температурной зависимости населенностей термически связанных энергетических уровней, которые расположены близко друг к другу, с разницей энергий менее 2000 см⁻¹. В случае ионов Er³⁺ такими уровнями являются подуровни ²H_{11/2} и ⁴S_{3/2}, энергетический зазор между которыми составляет приблизительно 800 см⁻¹. Для количественной оценки температуры использовался метод отношения интенсивностей люминесценции (LIR).

$$LIR(T) = \frac{I_{\lambda_{1.1}-\lambda_{1.2}}}{I_{\lambda_{2.1}-\lambda_{2.2}}} \propto A \exp\left(-\frac{B}{T}\right), \quad (4.1)$$

где $I_{\lambda_{i.1}-\lambda_{i.2}} = \int_{\lambda_{i.1}}^{\lambda_{i.2}} s(\lambda) d\lambda$, $s(\lambda)$ – спектральная интенсивность; T – абсолютная температура; A , B – константы.

Экспериментальная калибровка проводилась в температурном диапазоне от 250 К до 350 К, что охватывает область технически значимых температур (рисунок 4.10). Образцы наночастиц помещались в термостатируемую ячейку, и спектры люминесценции регистрировались при стационарных температурах с использованием спектрофлуориметра. Аппроксимация экспериментальных данных экспоненциальной функцией позволила определить параметры. Были выбраны два разных LIR, определенных в спектральных диапазонах: 518-532 нм / 539-553 нм и 518-532

нм / 654-680 нм. Параметры температурной калибровки показали, что абсолютная чувствительность составляет $1,49 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $1,03 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, относительная чувствительность – $1,47\% \text{ K}^{-1}$ и $0,75\% \text{ K}^{-1}$ для первого и второго LIR соответственно. RMS погрешность составила 1,6 К и 1,0 К.

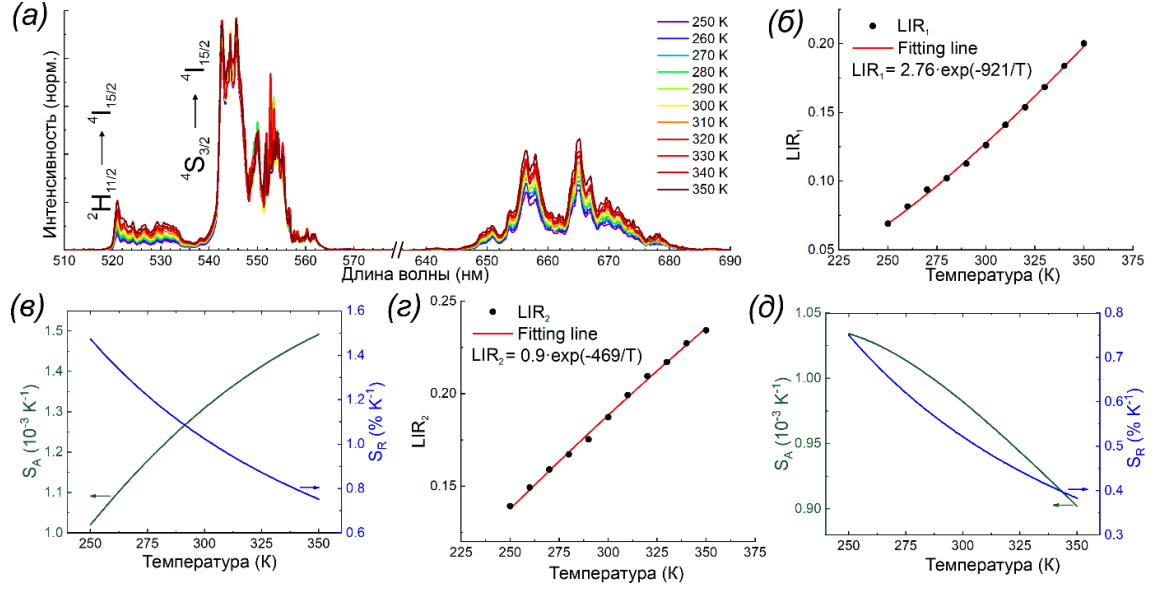


Рисунок 4.10 – Температурная калибровка: (а) Нормализованные спектры люминесценции наночастиц C/S при возбуждении лазером 980 нм в диапазоне температур от 250 до 350 К. (б) LIR_1 и (г) LIR_2 в зависимости от температуры, где точки представляют экспериментальные данные, а линия соответствует аппроксимационной кривой. Абсолютная (оливковая линия) и относительная (синяя линия) чувствительность в зависимости от температуры, рассчитанная для (в) LIR_1 и (д) LIR_2

Чувствительность оптического термометра оценивалась через абсолютную (S_A) и относительную (S_R) чувствительность, определяемые как производные функции отклика по температуре:

$$S_A(T) = \frac{\partial LIR(T)}{\partial T} = LIR(T) \frac{B}{T^2},$$

$$S_R(T) = \frac{S_A(T)}{LIR(T)} = \frac{B}{T^2}, \quad (4.2)$$

Расчетные зависимости чувствительности показали, что относительная чувствительность уменьшается с ростом температуры, достигая максимального значения $1,47\% \text{ K}^{-1}$ при 250 К и сохраняясь выше $0,75\% \text{ K}^{-1}$ во всем исследованном диапазоне. Абсолютная же чувствительность возрастает с температурой, достигая значений $1,49 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 350 К, это связано с высокой кристалличностью образца, а также за счет структуры ядро/оболочка, позволяющей минимизировать безызлучательные потери в ядре.

Как уже упоминалось, даун-конверсионная люминесценция возникает в результате поглощения фотонов с длиной волны 250 нм ионами Ce^{3+} с последующей передачей энергии ионам Tb^{3+} . Радиационная релаксация ионов Tb^{3+} приводит к появлению характерного спектра люминесценции за счет переходов с уровня $^5\text{D}_4$ на подуровни основного электронного состояния $^7\text{F}_J$. И так как энергетический зазор между этими уровнями достаточно велик (около 10^4 см^{-1}) это приводит к неэффективной передаче энергии и широкой полосе излучения ионов Ce^{3+} в диапазоне 250 – 400 нм. Наши исследования не выявили существенной температурной зависимости спектров и времен затухания люминесценции уровня $^5\text{D}_4$ Tb^{3+} в интервале температур 250 – 350 К. Это указывает на отсутствие заметного вклада процессов безызлучательной релаксации вплоть до температуры 350 К.

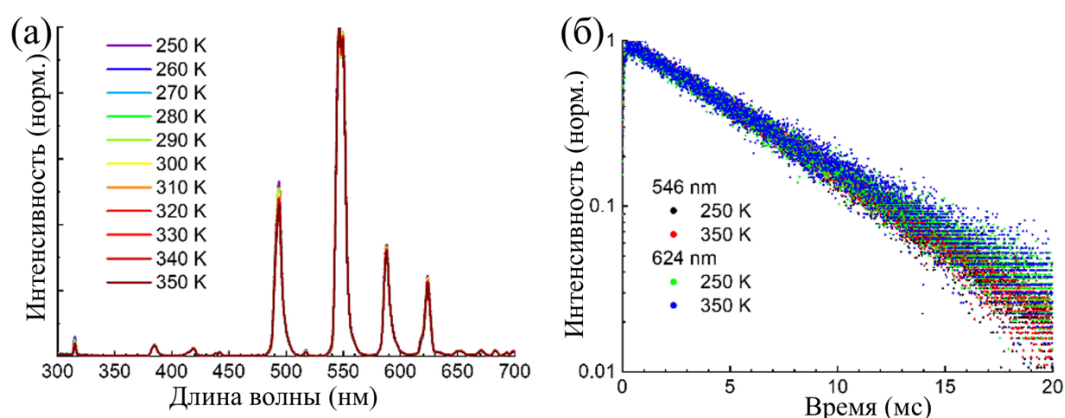


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость даун-конверсионной люминесценции: а) нормализованные спектры эмиссии при 254 нм в диапазоне 250-350 К и б) кривые затухания люминесценции уровня $^5\text{D}_4$ при 250 и 350 К

На спектрах, представленным на рис. 4.11, а, как зеленая, так и красная полосы излучения чувствительны к температуре. Поэтому выбрано два разных LIR, определенных в следующих спектральных диапазонах:

$$LIR_1 = \frac{I_{518-532\text{ nm}}}{I_{539-553\text{ nm}}},$$

$$LIR_2 = \frac{I_{518-532\text{ nm}}}{I_{654-680\text{ nm}}}, \quad (4.3)$$

Результаты калибровки температуры по формулам 4.3 показаны на рис. 4.10, б-д и связанные с ней параметры собраны в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры температурной калибровки LIR для наночастиц Я/О

	Длина волны: $\lambda_{1.1} - \lambda_{1.2}$, нм	Длина волны: $\lambda_{2.1} - \lambda_{2.2}$, нм	A	B, Т	$S_{A,max}$, $\times 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$S_{R,max}$, $\% \text{K}^{-1}$	RMS погрешность, К
LIR_1	518-532	539-553	2,8	921	1,49	1,47	1,6
LIR_2	518-532	654-680	0,9	469	1,03	0,75	1,0

Точность измерения температуры оценивалась через среднеквадратичную ошибку (RMS). Для используемого соотношения интенсивностей полос (518-532 нм / 539-553 нм) ошибка составила 1,6 К. Сравнение с аналогичными системами на основе Yb-Er показывает, что полученные характеристики находятся на конкурентном уровне, при этом наличие дополнительной функциональности (даун-конверсия, магнитные свойства Gd) делает материал более универсальным.

Для демонстрации возможности мониторинга температуры с помощью наночастиц Я/О был проведен эксперимент с нагреваемой медной проволокой, демонстрация эксперимента приведена рисунке 4.12. Раствор полистирола (ПС) в хлороформе, содержащий наночастицы Я/О, наносился на стеклянную

подложку с размещенной на ней медной проволокой толщиной 20 мкм. После высыхания был получен образец композитной пленки ПС, содержащей наночастицы Я/О, полностью охватывающей медный провод со всех сторон. Электрический ток силой 0,5 А через проволоку приводил к ее нагреву. При этом поддерживалась и контролировалась постоянная температура подложки 293 К. Для анализа распределения температуры использовался конфокальный микроскоп, позволяющий регистрировать ап-конверсионную люминесценцию, возбуждаемую лазером на длине волны 980 нм с площади с латеральным разрешением 10 мкм. Определение локальной температуры проводилось с использованием ранее описанного подхода LIR.

