

А. Э. Заворотько, И. Д. Максимова, А. С. Крупин,
Ю. Г. Галяметдинов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

Ключевые слова: углеродные точки, люминесценция, C-точки, гидротермальный синтез, о-фенилендиамин

Углеродные точки (C-точки) — это наноструктуры, состоящие из атомов углерода и обладающие уникальными оптическими характеристиками, которые имеют перспективы применения в широком спектре областей современных технологий: электроника, оптика, биомедицина, катализ, и т.д. C-точки, в отличие от существующих люминесцентных материалов, имеют ряд преимуществ: простота и дешевизна синтеза, биосовместимость и низкая токсичность, высокие квантовые выходы, а также устойчивость к фотодegradации. Поэтому в настоящее время синтез и изучение углеродных точек, гибридов и композитов на их основе представляет собой интересное и актуальное направление современной науки, находящее возможное потенциальное применение в создании новых функциональных материалов с широким спектром целевых характеристик. На их основе уже получены оптически прозрачные полимерные пленки, гибридные материалы с наночастицами, соединениями d-, f-металлов. В связи с вышесказанным в настоящей работе была изучена возможность получения углеродных точек и изучения их оптических свойств. С этой целью был проведен синтез люминесцентных углеродных точек в гидротермальных условиях. Методом флуоресцентной микроскопии было выявлено, что полученные частицы имеют однородное распределение в водных растворах, что делает их перспективными люминофорами для получения люминесцентных материалов. В свою очередь, при изучении спектров люминесценции синтезированных углеродных точек было обнаружено, что максимум интенсивности их излучения находится на 443 нм, что соответствует синей области спектра. При исследовании концентрационной зависимости максимума интенсивности люминесценции было установлено максимальное эффективное значение содержания частиц в водных растворах. При изучении люминесцентных свойств был определен квантовый выход полученных C-точек, который составил 25%. Полученные в работе результаты будут положены в основу дальнейших исследований по разработке подходов к синтезу и исследованию углеродных наночастиц и материалов на их основе.

A. E. Zavorotko, I. D. Maximova, A. S. Krupin,
Yu. G. Galyametdinov

SYNTHESIS AND STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF LUMINESCENT CARBON (C) DOTS

Key words: carbon dots, luminescence, carbon nanostructures, C-dots, hydrothermal synthesis, o-phenylenediamine.

Carbon dots (C-dots) are carbon nanostructures that have unique optical characteristics. They have potential for application in a wide range of areas of modern technology: electronics, optics, biomedicine, catalysis and etc. C-dots have a huge number of benefits: simplicity and low cost of synthesis, biocompatibility and low toxicity, high quantum yield, resistance to photodegradation. Nowadays the synthesis and study of carbon dots is a relevant area of modern science, which can be used for creation of new functional materials with a wide range of characteristics. Optically transparent polymer films, hybrid materials with nanoparticles, d-, f-metal compounds have already been obtained on CD basis. In this work we have studied the possibility of obtaining carbon dots and investigating their optical properties. Luminescent carbon dots were synthesized under hydrothermal conditions. Fluorescence microscopy showed that the obtained particles have a uniform distribution in aqueous solutions, which makes them useful for preparation of luminescent materials. The luminescence spectra of the synthesized carbon dots revealed that the maximum of their emission intensity showed at 443 nm, which corresponds to the blue region of the spectrum. Concentration dependence of the maximum luminescence intensity analysis revealed the maximum effective particle content in aqueous solutions. It was established that the quantum yield of the obtained C-dots is equal to 25%. The results obtained in this work will serve as a basis for further studies on the development of approaches to the synthesis and study of carbon nanoparticles and materials based on them.

