

PACS numbers: 33.20.-t, 78.30.Na, 78.40.Ri, 78.60.Lc, 78.67.Hc, 81.05.U-, 81.07.Nb

Синтеза та спектральні властивості сильно флюоресцентних азотовмісних графенових структур

В. М. Огенко¹, Л. Б. Харькова¹, О. Г. Янко¹, Л. С. Лисюк¹,
О. О. Іщенко², А. В. Кулініч²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна, 32/34,

03142 Київ, Україна

²Інститут органічної хімії НАН України,

вул. Мурманська, 5,

02094 Київ, Україна

Відпрацьовано препаративну автоклавну методу синтезу модифікованих Нітрогеном вуглецевих квантових точок (ВКТ), що утворюють стійкі водні розчини (суспензії). Проведено подальшу модифікацію їх шляхом оброблення етилендіаміном і перекисом водню. Структуру синтезованих ВКТ досліджено методами рентгенофлюоресцентної й ІЧ-спектроскопії. Досліджено спектри поглинання та флюоресценції одержаних наноструктур; показано, що вони характеризуються високими квантовими виходами флюоресценції та великими Стоксовими зсувами, причому їхні спектри флюоресценції залежать від довжини хвилі збудження. Вивчено можливість нековалентної взаємодії ВКТ з водорозчинними поліметиновими барвниками різної йонности.

A preparative autoclave method for the synthesis of nitrogen-containing carbon quantum dots (CQDs) in the form of stable aqueous solutions (suspensions) is worked over. Further modification of them is carried out *via* treatment with ethylene diamine and hydrogen peroxide in microwave oven that has allowed varying their spectral-fluorescent properties to some extent. Structure of the synthesized CQDs is studied using x-ray fluorescence and IR spectroscopies. The absorption and fluorescence spectra of the obtained nanostructures are investigated, revealing that they are characterized by fluorescence high quantum yields and large Stokes shifts, while their fluorescence spectra depend on the excitation wavelength. The latter fact is indicative of the complex-mix nature of the synthesized CQDs. The possibility of noncovalent interaction of the CQDs with water-soluble polymethine dyes of different ionicity is investigated.

Ключові слова: графеноподібні структури, модифікування, дисперсії,

спектри поглинання, спектри флюоресценції.

Key words: graphene-type structures, modification, dispersions, absorption spectra, fluorescence spectra.

(Отримано 5 грудня 2019 р.)

1. ВСТУП

До алотропних різновидів вуглецю останнім часом відносять і вуглецеві квантові точки (ВКТ) [1], для яких, подібно до напівпровідникових квантових точок, керувати спектральними властивостями котрих можна варіюючи їхні розміри, є можливість перебудовувати спектри флюоресценції, змінюючи довжину хвилі збудження. Завдяки їхнім унікальним оптичним властивостям, порівняній доступності, можливості їхньої солюбілізації у водних розчинах і високим квантовим виходам флюоресценції відкриваються можливості, наприклад для підвищення фотовольтаїчної характеристики сонячних комірок, одержання у реальному часі зображення біологічних об'єктів, клітин тощо. Так, було виявлено високу біостабільність ВКТ та їхню біосумісність із клітинними структурами, що, враховуючи їхні малі розміри (1–10 нм), у біомедицині відкриває унікальні можливості ВКТ при проникненні у глибину клітини служити спектральними зондами життєдіяльності клітинних структур [1–3].

Хоча відомі приклади ВКТ з квантовими виходами флюоресценції (Φ_f) близько 80% [4], більшість ВКТ характеризуються значеннями Φ_f , що не перевищують 10% [1]. Окрім того, максимальна інтенсивність флюоресценції відомих ВКТ припадає на область 380–480 нм, що не є оптимальною для, наприклад, біомедичних досліджень через невисоку проникність тканин та наявність конкуруючих природних флюорофорів.

Тому головним завданням цієї роботи став розвиток метод синтези високофлюоресцентних ВКТ. Окрім того, проводилося дослідження їхньої можливої взаємодії з поліметиновими барвниками, що є більш довгохвильовими флюорофорами, а тому, за умови ефективною передачі енергії збудження з ВКТ на барвник, уможливили б змістити випромінення у більш практично важливу область спектру.

