

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Егорова Марфа Никитична

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА
СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК,
ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ И СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫМ
МЕТОДАМИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы

Томск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»

Научный руководитель:

Смагулова Светлана Афанасьевна

кандидат физико-математических наук, доцент,
УНТЛ «Графеновые нанотехнологии» Физико-технический институт Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова, заведующий лабораторией

Официальные оппоненты:

Корнилов Денис Юрьевич

доктор технических наук, акционерное общество «Авиационная электроника и коммуникационные системы», заместитель генерального директора, научный руководитель по направлению ХИТ

Пономарёв Александр Николаевич

доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория молекулярного имиджинга и фотоакустики, заведующий лабораторией

Защита состоится «24» октября 2024 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.35 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2 строение 1.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан « » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.35
доктор химических наук



Трусова М.Е.

Актуальность работы. В настоящее время синтез новых углеродных наноматериалов, обладающих люминесцентными свойствами, является перспективным и актуальным направлением научных исследований. Среди люминесцирующих углеродных наноматериалов, новый класс этого семейства – углеродные точки, привлекает большой интерес, благодаря своим уникальным свойствам, таким как яркая, настраиваемая люминесценция, высокая фотостабильность, хорошая биосовместимость и низкая токсичность. Углеродные точки (УТ) представляют собой квазисферические наночастицы, размерами менее 20 нм, которые содержат в своем составе кислород- и азотсодержащие функциональные группы. Углеродные точки синтезируются различными методами, такими как химическое окисление, гидротермальный или сольвотермальный синтез, микроволновый синтез, метод пиролиза и др. Для синтеза УТ применяются такие прекурсоры, как графит, оксид графена, углеродные нанотрубки, глюкоза, лимонная кислота, а также листья, волосы, трава и др. Одними из наиболее простых и эффективных методов синтеза являются гидротермальный и сольвотермальный синтезы, которые не требуют использования труднодоступных материалов, дорогостоящего оборудования и имеют высокую масштабируемость. Эти перспективные методы позволяют настраивать оптические свойства углеродных точек, изменять спектры люминесценции и поглощения, менять химический состав и типы функциональных групп, путем варьирования условий синтеза. Благодаря своим уникальным характеристикам, углеродные точки являются перспективной заменой традиционных полупроводниковых квантовых точек (CdTe, CdS, CdSe, ZnSe, ZnS и др.). Они превосходят их с точки зрения возможности настройки люминесценции путем изменения условий синтеза, легирования и функционализации, высокой растворимости в воде, низкой токсичности и легкого синтеза. Полупроводниковые квантовые точки синтезируются сложными, многоступенчатыми методами из тяжелых металлов, что делает их высокотоксичными и вредными для окружающей среды, а также не применимыми в области биомедицины. Углеродные точки находят широкое применение в биомедицине в качестве визуализирующих агентов и в адресной доставке лекарственных средств, а также в областях оптоэлектроники, катализа, детектирования и маркирования.

Регулирование параметрами люминесценции углеродных точек, в частности квантовым выходом и длиной волны излучения, путем изменения условий синтеза, типа прекурсоров, растворителей, легирования и функционализации, является актуальной и еще не до конца исследованной областью. Диссертационная работа вносит вклад в заполнение этих пробелов знаний и расширяет понимание свойств и потенциала практических применений углеродных точек.

Степень разработанности научного исследования. Заметный вклад в исследование на тему углеродных точек сделан учеными из Китая и Республики Корея. В России интерес к углеродным точкам появился недавно. Известно, что данной темой занимаются в Санкт-Петербурге в НИУ ИТМО под руководством А. Рогача. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию свойств углеродных точек, до сих пор не до конца ясны механизмы формирования структуры углеродных точек при изменении условий синтеза. Также не определены закономерности влияния типа прекурсоров, функционализации и легирования на оптические свойства углеродных точек.

Целью диссертационной работы является исследование влияния типов прекурсоров, растворителей, легирования и функционализации на структуру и свойства углеродных точек, полученных гидротермальным и сольвотермальным методами.

Для достижения цели решены следующие задачи:

1. Исследование структуры и оптических свойств углеродных точек, синтезированных гидротермальным методом, в зависимости от типа прекурсоров и времени синтеза.
2. Легирование углеродных точек атомами азота с применением водного раствора аммиака и функционализация полианилин-графеном и ортофосфорной кислотой с целью увеличения квантового выхода люминесценции.
3. Исследование влияния типа растворителей (формамид, диметилформамид, толуол) на оптические свойства углеродных точек. Изучение воздействия лазерного излучения на люминесцентные свойства углеродных точек.
4. Определение возможностей использования углеродных точек в различных приложениях, таких как конвертер света, люминесцирующие маркировочные чернила, люминесцирующая ткань и люминесцирующая проводящая композитная пленка.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Углеродные точки представляют собой единую систему, состоящую из кристаллического ядра и функциональных групп на их поверхностях ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$, $\text{C}-\text{N}=\text{C}$). Ядра углеродных точек, представляют собой сфероидальные наночастицы, состоящие из нанопластин графена. Определен механизм люминесценции углеродных точек, который заключается в излучательных переходах электронов между дискретными уровнями, связанными с функциональными группами, входящими в состав углеродных точек.
2. Показано, что изменение химического состава углеродных точек при легировании и функционализации приводит к изменению квантового выхода люминесценции. Найдено, что наиболее эффективно на увеличение квантового выхода углеродных точек влияет легирование атомами азота во время синтеза. Обнаружено, что функционализация углеродных точек ортофосфорной кислотой после синтеза также увеличивает значение квантового выхода люминесценции.
3. Установлено, что при использовании органических растворителей синтезируются углеродные точки, обладающие люминесценцией в жёлто-красной области спектра. Впервые показано влияние лазерной обработки на интенсивность пиков люминесценции углеродных точек. Обнаружено, что при воздействии синего лазера уменьшается интенсивность люминесценции углеродных точек вследствие удаления кислородсодержащих функциональных групп.

Теоретическая значимость диссертации. Результаты, представленные в диссертационной работе, расширяют научные представления в области углеродных наноматериалов и заключаются в исследовании влияния условий синтеза на свойства углеродных точек. Показано, что структура и состав углеродных точек зависят от типов прекурсоров и растворителей, использованных при синтезе. Найдены закономерности влияния функционализации и легирования на люминесцентные свойства углеродных точек. Предложен механизм люминесценции углеродных точек, заключающийся в излучательных переходах электронов между дискретными уровнями. Проведены расчеты энергетических уровней углеродных точек с помощью теории функционала плотности из первых принципов с учетом краевой функционализации оксидными и аминогруппами. Результаты расчетов показали, что данные функциональные группы вводят ряд дискретных уровней в энергетическую щель, которые участвуют в появлении люминесценции углеродных точек.

Практическая значимость диссертации. Разработаны методы синтеза растворов углеродных точек из оригинальных природных прекурсоров, оформленные в виде патентов на изобретение: № 2727388 «Способ получения углеродных точек из прекурсора бересты берёзы», также имеющего статус Евразийского патента (№ 038780) и № 2804088 «Способ получения раствора углеродных точек из соков ягод» (Приложение А). Полученные углеродные точки обладают стабильной яркой люминесценцией в сине-зеленой области спектра. Предложено использование углеродных точек в создании конвертеров света, маркировочных люминесцентных чернил, люминесцирующей ткани и люминесцирующей проводящей композитной пленки.

Методология и методы исследования. Основными методами исследования в работе являются просвечивающая и сканирующая электронные микроскопии, спектроскопия комбинационного рассеяния света, инфракрасная спектроскопия и атомно-силовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная, люминесцентная, оптическая абсорбционная спектроскопии. Используются методы измерения вольт-амперных характеристик, а также метод теоретических расчетов с помощью теории функционала плотности.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Выявлено влияние прекурсоров на соотношение типов функциональных групп: для углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты основной функциональной группой является карбонильная группа (C=O), из глюкозы – азотсодержащие группы (–NH₂), из сажи – эфирная группа (C–O–C). Ядра углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты, представляют собой кристаллические сфероидальные наночастицы со средним радиусом 7 нм.
2. Углеродные точки, синтезированные гидротермальным методом, люминесцируют в сине-зеленой области спектра независимо от исходных прекурсоров. Исследование показало, что люминесценция углеродных точек, полученных из различных материалов, вызвана электронными переходами с энергиями 3,0; 2,8; 2,6 эВ, связанными с пиридиновым азотом, аминогруппой и карбонильной группой соответственно.
3. Легирование и функционализация углеродных точек влияют на изменение значения квантового выхода люминесценции. Легирование атомами азота с применением водного раствора аммиака с концентрацией 12 М увеличивает квантовый выход люминесценции до 61 %. Функционализация углеродных точек полианилин-графеном с концентрацией 0,4 М квантовый выход люминесценции увеличивается до 12 %, функционализация ортофосфорной кислотой с концентрацией 1,7 М дает значение квантового выхода люминесценции 46 %.
4. Применение органических растворителей смещает пики люминесценции углеродных точек в длинноволновую область спектра. Углеродные точки, синтезированные из п-фенилендиамина в формамиде имеют люминесценцию в области 470-506 нм, тогда как синтез в толуоле и диметилформамиде дает люминесценцию в желто-красной области спектра ($\lambda_{\text{изл}}=610$ нм).
5. При лазерном облучении углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в формамиде, синим лазером ($\lambda=420$ нм, мощность 2,5 Вт) происходит удаление кислородсодержащих групп (–ОН, –C=O, C–O–C). Интенсивность люминесценции углеродных точек на длине волны 440 нм, обусловленная атомами азота, встроенными в решетки ядра углеродных точек, при лазерной обработке остается неизменной.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов исследования обусловлена использованием современных методов и оборудования, отличающихся высокой надежностью и точностью измерений, а также публикациями в рейтинговых научных журналах и обсуждением на международных и всероссийских конференциях.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования были представлены устными и стендовыми докладами на всероссийских и международных семинарах и конференциях: вторая, третья и четвертая всероссийская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл» (г. Новосибирск, 2017 г., 2019 г., 2023 г.); 6-ой международный семинар «Nanocarbon Photonics and Optoelectronics» (г. Сочи, 2017 г.); 6-ая международная школа-конференция «Saint-Petersburg OPEN 2018» по Оптоэлектронике, Фотонике, Нано- и Нанобиотехнологиям OPEN 2018 (г. Санкт-Петербург, 2018 г.); 7-ой международный воркшоп «Nanocarbon Photonics and Electronics» (Финляндия, 2018 г.); вторая и третья Международная конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (г. Тамбов, 2017 г., 2019 г.); первая и вторая Всероссийская конференция с международным участием «Сильно коррелированные двумерные системы: от теории к практике» (г. Якутск, 2018 г., г. Казань, 2021 г.); научно-практическая конференция аспирантов СВФУ «Аспирантские чтения» (г. Якутск, 2021 г.); V и VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (г. Якутск, 2022 г., 2023 г.); Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Интеграция наук: междисциплинарность в медицине. ВКМиФ-2022» (г. Якутск, 2022 г.).