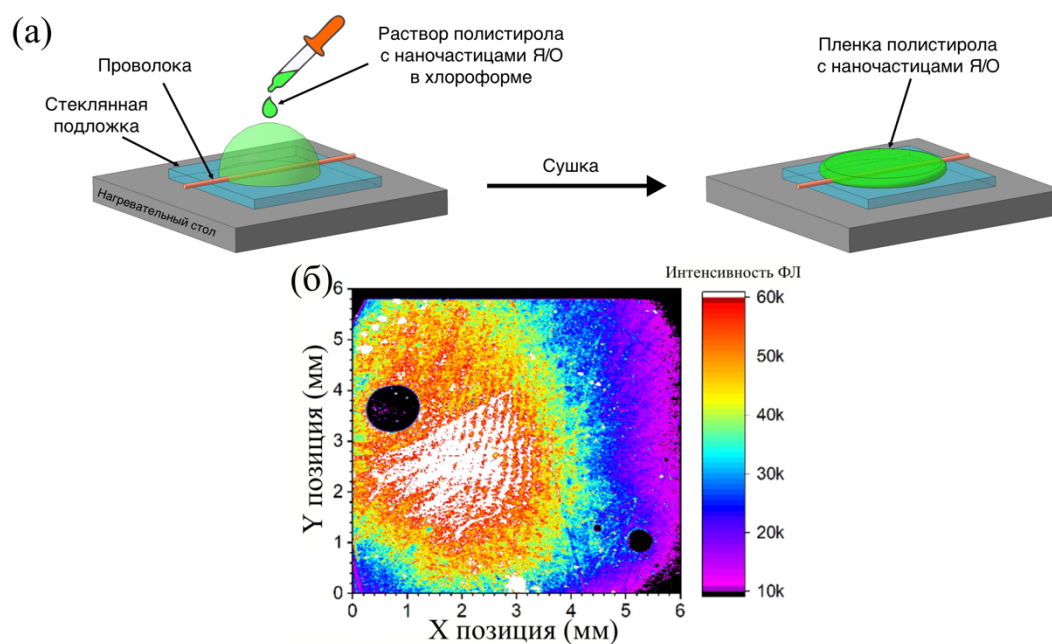


Рисунок 4.12 – Схема эксперимента по мониторингу температуры: (а) подготовка образца композитной пленки ПС-Я/О; (в) изображение люминесцентной конфокальной микроскопии области, содержащей нагревательную проволоку

Согласно результатам, поверхность проволоки была нагрета до 330 К. Профиль распределения температуры представлен на рисунке 4.13, вдоль прямой, где проводились измерения, температура экспоненциально уменьшалась по мере удаления от проволоки в любом направлении. В какой-

то момент (3 мм от проволоки) измеренная температура практически совпала с температурой подложки (299 К). Таким образом, этот эксперимент продемонстрировал возможность мониторинга распределения температуры с точностью 1,6 К и пространственным разрешением 10 мкм.

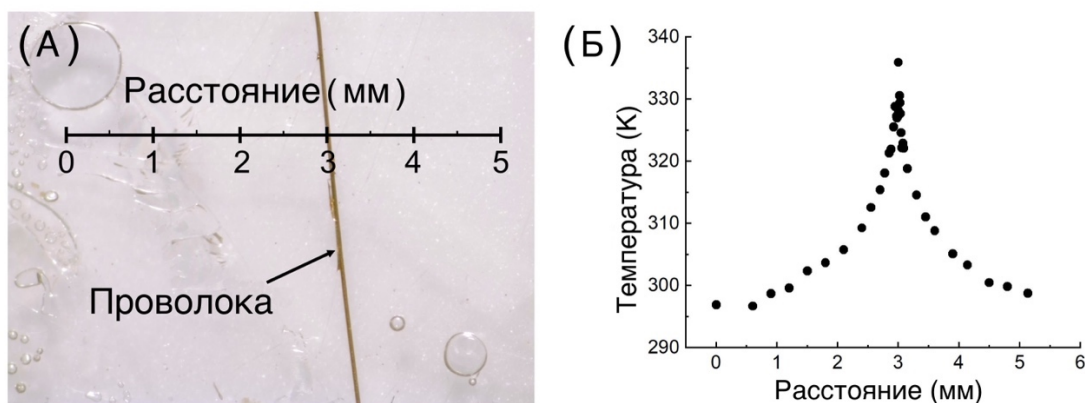


Рисунок 4.13 – Профиль распределения температуры вдоль композитной пленки: а) оптическое изображение области с координатами точек измерений и б) локальное распределение температуры, измеренное методом LIR

4.2.4 Применение двухрежимной люминесценции наночастиц фторидов иттрия и гадолиния, допированных лантаноидами со структурой ядро/оболочка для борьбы с подделками

Также изучалась возможность использования разработанных наночастиц Я/О в качестве флуоресцентных маркеров в целях борьбы с подделками были приготовлены дисперсии поливинилового спирта и наночастиц Я/О. Изображение наносилось на бумагу методом трафаретной печати (рисунок 4.14). При дневном свете следов отпечатка или рисунка практически не наблюдалось. Однако желто-зеленый и зеленый рисунок становятся отчетливо различимыми при облучении либо лазером с длиной волны 980 нм, либо УФ-лампой с длиной волны 254 нм соответственно. Водный раствор щелочи, аммиака, ацетона и хлороформа не оказал заметного

влияния на качество и цвет получаемого изображения, что свидетельствует о хорошей химической стабильности полученных флуоресцентных чернил.

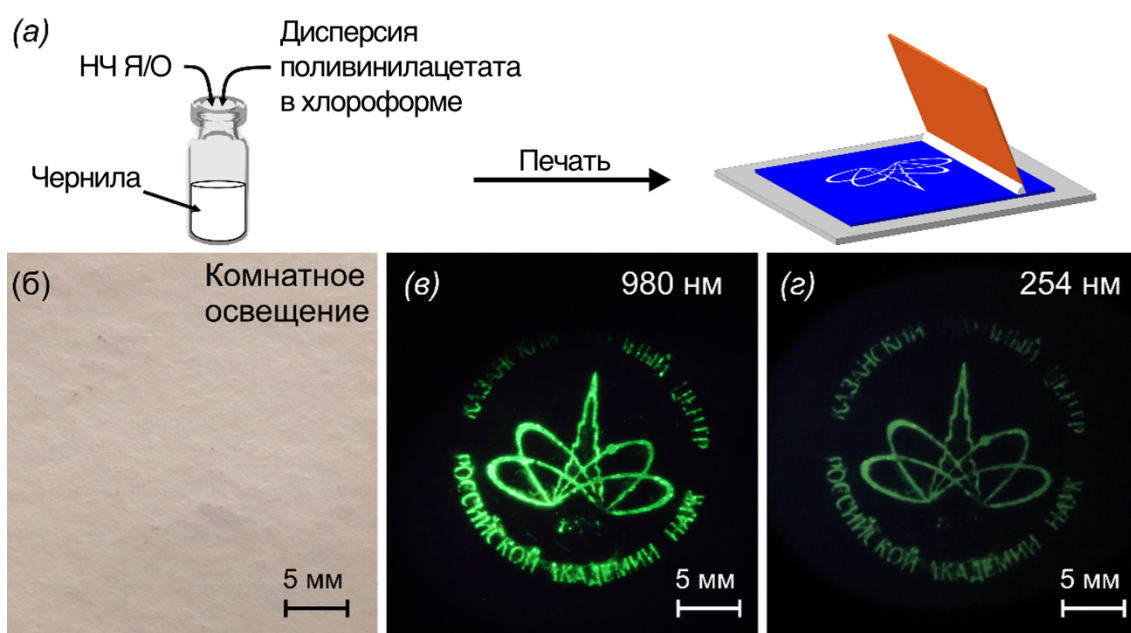


Рисунок 4.14 – а) Схематическая иллюстрация подготовки образцов и нанесения изображения с помощью трафаретной печати. Фотографии рисунка, напечатанного с использованием двухрежимных флуоресцентных чернил при б) дневном свете или облучении в) 980 нм и г) 254 нм

Таким образом, двухрежимная люминесценция частиц Я/О открывает широкие возможности для их применения в качестве многофункциональных маркеров для защиты от подделок и сенсоров температуры.

4.3 Перовскитные квантовые точки в матрице полипропилена

Разработка люминесцентных полимерных композитов на основе перовскитных квантовых точек (ПКТ) и полипропилена представляет собой инновационное направление создания функциональных материалов для 3D-печати и оптоэлектроники [150]. Перовскитные квантовые точки привлекают внимание благодаря своим превосходным фотоэлектрическим свойствам: высокому квантовому выходу фотолюминесценции ($PLQY > 90\%$), узкой

полосе излучения на полувысоте (FWHM 20-35 нм), широкому диапазону настраиваемой длины волны излучения и простоте синтеза.

4.3.1 Особенности синтеза перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена методом экструзии

Перед обработкой расплава все компоненты сушили при 80 °С в течение 1 часа. При экструзионной обработке поддерживали скорость подачи 40-50 об/мин, давление расплава 30-35 бар, дегазацию летучих веществ с вакуумметрическим давлением 0,6 бар. Экструдированные нити охлаждали вытягиванием в водяной бане с последующей вакуумной сушкой. Фотографии процесса экструзии демонстрируют важные особенности формирования композита. Нить, выходящая из фильеры экструдера, не флуоресцирует. Это связано с тем, что материал еще горячий, а перовскиты не флуоресцируют при высоких температурах. Однако нить начинает флуоресцировать сразу после охлаждения в водяной бане. Полученный продукт представляет собой полипропиленовую нить, содержащую ПКТ (ПП/ПКТ).

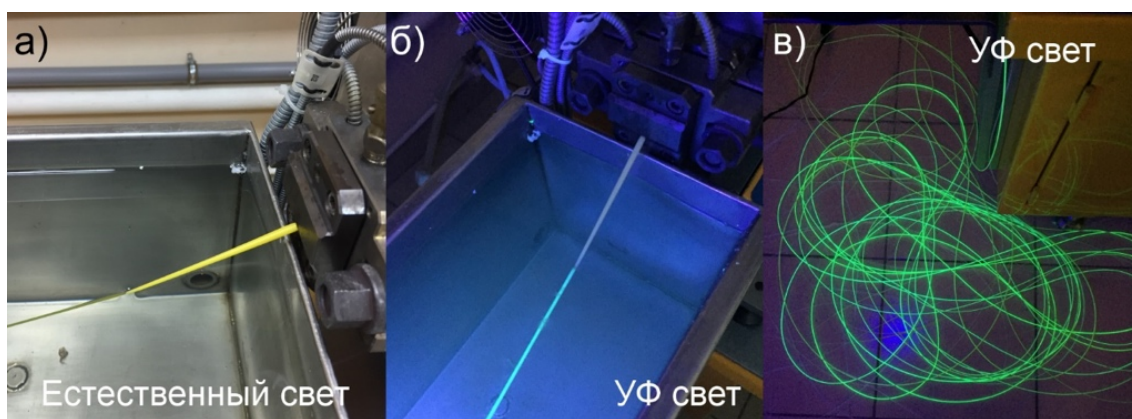


Рисунок 4.15 – Процесс экструзии нити-филамента ПП/ПКТ: а) выход расплава из фильеры экструдера под естественным освещением, б) под УФ излучением и в) фотографии готовой нити-филамента после охлаждения

Ключевым фактором успешного производства нити ПП/ПКТ является наличие октадекана в составе. Любое изменение количества ОД в рецептуре дает филаменты разного качества. В отсутствие ОД полученная нить, помимо плохих флуоресцентных свойств, также была непригодна для 3D-печати, так как забивала сопло принтера. Наоборот, при избытке ОД филамент имеет плохие механические свойства. Установлено, что наиболее оптимальное количество ОД составляет 5 г на 160 г ПП.

Данный подход позволяет получить люминесцентный полимерный композит с регулировкой цвета люминесценции за счет изменения состава ПКТ [151]. Была получена серия нитей ПП/ПКТ с настраиваемой по цвету эмиссией (рисунок 4.16, а). Спектры фотолюминесценции полученных филаментов на рисунке 4.16, б демонстрируют характерные узкие пики излучения, свойственные перовскитным квантовым точкам. Полная ширина пика на полувысоте (FWHM) составляет 19-31 нм, что свидетельствует о высокой монодисперсности квантовых точек и их хорошем качестве.