Вуглецеві квантові точки можна одержувати через рідкі середовища, використовуючи окисований графіт. Їхніми характерними ознаками є наявність у складі вуглецю sp^2/sp^3 -гібридизації, азотовмісних і кисневмісних функціональних груп [5]. Як показано у роботах [6–8], перспективною метою модифікування графенових структур, що уможливорює поліпшити їхні флюоресцентні характе-

ристики, є введення у їхню структуру атомів Нітрогену.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

2.1. Синтеза та модифікування азотовмісних ВКТ

Синтеза та модифікування ВКТ здійснюються багатьма методами: електрохімічними, електрофізичними, піролітичними, гідротермічними, за дії ультразвуку та НВЧ-опромінення. Нами використано методу автоклавної гідротермальної синтези [8] з лимонної кислоти й етилендіаміну. Її перевагою є утворення водорозчинних ВКТ у формі азотовмісних графенів з N- та O-вмісними групами (рис. 1).

Моногідрат лимонної кислоти (1,05 г) та етилендіамін (0,3 г) розчиняли у 10 мл дистильованої води, суміш переносили у фторопластовий реактор у металевому кожусі та витримували протягом 5 годин при 200°C. Вміст ВКТ у продукті синтези, визначений ваговою методою, складав 76 мг/мл. Синтезований розчин ВКТ центрифугували на 9 тис. об/хв протягом 30 хв (розчин ВКТ1). Спиртовий розчин (ВКТ2) одержували 100-кратним розведенням ВКТ1 етанолом і центрифугуванням із 6 тис. об/хв протягом 30 хв від осаду, що утворився. Визначено, що в розчині залишилося лише 18,4% від вихідного вмісту ВКТ; тому $C_{\text{ВКТ}2} = 1,4$ мг/мл. Розчин ВКТ3 одержували шляхом додаткової функціоналізації ВКТ1 (1 мл розчину) 30% перекисом водню (3 мл) та етилендіаміном (0,03 мл) у НВЧ-печі.

Виявлено, що висадження ВКТ з розчину відбувається при додаванні органічних розчинників не тільки до ВКТ1, але й до ВКТ3, що уможливорює припустити, що одержані наноструктури характеризуються присутністю карбоксильних та амінних груп, які солубілі-

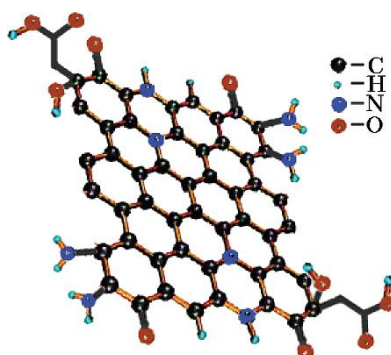


Рис. 1. Схематичне зображення структури синтезованих ВКТ.¹

зують їх у водних середовищах, ймовірно, за рахунок зміщення прототропної рівноваги у бік бетаїнових форм.

2.2. Вивчення структури синтезованих ВКТ

Структуру одержаних ВКТ досліджено методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на спектрометрі Центру колективного користування науковими приладами. Дані РФС, зокрема компоненти $C1s$ - та $N1s$ -ліній, підтверджують наявність у одержаних структурах зв'язків $C-N$ та $C-O$, причому показують наявність різних типів $C-N$ -центрів з атомами Нітрогену пірольного та піридинового типів.