Связь работы с научными программами и темами.

Результаты диссертационного исследования получены при выполнении следующих научных проектов:

– проект по Госзаданию Минобрнауки РФ № FSRG-2020-0017 (2020-2022 гг.) и № FSRG-2023-0026 (2023-2025 гг.) «Создание новых наноматериалов и гетероструктур, многофункциональных полимерных композитов с повышенным ресурсом работы для эксплуатации в условиях Арктики» (руководитель – Смагулова С.А., в числе соисполнителей – Егорова М. Н.);

– грант РФФИ №18-02-00449 А «Исследование закономерностей формирования люминесцирующих углеродных точек для разработки физико-технологических основ создания люминофоров в гибких светодиодах» (2018-2020 гг., руководитель – Смагулова С.А., в числе исполнителей – Егорова М.Н.);

– грант РФФИ №19-32-50016 мол_нр «Структурные и оптические свойства углеродных точек с функционализированной поверхностью» (2019-2020 гг., руководитель – Образцова Е.А., исполнитель – Егорова М.Н.);

– грант РФФИ № 20-32-90071 Аспиранты «Исследование закономерностей влияния условий синтеза на люминесцентные свойства углеродных точек для разработки создания люминофоров нового типа с настраиваемыми параметрами» (2020-2023 гг., руководитель – Смагулова С.А., исполнитель – Егорова М.Н.).

Личный вклад автора заключается в проведении всех экспериментальных работ по гидротермальному и сольвотермальному синтезу углеродных точек, включая фильтрацию, центрифугирование, диализ, лазерную обработку, создание конвертера света, проводящей люминесцирующей пленки, получение люминесцирующей ткани и маркировочных чернил, а также в проведении измерений оптических свойств (снятие спектров люминесценции и поглощения), обработке и анализе полученных данных. Исследования структуры углеродных точек проведены при личном участии автора

работы. Автор совместно с научным руководителем работал над написанием статей, обсуждением результатов и их анализом. Патенты написаны лично автором.

Публикации по теме исследования. По материалам диссертации опубликовано 19 научных работ, из них 3 статьи в зарубежных научных журналах, индексирующихся в Web of Science и Scopus, 3 статьи в российских журналах, переводные версии которых индексируются в Web of Science и Scopus, 2 статьи в российских научных журналах, входящих в список ВАК, 8 статей в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, индексирующихся в Web of Science и Scopus, 1 статья в прочих научных изданиях; получено 2 патента на изобретение РФ, один из которых также обладает статусом Евразийского патента.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 129 страницах, включает 73 рисунка, 2 таблицы и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 183 наименований, а также 1 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

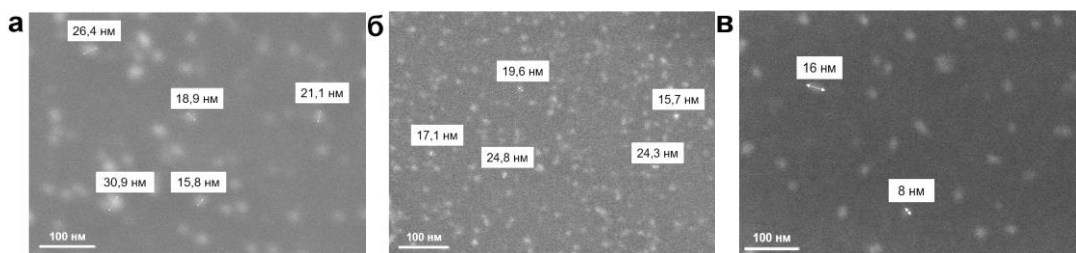
Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, изложены научные положения, выносимые на защиту, новизна, отмечены теоретическая и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен литературный обзор методов синтеза, структуры и оптических свойств углеродных точек, а также их применения в различных приложениях. Проанализированы различные методы синтеза углеродных точек, из которых наиболее перспективными являются гидротермальный и сольвотермальный методы синтеза. Анализ литературных данных показал, что несмотря на большое количество работ, в настоящее время не существует общепринятой модели углеродных точек. Существует множество работ, результаты которых не согласуются друг с другом, и это, на наш взгляд, обусловлено влиянием большого количества параметров синтеза на свойства углеродных точек. В обзоре выявлены основные проблемы, связанные со строением углеродных точек и с зависимостью свойств углеродных точек от условий синтеза. Описаны различные механизмы люминесценции углеродных точек, связанные с функциональными группами, квантово-размерными эффектами и др. Показан широкий спектр применения углеродных точек в различных областях, таких как оптоэлектроника, биомедицина и т.д. Литературный обзор показал актуальность и перспективность исследования углеродных точек. В связи с вышеизложенным, целью научной работы является исследование влияния условий синтеза на структуру и оптические свойства углеродных точек.

Во **второй главе** приведено описание методов синтеза углеродных точек гидротермальным и сольвотермальным методами. В гидротермальном синтезе в качестве углеродных прекурсоров использовались лимонная кислота (ЛК), сажа берёзовой коры, глюкоза, соки ягод брусники, голубики, красной смородины, черёмухи. В качестве легирующего агента были использованы атомы азота, вводимые из водного раствора аммиака. В сольвотермальном синтезе углеродными прекурсорами были выбраны ЛК и п-фенилендиамин (п-ФД), в качестве растворителей использовались формамид, диметилформамид (ДМФА), толуол. Для легирования углеродных точек, синтезированных из ЛК использовалась мочеви́на. Гидротермальный и сольвотермальный синтезы проводились в автоклаве из нержавеющей стали с политетрафторэтиленовым вкладышем в сушильном шкафу при температурах 180 °С и 200 °С. Углеродные прекурсоры смешивали с источниками легирующих агентов и растворяли в воде или в органических растворителях. Полученные растворы центрифугировали при разных скоростях и времени, затем

фильтровали с применением трековых мембран с размерами пор 400 и 100 нм, а также очищали методом диализа в деионизованной воде в диализных мешках с размерами пор 1 кДа, 3-5 кДа, 12-14 кДа. Для функционализации углеродных точек были применены полианилин (ПАНИ)-графен и ортофосфорная кислота. Для демонстрации возможностей применения УТ в различных приложениях были созданы конвертер света, люминесцирующая проводящая композитная пленка, маркировочные люминесцентные чернила и люминесцирующая ткань. Конвертер света был получен путем смешивания порошка из углеродных точек с эпоксидной смолой. Люминесцирующая проводящая композитная пленка была создана на основе поливинилового спирта, содержащего УТ. Для получения люминесцирующей ткани, ткань пропитывали раствором углеродных точек.

В третьей главе представлены результаты исследования структуры и оптических свойств углеродных точек, синтезированных гидротермальным методом. В качестве углеродных прекурсоров были использованы лимонная кислота, глюкоза, сажа березовой коры и соки ягод брусники, голубики, красной смородины и черёмухи. Результаты измерений на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) показали, что формы углеродных точек из лимонной кислоты и глюкозы являются круглыми со средними размерами $12,8 \pm 3,2$ нм и $16 \pm 4,6$ нм, соответственно. Формы углеродных точек из сажи были вытянутые и круглые со средними размерами $21,5 \pm 6$ нм (рисунок 1).



а – из лимонной кислоты; б – из глюкозы; в – из сажи

Рисунок 1 – Изображения со сканирующего электронного микроскопа углеродных точек

При синтезе УТ из лимонной кислоты и глюкозы формирование УТ происходит методом «снизу-вверх» из атомов углерода в сильно карбонизированном водном растворе. Во время синтеза в растворе происходит процесс самосборки атомов углерода, который приводит к образованию графеновых sp^2 плоскостей. В дальнейшем происходит образование ядер углеродных точек путем соединения графеновых sp^2 плоскостей друг с другом. В углеродных точках, синтезированных из сажи, в отличие от УТ из лимонной кислоты и глюкозы, происходит расщепление больших фрагментов сажи на более мелкие, как в методе «сверху-вниз». Возможно, в этом случае, ядра углеродных точек, синтезированных из сажи березовой коры, обладают графитовой структурой. Выявлено, что типы прекурсоров влияют на размеры и формы углеродных точек.