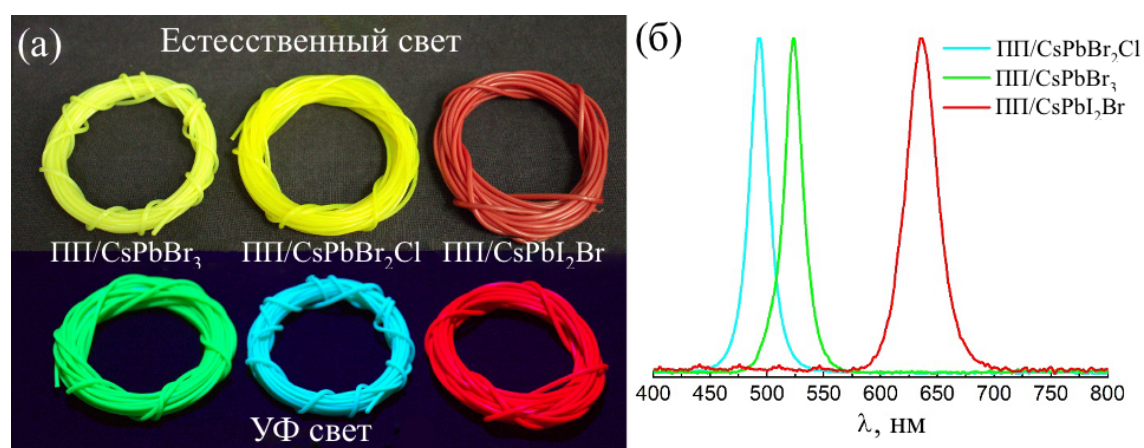


Рисунок 4.16 – а) Фотографии нитей филаментов ПП/ПКТ, полученных во время экструзии и б) спектры люминесценции полученных филаментов

Представленный метод получения полимерного композита с перовскитными квантовыми точками объединяет образование кристаллов перовскита и экструзию полимера в однореакторной реакции, избегая утомительной подготовки перовскитов и их последующего включения в

полимерную матрицу. Самыми большими преимуществами этого метода являются низкая стоимость, отсутствие каких-либо отходов (органических растворителей) и неограниченная масштабируемость производственного процесса. В результате экструзии было произведено около 5 кг нити-филамента ПП/ПКТ.

4.3.2 Фотофизические и физико-механические свойства композиций перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена

Квантовый выход изготовленных нитей демонстрирует высокие значения: 65% для зеленой нити-филамента (ПП/CsPbBr₃), 35% для синей (ПП/CsPbBr₂Cl) и 12% для красной (ПП/CsPbI₂Br). Сравнение фотолюминесцентных свойств представлено в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Фотолюминесцентные свойства нитей ПП/ПКТ

Филамент	Центр, нм	FWHM, нм	PLQY, %
ПП/CsPbI ₂ Br	636	31	12
ПП/CsPbBr ₃	523,5	19	65
ПП/CsPbBr ₂ Cl	493,5	20	35

Перовскитные квантовые точки во составе нитей демонстрируют свои характерные узкие пики излучения, полная ширина пика на полувысоте (FWHM) составила 19-31 нм, это говорит о хорошей дисперсности квантовых точек в матрице и их высоком качестве.

Филамент ПП/CsPbI₂Br продемонстрировал нестабильность под действием УФ-излучения. Наблюдалась сильная деградация данного материала при облучении, что приводило к снижению PLQY. Деградация ПП/CsPbI₂Br связана с сильным нагревом этого материала под действием УФ-

излучения, что приводит к разрушению перовскитных квантовых точек. Это явление требует дальнейшего изучения и поиска путей стабилизации красных перовскитных квантовых точек (рисунок 4.17 - 4.18).

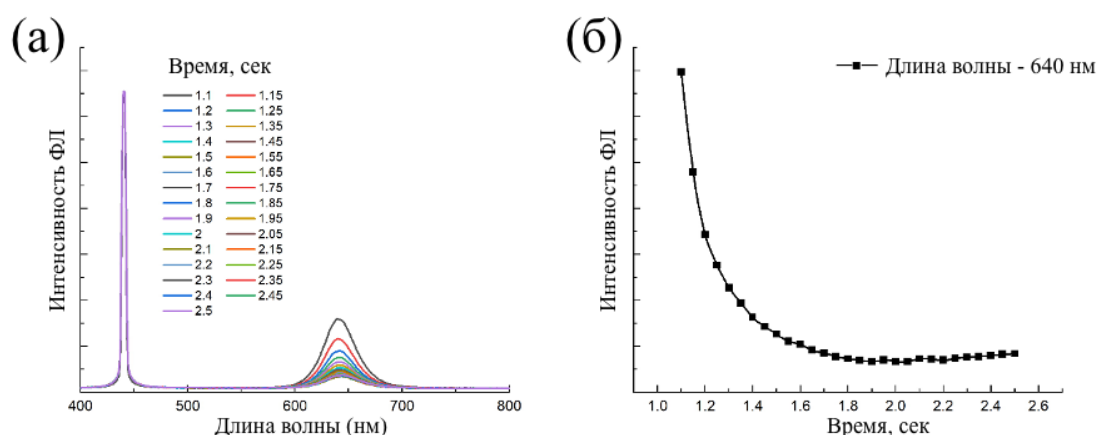


Рисунок 4.17 – а) Изменения спектров ФЛ под действием УФ-излучения ($\lambda = 422$ нм) и б) время жизни люминесценции при облучении $\lambda = 640$ нм

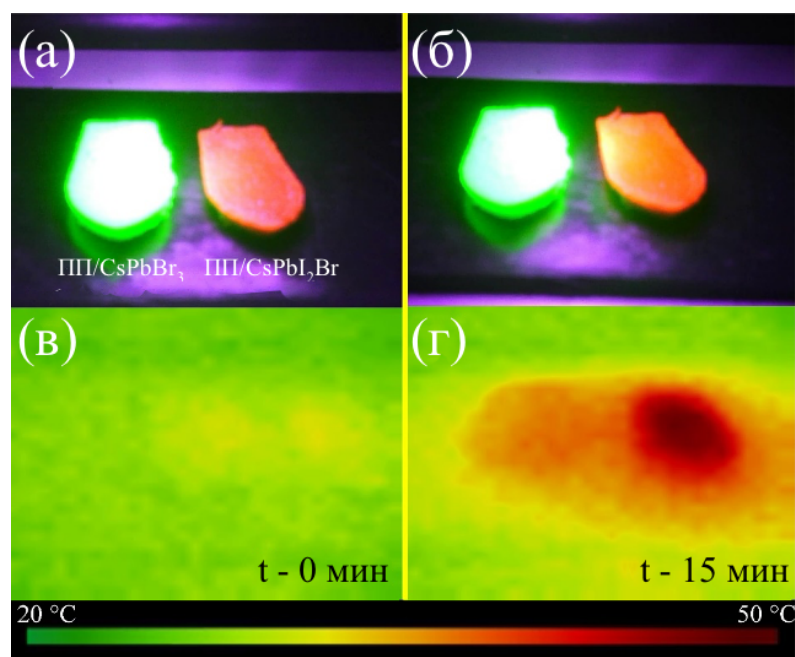


Рисунок 4.18 – Нагрев образцов ПП/CsPbBr₃ и ПП/CsPbI₂Br под действием УФ-излучения: а-б) фотографии двух образцов в видимой области спектра и в-г) инфракрасные фотографии образцов

4.3.3 Структурные характеристики композиций перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена

Структурные характеристики композитов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптической микроскопии. Как показано на микрофотографиях (рисунок 4.19, а), полученная нить ПП/CsPbBr₃ имеет в поперечном сечении слегка овальную форму с размерами 2,1×1,5 мм. Микрофотография площади поперечного сечения нити ПП/CsPbBr₃ показывает отсутствие каких-либо крупных включений, нить имеет хорошую однородную структуру (рисунок 4.19, б). Получение изображений ПКТ в ПП-матрице с высоким разрешением затруднено. Однако ПЭМ-изображения на рисунке 4.19, в-г тонких срезов филамента показывают наличие в матрице относительно редких включений размером 50-100 нм. Некоторые из этих включений являются агрегатами ПКТ, поскольку на некоторых полученных изображениях отчетливо видны частицы кубической формы в агрегатах.

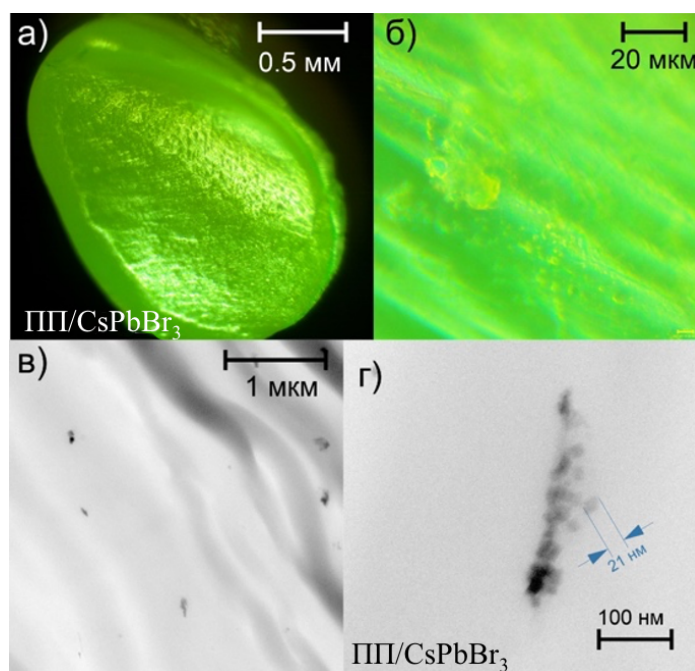


Рисунок 4.19 – а-б) Микрофотографии площади поперечного сечения нити филамента ПП/CsPbBr₃ и в-г) ПЭМ изображения ПП/CsPbBr₃

Было обнаружено, что в органических растворителях ПКТ объединяются в самоорганизующиеся кластеры. Поэтому предполагается их сборка в кластеры и в ПП-матрице. При этом часть включений может быть остатками непрореагировавших реагентов и/или загрязнениями из экструдера.

4.3.4 Физико-механические свойства композиций перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена

Механические свойства нитей ПП/CsPbBr₃ исследовали методом одноосного растяжения. Как показали результаты испытаний на рисунке 4.20, чистые образцы нитей из полипропилена и ПП/CsPbBr₃ показали одинаковые значения удлинения при разрыве. Это свидетельствует о том, что диспергирование ПКТ в ПП не меняет механических свойств полипропиленовой матрицы. Особое внимание было уделено изучению влияния содержания октадекана на механические свойства композитов. Данные свидетельствуют о том, что добавление OD к ПП в диапазоне 0-5 г на загрузку (160 г ПП) незначительно улучшает механические свойства полипропиленовой матрицы. В то же время избыток OD ухудшает механические свойства. При 8 г OD механические свойства ухудшаются, а при 10 г OD экструдированный филамент разрушается при изгибе.