Запис ІЧ-спектрів проводили на спектрометрі Specord M-80, для чого кілька крапель розчину ВКТ наносили на поліетиленову плівку та висушували. В ІЧ-спектрі зразка ВКТ1 присутній ряд характеристичних для функціоналізованих ВКТ смуг поглинання: $\nu(NH)$ та $\nu(CH)$ при $3500, 3260$ та $3000-2930\text{ см}^{-1}$; $\nu(C=O)$ при $1850, 1840$ та 1830 см^{-1} ; $\nu(C=O(NH))$ при 1770 см^{-1} ; $\nu(C=N)$ та $\nu(NH)$ при 1680 та 1640 см^{-1} ; $\nu(C=C)$ при $1610-1540\text{ см}^{-1}$; $\delta(C-H)$ та $\nu(-C-N-)$ при 1420 та 1280 см^{-1} ; $\delta(C-H)$ при 980 см^{-1} . Спектр ВКТ2 відрізняється від спектру ВКТ1 наявністю смуг при 1200 та 1135 см^{-1} , характерних для спиртів і зумовлених кістяковими коливаннями зв'язку $C-O$. В ІЧ-спектрі зразка ВКТ3, крім смуг, характеристичних для вихідних ВКТ, присутні смуги поглинання $\nu_{as}(NO)$ при $1580-1535\text{ см}^{-1}$ та $\nu_s(NO)$ при $1400-1380\text{ см}^{-1}$; посилилась інтенсивність смуги валентних коливань карбонільної групи $\nu(C=O)$ при $1850-1830\text{ см}^{-1}$ та групи атомів $C=O(NO_2)$ при $1780-1740\text{ см}^{-1}$; посилилась інтенсивність коливань груп $\nu(C=N)$ та $\delta(NH)$ при $1695-1670$ та при 1650 см^{-1} . Після двотижневого стояння цього розчину та більш глибокого окислення з'явилися нові смуги в області $900-680\text{ см}^{-1}$ які можуть відповідати коливанням зв'язків $R-O-NO_2$.

2.3. Спектри поглинання та флюоресценції

Спектри поглинання реєструвалися на спектрофотометрі Shimadzu UV-3100 у 1 см-кюветах, а спектри флюоресценції — на спектрофлюориметрі Solar CM2203 (Білорусь).

Спектри поглинання одержаних ВКТ характеризуються інтенсивною смугою в УФ-області спектру, довгохвильовий спад якої поширюється у короткохвильову частину видимої області. Максимум поглинання ВКТ2 зміщений батохромно (361 нм), порівняно з ВКТ1 та ВКТ3 (342 нм і 341 нм), а оброблення перекисом водню у НВЧ привела до зменшення поглинання у області $370-450\text{ нм}$. Форма смуг поглинання (рис. 2) уможливило припустити, що, при-

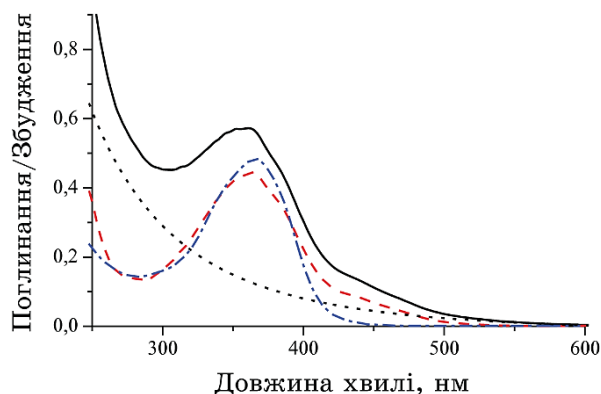


Рис. 2. Спектри ВКТ2 в етанолі: поглинання (суцільна лінія), поглинання мінус Релейове розсіювання (штрихова) та спектр збудження флюоресценції із довжиною хвилі реєстрації у 450 нм (штрих-пунктир); розраховане Релейове розсіювання (const/ν^4) показано точковою лінією.²

наймні, у випадку ВКТ2 та ВКТ3 вони частково зумовлені розсіюванням світла, ймовірно, за рахунок асоціації наночастинок у більш крупні структури. Це припущення підтверджується тим, що спектри збудження флюоресценції ВКТ характеризуються значно меншою відносною інтенсивністю смуг у найбільш короткохвильовій частині спектру (рис. 2). На рисунку 2 також наведено розрахований спектр «істинного» поглинання ВКТ2, одержаний після віднімання від спектру поглинання масиву const/ν^4 ; значення const підібрано таким чином, щоб базова лінія «істинного» спектру поглинання була горизонтальною (в області над 550 нм). У випадку ВКТ1 спектри збудження флюоресценції при довжинах хвиль реєстрації 400–550 нм у короткохвильовій області спектру подібні до спектру поглинання, тобто Релейове розсіювання для цього зразка близьке до нуля, що свідчить про те, що він є істинним розчином, а не суспензією.