На снимках углеродных точек из лимонной кислоты, снятых на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), видны полосы, расстояние между которыми равно 0,34 нм (рисунок 2), что подтверждает кристаллическую структуру углеродных точек.

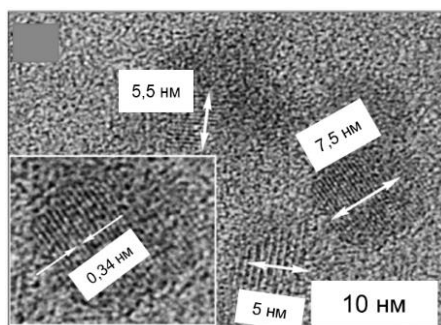
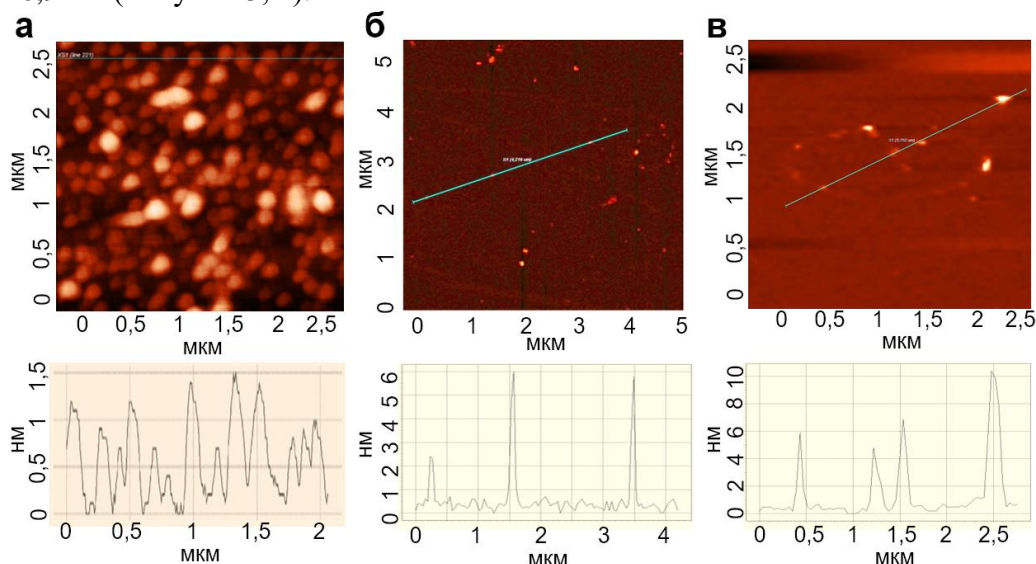


Рисунок 2 – Изображение с просвечивающего электронного микроскопа углеродных точек из лимонной кислоты

Толщины углеродных точек были измерены с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Как показано на рисунке 3, средняя толщина УТ из лимонной кислоты составляет около 1,5 нм (Рисунок 3, а), из глюкозы – 4,8 нм (Рисунок 3, б), из сажи – 6,9 нм (Рисунок 3, в).



а – из лимонной кислоты; б – из глюкозы; в – из сажи

Рисунок 3 – Снимки с атомно-силового микроскопа и профили высоты углеродных точек

Сопоставление полученных экспериментальных данных на СЭМ, ПЭМ и АСМ, позволило нам сделать предположение, что углеродные точки, синтезированные из лимонной кислоты и глюкозы, представляют собой сфероидальные наночастицы.

Для исследования содержания функциональных групп в углеродных точках были сняты инфракрасные спектры (ИК), которые приведены на рисунке 4. На ИК-спектрах всех углеродных точек наблюдаются пики при $3500 - 3700 \text{ см}^{-1}$ и $2840 - 3000 \text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями связей O–H и C–H. Были обнаружены пики в области $1085 - 1225 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям связи C–O–C либо к ассиметричным валентным колебаниям C–NH–C. В ИК-спектре УТ из лимонной кислоты в области $1680 - 1610 \text{ см}^{-1}$ были обнаружены валентные колебания связей C=C в изолированных углеродных доменах sp^2 . Кроме того, в спектре также видны широкие пики валентных колебаний C–N при $1400 - 1423 \text{ см}^{-1}$ и узкая полоса поглощения деформационных колебаний N–H при $1553 - 1565 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах УТ из лимонной кислоты наблюдается интенсивный пик при 1703 см^{-1} ,

связанный с валентными колебаниями группы C=O, который в УТ из сажи не был обнаружен, а в УТ из глюкозы интенсивность данного пика очень мала.

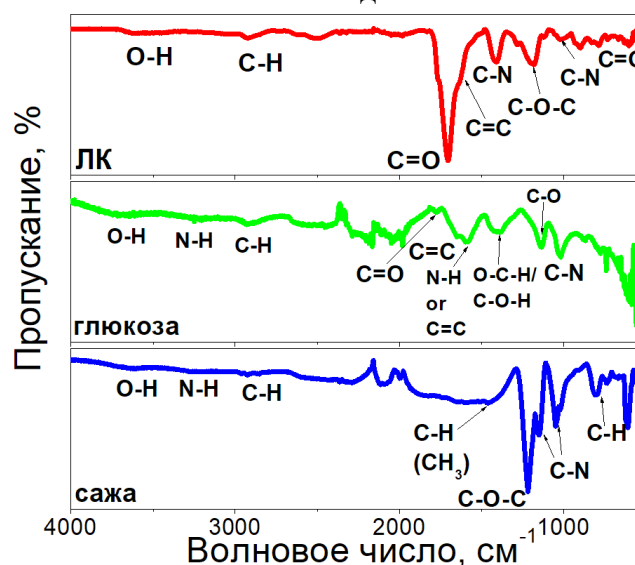
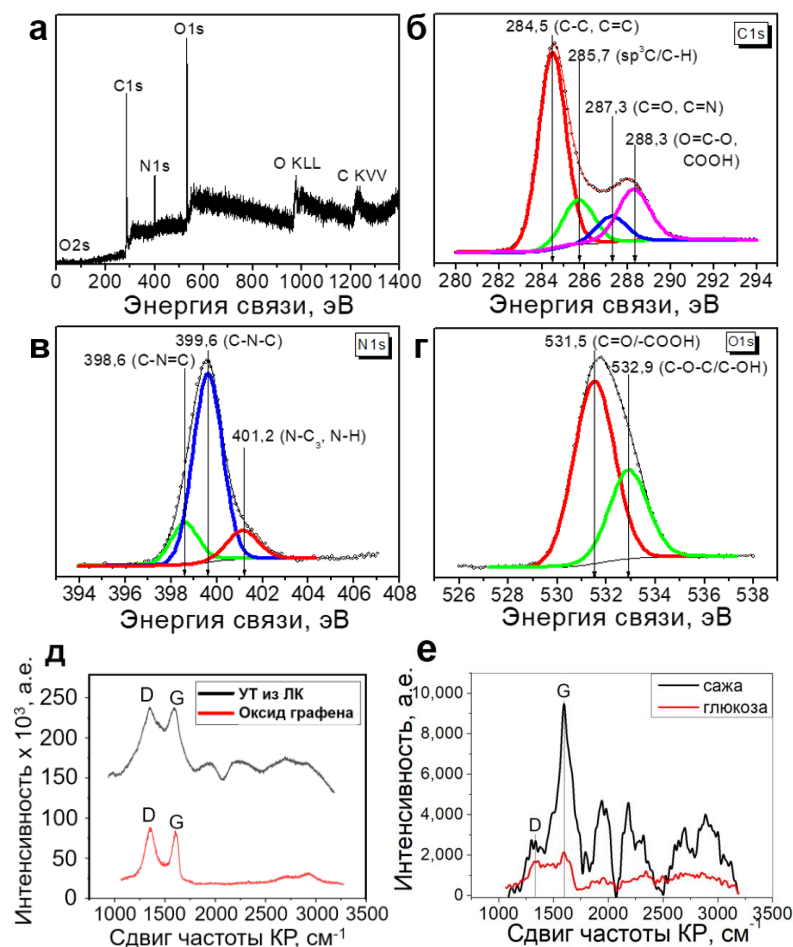


Рисунок 4 – Инфракрасные спектры углеродных точек из лимонной кислоты, глюкозы и сажи

В ИК-спектрах УТ из сажи наблюдаются пики поглощения при 1465 см^{-1} , интенсивный пик при 1217 см^{-1} и пики в области $1250 - 1020\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями связей C–H, C–O–C и C–N (амин), соответственно. Также наблюдаются слабые валентные колебания связи N–H, которые являются дополнительными на фоне валентных колебаний C–H. Спектры ИК углеродных точек из глюкозы содержат пики 1588 см^{-1} и 1386 см^{-1} , которые показывают наличие связей N–H и C–O–H. Как показали ИК-спектры в углеродных точках, синтезированных из лимонной кислоты основной функциональной группой является карбонильная группа (C=O). В углеродных квантовых точках, синтезированных из сажи преобладающей группой является эпоксидная группа (C–O–C).

Для выявления химического состава углеродных точек была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Спектры показали (рисунок 5 а), что углеродные точки содержат в основном углеродные, азотные и кислородные связи. $\text{C}1s$ -спектры (рисунок 5 б) демонстрируют наличие углерода в sp^3 -гибридизации/C–H ($284,8\text{--}285,1\text{ эВ}$), sp^2 -гибридизации ($284,2\text{--}284,4\text{ эВ}$), углерода в составе групп C=O ($288,2\text{--}288,4\text{ эВ}$) и C–OH ($287,2\text{--}287,4\text{ эВ}$). Наличие пиков C=O и C–OH указывает на присутствие различных полярных групп, в том числе гидроксильных и карбоксильных. Спектры $\text{N}1s$ УТ (рисунок 5 в) в основном состоят из трех пиков: пиридинового азота (C–N=C) ($398,1\text{--}399,3\text{ эВ}$), пиррольного азота (C–N–C) ($399,5\text{--}400,2\text{ эВ}$) и амидной группы (графитовый азот) N–C₃/N–H ($401,7\text{--}402\text{ эВ}$). Спектр $\text{O}1s$ содержит пики карбонильной ($531,5\text{ эВ}$) и карбоксильной ($532,9\text{ эВ}$) групп (рисунок 5 г).



