

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»

На правах рукописи



Егорова Марфа Никитична

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

2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук, доцент
Смагулова Светлана Афанасьевна

Якутск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Методы синтеза углеродных точек.....	13
1.2 Структура углеродных точек.....	15
1.3 Оптические свойства углеродных точек	21
1.4 Применение углеродных точек в практических приложениях.....	36
1.5 Выводы к главе 1	40
2 МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	42
2.1 Материалы для синтеза углеродных точек	42
2.2 Гидротермальный синтез углеродных точек	43
2.3 Сольвотермальный синтез углеродных точек	44
2.4 Методы исследования свойств углеродных точек	46
2.5 Создание конвертера света, люминесцирующей проводящей композитной пленки, люминесцентных чернил и люминесцирующей ткани на основе углеродных точек	47
2.6 Методология диссертационного исследования	48
3 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ	49
3.1 Влияние прекурсоров на структуру углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты, глюкозы и сажи берёзовой коры.....	49
3.2 Исследование влияния химического состава углеродных точек на их оптические свойства	57
3.3 Использование природных прекурсоров в синтезе углеродных точек.....	61
3.4 Исследование влияния функционализации и легирования на квантовый выход люминесценции углеродных точек	65
3.5 Выводы к главе 3	71
4 ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК.....	73

4.1 Исследование структуры и оптических свойств углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в формамиде	73
4.2 Влияние условий синтеза на люминесцентные свойства углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в диметилформамиде.....	79
4.3 Определение особенностей структуры и оптических свойств углеродных точек, синтезированных из п-фенилендиамина в различных растворителях.....	85
4.4 Влияние лазерного облучения на люминесценцию углеродных точек.....	89
4.5 Выводы к главе 4	93
5 ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК	96
5.1 Конвертер света на основе углеродных точек.....	96
5.2 Люминесцентные маркировочные чернила и люминесцирующая ткань...	97
5.3 Люминесцирующая проводящая композитная пленка, содержащая углеродные точки.....	100
5.4 Цитотоксичность углеродных точек	102
5.5 Выводы к главе 5	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	109
Приложение А	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время синтез новых углеродных наноматериалов, обладающих люминесцентными свойствами, является перспективным и актуальным направлением научных исследований [1]. 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. [2]. 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 [3]. 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 [4]. Благодаря своим уникальным характеристикам, углеродные точки являются перспективной заменой традиционных полупроводниковых квантовых точек (CdTe, CdS, CdSe, ZnSe, ZnS и др.) [5]. 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 [6]. 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 [7, 4]

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 темы исследования.

Заметный вклад в исследования на тему углеродных точек сделан учеными из Китая и Республики Корея. В России интерес к углеродным точкам появился недавно. Известно, что темой углеродных точек занимаются в Санкт-Петербурге в НИУ ИТМО под руководством А. Рогача.

В последние годы было проведено множество исследований, посвященных синтезу и характеристике свойств углеродных точек. Однако, механизмы формирования структуры углеродных точек при различных условиях синтеза до конца не изучены. Также, до сих пор остаются многие аспекты влияния условий синтеза на оптические свойства углеродных точек, которые требуют дальнейших исследований.

В настоящее время большинство авторов [8-10] придерживаются мнения, что углеродные точки состоят из аморфного, либо кристаллического ядра и оболочки, состоящей из кислород- и азотсодержащих групп [11-16]. Из-за сложной природы структуры углеродных точек понимание взаимосвязей между структурой и оптическими свойствами углеродных точек является затруднительным [17]. В связи с этим, до сих пор не существует единой общепринятой модели структуры углеродных точек.

Одним из главных свойств углеродных точек является их яркая люминесценция [18]. Свойства люминесценции УТ можно менять посредством легирования различными гетероатомами и функционализации различными

молекулами. Легирование гетероатомами (N, O, S и др.) может увеличить интенсивность и квантовый выход люминесценции УТ, но необходимо определить оптимальные условия легирования для достижения максимального квантового выхода люминесценции, а также изучить влияние гетероатомов на структуру и химический состав углеродных точек [16, 19]. Функционализируя углеродные точки лекарственными препаратами, можно применять их в области биомедицины (биовизуализация, доставка лекарств) [20]. Однако, понимание воздействия углеродных точек на живые организмы и окружающую среду остается недостаточным. Как углеродные точки взаимодействуют с клетками и тканями живых организмов, каковы их биологические эффекты и возможные применения в медицине – все это требует дальнейших исследований.