Введение

Углеродные точки (C-точки) являются относительно новым классом люминесцентных материалов, которые могут выступать в качестве альтернативы полупроводниковым квантовым точкам (КТ) [1-3]. Благодаря своим уникальным свойствам: высокий квантовый выход, экономичность и простота синтеза, устойчивость к фотодegradации, углеродные точки находят свое применение в биовизуализации, создании хемо- и термосенсоров, биомедицине, катализе и т. д. [4-6]. Поэтому в настоящее время синтез и изучение

углеродных точек, гибридов и композитов на их основе представляет собой интересное и актуальное направление современной науки, находящее возможное потенциальное применение в создании новых функциональных материалов с широким спектром характеристик [7].

В настоящее время существует два подхода к синтезу углеродных точек — «снизу-вверх» и «сверху-вниз» [8]. Метод «сверху-вниз» включает в себя расщепление углеродсодержащего сырья: графен, углеродные волокна, углеродные нанотрубки и т.д., посредством окисления, гидротермальных/сольтотермальных условий, а так

же электрохимического, микроволнового или ультразвукового воздействия. Метод «снизу-вверх» реализуется путем карбонизации небольших органических молекул: лимонная кислота, глюкоза, фруктоза, аскорбиновая кислота и др., выступающих в качестве источников углерода, а также различных дополнительных прекурсоров, обеспечивающих легирование структуры С-точек гетероатомами. Подход «снизу-вверх» является более предпочтительным с точки зрения функционализации поверхности и насыщения структуры электрон-избыточными атомами. Каждый этап процесса синтеза открывает возможности для модификации конечного продукта (например, температура и время синтеза или метод очистки и т.д.). Проведение синтеза возможно в различных растворителях (сольвотермальные условия), также оказывающих влияние на цвет излучения получаемых материалов. Так, С-точки, синтезированные в азотсодержащих растворителях (формамид, ДМФА), чаще обладают излучением в оранжево-красной области видимого спектра [9,10]. Однако, синтез в гидротермальных условиях является дополнительным преимуществом, за счет простоты исполнения, низкой стоимости и масштабируемости производства, широкого выбора прекурсоров, отсутствия токсичных растворителей и на данный момент широко используется для синтеза биосовместимых углеродных точек [11,12].

Механизм люминесценции для данных материалов индивидуален и может зависеть как от размера частиц, вида прекурсора, наличия и типа функциональных групп по ободу частицы, так и от метода их синтеза [13,14]. Функционализация поверхности углеродных точек позволяет придавать им гидрофильный или гидрофобный характер, что обеспечивает стабильность в различных растворителях [15,16]. К примеру, насыщение поверхности точек карбоксильными функциональными группами приводит к сдвигу максимума интенсивности люминесценции в синезеленую область спектра [17].

Допирование графеноподобной структуры углеродных точек с целью модификации их свойств происходит при помощи атомов азота, бора, фосфора и серы. Значительное внимание исследователей привлекает к себе внедрение атомов азота, так как с его помощью возможно получение частиц с нелинейным оптическим откликом, а также с двухфотонным возбуждением, что находит свое применение в биомедицине и биосенсорике. Однако точного определения зависимости люминесцентных свойств С-точек от наличия атомов азота не найдено, поскольку он может быть внедрен в их структуру посредством различных функциональных групп (амино-, амидных, пиридиновых, пиррольных, нитро- и т.д.). Известно, что поверхностные аминокислоты гидразиновые группы могут вызывать сдвиг максимума длины волны излучения в зеленую область спектра [18]. Кроме того, поверхностные аминокислоты могут захватывать электроны для более эффективных процессов излучательной

рекомбинации и, следовательно, более высоких квантовых выходов [19].

Целью данной работы было проведение гидротермального синтеза люминесцентных С-точек, содержащих N-атомы, изучение оптических свойств данных соединений, исследование концентрационного тушения и определение квантового выхода.

Экспериментальная часть

Для синтеза углеродных точек были использованы о-фенилендиамин (ч, ХимКрафт), лимонная кислота (ч, ХимКрафт), деионизированная вода.

