

ХИМИЯ

УДК 54.057:535.37

DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_6_5

А. Э. Заворотько, К. В. Арменков, А. С. Крупин,
Ю. Г. Галяметдинов

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

Ключевые слова: углеродные точки, люминесценция, полимерные композиты, поливинилпирролидон, поливиниловый спирт.

Углеродные точки (С-точки) представляют собой перспективные наноматериалы с уникальными оптическими свойствами, включая высокую фотолюминесценцию, стабильность и низкую токсичность по сравнению с традиционными люминофорами. Они могут использоваться в качестве люминофоров в светодиодах или активных слоев в электролюминесцентных устройствах и иметь длительный срок службы. Однако их практическое применение ограничено склонностью к агрегации и концентрационному тушению в водных средах. В данной работе предложен метод стабилизации С-точек путем их внедрения в полимерные матрицы — поливинилпирролидон (ПВП) и поливиниловый спирт (ПВС), что позволяет получать прозрачные, механически прочные и высокоэффективные люминесцентные композиционные материалы. С-точки синтезированы гидротермальным методом из о-фенилендиамина, что обеспечило высокий квантовый выход (25%) и люминесценцию в синей области видимого спектра. Установлено, что оптимальная концентрация С-точек в воде составляет 0,02 %масс., однако их введение в полимерные матрицы позволило значительно увеличить содержание наночастиц без потери люминесцентных свойств. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдалась при концентрации 1,6 %масс. С-точек в обеих полимерных матрицах. С помощью флуоресцентной микроскопии подтверждено равномерное распределение углеродных точек в полимерах, а на основании спектрофотометрического анализа показано, что пленки композитов обладают высокой прозрачностью во всем видимом диапазоне. При этом пленки продемонстрировали хорошую фотостабильность: после 6 часов УФ-облучения снижение интенсивности составило 27% для композитов на основе ПВС и 30% на основе ПВП. Полученные результаты демонстрируют, что полученные полимерные композиционные материалы на основе С-точек обладают перспективными характеристиками для применения в качестве светотрансформирующих покрытий и компонентов различных оптоэлектронных устройств отображения и передачи информации, включая светодиоды, органические дисплеи, конвертеры света и других.

А. Е. Zavorot'ko, K. V. Armenkov, A. S. Krupin,
Yu. G. Galyametdinov

POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON CARBON DOTS

Key words: carbon dots, luminescence, polymer composites, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol.

Carbon dots (C-dots) are promising nanomaterials with unique optical properties, including high photoluminescence, stability and low toxicity compared to traditional phosphors. They can be used as phosphors in light-emitting diodes or active layers in electroluminescent devices and have a long service life. However, their practical application is limited by their tendency to aggregation and concentration quenching in aqueous media. In this paper, we propose a method for stabilizing C-dots by introducing them into polymer matrices - polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyvinyl alcohol (PVA), which allows obtaining transparent, mechanically strong and highly efficient luminescent composite materials. C-dots were synthesized by the hydrothermal method from o-phenylenediamine, which provided a high quantum yield (25%) and luminescence in the blue region of the visible spectrum. It was found that the optimal concentration of C-dots in water is 0.02% by weight, but their introduction into polymer matrices made it possible to significantly increase the content of nanoparticles without losing their luminescent properties. The highest luminescence intensity was observed at a concentration of 1.6% by weight of C-dots in both polymer matrices. Using fluorescence microscopy, the uniform distribution of carbon dots in the polymers was confirmed, and based on spectrophotometric analysis, it was shown that the composite films have high transparency in the entire visible range. At the same time, the films demonstrated good photostability: after 6 hours of UV irradiation, the intensity decreased by 27% for PVA-based composites and 30% for PVP-based composites. The obtained results demonstrate that the obtained polymer composite materials based on C-dots have promising characteristics for use as light-transforming coatings and components of various optoelectronic display and information transmission devices, including LEDs, organic displays, light converters, etc.