Спектри флюоресценції одержаних ВКТ залежать від довжини хвилі збудження: смуга флюоресценції зміщується батохромно при збудженні у більш довгохвильовій області спектру (рис. 3). Для спектрів збудження флюоресценції прослідковується аналогічна тенденція — залежність положення та форми смуги від довжини хвилі реєстрації.

З методи одержання, РФС та ІЧ-спектрів можна зробити висновок, що досліджувані ВКТ мають являти собою суміш графеноподібних функціоналізованих поліконденсованих ароматичних структур, в яких частину атомів Карбону у графеновому каркасі заміщено на атоми Нітрогену. Залежність спектрів флюоресценції від довжини хвилі збудження/реєстрації підтверджує певну неоднорід-

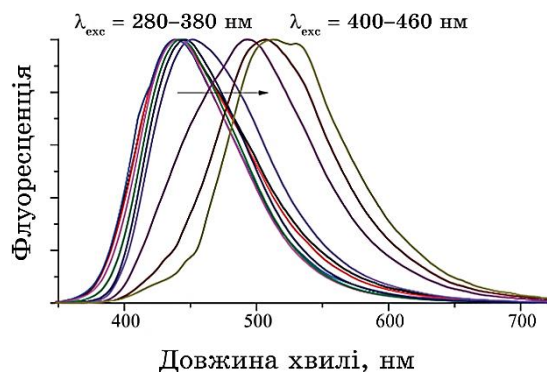


Рис. 3. Нормовані спектри флуоресценції ВКТ1 за різних довжин хвилі збудження (λ_{exc}).³

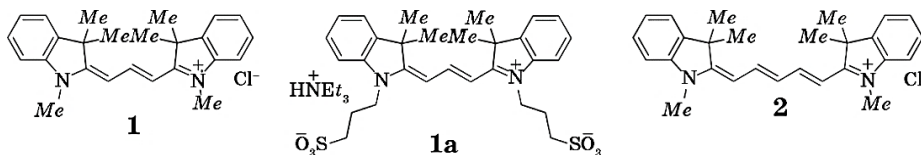
ність одержаних зразків. Тим не менше, для зразків ВКТ1 і ВКТ3 основна частка (> 95%) флюорофорів випромінюють у досить вузькому спектральному інтервалі з максимумом флуоресценції близько 440 нм і 431 нм відповідно. У зразку ВКТ2 відносна частка більш довгохвильових хромофорів вища (7–10%), що відображається також у порівняно високій відносній інтенсивності довгохвильового «плеча» (420–470 нм) його смуги поглинання (рис. 2).

Одержані ВКТ характеризуються високою інтенсивністю флуоресценції у короткохвильовій частині видимої області спектру та значними Стоксовими зсувами ($5200\text{--}6500\text{ см}^{-1}$), причому найменші Стоксові зсуви спостерігаються для найбільш «довгохвильового» зразка ВКТ2). Визначення квантових виходів флуоресценції (Φ_f) ВКТ ускладнено двома чинниками — залежністю спектрів від довжини хвилі збудження та присутністю у спектрах поглинання компоненти розсіяння (неконсумптивного поглинання). Тому значення Φ_f можуть бути оцінені лише наближено. В якості репера для визначення їх було використано спиртовий розчин кумарину 1 ($\Phi_f = 73\%$). Розраховані таким чином величини Φ_f для досліджуваних зразків при збудженні в області максимуму смуги поглинання було оцінено як 67–75% для ВКТ1, 30–36% для ВКТ2 та 64–70% для ВКТ3. Тобто для усіх трьох зразків ВКТ досягається інтенсивність флуоресценції, порівнянна з такою у типових флюорофорів для даної області спектру. При цьому для перших маємо дві очевидні переваги: великі Стоксові зсуви та легкість синтези.