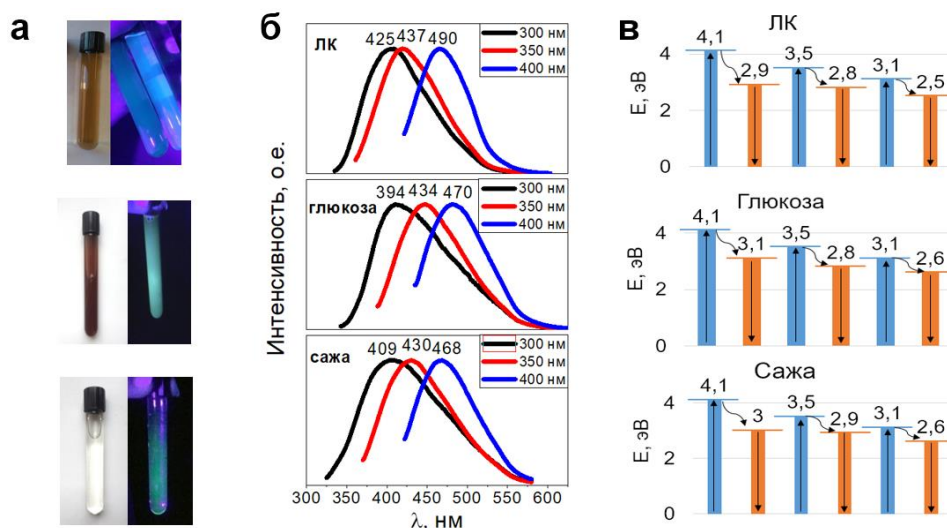
а – обзорный профиль рентгеновского фотоэлектронного спектра; б – спектр C1s; в – спектр N1s; г – спектр O1s; д – спектры комбинационного рассеяния света углеродных точек из лимонной кислоты и спектр оксида графена; е – спектры комбинационного рассеяния света углеродных точек из сажи и глюкозы
 Рисунок 5 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры и спектры комбинационного рассеяния света

Как было написано выше, ядра углеродных точек состоят из графеновых плоскостей в sp^2 гибридизации, а присоединение к их поверхностям функциональных групп приводит к образованию областей с гибридизацией sp^3 . Такая структура характерна и для оксида графена. На рисунке 5 д приведено сравнение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) углеродных точек из лимонной кислоты и оксида графена (ОГ). Исследование спектров КРС углеродных точек показало, что спектры УТ из лимонной кислоты похожи на спектры ОГ, в которых четко видны пики D (1348 см^{-1}) и G (1588 см^{-1}). На рисунке 5 е представлены спектры КРС углеродных точек из сажи и глюкозы. Видно, что в спектре КРС углеродных точек из сажи интенсивность пика G в 3,5 раза больше интенсивности пика D, что говорит о его графитовой структуре.

В электронной системе углеродных точек имеется энергетическая щель $\pi-\pi^*$, которая зависит от размера sp^2 плоскостей в ядрах углеродных точек. Функциональные группы вводят в энергетическую щель УТ ряд дискретных уровней, которые участвуют в излучательных переходах электронов, обуславливающих люминесценцию. Нами были рассчитаны уровни, которые связаны с наличием функциональных групп.

Проведены расчеты энергетических уровней углеродных точек с помощью теории функционала плотности из первых принципов с учетом краевой функционализации. Рассчитаны модели углеродных точек, функционализированных оксидными и аминогруппами ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, NH_2). Результаты расчетов показали, что данные функциональные группы вводят ряд дискретных уровней в энергетическую щель УТ.

Все углеродные точки, синтезированные гидротермальным методом, обладают яркой люминесценцией в сине-зеленой области спектра. После синтеза растворы углеродных точек из ЛК и глюкозы были коричневого цвета. При подсветке УФ светом растворы УТ, синтезированных из лимонной кислоты, светились голубым, а из глюкозы – зеленым цветом. Растворы УТ, синтезированных из сажи при дневном свете были прозрачными с желтоватым оттенком, в то время как под УФ подсветкой имели зеленое свечение (рисунок 6 а). На рисунке 6 б представлены спектры люминесценции углеродных точек из лимонной кислоты, глюкозы и сажи при разных длинах волн возбуждения. При возбуждении светом с длиной волны 300 нм максимум пика люминесценции углеродных точек из лимонной кислоты находится при 425 нм (2,9 эВ), из глюкозы – при 394,5 нм (3,1 эВ), из сажи – при 409 нм (3,0 эВ). При возбуждении светом с длиной волны 400 нм, углеродные точки из ЛК люминесцируют при 490,5 нм (2,5 эВ), УТ из глюкозы – при 470 нм (2,6 эВ), УТ из сажи – при 468,5 нм (2,6 эВ).

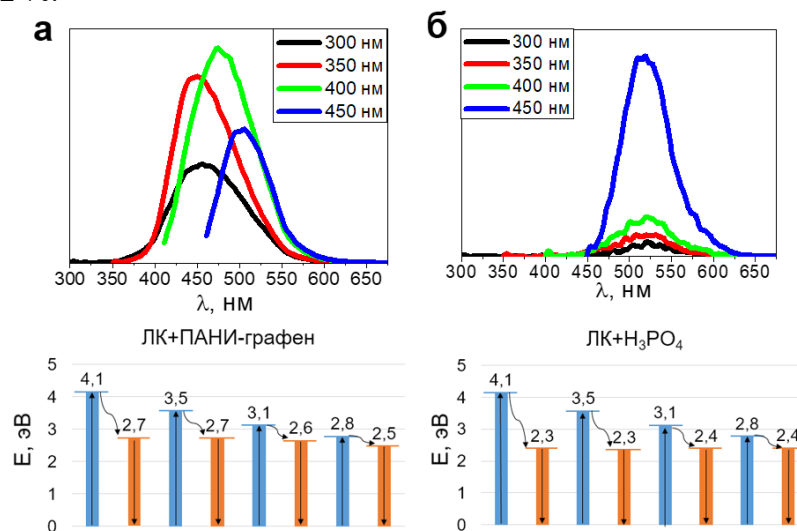


а – растворы углеродных точек при дневном свете и под ультрафиолетовым освещением; б – спектры люминесценции углеродных точек из лимонной кислоты, глюкозы и сажи; в – диаграммы энергий переходов электронов (красным обозначены излучательные переходы, синим – переходы электронов при поглощении квантов света)

Рисунок 6 – Оптические свойства углеродных точек

На рисунке 6 в приведена схема излучательных переходов электронов. На наш взгляд, имеет место три уровня с энергиями 3,0; 2,8 и 2,6 эВ, с которых происходят излучательные переходы электронов в основное состояние. Эти уровни связаны с пиридиновым азотом, аминогруппой и с карбонильной группой, соответственно. Сперва, с возбужденного состояния электроны безызлучательно переходят на эти дискретные уровни, с которых в последующем электроны совершают излучательный переход в основное состояние, который вызывает люминесценцию УТ. Полученные результаты показывают, что на люминесцентные свойства углеродных точек влияют функциональные группы.

Были проведены эксперименты по функционализации углеродных точек из лимонной кислоты с применением ПАНИ-графена ($[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2][\text{C}_6\text{H}_4\text{N}]_2$) (рисунок 7 а) и ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) (рисунок 7 б). Показано, что в углеродных точках с ПАНИ-графеном излучательные переходы электронов происходят с энергиями 2,7; 2,6 и 2,5 эВ. Квантовый выход (КВ) углеродных точек, функционализированных ПАНИ-графеном равен 12 %.



а – полианилин-графен; б – H_3PO_4

Рисунок 7 – Люминесценция углеродных точек после функционализации

В углеродных точках, функционализированных ортофосфорной кислотой наблюдаются пики люминесценции, обусловленные излучательными переходами электронов с уровней с энергиями 2,3 и 2,4 эВ. Квантовый выход углеродных точек, функционализированных ортофосфорной кислотой равен 46 %.

Для исследования влияния атомов азота на квантовый выход люминесценции были синтезированы растворы углеродных точек из ЛК с разной концентрацией водного раствора аммиака (NH_4OH). Полученные результаты представлены на рисунке 8. Квантовый выход люминесценции углеродных точек из лимонной кислоты без добавления водного раствора аммиака равен 5,5 %. Показано, что с увеличением концентрации водного раствора аммиака от 1,6 М до 12 М квантовый выход люминесценции углеродных точек плавно растёт, достигая значения 61 % при концентрации аммиака 12 М.