Введение

Углеродные точки (С-точки) представляют собой наноматериалы размером от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров, состоящие в основном из атомов углерода с возможностью функционализации по обоим рядом групп (например, карбоксильных, аминных, гидроксильных) [1,2]. С-точки обладают рядом преимуществ над другими альтернативными люминесцентными материалами —

они обычно дешевле в производстве, наносят меньший вред окружающей среде и имеют более широкий спектр оптических свойств [3]. По сравнению с органическими красителями и металл-органическими каркасными структурами, углеродные точки являются менее токсичными, а также более стабильными люминофорами, что делает их более долговечными и эффективными оптическими материалами [4-7].

Благодаря уникальным оптическим свойствам углеродные точки находят свое применение в производстве светотрансформирующих материалов [8,9]. Они могут использоваться в качестве люминофоров в светодиодах или активных слоев в электролюминесцентных устройствах и иметь длительный срок службы [10]. Механизм люминесценции для углеродных точек индивидуален и может зависеть от различных факторов, в том числе от параметров синтеза. Так, наночастицы, получаемые методом «сверху-вниз», из крупных углеродсодержащих структур (фуллерен, графит), в основном проявляют квантово-размерный эффект [11]. Это облегчает получение углеродных точек, излучающих в оранжево-красной области спектра, однако такие системы зачастую полидисперсны и требуют больше степеней разделения и очистки [12]. Большинство углеродных точек, получаемых из небольших органических молекул, методом «снизу-вверх» имеют синий и зеленый цвет излучения [13]. С целью получения наночастиц с другими цветами излучения и желаемых физико-химических характеристик, контролируются и оптимизируются параметры синтеза, такие как тип реагентов, температура, давление и время реакции [14].

Углеродные точки, обладающие люминесценцией во всей видимой области спектра, могут смешиваться в различных соотношениях, что приводит к получению многообразия цветовых оттенков [15,16]. Одновременное использование красного, зеленого и синего цветов люминофора может позволить создать излучательные устройства белого цвета (WLED). Однако получение пленочных материалов из них затруднительно ввиду агрегации и агломерации С-точек.

Многообещающим методом получения пленок на основе С-точек является внедрение их в полимерные матрицы [17-19]. Зачастую, углеродные точки склонны к окислению на воздухе, что затрудняет их прямое использование в качестве люминесцентных материалов. Внедрение в прозрачные пленкообразующие полимеры не только предотвращает агрегацию и окисление частиц, но также может улучшать их оптические свойства. Однако при этом, цвет и интенсивность излучения углеродных точек и полученных пленочных композитов может значительно отличаться. Основными проблемами, возникающими при создании пленок на основе углеродных точек являются изменение люминесцентных свойств композитов по сравнению с исходными люминофорами вследствие изменения окружения и среды (НВ-эффект) [20,21].

В этом аспекте перспективным стабилизатором является поливинилпирролидон (ПВП), предотвращающим агрегацию наночастиц за счет сил отталкивания, возникающих из-за его гидрофобных углеродных цепей [22]. Поливинилпирролидон обладает хорошими пленкообразующими свойствами, а также демонстрирует адгезионные к различным материалам, включая стекло, металл и полимеры [23]. Кроме того, способность

поливинилпирролидона пассивировать поверхности наночастиц [24] позволяет минимизировать дефекты и улучшить качество материалов, обладающих фотолюминесцентными свойствами. Длина полимерной цепи поливинилпирролидона играет важную роль в стабилизации наночастиц, что позволяет эффективно предотвращать их агрегацию, а его биосовместимость позволяет применять наноматериалы, покрытые пленкой из ПВП, в медицине.

В свою очередь поливиниловый спирт (ПВС) – имеет высокую степень оптического пропускания, растворимости в воде, термическую стабильность, и устойчивость к коррозии, что делает его хорошей матрицей для использования в оптоэлектронике [25]. Благодаря способности ПВС образовывать оболочки вокруг наночастиц, применение данного полимера позволяет предотвратить их агрегацию и улучшить распределение в растворе.