Для применения углеродных точек в области биомедицины актуальным является получение углеродных точек, с люминесценцией в красной области спектра (625 – 740 нм), так как красное излучение легко проникает в биологические ткани [21]. Большинство углеродных точек обладают сильным поглощением в УФ-диапазоне и люминесценцией в сине-зеленой области спектра с длиной волны менее 600 нм. Это приводит к сильному поглощению, приводящему к неглубокому проникновению в ткань, сильным помехам от автофлуоресценции самих биологических тканей в сине-зеленой области, что значительно ограничивает дальнейшее применение углеродных точек в биомедицине [22-24]. В связи с этим, представляет большой интерес синтез углеродных точек с люминесценцией в красной области спектра, которые возбуждаются видимым светом.

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 поставленной цели были 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 проводящей люминесцирующей 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 ($-NH_2$), 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 %. При функционализации 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 жёлто-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 ($-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$). 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 результатов. 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 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 из 1 приложения.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Углеродные точки – это новый класс люминесцирующих углеродных наноматериалов, которые были открыты относительно недавно. Они обладают уникальными свойствами, такими как яркая, настраиваемая люминесценция, высокая фотостабильность, хорошая биосовместимость и низкая токсичность. Благодаря этим свойствам углеродные точки вызывают большой интерес в научном сообществе и являются перспективным материалом для практических приложений.

1.1 Методы синтеза углеродных точек

В настоящее время существуют разнообразные методы синтеза углеродных точек, которые делятся на методы «сверху-вниз» (электрохимическое расщепление, химическое окисление, дуговой разряд и др.) и «снизу-вверх» (гидротермальный и сольвотермальный синтезы, микроволновый пиролиз, ультразвуковой синтез и др.) [25-27]. Методы «сверху-вниз» основаны на фрагментации аллотропных модификаций углерода, таких как графен, оксид графена (ОГ), углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные волокна и др. на более мелкие частицы. Недостатками методов «сверху-вниз» являются необходимость последующей обработки поверхности УТ для получения хороших люминесцентных свойств, а также тщательной очистки от других продуктов реакции [28].

В методах «снизу-вверх» углеродные точки синтезируются путем самосборки атомов углерода, образующихся при распаде небольших молекул (глюкоза, лимонная кислота, крахмал и др.) в различных растворителях. Методы «снизу-вверх», в отличие от методов «сверху-вниз», позволяют легче управлять химическим составом и типами функциональных групп УТ, а также настраивать их оптические свойства [4]. Схема проведения гидротермального и сольвотермального синтезов приведена на Рисунке 1.

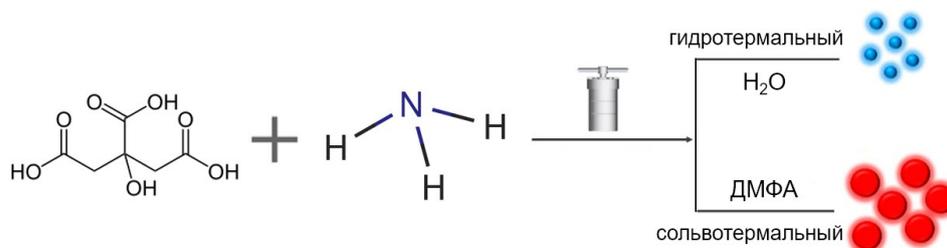


Рисунок 1 – Схема гидротермального и сольвотермального синтезов

Как показано на Рисунке 1, в процессе гидротермального/сольвотермального синтеза прекурсор и легирующий агент растворяются в воде или органическом растворителе, после чего реакцию смесь переносят в автоклав и нагревают в печи в течение нескольких часов при температурах в диапазоне от 160 до 250 °С. После завершения синтеза реакцию смесь охлаждают и очищают от непрореагировавших молекул, их производных, а также от крупных агломератов с использованием центрифугирования, диализа и фильтрации. В течение синтеза в растворе происходят процессы карбонизации и полимеризации, приводящие к образованию углеродных точек. На Рисунке 2 приведена подробная схема механизма образования углеродных точек.