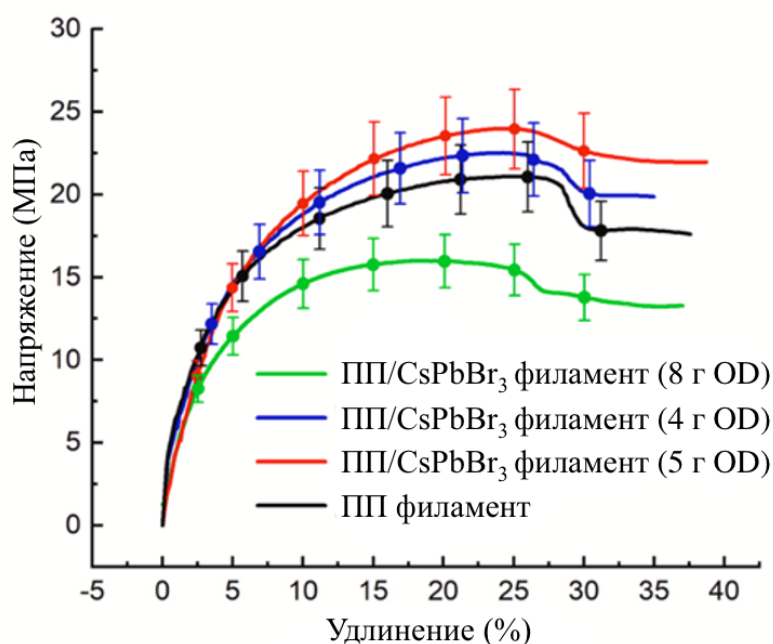


Рисунок 4.20 – Зависимость напряжения от удлинения нитей филамента чистого ПП и ПП/CsPbBr₃ при различном содержании OD

Известно, что OD изменяет морфологическую структуру ПП-матрицы. При низком содержании OD полипропилен смешивается с OD относительно хорошо. Это преимущественно влияет на подвижность цепей ПП и его кристаллическую структуру в композите и может препятствовать распутыванию и перераспределению OD в ПП. При высоком содержании OD, однако, OD трансформируется из кристаллической структуры в аморфную, уменьшая кристалличность ПП. Наилучший филамент был получен при содержании 5 г OD на 160 г ПП.

4.3.5 Стабильность композиций перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена

Нити ПП/ПКТ, синтезированные в данной работе, демонстрируют выдающуюся стабильность на воздухе и превосходную водостойкость. Атмосферную стабильность нити ПП/CsPbBr₃ изучали путем наблюдения за спектрами ФЛ при воздействии на образец влаги и тепла в течение одного

месяца. Для этого нить выдерживали в камере климат-контроля при температуре 60 °С и влажности 70%.

Через месяц пребывания в условиях ускоренного старения (60 °С, 70% влажности) интенсивность ФЛ уменьшилась примерно на 50% (рисунок 4.21). Поскольку исследование проводилось при высоких температурах, это приводит к ускоренному старению материала. Один месяц при 60 °С соответствует одному году при комнатной температуре. Это свидетельствует об относительно высокой защитной способности полипропиленовой матрицы от влаги и воздуха.

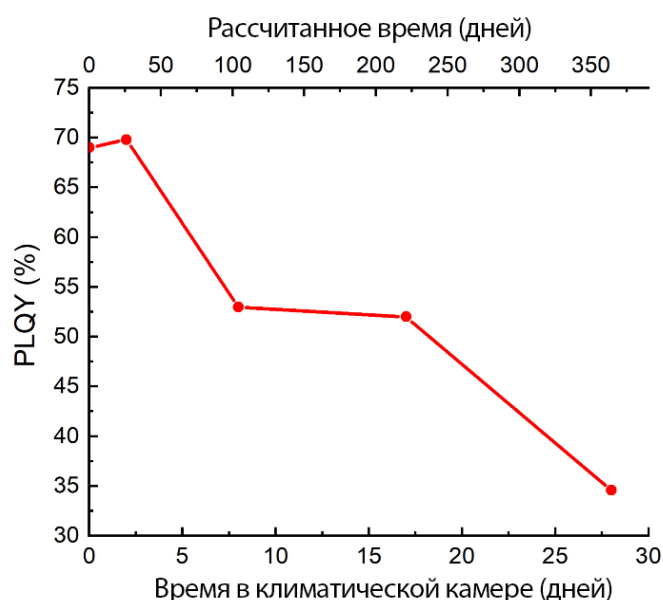


Рисунок 4.21 – Зависимость интенсивности люминесценции от времени

Важно отметить, что сохранение образцов под водой в течение 30 дней при комнатной температуре вообще не повлияло на интенсивность ФЛ. Это свидетельствует о превосходной защитной способности полипропиленовой матрицы от влаги по крайней мере при комнатной температуре. Зарегистрированное снижение интенсивности ФЛ при ускоренном старении связано преимущественно с повышенной температурой, а не с воздействием влаги.

4.3.6 3D-печать филаментами перовскитных квантовых точек в матрице полипропилена

Термостабильность полученных нитей ПП/ПКТ достаточно высока для использования в 3D-печати методом послойного наплавления FDM на воздухе при температуре печати 210–220 °С. В результате 3D-печати замечено снижение фотолюминесцентных свойств и при высокой скорости они сохраняются лучше, при этом, наоборот, высокая скорость сильно снижает качество напечатанных изделий. Потеря люминесценции вызвана деградацией перовскитных квантовых точек под действием высоких температур, а также влаги и кислорода, когда расплавленный филамент контактирует с воздухом.

Для оценки оптических свойств изделий были измерены значения PLQY для образцов 1 и 2. Образец 1 был напечатан на скорости 30 мм/с, для образца 2 скорость печати была втрое выше (90 мм/с). PLQY образца 2 оказался вдвое выше вследствие того, что нить-филамент проходит путь от нагревателя до выхода из сопла быстрее. Исходная нить-филамент состава ПП/CsPbBr₃ имела квантовый выход 65%, но для образца 1 он составил 17% и 34% для образца 2. На рисунке 4.22 представлены спектры фотолюминесценции образцов.

Управляя параметрами печати (температурой сопла и скоростью печати) можно достигнуть большего сохранения квантового выхода, также помимо параметров печати на скорость печати влияет текучесть филамента и размер используемого сопла.

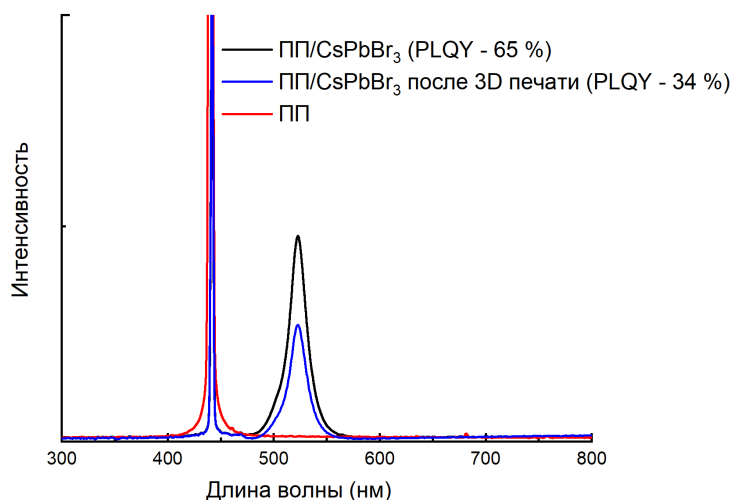


Рисунок 4.22 – Спектры фотолюминесценции филаментов ПП/CsPbBr₃ до и после 3D-печати

Для печати демонстрационных образцов выбрана модель «3D Benchy». За счет своей геометрии она используется для проверки и подбора параметров 3D-печати, оценки возможностей нити-филамента и точности 3D-принтеров. Напечатанные модели различной окраски люминесценции представлены на рисунке 4.23. Они сохранили свои размеры, сложные элементы модели, такие как большие углы нависания и мосты напечатались без дефектов.



Рисунок 4.23 – Модели, изготовленные методом 3D-печати из полученной композиции: под естественным светом и УФ-светом

Также для оценки люминесцентных свойств при разной скорости напечатаны образцы 1 и 2, представленные на рисунке 4.24 (параметры печати указаны в таблице 2.13).

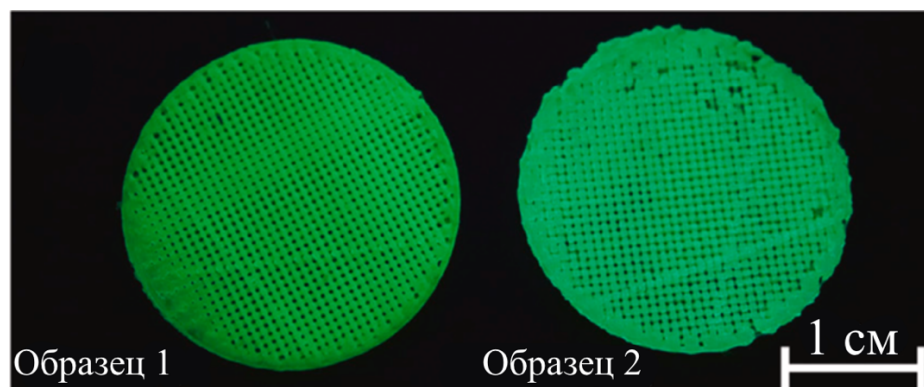


Рисунок 4.24 – Фотографии объектов, напечатанных из филамента ПП/ПКТ с различной скоростью печати, сделанные под УФ-лампой

Для напечатанных образцов проведен эксперимент для оценки водостойкости. Образцы помещались в воду комнатной температуры и выдерживались в течение 30 дней. Нахождение объектов под водой не оказало влияния на их фотолюминесценцию. Это свойство является критически важным для практического применения люминесцентных композитов в реальных условиях эксплуатации.

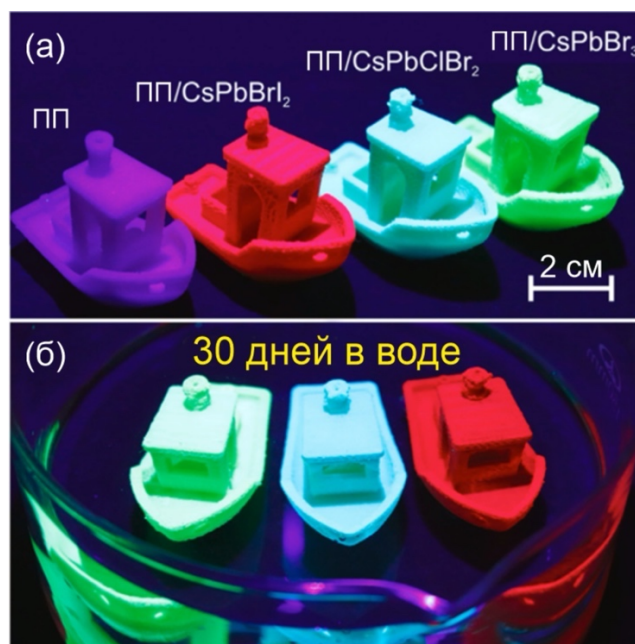


Рисунок 4.25 – Фотографии объектов, напечатанных из ПП и ПП/ПКТ под УФ-лампой: а) сразу после изготовления и б) после выдерживания их в течение 30 дней под водой

Образцы 1 и 2 также подвергали ускоренному старению в течение 15 дней при 60 °С и 70% влажности. Образцы продемонстрировали ту же тенденцию старения, что и исходный филамент ПП/CsPbBr₃ (рисунок 4.26).