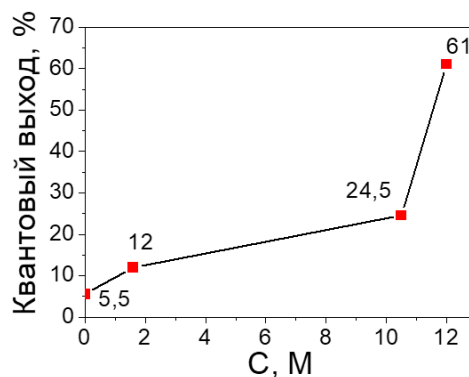
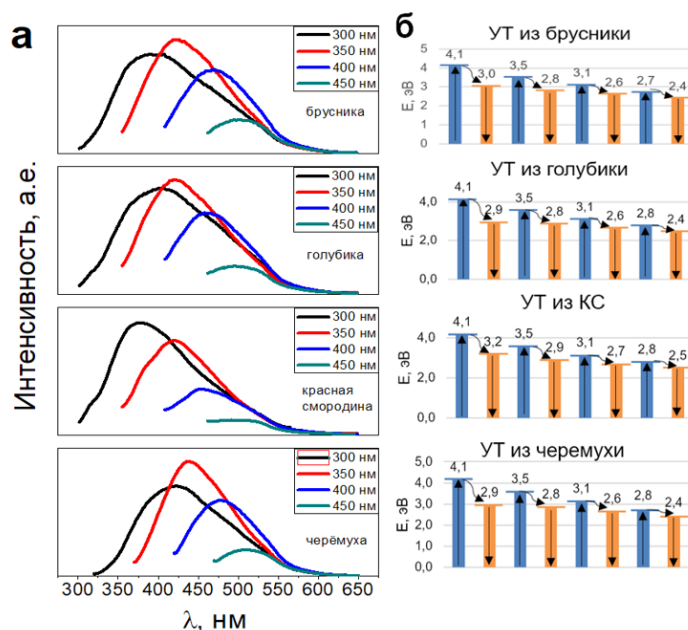


Рисунок 8 – Зависимость величины квантового выхода люминесценции углеродных точек от концентрации аммиака

Рост значения квантового выхода люминесценции УТ с увеличением концентрации аммиака, обусловлен увеличением количества уровней, связанных с пиридиновым азотом и аминогруппами, через которые происходят эффективные излучательные переходы электронов.

Разработка экологических методов синтеза нетоксичных УТ, применимых для биомедицины, в настоящее время является актуальным вопросом. Нами был проведён «зеленый» синтез УТ с применением природных углеродных прекурсоров, таких как соки лесных ягод (брусника, голубика, красная смородина, черёмуха), произрастающих на территории Якутии. На рисунке 9 приведены спектры люминесценции УТ, синтезированных из соков ягод. Как видно из рисунка 9 а, спектры люминесценции всех углеродных точек из ягод имеют аналогичный вид. Интенсивности люминесценции УТ из брусники, голубики и красной смородины примерно одинаковы, тогда как интенсивность люминесценции углеродных точек из черёмухи в 3 раза больше. Люминесценция происходит с испусканием квантов света с энергиями $\sim 3,0$; $\sim 2,8$; $\sim 2,6$ и $\sim 2,4$ эВ.



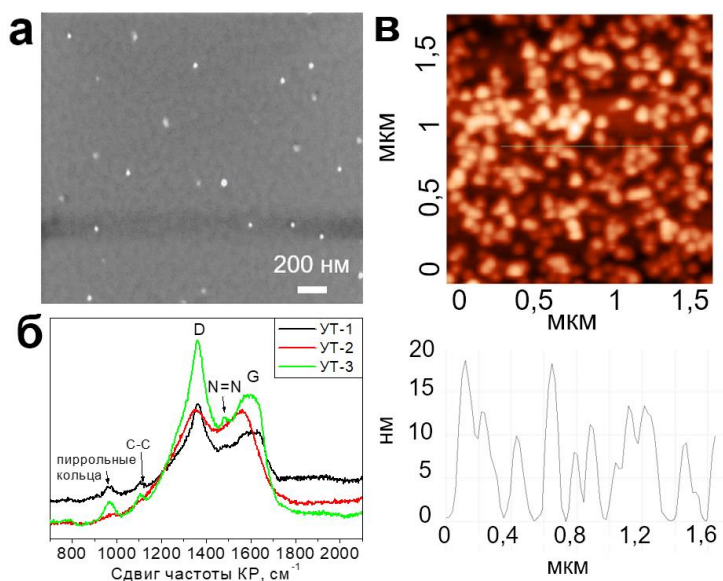
а – спектры люминесценции; б – диаграммы энергий переходов электронов
Рисунок 9 – Люминесценция углеродных точек из соков ягод

Квантовые выходы люминесценции УТ из ягод составили: 2,1 % для УТ из брусники, 1,7 % для УТ из голубики, 0,8 % для УТ из красной смородины и 22 % для УТ из черёмухи. Как показали результаты элементного анализа, содержание азота в УТ из черёмухи больше, чем в других ягодах и равно 44 %. Высокий квантовый выход люминесценции (22 %) углеродных точек, синтезированных из черёмухи связан с наличием азотсодержащих функциональных групп.

В четвертой главе представлены результаты исследования структуры и оптических свойств углеродных точек, полученных сольвотермальным методом синтеза из лимонной кислоты и п-фенилендиамин в различных органических растворителях.

На рисунке 10 показаны экспериментальные результаты измерений на СЭМ, АСМ и на установке КРС для углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в формамиде. Синтез углеродных точек проводился в течение 9 (УТ-1) и 12 часов (УТ-2) с концентрацией мочевины 1 М, а также 12 часов с концентрацией

мочевины 2 М (УТ-3). Из снимков, полученных на СЭМ (рисунок 10 а) видно, что УТ, синтезированные из ЛК имеют круглую форму с размерами в интервале от $7 - 22 \pm 3,8$ нм. Толщины полученных углеродных точек в среднем составляют около $11,5 \pm 1,5$ нм (Рисунок 10 в).



а – Изображение со сканирующего электронного микроскопа; б – спектры комбинационного рассеяния света; в – снимок с атомно-силового микроскопа и профиль высоты

Рисунок 10 – Структура углеродных точек из лимонной кислоты в формамиде

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рисунок 10 б) в углеродных точках, синтезированных из ЛК в формамиде выявлены пики D и G в областях 1350 см^{-1} и 1550 см^{-1} , соответственно. Пик в области 1350 см^{-1} обусловлен наличием функциональных групп в углеродных квантовых точках. Пик в области 1550 см^{-1} возникает из-за колебаний атомов C–C в sp^2 плоскости. Рост интенсивности D-полосы обусловлен увеличением времени реакции (12 ч) и концентрации мочевины (2 М).

Для исследования содержания функциональных групп в углеродных точках были сняты ИК-спектры, которые приведены на рисунке 12. В ИК-спектрах углеродных точек из лимонной кислоты и УТ из п-фенилендиамина присутствуют связи O–H ($3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$), N–H ($3300 - 3400 \text{ см}^{-1}$), C=C ($1600 - 1678 \text{ см}^{-1}$) и C–O–C ($1050 - 1310 \text{ см}^{-1}$). ИК-спектры всех УТ из п-ФД демонстрируют наличие связи C=N ($1640 - 1690 \text{ см}^{-1}$). Также в углеродных квантовых точках из ЛК и п-ФД в формамиде наблюдаются пики, связанные с N–H ($1580 - 1650 \text{ см}^{-1}$) и C–N= ($\sim 1300 - 1380 \text{ см}^{-1}$), которые могут быть обусловлены использованием формамида.

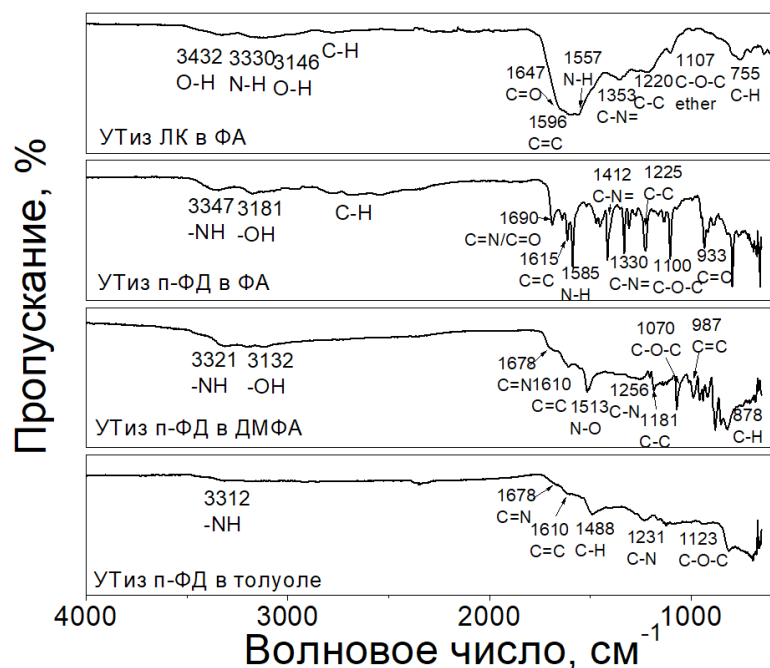
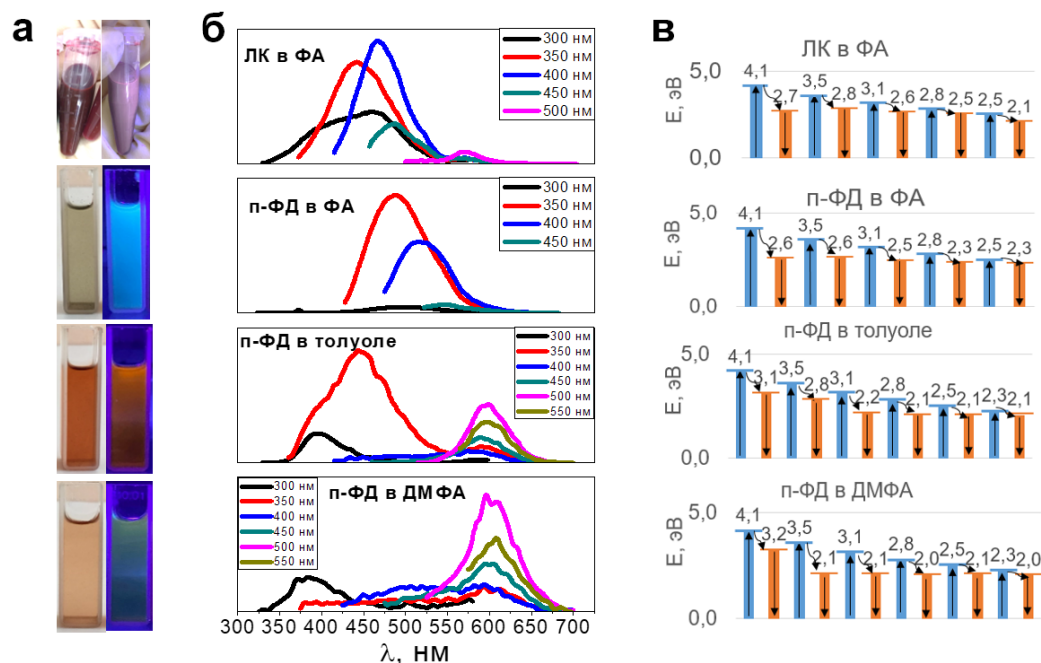