Синтез углеродных точек проводился в гидротермальных условиях, 432 мг о-фенилендиамина и 840 мг моногидрата лимонной кислоты растворяли в 80 мл деионизированной воды, перемешивали 10 минут на магнитной мешалке и погружали в тefлоновый автоклав на 100 мл. Автоклав выдерживали 9 часов при 180 °С. Остывший продукт очищали центрифугированием при 10 000 об/мин в течение 3 минут, далее раствор был отфильтрован с помощью шприцевого фильтра PTFE с диаметром пор 0,45 мкм. В качестве следующего этапа очистки был проведен диализ с помощью диализного мешка (MW1000) в течение суток в дистиллированной воде с ее ежечасной заменой. Полученные точки были осушены в вакуум-сушильном шкафу при 20 мбар и 60 °С.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены на Hitachi HT7700, Япония. Изображения были получены при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Микрофотографии люминесценции водных растворов при УФ-излучении были получены при помощи флуоресцентного микроскопа Olympus BX43 (Olympus Corporation, Япония), оборудованного оптическим кубом U-FUW. Спектры поглощения водных растворов углеродных точек регистрировали на сканирующем двухлучевом спектрофотометре «Lambda 35» фирмы «Perkin Elmer». Спектры возбуждения и люминесценции водных растворов синтезированных углеродных точек регистрировали на сканирующем спектрофлуориметре «Cary Eclipse» фирмы «Varian» в диапазоне 200–800 нм в кварцевой кювете толщиной 10 мм при комнатной температуре.

Квантовый выход люминесценции синтезированных углеродных точек был рассчитан по спектрам испускания флуоресценции и спектрам поглощения с использованием метода эталонных растворов [20]. В качестве эталонного раствора был использован водный раствор сульфата хинина.

Расчет выполнялся по формуле:

$$\varphi = \varphi_{\text{ст.}} \cdot \frac{S \cdot A_{\text{ст.}}}{S_{\text{ст.}} \cdot A} \cdot \left(\frac{n_{\text{ст.}}^2}{n^2} \right), \quad (1)$$

где $\varphi_{\text{ст.}}$ = 0,546 – значение квантового выхода для раствора сульфата хинина [20]; $S_{\text{ст.}}$ – площадь под кривой на спектрах поглощения раствора сульфата хинина; S – площадь под кривой на спектрах поглощения растворов углеродных точек; $A_{\text{ст.}}$ –

длина волны при максимальном значении интенсивности поглощения раствора сульфата хинина; λ – длина волны при максимальном значении интенсивности поглощения растворов углеродных точек; $n = n_{ст.} = 1,33$ – показатель преломления среды (для водных растворов).

Обсуждение результатов

Среди широкого спектра соединений, применяемых в синтезе методом «снизу-вверх», одними из наиболее часто используемых являются изомеры фенилендиаминов [21]. Цвет излучения получаемых точек при этом может варьироваться путем изменения параметров синтеза, используемого растворителя и добавляемых прекурсоров. В соответствии с литературными данными, для получения углеродных точек, обладающих синим цветом излучения (bCD) и высоким квантовым выходом, в данной работе в качестве источника углерода и азота был использован о-фенилендиамин, для получения кислородсодержащих функциональных групп на поверхности частиц использовалась лимонная кислота.

Схема синтеза С-точек представлена на рисунке 1:

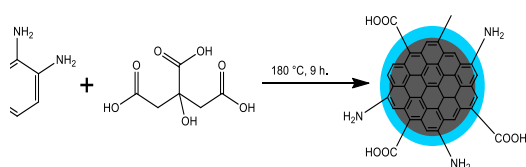


Рис. 1 – Схема гидротермального синтеза bCD

Fig. 1 – Schematic illustration of blue C-dots synthesis

Размеры С-точек были определены при помощи просвечивающей электронной микроскопии и составили 2-3 нм (рис. 2 а). На фотографии можно наблюдать, что наноструктуры не образовали агрегатов, хорошо распределены по поверхности.