В связи с этим, целью данной работы являлось получение и исследование оптических характеристик композитных полимерных материалов на основе поливинилпирролидона, поливинилового спирта и водорастворимых углеродных точек.

Экспериментальная часть

Для синтеза углеродных точек были использованы о-фенилендиамин (ч, ХимКрафт), лимонная кислота (ч, ХимКрафт), деионизированная вода. Для получения пленок были использованы поливинилпирролидон K90 чистотой $\geq 95\%$, со среднечисловой молекулярной массой $M_n = 1.300.000$ г/моль, (РеаХим), поливиниловый спирт чистотой $\geq 95\%$, со среднечисловой молекулярной массой $M_n = 10.000$ г/моль (РеаХим).

Синтез углеродных точек проводили в гидротермальных условиях. Для этого 432 мг о-фенилендиамина и 840 мг моногидрата лимонной кислоты растворяли в 80 мл деионизированной воды. Полученный раствор помещали в тefлоновый автоклав объемом 100 мл, который далее нагревался до 180°C и выдерживался при данной температуре в течение 9 часов. После охлаждения продукт очищали центрифугированием при 10 000 об/мин в течение 3 минут, после чего фильтровали через шприцевой PTFE-фильтр с размером пор 0,45 мкм. Дальнейшая очистка проводилась посредством диализа с использованием диализного мешка (1000 Да) в течение 24 часов в дистиллированной воде, которую заменяли каждый час. Окончательная сушка синтезированных углеродных точек выполнялась в вакуум-сушильном шкафу при 20 мбар и 60°C .

Пленочные материалы были получены методом напыления при вращении (спин-коатинг) из раствора в воде на кварцевую подложку, установленную в спин-коатер (Spin-coater Laurell WS-400-6NPP-Lite), после чего подложка приводилась во вращение со скоростью 1000 об/мин. После чего пленка сушилась в вакууме (20 мбар) при температуре 60°C в течение 30 минут.

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

Квантовый выход люминесценции синтезированных углеродных точек был рассчитан по спектрам испускания флуоресценции и спектрам поглощения с использованием метода эталонных растворов [26]. В качестве эталонного раствора был использован водный раствор сульфата хинина.

Расчет выполнялся по формуле:

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

где $\varphi_{\text{ст.}} = 0,546$ – значение квантового выхода для раствора сульфата хинина [26]; $S_{\text{ст.}}$ – 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; A – длина волны при максимальном значении интенсивности поглощения растворов углеродных точек; $n = n_{\text{ст.}} = 1,33$ – показатель преломления среды (для водных растворов).

Обсуждение результатов

В данной работе были синтезированы углеродные точки, обладающие излучением в синей области спектра (bCD). Использование в качестве прекурсора о-фенилендиамина позволяет получать С-точки, имеющие большие квантовые выходы и равномерное распределение по размерам полученных частиц [27]. Углеродные точки, полученные из прекурсоров, содержащих атомы азота, зачастую обладают высокими значениями интенсивности люминесценции и квантовых выходов [28]. Значение относительного квантового выхода для полученных частиц составило 25 %. Однако, исследование концентрационного тушения показало, что оптимальным значением содержания точек в водных средах является 0,02 %масс. [29].

Фотографии водных растворов полученных углеродных точек в видимом и ультрафиолетовом свете представлены на рисунке 1.

Для получения систем с увеличенным содержанием углеродных точек были получены композиты на основе поливинилпирролидона и поливинилового спирта. Распределение в полимере повышает агрегативную устойчивость наночастиц и, тем самым, способствует возможности увеличения содержания углеродных точек в материалах, снижая влияние концентрационного тушения.



Рис. 1 – Фотографии водных растворов углеродных точек в видимом (а) и ультрафиолетовом свете (б)

Fig. 1 – Pictures of aqueous solutions of carbon dots in visible (a) and ultraviolet light (b)

Внедрение углеродных точек в полимерные матрицы приводит к образованию однородных пленок, обладающих высокой механической прочностью и эластичностью, что обеспечивает долговечность и устойчивость к механическим повреждениям [30]. При этом, важным аспектом получения пленочных материалов с точки зрения практического применения является их оптическая прозрачность. На рисунке 2 представлены спектры пропускания синих С-точек в полимерных пленках на основе поливинилпирролидона (bCD/ПВП) и поливинилового спирта (bCD/ПВС).