Рисунок 11 – Инфракрасные спектры углеродных точек из лимонной кислоты и из п-фенилендиамина

Методом РФЭС определен состав функциональных групп, синтезированных углеродных точек. Показано, что углерод в УТ, синтезированных из лимонной кислоты в формамиде, находится в виде графитоподобного углерода (C–C и C=C), а также в составе соответствующих функциональных групп: C–N–C, C–O (286,0±0,2 эВ), C=O, C=N (287,5±0,2 эВ) и O=C–O, COOH (288,5±0,2 эВ). Кислород в углеродных квантовых точках представлен гидроксильными, карбоксильными, карбонильными и сложноэфирными группами. Азот в УТ находится в виде пиррольного –C–N–C (399,6 эВ) и пиридинового азота –C–N=C (398,6 эВ).

Люминесценция углеродных точек, синтезированных сольвотермальным методом, отличается от люминесценции УТ, синтезированных гидротермальным методом. Была исследована зависимость люминесценции углеродных точек от типа органических растворителей. Растворы всех УТ, синтезированных сольвотермальным методом, обладали разными цветами при дневном свете: УТ из ЛК в формамиде – красный, УТ из п-ФД в формамиде – зеленый, в толуоле – коричневый, в ДМФА – персиковый. Под ультрафиолетовой подсветкой растворы также светились разными цветами: УТ из ЛК в формамиде – оранжевый, УТ из п-ФД в формамиде – голубой, в толуоле – красный, в ДМФА – зеленый (рисунок 12 а). На рисунке 12 б представлены спектры люминесценции углеродных точек из ЛК и п-ФД в различных растворителях. Как видно из рисунка, люминесценция в красной области спектра наиболее ярко проявляется в углеродных точках, синтезированных в ДМФА (610 нм). На рисунке 12 в приведены значения энергий излучательных переходов электронов.

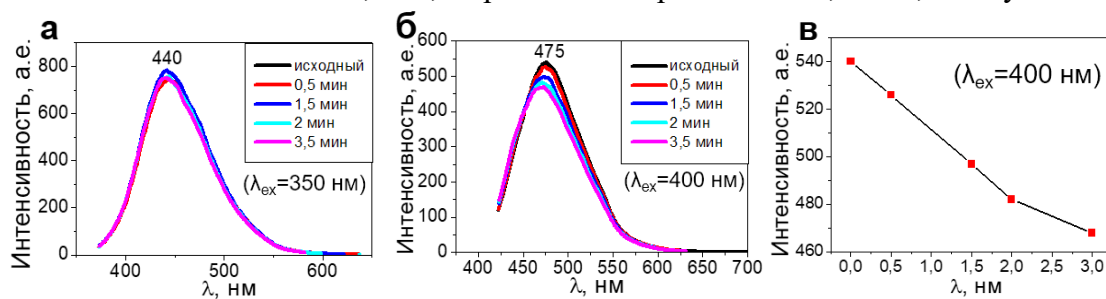


а – растворы углеродных точек при дневном свете и под ультрафиолетовым освещением; б – спектры люминесценции углеродных точек из лимонной кислоты и п-фенилендиамина в различных растворителях; в – диаграммы энергий переходов электронов (красным обозначены излучательные переходы, синим – переход электронов при поглощении квантов света)

Рисунок 12 – Оптические свойства углеродных точек из лимонной кислоты и п-фенилендиамина в различных растворителях

При синтезе углеродных точек из ЛК в формамиде излучательные переходы электронов происходят с уровней с энергиями 2,7; 2,8; 2,6; 2,5 и 2,1 эВ, тогда как при синтезе гидротермальным методом переходы электронов происходят с уровней с энергиями 2,9; 2,8 и 2,5 эВ (рисунок 6 б). Для углеродных точек, синтезированных из п-ФД в формамиде энергии излучательных переходов электронов равны 2,6; 2,5 и 2,3 эВ, для п-ФД в ДМФА – 3,2; 2,1 и 2,0 эВ, для углеродных точек, синтезированных из п-ФД в толуоле энергии излучательных переходов электронов равны 3,1; 2,8; 2,2 и 2,1 эВ.

Было проведено исследование влияния лазерной обработки на люминесценцию углеродных точек. Обработка углеродных точек проводилась синим лазером с длиной волны 420 нм и мощностью 2,5 Вт, с временами обработки от 0,5 до 3,5 минут.



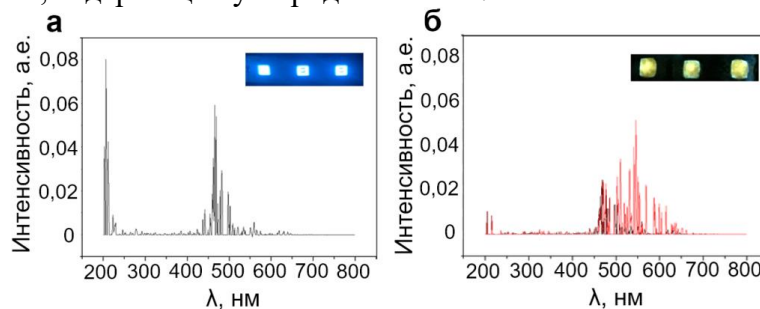
а – спектры люминесценции при возбуждении длиной волны 350 нм; б – спектры люминесценции при возбуждении длиной волны 450 нм; в – зависимость интенсивности пика люминесценции от времени воздействия лазером

Рисунок 13 – Лазерная обработка раствора углеродных точек

Обнаружено, что при лазерной обработке раствора углеродных точек интенсивность пиков люминесценции при 440 нм не меняется (рисунок 13 а), тогда как интенсивность пика при 510 нм плавно уменьшается (рисунок 13 б, в). Возможно, что пик люминесценции при 440 нм обусловлен наличием азотсодержащих функциональных групп, которые не удаляются при лазерной обработке. Уменьшение интенсивности пиков люминесценции при 510 нм относится к кислородсодержащим группам –ОН, С=О и С–О–С, которые удаляются при лазерной обработке.

В пятой главе приведены результаты практического применения углеродных точек в различных приложениях. Были созданы конвертер света, маркировочные люминесцентные чернила, люминесцирующая проводящая композитная пленка на основе поливинилового спирта (ПВС), люминесцирующая ткань. Также было определено критическое количество УТ, которое не подавляет пролиферативную активность фибробластов человека.

Созданный конвертер света представляет собой пленку из эпоксидной смолы, содержащую массив углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты. На рисунке 14 а показан спектр свечения коммерческого светодиода, который имел синее излучение. На рисунке 14 б представлен спектр светодиода после покрытия композитной пленкой, содержащей углеродные точки.

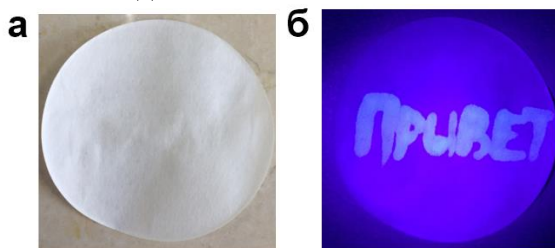


а – синий светодиод; б – синий светодиод после нанесения пленок эпоксидной смолы с углеродными точками

Рисунок 14 – Спектры люминесценции

Видно, что излучение светодиода, покрытого композитной пленкой преобразовалось в зеленый цвет. Углеродные точки, находящиеся внутри созданного конвертера, поглощают синее излучение светодиода и люминесцируют в зелёной области спектра.

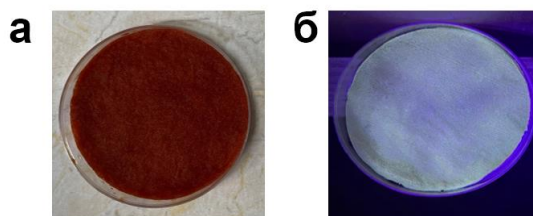
Углеродные точки применимы для создания маркировочных люминесцентных чернил. На рисунке 15 представлена надпись, сделанная люминесцентными чернилами из УТ на фильтровальной бумаге при дневном свете и при подсветке УФ светом. Из рисунка видно, что при подсветке УФ светом четко проявляется надпись на бумаге, тогда как при дневном свете её не видно.