Водные растворы углеродных точек обладали ярко-синей люминесценцией при возбуждении УФ-светом. При исследовании с помощью люминесцентной микроскопии, было обнаружено, что полученные растворы обладают ярко-выраженной флуоресценцией в сине-голубой области видимого спектра, при этом также не наблюдалось агрегации частиц как при увеличении в 100, так и в 500 раз (рис. 2 (б, в)).

Спектры поглощения bCD демонстрируют широкий пик поглощения при длине волны 370 нм, который может быть следствием $n-\pi^*$ перехода, соответствующего поверхностным карбонильным и аминогруппам, и соотносится с литературными данными для углеродных точек, допированных атомами азота (рис. 3) [22].

Спектры возбуждения водных растворов синих углеродных точек характеризуются полосами возбуждения на 250, 270 и 370 нм соответственно, схожие со спектрами поглощения (рис. 3). На спектрах излучения при возбуждении на данных

длинах волн наблюдаются максимумы интенсивности люминесценции на 443 нм, что соответствует синей области спектра (рис. 4).

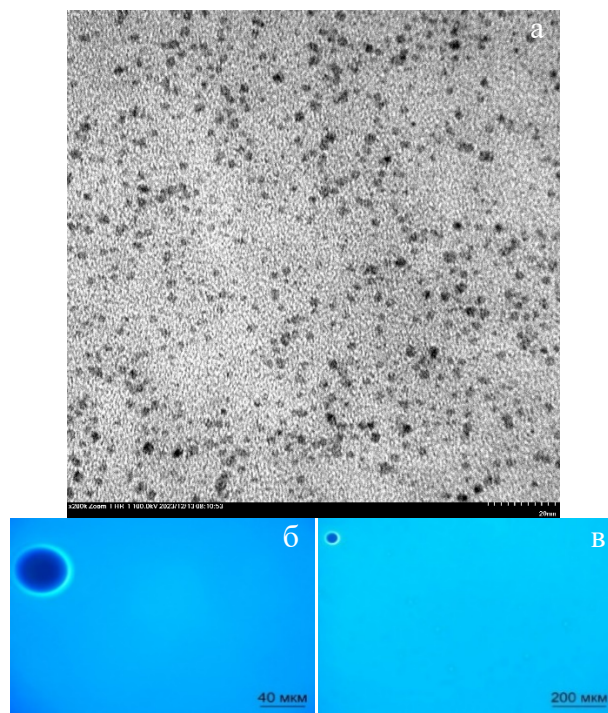


Рис. 2 – Изображения bCD, полученных ПЭМ (а) и водных растворов bCD при воздействии УФ-света (365 нм, 0,01 %масс.) (б, в)

Fig. 2 – The TEM images of bCD (a) and water solutions of bCD under a 365 nm UV lamp (0.01% wt.) (б, в)

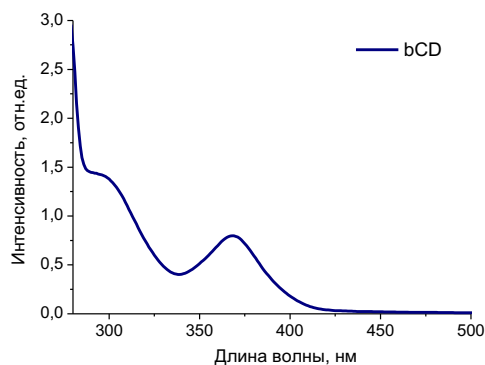


Рис. 3 – Спектры поглощения водных растворов bCD (0,01 %масс.)

Fig. 3 – Absorption spectra of bCD water solutions (0.01% wt.)

В настоящее время, при исследовании углеродных точек, уделяется недостаточно внимания влиянию концентрации частиц на интенсивность люминесценции их растворов. В данной работе были получены спектры люминесценции для растворов с различным содержанием синих С-точек. Зависимость максимумов интенсивности люминесценции от концентрации синих углеродных точек в водных растворах приведена на рисунке 5.