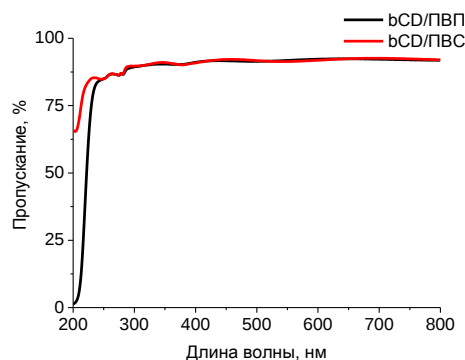


Рис. 2 – Спектры пропускания пленок ПВП и ПВС, содержащих синие углеродные точки

Fig. 2 – Transmission spectra of PVP and PVA films containing bCD

Полученные материалы практически прозрачны почти во всем диапазоне видимого спектра, при этом пленки на основе ПВП обладают сильным поглощением в УФ области, для пленок на основе ПВС характерны меньшие значения интенсивности поглощения.

Для подтверждения однородности распределения С-точек в полимерной матрице было проведено исследование методом флуоресцентной микроскопии (рис. 3). При содержании частиц 1,6 %масс. в обоих полимерах наблюдается однородное распределение синих углеродных точек.

Внедрение углеродных точек в полимерную матрицу улучшает их фотолюминесцентные свойства за счет снижения концентрационного тушения и стабилизации отдельных наночастиц. Это приводит к сохранению стабильности

люминесценции при достаточно высоких концентрациях. Исследование излучательных характеристик полученных пленок было проведено с помощью спектрофлуориметра (рис. 4). В спектрах возбуждения синих углеродных точек в ПВП на длине волны излучения 443 нм наблюдаются две полосы возбуждения на 250 и 370 нм, при этом наибольшая интенсивность излучения достигается при возбуждении на 250 нм. На рисунке 4б показано, что в спектрах, полученных для синих С-точек в ПВС, наибольшая интенсивность излучения также достигается при возбуждении на 250 нм, но имеет большее значение, чем в пленке из ПВП.

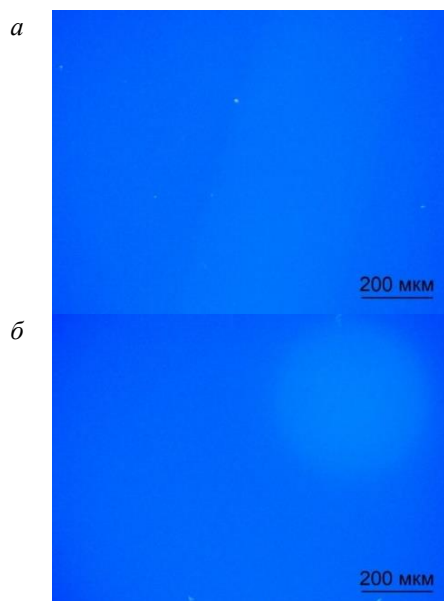


Рис. 3 – Фотографии bCD, полученные методом флуоресцентной микроскопии в матрице ПВП (а) и ПВС (б)

Fig. 3 – Pictures of bCD obtained by fluorescence microscopy in a PVP (a) and PVA (b) matrix

С целью нахождения оптимальных концентраций для внедрения полученных частиц в полимеры, проведено изучение оптических свойств пленок с различным содержанием синих С-точек (рис. 5).

Установлено, что в пленках bCD/ПВП максимальная интенсивность люминесценции достигается при концентрации С-точек 1,6 %масс., как при длине волны возбуждения 250 нм, так и при 370 нм. Для пленок bCD/ПВС наблюдается аналогичная зависимость, что превышает порог концентрационного тушения для водных растворов углеродных точек в 8 раз.