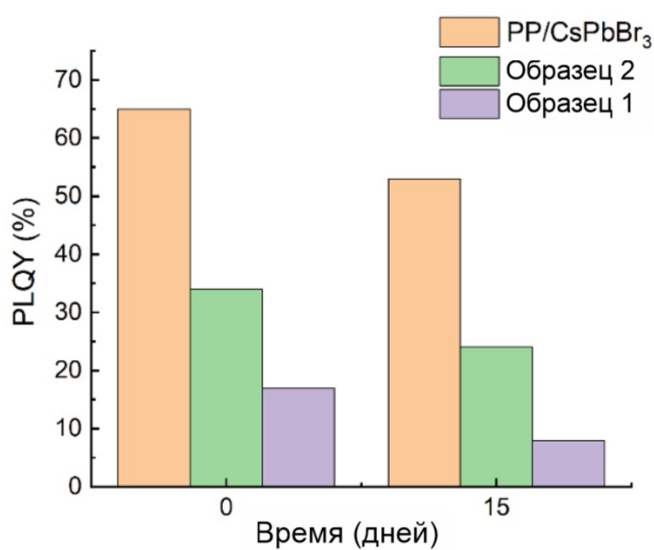


Рисунок 4.26 – Зависимость PLQY от времени при ускоренном старении напечатанных образцов

Представленный метод получения полимерного композита с перовскитными квантовыми точками объединяет образование кристаллов перовскита и экструзию полимера в однореакторной реакции, избегая утомительной подготовки перовскитов и их последующего включения в полимерную матрицу. Самыми большими преимуществами этого метода являются низкая стоимость, отсутствие каких-либо отходов (органических растворителей) и неограниченная масштабируемость производственного процесса. В ходе экспериментальных работ было произведено около 5 кг нити ПП/ПКТ.

Исходные нити ПП/ПКТ обладают отличными характеристиками в спектрах ФЛ и высокими показателями PLQY ($> 60\%$). Кроме того, эти композиты обладают высокой устойчивостью на воздухе, водостойкостью и высокой термостойкостью. Это позволяет сочетать уникальные оптические свойства перовскитных квантовых точек с настольной 3D-печатью. Данная стратегия может быть применена при изготовлении крупномасштабных флуоресцентных дисплеев, светодиодов, солнечных концентраторов и других оптоэлектронных устройств. Возможность использования коммерчески доступных 3D-принтеров и экологически безопасного процесса производства делает данную технологию перспективной для промышленного внедрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ *in-situ* синтеза перовскитных квантовых точек (CsPbBr_3 , CsPbBr_2Cl , CsPbI_2Br) размером ~ 21 нм совместно с экструзией полипропилена. Композиции обладают узкими полосами излучения (FWHM 19-31 нм) и квантовым выходом фотолюминесценции до 65%. Синтезированы лантанидные комплексы со структурой ядро/оболочка $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaGdF}_4:\text{Ce}/\text{Tb}$ с размером 170 нм, в которых оболочка минимизирует дефекты ядра, обеспечивая стоксовую (PLQY 96% при 254 нм) и антистоксовую (PLQY 0,19% при 980 нм) люминесценцию.

2. На основе термо- и реокинетических исследований оптимизированы составы полимерных композиций с ионами европия. Для системы ТГФТ/Еу установлено каталитическое влияние ионов европия на гомополимеризацию ТГФТ, определена максимальная растворимость соли (до 50 мас.%), энергия активации гелеобразования (52-80 кДж/моль) и оптимизирован ступенчатый режим отверждения. Для эпокси-ТГФТ-фталонитрильной системы с 10 мас.% нитрата европия определены времена гелеобразования, энергия активации процесса отверждения $38,1 \pm 1,9$ кДж/моль и предложен двухступенчатый режим отверждения, обеспечивающий степень конверсии 92%.

3. Реализованы методы получения ПКМ: совместная экструзия прекурсоров люминесцентных наночастиц с полипропиленом (получение филаментов), растворное смешение в хлороформе для систем на основе полистирола, поливинилацетата и поливинилового спирта, смешение на стадии мономера для эпоксидных и силиконовых матриц с последующим отверждением.

4. Выявлено влияние полимерных матриц на фотофизические свойства и стабильность люминесцентных наночастиц. Полипропилен обеспечивает эффективную защиту перовскитных наночастиц от атмосферного воздействия. Ускоренное старение (эквивалентное 1 году) снижает PLQY не более чем на 50%. Механические свойства нитей при разрыве не ухудшаются.

Углепластики на основе эпокси-фталонитрильных связующих обладают пределом прочности на сжатие 370 МПа, на растяжение 550 МПа, модулями упругости при изгибе 30 и растяжении 65 ГПа, $T_g \sim 200$ °С и горючестью UL-94 V-0. В композитах на основе ПВС и ПС с лантанидными наночастицами сохранена высокая оптическая прозрачность в видимом диапазоне.

5. Продемонстрировано практическое применение полученных люминесцентных ПКМ в светоизлучающих изделиях. Филаменты ПП/ПКТ успешно применены в FDM-печати при 200 °С. Напечатанные изделия продемонстрировали высокую водостойкость, сохранили геометрическую точность и люминесцентные свойства (снижение PLQY после печати составило 30%). Пленки ПС с наночастицами ядро/оболочка предложены в качестве бесконтактных оптических термометров для измерения распределения температуры на неравномерно нагретой поверхности с точностью до 1,6 К и разрешением 10 мкм. Композиция ПВА с наночастицами ядро/оболочка может использоваться в качестве двухрежимных флуоресцентных чернил для защиты от подделок. Спектрально-преобразующие ($Gd_2O_3:Eu$ и $NaGdF_4:Ce/Eu$) повышают квантовую эффективность кремниевых солнечных элементов в УФ-области на 5-7% за счёт даун-конверсии УФ-излучения в красную область (610-630 нм). Добавление гексагидрата нитрата европия в эпоксидные системы позволяет инициировать реакцию отверждения и контролировать процесс пропитки углеткани методом вакуумной инфузии за счет люминесценции ионов европия.

Ниже представлены некоторые перспективные направления дальнейших работ. Создание гибридных многофункциональных материалов путем модификации перовскитных квантовых точек ап-конверсионными лантанидами позволит совместить высокую яркость эмиссии с термочувствительностью лантанидов. Важной задачей является переход к бессвинцовым перовскитным структурам для исключения токсичности и расширения цветового многообразия при создании градиентных оптических

материалов и спектрально-селективных фильтров. Кроме того, интересным направлением является внедрение ап-конверсионных наночастиц в фотополимерные смолы для аддитивного производства, что обеспечит преобразование глубоко проникающего ближнего ИК-излучения в УФ-диапазон и обеспечит равномерную объемную полимеризацию изделий.



ООО НПО «КвинтТех»
ИНН 7735533858 / КПП 773501001
ОГРН 1077760630661
р/с №40702810738000150643 в ПАО СБЕРБАНК,
к/с №3010 1810 4000 0000 0225, БИК 044525225
124460, г. Москва, Зеленоград, пр-т Георгиевский, д.5, стр.2,
помещение 356, 358 тел. +7 (929) 946-51-89

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО НПО «КвинтТех»

Тузовский В.К.

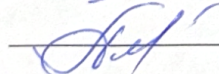
04.04.2026 г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

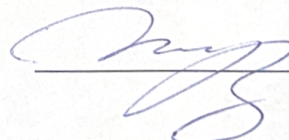
Мы, нижеподписавшиеся, представители кафедры «Производства летательных аппаратов» Казанского национального исследовательского технического института им. А.Н. Туполева, д.х.н., профессор Амирова Л.М., аспирант Зимин К.С. и представитель ООО НПО «КвинтТех», генеральный директор Тузовский В.К., составили настоящий акт о том, что люминесцентная полимерная композиция на основе перовскитных квантовых точек, разработанная Зиминим К.С. под руководством Амировой Л.М. на кафедре «Производства летательных аппаратов» КНИТУ-КАИ, был использован для получения методом 3Д печати конструкционных и функциональных материалов для электронных модулей управления).

От КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева

 Зимин К.С.
 Амирова Л.М.

От ООО НПО «КвинтТех»

Генеральный директор

 Тузовский В.К.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ

1. Wang, Z. One-Step Polymeric Melt Encapsulation Method to Prepare CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots/Polymethyl Methacrylate Composite with High Performance / Z. Wang, R. Fu, F. Li et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Vol. 31. – № 22. – P. 2010009.
2. Tang, Y. In situ synthesis of MAPbX₃ perovskite quantum dot-polycaprolactone composites for fluorescent 3D printing filament / Y. Tang, B. Liu, H. Yuan et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – T. 916. – P. 164961.
3. Liu, Y. Tough, stable and self-healing luminescent perovskite-polymer matrix applicable to all harsh aquatic environments / Y. Liu, T. Chen, Z. Jin et al. // *Nature Communications*. – 2022. – Vol. 13. – № 1. – P. 1338.
4. Kahouadji, B. Flexible and luminescent polymer nanocomposite films (YPO₄:Pr³⁺/ polystyrene): Investigation of structural, morphological and photoluminescence properties for solid-state lighting applications / B. Kahouadji, L. Mebarki, L. Benharrat et al. // *Optical Materials*. – 2023. – T. 143. – P. 114251.
5. El-Naggar, M.E. Preparation of epoxy resin/rare earth doped aluminate nanocomposite toward photoluminescent and superhydrophobic transparent woods / M.E. El-Naggar, S. Ullah, S. Wageh et al. // *Journal of Rare Earths*. – 2023. – T. 41. – № 3. – P. 397-405.
6. Shen, J. Recent Advances in Encapsulation Materials for Light Emitting Diodes: a Review / J. Shen, Y. Feng // *Silicon*. – 2023. – Vol. 15. – № 5. – P. 2163-2172.
7. Liu, Y. Upconversion Luminescence in Yb/Ln (Ln=Er, Tm) Doped Oxyhalide Glasses Containing CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals / Y. Liu, W. Chen, J. Zhong, D. Chen // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – T. 39. – № 14. – P. 4275-4282.
8. Kostyukov, A.I. Synthesis, structure and photoluminescent properties of Eu:Gd₂O₃ nanophosphor synthesized by cw CO₂ laser vaporization / A.I.

Kostyukov, V.N. Snytnikov, V.N. Snytnikov et al. // Journal of Luminescence. – 2021. – T. 235. – P. 118050.

9. Stanley, J.M. Luminescent lanthanide-containing metallopolymers: 19th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds / J.M. Stanley, B.J. Holliday // Coordination Chemistry Reviews. – 2012. – T. 256. – № 15. – P. 1520-1530.

10. Vikas. Optical and luminescent characteristics of thermally stable new Eu^{3+} doped potassium tungstate tellurite glasses for epoxy-free luminescent devices / Vikas, M. Jayasimhadri, D. Haranath // Current Applied Physics. – 2024. – T. 58. – P. 11-20.

11. Lee, Y.S. Enhanced reliability of phosphor-converted white light-emitting diodes based on a laser-cured silicone encapsulant layer / Y.S. Lee, Y.K. Kim, J.P. Kim, C. Yun // Microelectronics Reliability. – 2022. – T. 137. – P. 114756.

12. Tao, P. Transparent dispensible high-refractive index ZrO_2 /epoxy nanocomposites for LED encapsulation / P. Tao, Y. Li, R.W. Siegel, L.S. Schadler // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Vol. 130. – № 5. – P. 3785-3793.

13. Hu, M. Epoxy Functional Composites Based on Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Luminescent Polymer Materials / M. Hu, Y. Shu, A. Kirillov et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – T. 13. – № 6. – P. 7625-7634.

14. Gil-Kowalczyk, M. Doped Epoxy Resins as an Alternative to Luminescent Optical Sensors / M. Gil-Kowalczyk, P. Mergo // Applied Sciences. – 2024. – Vol. 14. – № 14. – P. 6170.

15. Tao, P. Transparent dispensible high-refractive index ZrO_2 /epoxy nanocomposites for LED encapsulation / P. Tao, Y. Li, R.W. Siegel, L.S. Schadler // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Vol. 130. – № 5. – P. 3785-3793.

16. Ding, K.H. Preparation and optical properties of transparent epoxy composites containing ZnO nanoparticles / K.H. Ding, G.L. Wang, M. Zhang // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Vol. 126. – № 2. – P. 734-739.