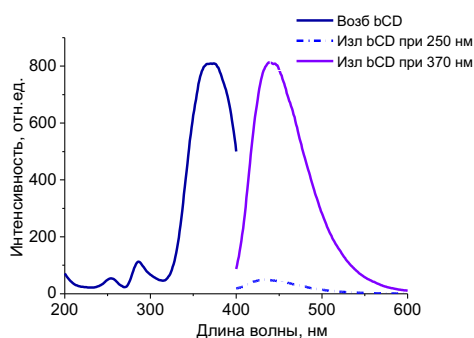


Рис. 4 – Спектры возбуждения и люминесценции водных растворов bCD при различном возбуждении (0,01 %масс.)

Fig. 4 – Excitation and luminescence spectra of bCD water solutions, excited at different wavelengths (0.01% wt.)

Снижение интенсивности люминесценции при достижении концентрации 0,02 %масс, может указывать на внутреннее тушение системы, вызванное поглощением собственного излучения.

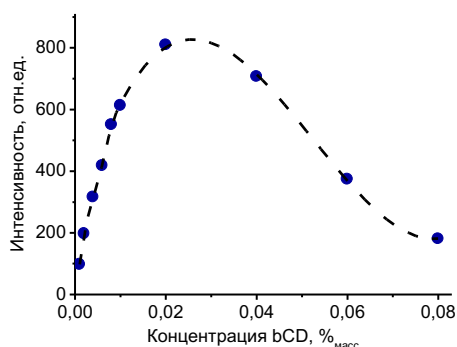


Рис. 5 – Концентрационная зависимость bCD

Fig. 5 – Concentration dependence of bCD

Одним из важнейших параметров, определяемых для люминофоров, является квантовый выход. В работе был определен относительный квантовый выход полученных С-точек методом эталонных растворов, по формуле 1, который составил 25 %, при содержании частиц в водном растворе 0,02 %масс. Значения квантовых выходов для С-точек в литературе варьируются, зачастую, в пределах 5-20 % [23], тем самым, в данной работе получены углеродные точки с хорошими параметрами люминесценции.

Выводы

Таким образом, были успешно синтезированы водорастворимые люминесцентные углеродные точки, обладающие синим цветом излучения. Данные соединения обладают однородным распределением в водных растворах и могут выступать в качестве перспективных кандидатов для получения композитов на их основе. Исследование концентрационного тушения показало, что оптимальной концентрацией для растворов

синтезированных С-точек в воде, является 0,02 %масс. Относительный квантовый выход полученных углеродных точек составил 25%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых multifunctional материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008).

Статья подготовлена при поддержке Благотворительного фонда Владимира Потанина.