Люминесцентные материалы, применяемые в оптических устройствах, зачастую подвержены воздействию УФ-излучения. В связи с этим, с точки зрения практического применения, такие материалы должны обладать фотостабильностью. Изучение фотодегradации полученных пленок было проведено путем исследования зависимости максимума интенсивности излучения от времени облучения пленок в УФ-лампе на 365 нм (рис. 6).

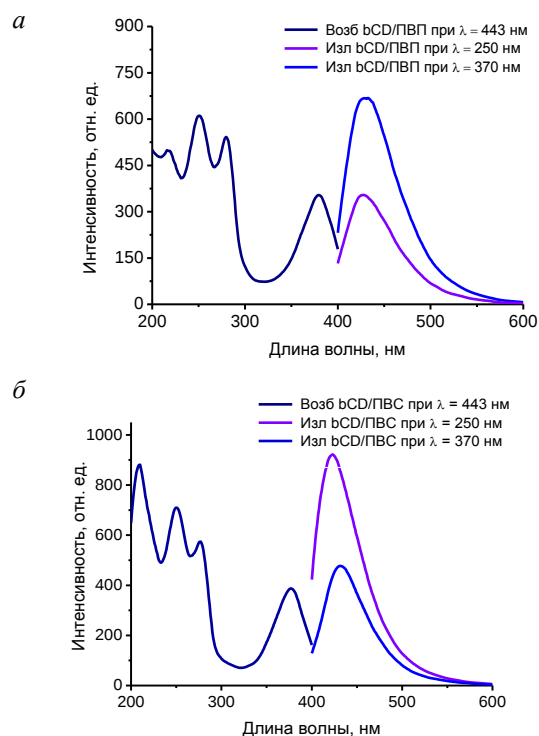


Рис. 4 – Спектры возбуждения и люминесценции синих углеродных точек в полимерной матрице ПВП (а) и ПВС (б)

Fig. 4 – Excitation and luminescence spectra of blue carbon dots in the polymer matrix of PVP (a) and PVA (b)

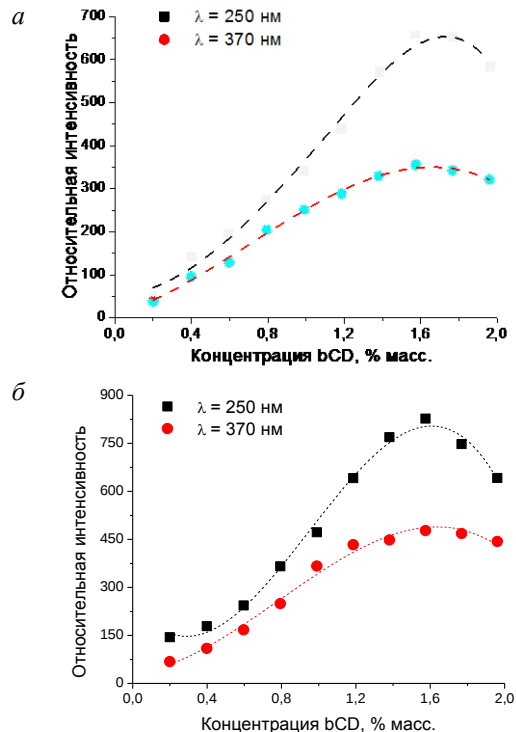


Рис. 5 – Концентрационные зависимости максимумов интенсивности углеродных точек в полимерной матрице ПВП (а) и ПВС (б)

Fig. 5 – Concentration dependences of the intensity maxima of carbon dots in the polymer matrix of PVP (a) and PVA (b)