2.4. Вивчення взаємодії одержаних ВКТ і поліметинових барвників у водних розчинах

Взаємодія органічних барвників із вуглецевими наноструктурами є

перспективною методою одержання світлоперетворювальних матеріалів з новими корисними властивостями [9–11]. У даній роботі ми дослідили можливу взаємодію ВКТ з трьома поліметиновими барвниками **1**, **1a** та **2**:



Вибір даних сполук був зумовлений тим, що для двох з них (**1** і **1a**) нами раніше було досліджено взаємодію з іншими типами вуглецевих наноструктур — нанодіамантами [11] та вуглецевими нанотрубками [12]. Також для цих поліметинів є характерною значна залежність квантових виходів флюоресценції від в'язкості середовища [13], а тому можна було очікувати посилення їхньої флюоресценції за умови взаємодії їх з цупкими структурами ВКТ.

Дослідження проводилися у водних розчинах для ВКТ1 та ВКТ3. Встановлено, що додавання ВКТ до розчинів барвників **1**, **1a** та **2** не впливає на положення та форму їхніх смуг поглинання: вислідні спектри поглинання є суперпозицією смуг поглинання барвника та ВКТ. Це свідчить на користь того, що взаємодія даних барвників і ВКТ у водних розчинах є слабкою чи то відсутня. Тим не менше, були вивчені спектри флюоресценції одержаних розчинів при збудженні близько до максимуму поглинання ВКТ (340–360 нм) і зіставлені з відповідними спектрами флюоресценції ВКТ та барвників без добавки ВКТ. Вибір довжини хвилі збудження зумовлений і тим, що для всіх трьох досліджуваних барвників інтенсивність поглинання/збудження на 340–360 нм є мінімальною.

Зміни у спектрах флюоресценції як барвника **1** з позитивним зарядом хромофорної складової, так і його аналога **1a**, що містить дві негативно заряджені сульфоалкільні групи, виявилися близькими. В обох випадках інтенсивність флюоресценції ВКТ на порядки перевищує інтенсивність флюоресценції барвників, а тому для оцінки спектральних ефектів було розраховано різницевий спектер: спектер барвника з ВКТ мінус спектер ВКТ тієї ж концентрації (рис. 4).

Видно, що на різницевому спектрі спостерігається «провал» в області довгохвильової смуги поглинання барвника **1** і зростання інтенсивності в області його смуги флюоресценції зі зміцненням останньої у більш довгохвильову область спектру, ймовірно, за рахунок ефектів внутрішнього фільтру. Ці зміни пояснюються не взаємодією барвника з ВКТ, а перепоглинанням барвником флюоресценції ВКТ у більш довгохвильову область спектру. Дійсно, при переході до вінілога **2**, перекривання смуги поглинання якого зі смугою флюоресценції ВКТ1 зменшене, спектральні ефекти слабші, ніж для випадку **1** або **1a**; наприклад, відносна інтенсивність флюо-

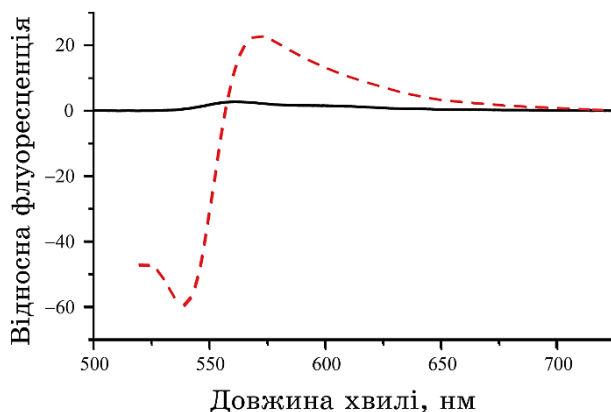


Рис. 4. Спектр флуоресценції барвника 1 (суцільна лінія) та різницевої спектр флуоресценції [спектр барвника з ВКТ1 мінус спектр ВКТ1] (штрихова).⁴

ресценції 2 при збудженні на 340 нм зростає при додаванні ВКТ лише в 1,3–2 рази.