17. Cervellera, R. Structural and phenomenological study on the cationic curing of mixtures of epoxy resin and 5,5-dimethyl-1,3-dioxane-2-one / R. Cervellera, X.

Ramis, J.M. Salla et al. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2006. – Vol. 44. – № 15. – P. 4546-4558.

18. González, L. New poly(ether-ester) thermosets obtained by cationic curing of DGEBA and 7,7-dimethyl-6,8-dioxaspiro[3.5] nonane-5,9-dione with several Lewis acids as initiators / L. González, X. Ramis, J.M. Salla et al. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2008. – Vol. 46. – № 4. – P. 1229-1239.

19. González, L. Synthesis of a new diglycidyl Meldrum acid derivative and study of the curing with lanthanide triflates as initiators / L. González, J. Simokaitiene, X. Ramis et al. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2008. – Vol. 46. – № 9. – P. 3088-3097.

20. Yang, Y. Transparent and Light-Emitting Epoxy Nanocomposites Containing ZnO Quantum Dots as Encapsulating Materials for Solid State Lighting / Y. Yang, Y.-Q. Li, S.-Y. Fu, H.-M. Xiao // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – T. 112. – № 28. – P. 10553-10558.

21. Sun, D. Optical Properties of ZnO Quantum Dots in Epoxy with Controlled Dispersion / D. Sun, H.-J. Sue, N. Miyatake // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – T. 112. – № 41. – P. 16002-16010.

22. Zhang, R. Rubber-Composite-Nanoparticle-Modified Epoxy Powder Coatings with Low Curing Temperature and High Toughness / R. Zhang, H. Wang, X. Wang et al. // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – № 1. – P. 195.

23. Taieh, N.K. High mechanical performance of 3-aminopropyl triethoxy silane/epoxy cured in a sandwich construction of 3D carbon felts foam and woven basalt fibers / N.K. Taieh, S.K. Khudhur, E.A.A. Fahad et al. // Nanotechnology Reviews. – 2023. – Vol. 12. – № 1. – P. 20220519.

24. Gu, H. An overview of high-performance phthalonitrile resins: fabrication and electronic applications / H. Gu, C. Gao, A. Du et al. // Journal of Materials Chemistry C. – 2022. – Vol. 10. – № 8. – P. 2925-2937.

25. Han, B. Progress in high temperature resistant phthalonitrile resins and their composites for aerospace applications / B. Han, Y. Li, J. Wan et al. // Reactive and Functional Polymers. – 2025. – T. 214. – P. 106293.

26. Sastri, S.B. Phthalonitrile-carbon fiber composites / S.B. Sastri, J.P. Armistead, T.M. Keller // *Polymer Composites*. – 1996. – Vol. 17. – № 6. – P. 816-822.
27. Sastri, S.B. Phthalonitrile-glass fabric composites / S.B. Sastri, J.P. Armistead, T.M. Keller, U. Sorathia // *Polymer Composites*. – 1997. – Vol. 18. – № 1. – P. 48-54.
28. Xu, M. Study of the Self-Polymerization of Epoxy/Phthalonitrile Copolymers and Their High-Performance Fiber-Reinforced Laminates / M. Xu, B. Li, X. Li et al. // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 17. – P. 3516.
29. Lian, L. Enhancement of processability, thermal stability, and mechanical properties of phthalonitrile resins via 3-aminophenylacetylene modification / L. Lian, X. Bai, F. Jiang et al. // *European Polymer Journal*. – 2025. – T. 235. – P. 114061.
30. Xu, X. Modification on phthalonitrile containing benzoxazine with cyaniding diamine-type benzoxazine: Curing reaction and properties of their glass fiber-reinforced composites / X. Xu, M. Xu, D. Ren et al. // *Polymer*. – 2023. – T. 267. – P. 125643.
31. Zhao, E. Preparation and properties of phthalonitrile resins promoted by melamine / E. Zhao, J. Hu, J. Wang et al. // *High Performance Polymers*. – 2018. – T. 30. – № 5. – P. 561-570.
32. Laskoski, M. Phthalonitrile Blends: Simple Way to Improve Physical Properties by Increasing Crosslinking Density / M. Laskoski, J.S. Clarke, A. Neal, T.M. Keller // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 218. – № 22. – P. 1700207.
33. Dominguez, D.D. Phthalonitrile-epoxy blends: Cure behavior and copolymer properties / D.D. Dominguez, T.M. Keller // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – Vol. 110. – № 4. – P. 2504-2515.
34. Yan, H. Copolymerization of novel self-promoted curing phthalonitrile with epoxy resin and its thermal property / H. Yan, Z. Jia, D. Jia et al. // *High Performance Polymers*. – 2024. – T. 36. – № 8. – P. 419-429.

35. Augustine D. Hydroxyl terminated PEEK-toughened epoxy–amino novolac phthalonitrile blends – Synthesis, cure studies and adhesive properties / D. Augustine, K.P. Vijayalakshmi, R. Sadhana et al. // Polymer. – 2014. – T. 55. – № 23. – P. 6006-6016.
36. Peng, C. Investigation on the Curing and Thermal Properties of Epoxy/Amine/Phthalonitrile Blend / C. Peng, T. Luo, Z. Wu, S. Li // Materials. – 2024. – Vol. 17. – № 17. – P. 4411.
37. Chen, X. Preparation of a self-catalyzed amino-epoxy phthalonitrile resin with a large processing window / X. Chen, Y. Cai, X. Qu et al. // Journal of Materials Science. – 2022. – Vol. 57. – № 2. – P. 1545-1553.
38. Liu, Y. Trifluoromethyl-containing phthalonitrile modified epoxy thermoset with improved flame retardancy and thermal stability / Y. Liu, C. Peng, R. Fan, Z. Wu // Polymer Degradation and Stability. – 2025. – T. 241. – P. 111591.
39. Poliakova, D. Fast-Processable Non-Flammable Phthalonitrile-Modified Novolac/Carbon and Glass Fiber Composites / D. Poliakova, O. Morozov, Y. Lipatov et al. // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – № 22. – P. 4975.
40. Huang, J. Phthalonitrile/Epoxy Copolymers Endowing Molding Compounds with High T_g, Low CTE, and Intrinsic Flame Retardancy / J. Huang, F. Zhu, W. Hu et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – T. 63. – № 22. – P. 9701-9714.
41. Gaifutdinov, A.M. Promising low-viscosity phosphorus-containing epoxy compounds: Features of interaction with aromatic amines / A.M. Gaifutdinov, K.A. Andrianova, L.M. Amirova et al. // Results in Engineering. – 2022. – T. 14. – P. 100421.
42. Gaifutdinov, A.M. Low-flammability carbon fiber reinforced composites based on low-viscosity phosphorus-containing epoxy binders for transfer molding methods / A.M. Gaifutdinov, K.A. Andrianova, L.M. Amirova et al. // Materials Today Communications. – 2024. – T. 40. – P. 109340.

43. Dollase, T. Effect of Interfaces on the Crystallization Behavior of PDMS / T. Dollase, M. Wilhelm, H.W. Spiess et al. // *Interface Science*. – 2003. – Vol. 11. – № 2. – P. 199-209.
44. Wang X. F. Towards high-powered remote WLED based on flexible white-luminescent polymer composite films containing S, N co-doped graphene quantum dots / X.F. Wang, G.G. Wang, J.B. Li et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – T. 336. – P. 406-415.
45. Wang, J. Highly Stretchable and Self-Deformable Alternating Current Electroluminescent Devices / J. Wang, C. Yan, K.J. Chee, P.S. Lee // *Advanced Materials*. – 2015. – T. 27. – № 18. – P. 2876-2882.
46. Saidzhonov B. M. Effect of PMMA polymer matrix on optical properties of CdSe nanoplatelets / B.M. Saidzhonov, V.B. Zaytsev, R.B. Vasiliev // *Journal of Luminescence*. – 2021. – T. 237. – P. 118175.
47. Hu H. Construction of Single-Atom Platinum Catalysts Enabled by CsPbBr₃ Nanocrystals / H. Hu, W. Guan, Y. Xu et al. // *ACS Nano*. – 2021. – T. 15. – №. 8. – P. 13129-13139.
48. Wang, L. Advances in Alternating Current Electroluminescent Devices / L. Wang, L. Xiao, H. Gu, H. Sun // *Advanced Optical Materials*. – 2019. – Vol. 7. – № 7. – P. 1801154.
49. Song, S. Patternable and Widely Colour-Tunable Elastomer-Based Electroluminescent Devices / S. Song, H. Shim, S.K. Lim, S.M. Jeong // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 3331.
50. Dobrynin M.V. Cyclometalated Platinum(II) Complexes Simultaneously Catalyze the Cross-Linking of Polysiloxanes and Function as Luminophores / M.V. Dobrynin, E.V. Sokolova, M.A. Kinzhalov et al. // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2021. – T. 3. – №. 2. – C. 857-866.
51. Manzani, D. Luminescent silicone materials containing Eu³⁺-complexes for photonic applications / D. Manzani, K. Nigoghossian, M.F. Iastrensk et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6. – № 30. – P. 8258-8265.

52. Bünzli, J.-C.G. Intriguing aspects of lanthanide luminescence / J.-C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva // *Chemical Science*. – 2013. – Vol. 4. – № 5. – P. 1939-1949.
53. Yang J. Self-Healing Material with Reversible Luminescence Switch Behavior / J Yang, T Wang, R Guo et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – T. 12. – №. 48. – C. 54026-54034.
54. Sultanova, N.G. Characterization of optical properties of optical polymers / N.G. Sultanova, S.N. Kasarova, I.D. Nikolov // *Optical and Quantum Electronics*. – 2013. – Vol. 45. – № 3. – P. 221-232.
55. Shih, Y.F. Development of eco-friendly modified cellulose nanofiber reinforced polystyrene nanocomposites: thermal, mechanical, and optical properties / Y.-F. Shih, V.K. Kotharangannagari, T.-C. Tsou // *Journal of Polymer Research*. – 2020. – Vol. 27. – № 7. – P. 181.
56. Ghoshal, T. Polystyrene Foams: Materials, Technology, and Applications / T. Ghoshal, P.R. Parmar, T. Bhuyan, D. Bandyopadhyay // *Polymeric Foams: Fundamentals and Types of Foams (Volume 1)*. – American Chemical Society, 2023. – C. 121-141.
57. Bai, Y. High performance inverted structure perovskite solar cells based on a PCBM:polystyrene blend electron transport layer / Y. Bai, H. Yu, Z. Zhu et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – High performance inverted structure perovskite solar cells based on a PCBM. – № 17. – P. 9098-9102.
58. Knyazev, A.A. Photostable temperature sensitive luminescent materials based on polystyrene doped by an anisometric Europium(III) complex / A.A. Knyazev, A.S. Krupin, Y.G. Galyametdinov // *Journal of Luminescence*. – 2023. – T. 256. – C. 119654.
59. Wu, Z. Synthesis and luminescence studies of poly(vinyl acetate)–Eu (III) coordination compound / Z. Wu, X. Wang, T. Tao et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 103. – № 6. – P. 3617-3622.
60. Wang, C. Tunable photoluminescence of poly(phenylene vinylene) nanofibers by doping of semiconductor quantum dots and polymer / C. Wang, E. Yan, G. Li et al. // *Synthetic Metals*. – 2010. – T. 160. – № 13. – P. 1382-1386.