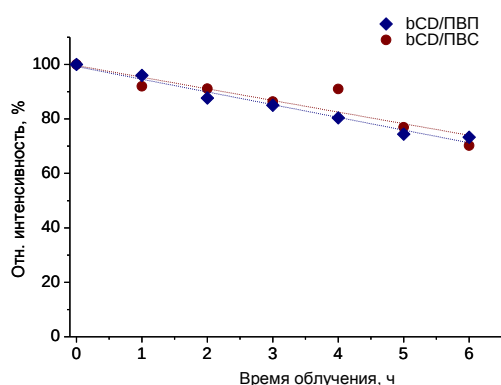


Рис. 6 — Исследование фотодегradации в полимерных композитах

Fig. 6 — Photodegradation study in polymer composites

Установлено, что при воздействии УФ-света в течении 6 часов интенсивность полученных композитных пленок на основе ПВП снижается на 30 %, пленки на основе ПВП показывают снижение на 27 %.

Выводы

В работе получены и исследованы полимерные композиционные материалы на основе поливинилпирролидона, поливинилового спирта и углеродных точек, излучающих в синей области видимого спектра. Внедрение в полимерные матрицы не только позволяет получать однородные и прочные пленки, но и позволяет значительно снижать эффект концентрационного тушения люминофора. Установлено, что возможно внедрение точек в полимеры до 1,6 %масс, что превышает значения для водных растворов в 8 раз.

Полученные материалы показали оптическую прозрачность практически во всем диапазоне видимого спектра, что позволит как получать на их основе новые перспективные светодиоды, так и улучшать уже существующие оптические устройства. При этом, воздействие УФ-излучения не оказывает значительного влияния на снижение интенсивности люминесценции материалов и составляет 27 и 30 % для пленок на основе ПВС и ПВП соответственно.

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).

Литература

1.L. Đorđević, F. Arcudi, M. Cacioppo, M. Prato, Nat. Nanotechnol., **17**, 2, 112-130 (2022).