3. ВИСНОВКИ

Відпрацьовано методу синтези вуглецевих квантових точок термобаричною (гідротермальною) методою з доступних вихідних речовин, лимонної кислоти й етилендіаміну. Це дало змогу одержувати ВКТ, в гексагональну графітоподібну ґратницю яких включено атоми Нітрогену. Наявність останніх у синтезованих наноструктурах підтверджено методами РФС та ІЧ-спектроскопії. Показано, що метода РФС є найбільш придатною для визначення ступеня зв'язування атомів Нітрогену та зміни енергетичного стану суміжних Карбонових атомів наночастинок.

Спектрально-флуоресцентні властивості синтезованих і модифікованих ВКТ досліджено у водних і спиртових розчинах. Встановлено, що вони характеризуються інтенсивною флуоресценцією у короткохвильовій частині видимої області спектру та значними Стоксовими зсувами ($5200\text{--}6500\text{ см}^{-1}$). Показано, що положення смуги флуоресценції ВКТ залежить від довжини хвилі збудження, що зумовлено їхнім неоднорідним хемічним складом. Вивчено вплив ВКТ на спектри поглинання та флуоресценції поліметинових барвників різної йонності.

Встановлено, що взаємодія барвників і ВКТ у водних розчинах є слабкою, а зростання у інтенсивності флуоресценції перших при додаванні ВКТ зумовлене перепоглинанням ними флуоресценції ВКТ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Y. Lim, W. Shen, and Z. Gao, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, No. 1: 362 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4CS00269E>.
2. K. Hola, A. B. Bourlinos, O. Kozak et al., *Carbon*, **70**: 279 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.008>.
3. Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson et al., *ACS Nano*, **4**, No. 4: 1790 (2010); <https://doi.org/10.1021/nn100315s>.
4. S. Zhu, Q. Meng, L. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, No. 14: 3953 (2013); <https://doi.org/10.1002/anie.201300519>.
5. L. B. Elbert, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **6**: 181 (1976); <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.06.080176.001145>.
6. F. A. Permatasari, A. H. Aimon, F. Iskandar et al., *Sci. Rep.*, **6**: 21042 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep21042>.
7. K. Hola, M. Sudolska, S. Kalytchuk et al., *ACS Nano*, **11**, No. 12: 12402 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06399>.
8. J. Schneider, C. J. Reckmeier, Y. Xiong et al., *J. Phys. Chem.*, **121**, No. 3: 2014 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12519>.
9. M. G. Chernysheva, A. G. Popov, V. N. Tashlitsky, and G. A. Badun, *Colloids Surf. A*, **565**: 25 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.057>.
10. C. Villegas, E. Krokos, P.-A. Bouit et al., *Energy Environ. Sci.*, **4**: 679 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0EE00497A>.
11. A. A. Ishchenko, N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kriklya et al., *ChemPhysChem*, **20**: 1028 (2019); <https://doi.org/10.1002/cphc.201900083>.
12. N. O. Derevianko, O. O. Ishchenko, A. V. Kulinich et al., *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, No. 2: 337 (2017); Н. О. Дерев'янюк, О. О. Іщенко, А. В. Кулініч та ін., *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **15**, вип. 2: 337 (2017); <https://doi.org/10.15407/nnn.15.02.0337>.
13. A. A. Ishchenko, *Russ. Chem. Rev.*, **60**, No. 8: 865 (1991); <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n08ABEH001116>.

¹V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 32/34, Academician Palladin Ave., UA-03142 Kyiv, Ukraine

²Institute of Organic Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 5, Murmans'ka Str., UA-02094 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Schematic representation of the structure of synthesized CQDs.

² Fig. 2. Spectra of CQD2 in ethanol: absorption (solid line), absorption with Rayleigh scattering subtracted (dashed line), and fluorescence excitation registered at 450 nm (dashed line); the calculated Rayleigh scattering (const/ν^4) is shown as dotted line.

³ Fig. 3. Normalized fluorescence spectra of CQD1 at different excitation wavelengths (λ_{exc}).

⁴ Fig. 4. Fluorescence spectrum of dye 1 (solid line) and its differential fluorescence spectrum in the presence of CQD1 [the fluorescence of CQD1 solution subtracted] (dashed line).