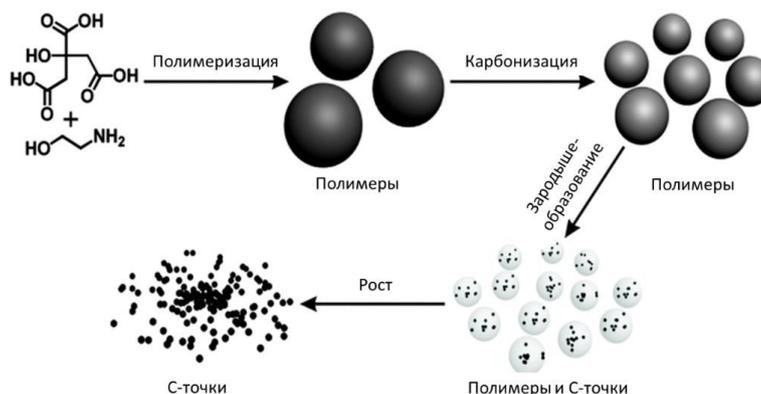


Рисунок 2 – Механизм образования углеродных точек из лимонной кислоты в моноэтанолаmine [29]

В работе Ни с соавторами [29] были подробно изучены этапы формирования УТ из моноэтаноламина и лимонной кислоты. Исследователями было установлено, что процесс формирования углеродных точек включает несколько этапов: полимеризацию, карбонизацию, образование зародышей и их рост (см. Рисунок 2).

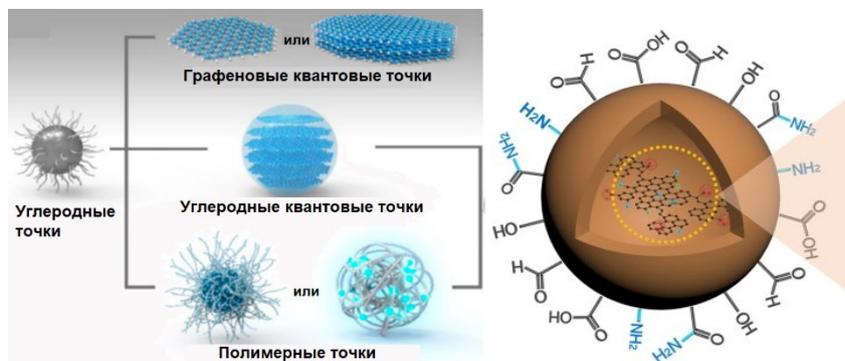
Для этого, авторы извлекали углеродные точки с различных этапов реакции и проводили анализ на ПЭМ. Сперва к моноэтаноламину добавляли лимонную кислоту при комнатной температуре и на данном этапе наночастиц не было обнаружено. Когда температура реакции достигла 130 °С, были обнаружены крупные полимерные наночастицы диаметром ~150 нм. При повышении температуры до 150 °С полимерные наночастицы сжимались примерно до 60 нм в процессе дегидратации. При повышении температуры до 170 °С внутри более сжатых фрагментов полимерных наночастиц происходит образование множества зародышей УТ диаметром ~1,5 нм. Далее, нагревание при 170 °С в течение 10 ч приводит к исчезновению полимерных наночастиц и увеличению размеров УТ примерно до 3,5 нм. По такому механизму происходит образование большинства УТ, синтезированных методами «снизу-вверх» [31–33].

Используя методы «снизу-вверх», можно получать углеродные точки с высоким значением квантового выхода люминесценции [34]. В зависимости от растворителя и условий синтеза можно получать УТ с разными размерами и люминесцентными свойствами. Изменяя параметры, такие как температура синтеза [35], молярное отношение прекурсоров и длительность процесса [36, 37], можно контролировать структуру и настраивать оптические характеристики углеродных точек. Также методы «снизу-вверх» отличаются экологичностью, что позволяет применять их для разработки так называемого «зеленого» синтеза УТ, при котором в качестве углеродных прекурсоров используются природные, возобновляемые материалы [38-41], такие как биоматериалы [42, 43] и пищевые отходы, а также нетоксичные химикаты и растворители [44, 45]. Разработка экологичных методов синтеза нетоксичных УТ, применимых для человеческого организма, в настоящее время является актуальным направлением.