- 2.S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang, Nano Res., **8**, 355-381 (2015).
- 3.Y. Liu, H. Huang, W. Cao, B. Mao, Y. Liu, Z. Kang, Mater. Chem. Front., **4**, 6, 1586-1613 (2020).
- 4.W. Liang, S.K. Sonkar, D. Saini, K. Sheriff, B. Singh, L. Yang, Y.P. Sun, Small, **19**, 31, 2206680 (2023).
- 5.А.И. Галеева, А.Н. Безруков, А.С. Крупин, Ю.Г. Галяметдинов, Жидк. крист. и их практич. использ., **24**, 2, 32-42 (2024).
- 6.K. Ghosal, A. Ghosh, Mater. Sci. Eng. C, **96**, 887-903 (2019).
- 7.А.И. Галеева, Р.И. Хуснутдинова, А.Э. Заворотько, Ю.Г. Галяметдинов, Вестник Технологического университета, **28**, 4, 19-23 (2024).
- 8.H. Song, X. Liu, B. Wang, Z. Tang, S. Lu., Sci. Bull., **64**, 23, 1788-1794 (2019).
- 9.H.J. Wang, C. Zhang, Z.H. Liu, L. Wang, C.L. Ma, Y. Xu, Spectrochim. Acta A, **250**, 119340 (2021).
10. C. Ji, W. Xu, Q. Han, T. Zhao, J. Deng, Z. Peng, Nano Energy, **114**, 108623 (2023).
11. L. Bao, C. Liu, Z.L. Zhang, D.W. Pang, Advanced Materials, **27**, 10, 1663-1667 (2015).
12. H. Ding, S.B. Yu, J.S. Wei, H.M. Xiong, ACS nano, **10**, 1, 484-491 (2016).
13. M.L. Liu, B.B. Chen, C.M. Li, C.Z. Huang, Green Chem., **21**, 3, 449-471 (2019).
14. Y. Deng, X. Chen, F. Wang, X. Zhang, D. Zhao, D. Shen, Nanoscale, **6**, 17, 10388-10393 (2014).
15. B. Zhao, Z.A. Tan, Adv. Sci., **8**, 7, 2001977 (2021).
16. K. Jiang, S. Hu, Y. Wang, Z. Li, H. Lin, Small, **16**, 31, 2001909 (2020).
17. Y. Liu, P. Wang, K.A.S. Fernando, G.E. LeCroy, H. Maimaiti, B.A. Harruff-Miller, W.K. Lewis, C.E. Bunker, Z.L. Hou, Y.P. Sun, J. Mater. Chem. C, **4**, 29, 6967-6974 (2016).
18. M.O. Alas, G. Dogan, M.S. Yalcin, S. Ozdemir, R. Genc, ACS Omega, **7**, 34, 29967-29983 (2022).
19. J. Shao, S. Zhu, H. Liu, Y. Song, S. Tao, B. Yang, Adv. Sci., **4**, 12, 1700395 (2017).
20. H. Wang, C. Sun, X. Chen, Y. Zhang, V.L. Colvin, Q. Rice, J. Seo, S. Feng, S. Wang, W.W. Yu, Nanoscale, **9**, 5, 1909-1915 (2017).
21. J. Zhu, H. Shao, X. Bai, Y. Zhai, Y. Zhu, X. Chen, G. Pan, B. Dong, L. Xu, H. Zhang, H. Song, Nanotechnology, **29**, 24, 245702 (2018).
22. A. Kyrychenko, O.M. Korsun, I.I. Gubin, S.M. Kovalenko, O.N. Kalugin, J. Phys. Chem. C, **119**, 14, 7888-7899 (2015).
23. K.M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak, Dalton Trans., **44**, 41, 17883-17905 (2015).
24. R. Si, Y.-W. Zhang, L.-P. You, C.-H. Yan, J. Phys. Chem. B, **110**, 12, 5994-6000.
25. M. Bulinski, Molecules, **26**, 10, 2886 (2021).
26. D.F. Eaton, Pure Appl. Chem., **60**, 7, 1107-1114 (1988).
27. T. Li, Y. Dong, B. Bateer, W. Wang, Z. Li., Microchem. J., **185**, 108299 (2023).
28. T. Van Tam, N.B. Trung, H.R. Kim, J.S. Chung, W.M. Choi, Sensors and Actuators B: Chemical, **202**, 568-573 (2014).
29. А.Э. Заворотько, И.Д. Максимова, А.С. Крупин, Ю.Г. Галяметдинов, Вестник технологического университета, **27**, 12, 18-22 (2024).
30. J. Guo, Y. Lu, A.Q. Xie, G. Li, Z.B. Liang, C.F. Wang, X. Yang, S. Chen, Adv. Funct. Mater., **32**, 20, 2110393 (2022).

References

- 1.L. Đorđević, F. Arcudi, M. Cacioppo, M. Prato., Nat. Nanotechnol., **17**, 2, 112-130 (2022).
- 2.S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang., Nano Res., **8**, 355-381 (2015).