а – при дневном свете; б – под ультрафиолетовым освещением

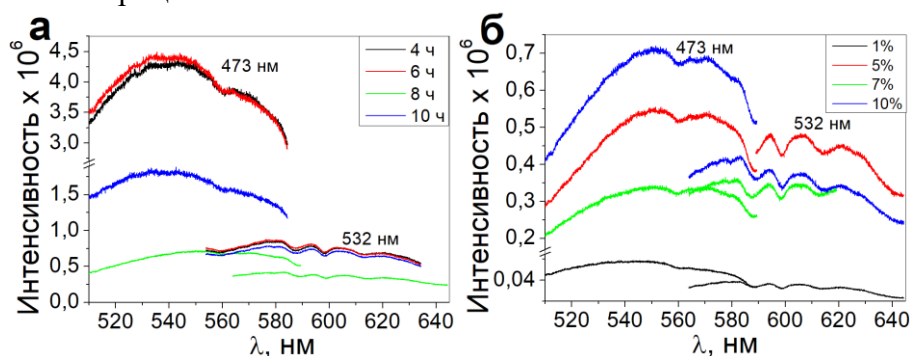
Рисунок 15 – Надпись из раствора углеродных точек на фильтровальной бумаге

Была создана люминесцирующая ткань, которая может применяться в создании электронного текстиля и сенсора, детектирующего наличие УФ лучей. Как видно из рисунка 16 а, ткань, пропитанная раствором углеродных точек, имеет коричневый цвет при дневном свете, а под УФ подсветкой становится светлой с голубовато-зеленым оттенком (Рисунок 16, б).



а – при дневном свете; б – под ультрафиолетовым облучением
Рисунок 16 – Люминесцирующая ткань

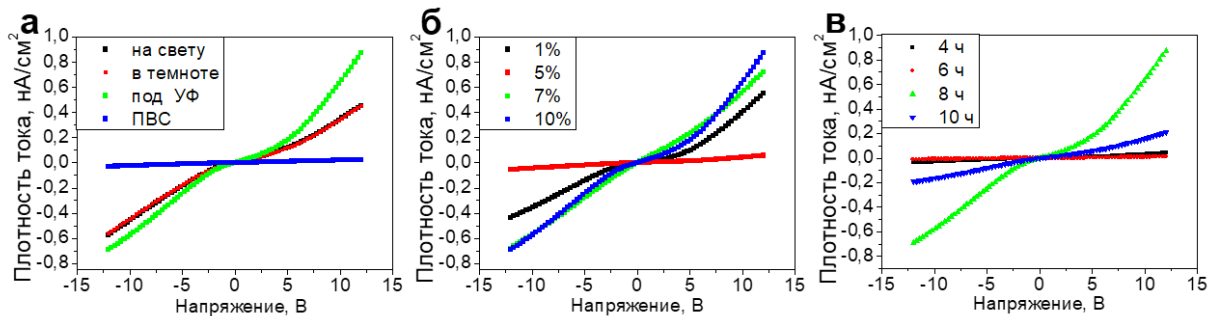
Представляет интерес использование УТ в качестве излучательного слоя в светодиодах. Проведены экспериментальные работы по получению люминесцирующей проводящей композитной пленки, содержащей углеродные точки, синтезированные из ЛК. В качестве полимерной матрицы был использован поливиниловый спирт (ПВС). На рисунке 17 приведены спектры люминесценции пленок ПВС-УТ при возбуждении лазерами с длинами волн 473 и 532 нм при разном времени синтеза и с разным содержанием УТ в матрице.



а – при разном времени синтеза; б – с разным содержанием углеродных точек (длина волны лазера 473 нм и 532 нм)

Рисунок 17 – Спектры люминесценции пленок ПВС-УТ

Для создания светодиодов важной характеристикой является электропроводность излучающего слоя. Для определения электропроводности пленок углеродных точек в матрице ПВС были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ). На рисунке 18 а приведены вольт-амперные характеристики пленок ПВС-УТ с содержанием углеродных точек 10 % и временем синтеза 8 часов, которые были сняты на свету, в темноте и под УФ облучением. Была снята ВАХ пленки ПВС без углеродных точек (рисунок 18 а, синяя кривая), из которой видно, что пленка ПВС является диэлектриком. Вольт-амперные характеристики пленок ПВС-УТ на свету и в темноте одинаковые (рисунок 18 а, черная и красная кривые), их электропроводность равна 4×10^{-11} См. При УФ облучении электропроводность пленки ПВС-УТ возрастает и значение электропроводности достигает величины 1×10^{-10} См. Проводимость пленок ПВС-УТ при УФ подсветке увеличилась в $\sim 2,8$ раз по сравнению с пленками на свету и в темноте. Чувствительность композитных пленок к УФ подсветке обусловлена тем, что эти пленки являются широкозонными полупроводниками.



а – с временем синтеза 8 часов 10 %; б – пленки ПВС-УТ при 8 ч синтеза УТ с разной концентрацией под УФ излучением; в – пленки ПВС-УТ при разном времени синтеза УТ концентрация 10% под УФ излучением

Рисунок 18 – Вольт-амперные характеристики пленок ПВС-УТ

Были исследованы вольт-амперные характеристики ПВС-УТ в зависимости от содержания УТ в матрице ПВС (рисунок 18 б). Результаты показали, что наибольшей электропроводностью обладают пленки с содержанием углеродных точек 10 %. Были исследованы вольт-амперные характеристики ПВС-УТ в зависимости от времени синтеза раствора УТ. На рисунке 18 в представлены ВАХ пленок ПВС-УТ с содержанием углеродных точек 10 % в зависимости от времени синтеза УТ. Измерения проводились под УФ излучением. Видно, что электропроводность пленки ПВС-УТ, содержащей углеродные точки, синтезированные в течение 8 часов, является наибольшей.

Для применения УТ в биомедицинских приложениях нами определено критическое количество УТ, которое не вызывает токсических реакций. Для проверки цитотоксичности были выбраны УТ из черёмухи, которые добавляли в клетки фибробластов человека.

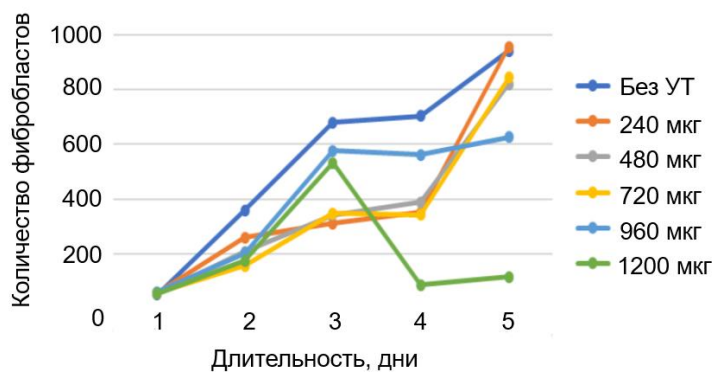


Рисунок 19 – Количество фибробластов на площади 1,8 см² в группах сравнения в зависимости от количества углеродных точек

Были проведены *in vitro* исследования пролиферативной активности дермальных фибробластов человека в зависимости от количества углеродных точек. Показано (рисунок 19), что малые количества УТ (240 мкг, 480 мкг, 720 мкг) не подавляют пролиферативную активность фибробластов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведены гидротермальный и сольвотермальный синтезы углеродных точек с применением разных углеродных прекурсоров и исследованы влияния условий синтеза на их структуру и оптические свойства. По результатам работы, сделаны следующие выводы:

1. Ядра углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты, представляют собой сфероидальные наночастицы со средним радиусом 7 нм, состоящие из нанопластин графена, расположенных на расстоянии 0,34 нм. Поверхности ядер углеродных точек содержат гидроксильные, карбоксильные, эфирные, карбонильные и азотсодержащие функциональные группы. Выявлено влияние прекурсоров на содержание функциональных групп: для углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты основной функциональной группой является карбонильная группа (C=O), из глюкозы – азотсодержащие группы (–NH₂), из сажи – эфирная группа (C–O–C).
2. Люминесценция углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты, глюкозы и сажи берёзовой коры, обусловлена излучательными переходами электронов с уровней с энергиями 3,0; 2,8 и 2,6 эВ, которые связаны с пиридиновым азотом, аминогруппой и с карбонильной группой, соответственно. Углеродные точки, синтезированные из соков брусники, голубики, красной смородины и черёмухи, обладают люминесценцией в области 480-510 нм и имеют аналогичный спектр уровней.
3. Легирование углеродных точек атомами азота с применением аммиака с концентрацией 12 М увеличивает квантовый выход люминесценции до 61 %. Функционализация углеродных точек ортофосфорной кислотой с концентрацией 1,7 М увеличивает квантовый выход люминесценции до 46 %. Среди углеродных точек, синтезированных из соков ягод наибольшим квантовым выходом, равным 22 %, обладают углеродные точки, синтезированные из сока черёмухи.
4. Углеродные точки, синтезированные сольвотермальным методом, имеют бóльшие размеры, чем углеродные точки, синтезированные гидротермальным методом. Это связано с тем, что органические растворители при синтезе вводят набор функциональных групп со сложными молекулярными структурами. При использовании таких органических растворителей как диметилформамид, толуол, пики люминесценции углеродных точек наблюдаются в желто-красной области спектра. Люминесценция углеродных точек, синтезированных сольвотермальным методом, обусловлена излучательными переходами электронов с уровней с энергиями 2,3; 2,2; 2,1 и 2,0 эВ.
5. Легирование атомами азота при сольвотермальном синтезе повышает интенсивность пиков люминесценции. В случае углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в диметилформамиде, увеличение концентрации мочевины от 0,1 до 2,8 М увеличивает интенсивность люминесценции в 8,5 раз. Увеличение интенсивности люминесценции связано с увеличением азотсодержащих функциональных групп.
6. При лазерном облучении раствора с углеродными точками интенсивности пиков люминесценции при 430 и 440 нм остаются постоянными. Эти пики люминесценции связаны с азотсодержащими

функциональными группами, которые не удаляются при лазерной обработке. Уменьшение интенсивности пиков люминесценции при лазерном облучении наблюдается для пиков люминесценции при 475 и 510 нм, которые относятся к кислородсодержащим группам –ОН, С=О и С–О–С.