61. Meng, L. In-situ fabricated anisotropic halide perovskite nanocrystals in polyvinylalcohol nanofibers: Shape tuning and polarized emission / L. Meng, C. Yang, J. Meng et al. // Nano Research. – 2019. – Vol. 12. – № 6. – P. 1411-1416.
62. Yang, M. High stability luminophores: fluorescent CsPbX₃ (X = Cl, Br and I) nanofiber prepared by one-step electrospinning method / M. Yang, J. Yu, S. Jiang et al. // Optics Express. – 2018. – T. 26. – № 16. – P. 20649-20660.
63. Sanjeev Kumar. A Review on Polymeric Photoluminiscent Nanofibers: Inorganic, Organic and Perovskites Additives for Solid-State Lighting Application / Sanjeev Kumar, G. Jain, K. Kumar et al. // Polymer Science, Series A. – 2022. – Vol. 64. – № 5. – P. 367-392.
64. Jeong, J.S. Mechanical properties of electrospun PVA/MWNTs composite nanofibers: The Third International Symposium on Dry Process (DPS 2005) / J.S. Jeong, J.S. Moon, S.Y. Jeon et al. // Thin Solid Films. – 2007. – T. 515. – № 12. – P. 5136-5141.
65. Ortaç, B. Photoluminescent electrospun polymeric nanofibers incorporating germanium nanocrystals / B. Ortaç, F. Kayaci, H.A. Vural et al. // Reactive and Functional Polymers. – 2013. – T. 73. – № 9. – P. 1262-1267.
66. Paradossi, G. Poly(vinyl alcohol) as versatile biomaterial for potential biomedical applications / G. Paradossi, F. Cavalieri, E. Chiessi et al. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2003. – Vol. 14. – № 8. – P. 687-691.
67. Polícia, R. Influence of polymer matrix on the luminescence of phosphor based printable electroluminescent materials and devices / R. Polícia, D.M. Correia, N. Peřinka et al. // Polymer. – 2023. – T. 268. – P. 125700.
68. Fang, F. Thermally Processed Quantum-Dot Polypropylene Composite Color Converter Film for Displays / F. Fang, Z. Wen, W. Chen et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – T. 14. – № 27. – C. 31160-31169.
69. Jiu, H. Fluorescence enhancement of europium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix / H. Jiu, J. Ding, Y. Sun et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – T. 352. – № 3. – P. 197-202.

70. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra / K. Binnemans // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – T. 295. – P. 1-45.
71. Roy, B.C. Recent advances in the development of europium(III) and terbium(III)-based luminescent supramolecular metallo gels / B.C. Roy, T.S. Mahapatra // Soft Matter. – 2023. – Vol. 19. – № 10. – P. 1854-1872.
72. Matulionyte, M. The Coming of Age of Neodymium: Redefining Its Role in Rare Earth Doped Nanoparticles / M. Matulionyte, A. Skripka, A. Ramos-Guerra et al. // Chemical Reviews. – 2023. – T. 123. – № 1. – P. 515-554.
73. Khosravi, N. A Review of samarium-containing bioactive glasses: biomedical applications / N. Khosravi, A. Moradi, F. Sharifianjazi et al. // Journal of Composites and Compounds. – 2025. – T. 7. – № 22.
74. Liu, H.G. Photoluminescent behaviors of several kinds of europium ternary complexes doped in PMMA / H.G. Liu, Y.I. Lee, S. Park et al. // Journal of Luminescence. – 2004. – T. 110. – № 1. – P. 11-16.
75. Knyazev, A.A. Luminescence behavior of PMMA films doped with Tb(III) and Eu(III) complexes / A.A. Knyazev, A.S. Krupin, Y.G. Galyametdinov // Journal of Luminescence. – 2022. – T. 242. – P. 118609.
76. Lunstroot, K. Ionic liquid as plasticizer for europium(III)-doped luminescent poly(methyl methacrylate) films / K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – Vol. 12. – № 8. – P. 1879-1885.
77. George, G. Size- and concentration-dependent $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ mixed luminescent characteristics of rare-earth-doped CaF_2 nanoparticles and their monolithic epoxy nanocomposites / G. George, J.I. Hayes, C.N. Collins et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 857. – P. 157591.
78. Knyazev, A.A. Photostable temperature sensitive luminescent materials based on polystyrene doped by an anisometric Europium(III) complex / A.A. Knyazev, A.S. Krupin, Y.G. Galyametdinov // Journal of Luminescence. – 2023. – T. 256. – P. 119654.

79. Day, J. Improving spectral modification for applications in solar cells: A review / J. Day, S. Senthilarasu, T.K. Mallick // *Renewable Energy*. – 2019. – T. 132. – Improving spectral modification for applications in solar cells. – P. 186-205.
80. Paradiso, R. Light-Quality Manipulation to Control Plant Growth and Photomorphogenesis in Greenhouse Horticulture: The State of the Art and the Opportunities of Modern LED Systems / R. Paradiso, S. Proietti // *Journal of Plant Growth Regulation*. – 2022. – Vol. 41. – № 2. – P. 742-780.
81. Dong, H. Lanthanide Nanoparticles: From Design toward Bioimaging and Therapy / H. Dong, S.-R. Du, X.-Y. Zheng et al. // *Chemical Reviews*. – 2015. – T. 115. – № 19. – P. 10725-10815.
82. Zimin, K.S. Luminescent $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}$, and $\text{NaGdF}_4\text{:Ce/Eu}$ Nanoparticles: Synthesis, Photophysical Properties, and Application for Enhanced Solar Cell Efficiency / K.S. Zimin, R.M. Gataullina, J.R. Shayimova et al. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2025. – Vol. 89. – № 3. – P. 466-477.
83. Zapalatskaya, E.I. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Calcium Hydroxyapatite Doped with Eu^{3+} / E.I. Zapalatskaya, I.D. Sidorov, M.R. Gafurov et al. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2025. – Vol. 89. – № 12. – P. 2453-2457.
84. Zhuang, J. Rare Earth Luminescent Nanomaterials and Their Applications / J. Zhuang, X. Zhang // *Functional Nanomaterials*. – 2022. – P. 141-206.
85. Ghosh, P. Efficient quantum cutting in hexagonal $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanorods / P. Ghosh, S. Tang, A.-V. Mudring // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – № 24. – P. 8640-8644.
86. Behera, M. Highly saturated red-emitting novel europium doped yttrium calcium borate ($\text{Eu}^{3+}\text{:Y}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$) phosphor materials for eco-friendly solid-state lighting applications / M. Behera, R. Panda, R. Arun Kumar et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – T. 1006. – P. 176294.
87. Solodov, A.N. Fluorescent polymer composites based on core-shell $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Er@NaGdF}_4\text{:Ce/Tb}$ structures for temperature monitoring and anti-

counterfeiting protection / A.N. Solodov, K. Zimin, R.M. Gataullina et al. // *Optical Materials*. – 2025. – T. 159. – P. 116511.

88. Solodov, A.N. Enhanced wear resistance and mechanical properties of epoxy nanocomposites through surface-concentrated magnetic and luminescent graphene oxide / A.N. Solodov, D.A. Balkaev, J.R. Shayimova et al. // *Tribology International*. – 2025. – T. 204. – C. 110504.

89. Gataullina, R.M. Mechanism of Silanization and Its Influence on Temperature Sensitivity of Up-Conversion Luminescence of NaYF₄:Yb/Ho Nanoparticles / R.M. Gataullina, A.V. Leontyev, L.A. Nurtdinova et al. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2024. – Vol. 88. – № 1. – P. S127-S134.

90. Li, H. Upconversion Nanoparticle-Based Fluorescent Film for Distributed Temperature Monitoring of Mobile Phones' Integrated Chips / H. Li, M. Yu, J. Dai et al. // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – № 11. – P. 1704.

91. Chen, G. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics / G. Chen, H. Qiu, P.N. Prasad, X. Chen // *Chemical Reviews*. – 2014. – T. 114. – № 10. – P. 5161-5214.

92. Zhou, J. Upconversion luminescent materials: advances and applications / J. Zhou, Q. Liu, W. Feng et al. // *Chemical Reviews*. – 2015. – T. 115. – № 1. – P. 395-465.

93. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids / F. Auzel // *Chemical Reviews*. – 2004. – T. 104. – № 1. – P. 139-174.

94. Islangulov, R.R. Noncoherent Low-Power Upconversion in Solid Polymer Films / R.R. Islangulov, J. Lott, C. Weder, F.N. Castellano // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – T. 129. – № 42. – P. 12652-12653.

95. Park, J.-M. Highly efficient triplet-triplet annihilation upconversion in polycaprolactone: application to 3D printable architectures and microneedles / J.-M. Park, H. Lee, H.-S. Choe et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2022. – Vol. 10. – № 12. – P. 4584-4589.

96. Pan, D. Synthesis of Extremely Small CdSe and Highly Luminescent CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals via a Novel Two-Phase Thermal Approach / D.

- Pan, Q. Wang, S. Jiang et al. // *Advanced Materials*. – 2005. – T. 17. – № 2. – P. 176-179.
97. Van Avermaet, H. Full-Spectrum InP-Based Quantum Dots with Near-Unity Photoluminescence Quantum Efficiency / H. Van Avermaet, P. Schiettecatte, S. Hinz et al. // *ACS Nano*. – 2022. – T. 16. – № 6. – P. 9701-9712.
98. Yin J. CsPbBr₃@PbSO₄ nanocomposites with near-unity photoluminescence and ultrastability via in-water in situ embedding synthesis strategy / J. Yin, F. Wu, J. Dai, C. Chen // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – T. 499. – P. 156066.
99. Protesescu, L. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut / L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk et al. // *Nano Letters*. – 2015. – T. 15. – № 6. – P. 3692-3696.
100. Shamsi, J. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties / J. Shamsi, A.S. Urban, M. Imran et al. // *Chemical Reviews*. – 2019. – T. 119. – № 5. – P. 3296-3348.
101. Pan, J. Air-Stable Surface-Passivated Perovskite Quantum Dots for Ultra-Robust, Single- and Two-Photon-Induced Amplified Spontaneous Emission / J. Pan, S.P. Sarmah, B. Murali et al. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – T. 6. – № 24. – P. 5027-5033.
102. Song, J. Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃) / J. Song, J. Li, X. Li et al. // *Advanced materials*. – 2015. – T. 27. – № 44. – P. 7162-7167.
103. Nedelcu, G. Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) / G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin et al. // *Nano Letters*. – 2015. – T. 15. – № 8. – P. 5635-5640.
104. Zhang, Z. Mechanistic Understanding of Oxidation of Tin-based Perovskite Solar Cells and Mitigation Strategies / Z. Zhang, Y. Huang, J. Jin et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – Vol. 62. – № 45. – P. e202308093.

105. Aktas, E. Challenges and strategies toward long-term stability of lead-free tin-based perovskite solar cells / E. Aktas, N. Rajamanickam, J. Pascual et al. // *Communications Materials*. – 2022. – Vol. 3. – № 1. – P. 104.
106. Cao, J. Recent progress in tin-based perovskite solar cells / J. Cao, F. Yan // *Energy & Environmental Science*. – 2021. – Vol. 14. – № 3. – P. 1286-1325.
107. Cui, Y. Recent progress of lead-free bismuth-based perovskite materials for solar cell applications / Y. Cui, L. Yang, X. Wu et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2022. – Vol. 10. – № 44. – P. 16629-16656.
108. Slavney, A.H. A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications / A.H. Slavney, T. Hu, A.M. Lindenberg, H.I. Karunadasa // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138. – № 7. – P. 2138-2141.
109. Sun, Y.-Y. Chalcogenide Perovskites for Photovoltaics / Y.-Y. Sun, M.L. Agiorgousis, P. Zhang, S. Zhang // *Nano Letters*. – 2015. – T. 15. – № 1. – P. 581-585.
110. Ma, S.-Y. Stability of core-shell structure $\text{CsPbX}_3@\text{SiO}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) perovskite quantum dots / S.-Y. Ma, J.-K. Li, Z.-M. Liu // *Chemical Physics Letters*. – 2024. – T. 843. – P. 141242.
111. Jiang, Y. Enhancing Light Absorption in Perovskite Solar Cells Using $\text{Au}@\text{Al}_2\text{O}_3$ Core-Shell Nanostructures: An FDTD Simulation Study / Y. Jiang, C. Li // *Crystals*. – 2025. – Vol. 15. – № 12. – P. 1023.
112. Xu, R. Stable quantum dots/polymer matrix and their versatile 3D printing frameworks / R. Xu, C. Qiao, M. Xia et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – Vol. 9. – № 22. – P. 7194-7199.
113. Tong, Y. Highly Luminescent Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Tunable Composition and Thickness by Ultrasonication / Y. Tong, E. Bladt, M.F. Aygüler et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – Vol. 55. – № 44. – P. 13887-13892.