3. Y. Liu, H. Huang, W. Cao, B. Mao, Y. Liu, Z. Kang, *Mater. Chem. Front.*, **4**, 6, 1586-1613 (2020).
4. W. Liang, S.K. Sonkar, D. Saini, K. Sheriff, B. Singh, L. Yang, Y.P. Sun, *Small*, **19**, 31, 2206680 (2023).
5. A.I. Galeeva, A.N. Bezrukov, A.S. Krupin, Yu.G. Galyametdinov, *Liquid crystals and their practical use*, **24**, 2, 32-42 (2024).
6. K. Ghosal, A. Ghosh, *Mater. Sci. Eng. C*, **96**, 887-903 (2019).
7. A.I. Galeeva, R.I. Khusnutdinova, A.E. Zavorotko, Yu.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **28**, 4, 19-23 (2024).
8. H. Song, X. Liu, B. Wang, Z. Tang, S. Lu, *Sci. Bull.*, **64**, 23, 1788-1794 (2019).
9. H.J. Wang, C. Zhang, Z.H. Liu, L. Wang, C.L. Ma, Y. Xu, *Spectrochim. Acta A*, **250**, 119340 (2021).
10. C. Ji, W. Xu, Q. Han, T. Zhao, J. Deng, Z. Peng, *Nano Energy*, **114**, 108623 (2023).
11. L. Bao, C. Liu, Z.L. Zhang, D.W. Pang, *Advanced Materials*, **27**, 10, 1663-1667 (2015).
12. H. Ding, S.B. Yu, J.S. Wei, H.M. Xiong, *ACS nano*, **10**, 1, 484-491 (2016).
13. M.L. Liu, B.B. Chen, C.M. Li, C.Z. Huang, *Green Chem.*, **21**, 3, 449-471 (2019).
14. Y. Deng, X. Chen, F. Wang, X. Zhang, D. Zhao, D. Shen, *Nanoscale*, **6**, 17, 10388-10393 (2014).
15. B. Zhao, Z.A. Tan, *Adv. Sci.*, **8**, 7, 2001977 (2021).
16. K. Jiang, S. Hu, Y. Wang, Z. Li, H. Lin, *Small*, **16**, 31, 2001909 (2020).
17. Y. Liu, P. Wang, K.A.S. Fernando, G.E. LeCroy, H. Maimaiti, B.A. Harruff-Miller, W.K. Lewis, C.E. Bunker, Z.L. Hou, Y.P. Sun, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 29, 6967-6974 (2016).
18. M.O. Alas, G. Dogan, M.S. Yalcin, S. Ozdemir, R. Genc, *ACS Omega*, **7**, 34, 29967-29983 (2022).
19. J. Shao, S. Zhu, H. Liu, Y. Song, S. Tao, B. Yang, *Adv. Sci.*, **4**, 12, 1700395 (2017).
20. H. Wang, C. Sun, X. Chen, Y. Zhang, V.L. Colvin, Q. Rice, J. Seo, S. Feng, S. Wang, W.W. Yu, *Nanoscale*, **9**, 5, 1909-1915 (2017).
21. J. Zhu, H. Shao, X. Bai, Y. Zhai, Y. Zhu, X. Chen, G. Pan, B. Dong, L. Xu, H. Zhang, H. Song, *Nanotechnology*, **29**, 24, 245702 (2018).
22. A. Kyrychenko, O.M. Korsun, I.I. Gubin, S.M. Kovalenko, O.N. Kalugin, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 14, 7888-7899 (2015).
23. K.M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak, *Dalton Trans.*, **44**, 41, 17883-17905 (2015).
24. R. Si, Y.-W. Zhang, L.-P. You, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12, 5994-6000.
25. M. Bulinski, *Molecules*, **26**, 10, 2886 (2021).
26. D.F. Eaton, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 7, 1107-1114 (1988).
27. T. Li, Y. Dong, B. Bateer, W. Wang, Z. Li, *Microchem. J.*, **185**, 108299 (2023).
28. T. Van Tam, N.B. Trung, H.R. Kim, J.S. Chung, W.M. Choi, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **202**, 568-573 (2014).
29. A.E. Zavorotko, I.D. Maksimova, A.S. Krupin, Yu.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **27**, 12, 18-22 (2024).
30. J. Guo, Y. Lu, A.Q. Xie, G. Li, Z.B. Liang, C.F. Wang, X. Yang, S. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 20, 2110393 (2022).

© **А. Э. Заворотко** – аспирант кафедры Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zavorotco@mail.ru; **К. В. Арменков** – магистрант кафедры ФКХ, КНИТУ, nauka.vsegda@yandex.ru; **А. С. Крупин** – канд. хим. наук, доцент кафедры ФКХ, КНИТУ, krupin_91@mail.ru; **Ю. Г. Галяметдинов** – д-р хим. наук, профессор кафедры ФКХ, КНИТУ, г.н.с. лаборатории квантовой оптики в алмазах, Казанский Физико-Технический Институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ 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; **K.V. Armenkov** – Master-student of the PCC department, KNRTU, nauka.vsegda@yandex.ru; **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 of the PCC department, KNRTU; Chief Researcher of the Laboratory of Quantum Optics in Diamonds of the Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, yugal2002@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 21.05.25.

Дата принятия рукописи в печать – 06.06.25.