Литература

1. S.N. Baker, G.A. Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 38, 6726-6744 (2010).
2. M. Urbanski, J. Mirzaei, A. Sharma, D. Hofmann, H.S. Kitzerow, T. Hegmann, Liq. Cryst., **43**, 2, 183-194 (2016).
3. J. Geys, A. Nemmar, E. Verbeken, E. Smolders, M. Ratoi, M.F. Hoylaerts, B. Nemery, P.H.M. Hoet, Environ. Health Perspect., **116**, 12, 1607-1613 (2008).
4. M. Zhang, R. Su, J. Zhong, L. Fei, W. Cai, Q. Guan, W. Li, N. Li, Y. Chen, L. Cai, Q. Xu, Nano Res., **12**, 815-821 (2019).
5. D. Chang, Z. Zhao, L. Shi, W. Liu, Y. Yang, Talanta, **232**, 122423 (2021).
6. R.R. Shamilov, A.E. Zavorotko, T.P. Sultanov, I.R. Vakhitov, Y.G. Galyametdinov, J. Photochem. Photobiol., A, 115791 (2024).
7. А.И. Галеева, А.Н. Безруков, А.С. Крупин, Ю.Г. Галяметдинов, Жидк. крист. и их практич. использ., **24**, 2, 32-42 (2024).
8. H. Liu, X. Zhong, Q. Pan, Y. Zhang, W. Deng, G. Zou, H. Hou, X. Ji, Coord. Chem. Rev., **498**, 215468 (2024).
9. S.N. Qu, D. Zhou, D. Li, W.Y. Ji, P.T. Jing, D. Han, L. Liu, H.B. Zeng, D.Z. Shen, Adv. Mater., **28**, 18, 3516-3521 (2016).
10. H. Ding, J.S. Wei, N. Zhong, Q.Y. Gao, H.M. Xiong, Langmuir, **33**, 44, 12635-12642 (2017).
11. R. Wang, K.Q. Lu, Z.R. Tang, Y.J. Xu, J. Mater. Chem., **5**, 8, 3717-3734 (2017).
12. B. Zhang, C.-Y. Liu, Y. Liu, Eur. J. Inorg. Chem., **28**, 4411-4414 (2010).
13. F. Yan, Z. Sun, H. Zhang, X. Sun, Y. Jiang, Z. Bai, Microchimica Acta, **186**, 1-37 (2019).
14. S. Hu, A. Trinch, P. Atkin, I. Cole, Angew. Chem. Int. Ed., **54**, 10, 2970-2974 (2015).
15. K. Gao, Y. Guo, Q. Niu, L. Han, L. Zhou, L. Wang, Sens. Actuators, B, **262**, 298-305 (2018).
16. F. Yan, Y. Jiang, X. Sun, Z. Bai, Y. Zhang, X. Zhou, Microchimica Acta, **185**, 1-34 (2018).
17. Q. Zeng, D. Shao, X. He, Z. Ren, W. Ji, C. Shan, S. Qu, J. Li, L. Chen, Q. Li, J. Mater. Chem., **4**, 30, 5119-5126 (2016).
18. S.H. Jin, D.H. Kim, G.H. Jun, S.H. Hong, S. Jeon, ACS nano, **7**, 2, 1239-1245 (2013).
19. Y. Dong, H. Pang, H.B. Yang, C. Guo, J. Shao, Y. Chi, C.M. Li, T. Yu, Angew. Chem., Int. Ed., **52**, 7800-7804 (2013).
20. D.F. Eaton, Pure Appl. Chem., **60**, 7, 1107-1114 (1988).
21. T. Li, Y. Dong, B. Bateer, W. Wang, Z. Li, Microchem. J., **185**, 108299 (2023).
22. Y. Wang, S. Kalytchuk, Y. Zhang, H. Shi, S.V. Kershaw, A.L. Rogach, J. Phys. Chem. Lett., **5**, 8, 1412-14209 (2014).
23. S. Zhu, J. Zhang, C. Qiao, S. Tang, Y. Li, W. Yuan, B. Yang, Chemical communications, **47**, 24, 6858-6860 (2011).