114. Jang, D.M. Ultrasound synthesis of lead halide perovskite nanocrystals / D.M. Jang, D.H. Kim, K. Park et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4. – № 45. – P. 10625-10629.
115. Tong, Y. From Precursor Powders to CsPbX₃ Perovskite Nanowires: One-Pot Synthesis, Growth Mechanism, and Oriented Self-Assembly / Y. Tong, B.J. Bohn, E. Bladt et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – Vol. 56. – № 44. – P. 13887-13892.
116. Huang, H. Top-Down Fabrication of Stable Methylammonium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Employing a Mixture of Ligands as Coordinating Solvents / H. Huang, Q. Xue, B. Chen et al. // *Angewandte Chemie*. – 2017. – Vol. 129. – № 32. – P. 9699-9704.
117. Shamsi J. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties / J. Shamsi, A.S. Urban, M. Imran et al. // *Chemical Reviews*. – 2019. – T. 119. – №. 5. – C. 3296-3348.
118. Jellicoe, T.C. Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Nanocrystals / T.C. Jellicoe, J.M. Richter, H.F.J. Glass et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138. – № 9. – P. 2941-2944.
119. Bekenstein, Y. The Making and Breaking of Lead-Free Double Perovskite Nanocrystals of Cesium Silver–Bismuth Halide Compositions / Y. Bekenstein, J.C. Dahl, J. Huang et al. // *Nano Letters*. – 2018. – T. 18. – № 6. – P. 3502-3508.
120. Ghosh, S. Control Synthesis of Air-Stable Morphology Tunable Pb-Free Cs₂SnI₆ Perovskite Nanoparticles and Their Photodetection Properties / S. Ghosh, S. Paul, S.K. De // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2018. – Vol. 35. – № 9. – P. 1800199.
121. Wang, A. Controlled Synthesis of Lead-Free and Stable Perovskite Derivative Cs₂SnI₆ Nanocrystals via a Facile Hot-Injection Process / A. Wang, X. Yan, M. Zhang et al. // *Chemistry of Materials*. – 2016. – T. 28. – № 22. – P. 8132-8140.
122. Zhou, L. Synthesis and Photocatalytic Application of Stable Lead-Free Cs₂AgBiBr₆ Perovskite Nanocrystals / L. Zhou, Y.-F. Xu, B.-X. Chen et al. // *Small*. – 2018. – Vol. 14. – № 11. – P. 1703762.

123. Xu, Y. Ligand-mediated synthesis of colloidal Cs_2SnI_6 three-dimensional nanocrystals and two-dimensional nanoplatelets / Y. Xu, S. Li, Z. Zhang et al. // *Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 30. – № 29. – P. 295601.
124. Dolzhenkov, D.S. Ligand-Free, Quantum-Confined Cs_2SnI_6 Perovskite Nanocrystals / D.S. Dolzhenkov, C. Wang, Y. Xu et al. // *Chemistry of Materials*. – 2017. – T. 29. – № 18. – P. 7901-7907.
125. Pal, J. Synthesis and Optical Properties of Colloidal $\text{M}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$) Perovskite Nanocrystals / J. Pal, A. Bhunia, S. Chakraborty et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – T. 122. – № 19. – P. 10643-10649.
126. Xie, M. High-Efficiency Pure-Red Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Diodes / M. Xie, J. Guo, X. Zhang et al. // *Nano Letters*. – 2022. – T. 22. – № 20. – P. 8266-8273.
127. İlter, E. Scalable Perovskite Quantum Dot Glass Nanocomposites for High-Efficiency Luminescent Solar Concentrators / E. İlter, U. Ekim, E. Asadi et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2025. – Vol. 35. – № 47. – P. 2506829.
128. Huang, X. Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium / X. Huang, Q. Guo, D. Yang et al. // *Nature Photonics*. – 2020. – Vol. 14. – № 2. – P. 82-88.
129. Abushuhel, M. Perovskite quantum dots in cancer diagnosis and therapy: from synthesis to biomedical applications / M. Abushuhel, G. PadmaPriya, S. Al-Hasnaawei et al. // *RSC Advances*. – 2025. – Vol. 15. – № 55. – P. 47128-47147.
130. Boyer, J.C. Upconverting Lanthanide-Doped NaYF_4 -PMMA Polymer Composites Prepared by in Situ Polymerization / J.C. Boyer, N.J.J. Johnson, F.C.J.M. van Veggel // *Chemistry of Materials*. – 2009. – T. 21. – № 10. – P. 2010-2012.
131. Wang, J. Oleic acid (OA)-modified $\text{LaF}_3\text{:Er,Yb}$ nanocrystals and their polymer hybrid materials for potential optical-amplification applications / J. Wang, J. Hu, D. Tang et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – Vol. 17. – № 16. – P. 1597-1601.

132. Guan, C. A facile one-pot route to transparent polymer nanocomposites with high ZnS nanophase contents via in situ bulk polymerization / C. Guan, C. Lü, Y. Cheng et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – Vol. 19. – № 5. – P. 617-621.
133. Althues, H. Synthesis and Characterization of Transparent Luminescent ZnS:Mn/PMMA Nanocomposites / H. Althues, R. Palkovits, A. Rumpelcker et al. // *Chemistry of Materials*. – 2006. – T. 18. – № 4. – P. 1068-1072.
134. He S. Tailoring the refractive index and surface defects of CsPbBr₃ quantum dots via alkyl cation-engineering for efficient perovskite light-emitting diodes / S. He, N. Kumar, H.B. Lee // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – T. 425. – P. 130678.
135. Wang, Y. Ultrastable, Highly Luminescent Organic-Inorganic Perovskite-Polymer Composite Films / Y. Wang, J. He, H. Chen et al. // *Advanced Materials*. – 2016. – T. 28. – № 48. – P. 10710-10717.
136. Lu, S.A. Reprecipitation synthesis and spectroscopic characterization of Cs_{1-x}Fa_xPbBr₃ nanocrystals for backlight display devices / S.A. Lu, M.L. Meena, K.K. Gupta, C.H. Lu // *Applied Surface Science*. – 2024. – T. 643. – P. 158576.
137. Makiyama, L.A. Upconversion nanoparticles for in situ UV generation in 3D printable composites: a proof of concept / L.A. Makiyama, P.A. Santa-Cruz // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2025. – Vol. 27. – № 10. – P. 276.
138. Leite Silva, C.M.B. Eu³⁺ complex/polymer films for light-emitting diode applications / C.M.B. Leite Silva, A.G. Bispo-Jr, S.A.M. Lima, A.M. Pires // *Optical Materials*. – 2019. – T. 96. – P. 109323.
139. Amirov, R.R. Effect of europium(III) nitrate on the gelation process of triglycidyl phosphate and the properties of the resulting polymers / R.R. Amirov, K.A. Andrianova, K.S. Zimin et al. // *Journal of Polymer Research*. – 2026. – Vol. 33. – № 4. – P. 133.
140. Cadenato, A. Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques / A. Cadenato, J.M. Salla,

- X. Ramis et al. // Journal of thermal analysis. – 1997. – Vol. 49. – № 1. – P. 269-279.
141. Pavlukovich, N. Rheological research of the curing processes of the epoxy-amine compositions based on ED-20 resin / N. Pavlukovich, A. Leshtaev, V. Buryakov et al. // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 376. – P. 01016.
142. Amirov, R.R. The interaction of triglycidyl phosphate with europium nitrate and properties of obtained metal-containing polymer / R.R. Amirov, KhA. Akhmadiev, A.M. Gaifutdinov et al. // Materials Today Chemistry. – 2023. – Т. 29. – С. 101464.
143. Патент 2762559 Российская Федерация, МПК C08L 63/04, C08K 5/1515, C08K 5/315, C08K 5/5373. Теплостойкое низковязкое связующее для изготовления изделий методами вакуумной инфузии и пропитки под давлением и способ его получения / Р.Р. Амиров, К.С. Зимин, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО КФУ (РФ). – № 2021110966; заявл. 19.04.2021; опубл. 21.12.2021 Бюл. № 36. – 10 с.
144. Зимин, К.С. Низковязкое люминесцирующее связующее для получения трудногорючих теплостойких углепластиков / К.С. Зимин, Л.М. Амирова, К.А. Андрианова, Р.Р. Амиров // Бутлеровские сообщения. – 2026. – Т.85. – №3. – С.75-83.
145. Pavlukovich, N. Rheological research of the curing processes of the epoxy-amine compositions based on ED-20 resin / N. Pavlukovich, A. Leshtaev, V. Buryakov et al. // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 376. – P. 01016.
146. Mortimer, S. Rheological Behavior and Gel-Point Determination for a Model Lewis Acid-Initiated Chain Growth Epoxy Resin / S. Mortimer, A.J. Ryan, J.L. Stanford // Macromolecules. – 2001. – Т. 34. – № 9. – С. 2973-2980.
147. Zimin, K.S. Spectral Conversion of Ultraviolet Radiation Using Down-Conversion Eu³⁺-Activated Phosphors Based on Gd₂O₃ and NaGdF₄ / K.S. Zimin, R.M. Gataullina, Yu.R. Shaiymova et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2026. – Т. 90. – № 7. – P. 1021-1029.

148. Zimin, K.S. Luminescent $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}$, and $\text{NaGdF}_4\text{:Ce/Eu}$ Nanoparticles: Synthesis, Photophysical Properties, and Application for Enhanced Solar Cell Efficiency / K.S. Zimin, R.M. Gataullina, J.R. Shayimova et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2025. – Vol. 89. – № 3. – P. S466-S477.
149. Solodov, A.N. Fluorescent polymer composites based on core-shell $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Er@NaGdF}_4\text{:Ce/Tb}$ structures for temperature monitoring and anti-counterfeiting protection / A.N. Solodov, K. Zimin, R.M. Gataullina et al. // Optical Materials. – 2025. – T. 159. – С. 116511.
150. Solodov, A.N. High-throughput, low-cost and “green” production method for highly stable polypropylene/perovskite composites, applicable in 3D printing / A.N. Solodov, J. Shayimova, D. Balkaev et al. // Additive Manufacturing. – 2022. – Т. 59. – P. 103094.
151. Патент 2803307 Российская Федерация, МПК C08K 3/16, C08L 23/10, C09K 11/02, B33Y 80/00. Полимерный композитный материал с перовскитными квантовыми точками, способ его получения и способ использования в 3D-печати / А.Н. Солодов, К.С. Зимин, Р.Р. Амиров, А.М. Димиев ; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО КФУ (РФ). – № 2023103290; заявл. 07.02.2023; опубл. 12.09.2023 Бюл. № 26. – 14 с.