7. Создан конвертер света на основе углеродных точек, синтезированных гидротермальным методом из лимонной кислоты, преобразующий спектр синего светодиода на желто-зеленый. Изготовлены люминесцентные маркировочные чернила, применимые в качестве невидимых меток на бумаге. Показано, что люминесцирующая ткань, пропитанная раствором углеродных точек, имеет перспективы применения в качестве сенсоров ультрафиолетового излучения. Создана люминесцирующая проводящая композитная пленка на основе поливинилового спирта, содержащая углеродные точки. Полученная пленка является широкозонным полупроводником и её электропроводность чувствительна к ультрафиолетовому излучению. Исследование цитотоксичности углеродных точек показало, что содержание углеродных точек до 960 мкг не подавляет пролиферативную активность дермальных фибробластов.

Благодарности

Выражаю искреннюю благодарность и признательность научному руководителю, кандидату физико-математических наук Смагуловой С.А. (СВФУ, Якутск) кандидату химических наук [Капитонову А.Н.] (СВФУ, Якутск) за неоценимую помощь при работе над диссертацией, планировании экспериментов и обсуждении результатов, а также коллективу лаборатории «Графеновые нанотехнологии» (СВФУ, Якутск).

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Smagulova S. A., **Egorova M. N.**, Tomskaya A. E., Kapitonov A. N. Synthesis of carbon dots with tunable luminescence // Journal of Material Science & Engineering. – 2017. – Vol. 6. – №. 05. – P. 1-6. – DOI: 10.4172/2169-0022.1000376 (Web of Science). 0,69 п.л./0,44 а.л.

2. Tomskaya A. E., **Egorova M. N.**, Kapitonov A. N., Nikolaev D. V., Popov V. I., Fedorov A. L., Smagulova S. A. Synthesis of luminescent N-doped carbon dots by hydrothermal treatment // Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics. – 2018. – Vol. 255, № 1. – P. 1700222. – DOI: 10.1002/pssb.201700222 (Web of Science). /0,58 п.л./0,48 а.л.

3. **Егорова М. Н.**, Томская А. Е., Капитонов А. Н., Алексеев А. А., Смагулова С. А. Гидротермальный синтез люминесцирующих углеродных точек из глюкозы и сажи березовой коры // Журнал структурной химии. – 2018. – Т. 59. – № 4. – С. 814-819. 0,69 п.л./0,31 а.л./

в переводной версии журнала, индексируемой Web of Science и Scopus:

Egorova M. N., Tomskaya A. E., Kapitonov A. N., Alekseev A. A., Smagulova S. A. Hydrothermal synthesis of luminescent carbon dots from glucose and birch bark soot // Journal of Structural Chemistry. – 2018. – Vol. 59. – P. 780-785. – DOI: 10.1134/S0022476618040054.

4. Томская А. Е., Просвирин И. П., **Егорова М. Н.**, Смагулова С. А., Асанов И. П. Структурные и оптические свойства N-легированных и B-легированных углеродных точек // Журнал структурной химии. – 2020. – Т. 61. – № 5. – С. 860-868. 0,92 п.л./0,48 а.л.

в переводной версии журнала, индексируемой Web of Science и Scopus:

Tomskaya A. E., Prosvirin I. P., **Egorova M. N.**, Smagulova S. A., Asanov I. P. Structural and Optical Properties of N-Doped and B-Doped Carbon Dots // Journal of Structural Chemistry. – 2020. – Vol. 61. – P. 818-825. – DOI: 10.1134/S0022476620050194.

5. **Егорова М. Н.**, Капитонов А. Н., Алексеев А. А., Образцова Е. А. Свойства углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты и мочевины / Журнал структурной химии. – 2020. – Т. 61. – № 5. – С. 853-859. 0,69 п.л./0,28 а.л.

в переводной версии журнала, индексируемой Web of Science и Scopus:

Egorova M. N., Kapitonov A. N., Alekseev A. A., Obraztsova E. A. Properties of carbon dots synthesized solvothermally from citric acid and urea // Journal of Structural Chemistry. – 2020. – Vol. 61. – P. 811-817. – DOI: 10.1134/S0022476620050182

6. Гольдерова А. С., Шадрин С. С., Николаева И. Э., **Егорова М. Н.**, Евсеева Ю. Р., Троев И. П., Егоров А. Н. Пролиферативная активность дермальных фибробластов в зависимости от концентрации углеродных точек // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: Естественные и технические науки. – 2021. – № 6. – С. 18-25. – DOI 10.37882/2223-2966.2021.06.10. 0,92 п.л./0,24 а.л.

7. **Егорова М. Н.**, Куркина И. И., Дьяконов А. А. Получение углеродных точек в матрице поливинилового спирта и исследование их свойств // Ползуновский вестник. – 2023. – № 1. – С. 245-251. – DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.01.031 (ВАК). 0,4 п.л./0,3 а.л.

8. **Egorova M.**, Tomskaya A., Smagulova S. A. Optical Properties of Carbon Dots Synthesized by the Hydrothermal Method // Materials. – 2023. – Т. 16. – №. 11. – С. 4018. DOI: 10.3390/ma16114018 (Web of Science). 1,27 п.л./0,51 а.л.

Статьи в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Web of Science/Scopus:

9. **Egorova M. N.**, Tomskaya A. E., Kapitonov A. N., Smagulova S. A., Alekseev A. A. Investigation of luminescence quantum yields of carbon dots synthesized from ethylene glycol, citric acid and berries // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing. – 2018. – Vol. 1124. – №. 8. – P. 081002. – DOI: 10.1088/1742-6596/1124/8/081002. 0,69 п.л./0,23 а.л.

10. **Egorova M. N.**, Tomskaya A. E., Kapitonov A. N., Alekseev A. A., Smagulova S. A. Synthesis of carbon dots and their optical properties // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC. – 2018. – Vol. 2041. – №. 1. – P. 020029. – DOI: 10.1063/1.5079360. 0,46 п.л./0,15 а.л.

11. Tomskaya A. E., **Egorova M. N.**, Smagulova S. A. Investigation of optical and electrical properties of nitrogen-and boron-doped carbon dots films // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC. – 2018. – Vol. 2041. – №. 1. – P. 020022. – DOI: 10.1063/1.5079353. 0,46 п.л./0,32 а.л.

12. Kapitonov A. N., **Egorova M. N.**, Tomskaya A. E., Smagulova S. A., Alekseev A. A. Hydrothermal synthesis of carbon dots and their luminescence // AIP conference proceedings. – AIP Publishing LLC. – 2018. – Vol. 2041. – №. 1. – P. 030003. – DOI: 10.1063/1.5079363. 0,46 п.л./0,16 а.л.

13. Timofeeva T. E., **Egorova M. N.**, Tomskaya A. E., Smagulova S. A. Ab initio calculations of energy and IR spectra of edge functionalized graphene quantum dots // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC. – 2018. – Vol. 2041. – №. 1. – P. 020019. –

DOI: 10.1063/1.5079350. 0,46 п.л./0,26 а.л.

14. Smagulova S. A., **Egorova M. N.**, Tomskaya A. E. Investigation of the properties of carbon quantum dots synthesized by the hydrothermal method //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing. – 2019. – Vol. 693. – №. 1. – P. 012031. – DOI: 10.1088/1757-899X/693/1/012031. 0,92 п.л./0,34 а.л.

15. **Egorova M. N.**, Smagulova S. A. Effect of laser treatment on the luminescence of carbon dots synthesized by the hydrothermal method //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC. – 2021. – Vol. 2328. – №. 1. – P. 050007. – DOI:10.1063/5.0042251. 0,46 п.л./0,27 а.л.

16. Timofeeva T. E., **Egorova M. N.**, Tomskaya A. E. Calculations of electronic absorption spectra of polycyclic aromatic hydrocarbon models of graphene quantum dots //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC. – 2021. – Vol. 2328. – №. 1. – P. 050022. – DOI:10.1063/5.0042367. 0,46 п.л./0,24 а.л.

Патенты на изобретение:

17. Способ получения углеродных точек из прекурсора бересты березы: пат. 2727388 С1 Рос. Федерация: МПК С01В 32/15, G01N 21/64. / **Егорова М. Н.**, Капитонов А. Н.; заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова». – № 2020109026: заявл. 01.03.2020; опубл. 21.07.2020. (Евразийский патент № 038780 «Способ получения углеродных точек из прекурсора бересты березы» Заяв. № 2020092142; заявл. 08.10.20; опубл. 19.10.24.).

18. Способ получения раствора углеродных точек из соков ягод: пат. 2804088 С1 Рос. Федерация: МПК G01N 21/64, B82Y 20/00, A23L 5/30. / **Егорова М. Н.**, Смагулова С. А.; заявитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова». – № 2022135154: заявл. 29.12.2022; опубл. 26.09.2023.

Публикации в прочих научных изданиях:

19. **Егорова М. Н.**, Смагулова С. А. Влияние легирования и функционализации углеродных точек на их свойства // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2022. – № 3(89). – С. 14-26. 1,50 п.л./0,44 а.л.