References

1. S.N. Baker, G.A. Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 38, 6726-6744 (2010).
2. M. Urbanski, J. Mirzaei, A. Sharma, D. Hofmann, H.S. Kitzerow, T. Hegmann, Liq. Cryst., **43**, 2, 183-194 (2016).
3. J. Geys, A. Nemmar, E. Verbeken, E. Smolders, M. Ratoi, M.F. Hoylaerts, B. Nemery, P.H.M. Hoet., Environ. Health Perspect., **116**, 12, 1607-1613 (2008).
4. M. Zhang, R. Su, J. Zhong, L. Fei, W. Cai, Q. Guan, W. Li, N. Li, Y. Chen, L. Cai, Q. Xu, Nano Res., **12**, 815-821 (2019).
5. D. Chang, Z. Zhao, L. Shi, W. Liu, Y. Yang, Talanta, **232**, 122423 (2021).
6. R.R. Shamilov, A.E. Zavorotko, T.P. Sultanov, I.R. Vakhitov, Y.G. Galyametdinov, J. Photochem. Photobiol., A, 115791 (2024).
7. A.I. Galeeva, A.N. Bezrukov, A.S. Krupin, Yu.G. Galyametdinov, Liq. Cryst. and their Appl., **24**, 2, 32-42 (2024).
8. H. Liu, X. Zhong, Q. Pan, Y. Zhang, W. Deng, G. Zou, H. Hou, X. Ji, Coord. Chem. Rev., **498**, 215468 (2024).
9. S.N. Qu, D. Zhou, D. Li, W.Y. Ji, P.T. Jing, D. Han, L. Liu, H.B. Zeng, D.Z. Shen, Adv. Mater., **28**, 18, 3516-3521 (2016).
10. H. Ding, J.S. Wei, N. Zhong, Q.Y. Gao, H.M. Xiong, Langmuir, **33**, 44, 12635-12642 (2017).
11. R. Wang, K.Q. Lu, Z.R. Tang, Y.J. Xu, J. Mater. Chem., **5**, 8, 3717-3734 (2017).
12. B. Zhang, C.-Y. Liu, Y. Liu, Eur. J. Inorg. Chem., **28**, 4411-4414 (2010).
13. F. Yan, Z. Sun, H. Zhang, X. Sun, Y. Jiang, Z. Bai, Microchimica Acta, **186**, 1-37 (2019).
14. S. Hu, A. Trinchì, P. Atkin, I. Cole, Angew. Chem. Int. Ed., **54**, 10, 2970-2974 (2015).
15. K. Gao, Y. Guo, Q. Niu, L. Han, L. Zhou, L. Wang, Sens. Actuators, B, **262**, 298-305 (2018).
16. F. Yan, Y. Jiang, X. Sun, Z. Bai, Y. Zhang, X. Zhou, Microchimica Acta, **185**, 1-34 (2018).
17. Q. Zeng, D. Shao, X. He, Z. Ren, W. Ji, C. Shan, S. Qu, J. Li, L. Chen, Q. Li, J. Mater. Chem., **4**, 30, 5119-5126 (2016).
18. S.H. Jin, D.H. Kim, G.H. Jun, S.H. Hong, S. Jeon, ACS nano, **7**, 2, 1239-1245 (2013).
19. Y. Dong, H. Pang, H.B. Yang, C. Guo, J. Shao, Y. Chi, C.M. Li, T. Yu, Angew. Chem., Int. Ed., **52**, 7800-7804 (2013).
20. D.F. Eaton, Pure Appl. Chem., **60**, 7, 1107-1114 (1988).
21. T. Li, Y. Dong, B. Bateer, W. Wang, Z. Li, Microchem. J., **185**, 108299 (2023).
22. Y. Wang, S. Kalytchuk, Y. Zhang, H. Shi, S.V. Kershaw, A.L. Rogach, J. Phys. Chem. Lett., **5**, 8, 1412-14209 (2014).
23. S. Zhu, J. Zhang, C. Qiao, S. Tang, Y. Li, W. Yuan, B. Yang, Chemical communications, **47**, 24, 6858-6860 (2011).

© **А. Э. Заворотько** – аспирант кафедры Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zavorotco@mail.ru; **И. Д. Максимова** – магистрант кафедры ФКХ, КНИТУ, maximovairina14@gmail.com; **А. С. Крупин** – канд. хим. наук, доцент кафедры ФУКХ, КНИТУ, krupin_91@mail.ru; **Ю. Г. Галяметдинов** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой ФКХ, КНИТУ, г.н.с. лаборатории Квантовой оптики в алмазах, Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского РАН, yugal2002@mail.ru.

© **A. E. Zavorotko** – PhD-student, Department of Physical and Colloidal Chemistry (PCC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, zavorotco@mail.ru; **I. D. Maximova** – Master-student of the PCC department, KNRTU, maximovairina14@gmail.com; **A. S. Krupin** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the PCC department, KNRTU, krupin_91@mail.ru; **Yu. G. Galyametdinov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the PCC department, KNRTU, Chief Researcher of the Laboratory of Quantum Optics in Diamonds of the Zavoisky Physical-Technical Institute RAS, yugal2002@mail.ru.