1.2 Структура углеродных точек

В настоящее время углеродные точки делятся на следующие типы: графеновые квантовые точки, углеродные точки и полимерные точки (Рисунок 3 а).

Как видно из Рисунка 3, ядра графеновых квантовых точек состоят из одного или нескольких нанопластин графена, в то время как ядра углеродных точек имеют сферические формы. Полимерные точки не обладают кристаллической структурой и представляют собой сферические неупорядоченные наночастицы [46].



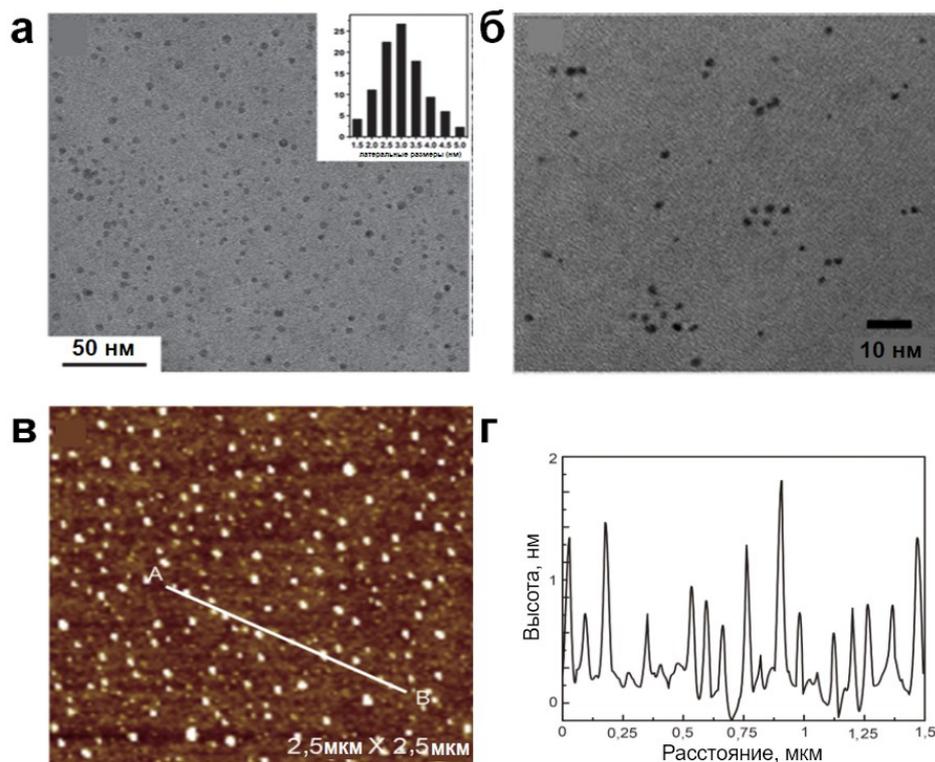
а – классификация углеродных точек [46]; б – строение углеродной точки [47]

Рисунок 3 – Структура углеродных точек

Углеродные точки состоят из углеродного ядра и ряда функциональных групп, прикрепленных к поверхностям ядер (Рисунок 3, б) [47]. Основными функциональными группами являются такие группы, как гидроксильные ($-\text{OH}$), карбонильные ($-\text{COO}$), карбоксильные ($-\text{COOH}$), аминогруппы ($-\text{NH}_2$). Гидроксильные группы являются наиболее часто встречающимися функциональными группами на поверхности углеродных точек, поскольку многие органические молекулы, используемые в качестве предшественников, имеют в структурах $-\text{OH}$ группы. Карбоксильные группы также являются распространённой функциональной группой, прикрепляемой к поверхности УТ. Появление групп $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$ связано с процессами окисления, происходящими во время синтеза УТ [48]. Благодаря этим двум видам функциональных групп большинство углеродных точек растворимы в воде. Для получения аминогрупп в углеродных точках в раствор вводятся реагенты, содержащие атомы азота (аммиак, мочевины и др.).

Для исследования форм и латеральных размеров УТ широко применяются методы электронной и атомно-силовой микроскопий. На Рисунке 4 представлены

снимки углеродных точек, полученных на СЭМ (Рисунок 4 а) [49], ПЭМ (рисунок 4 б) [50] и АСМ, а также профиль высоты УТ (рисунок 4 в, г) [51].



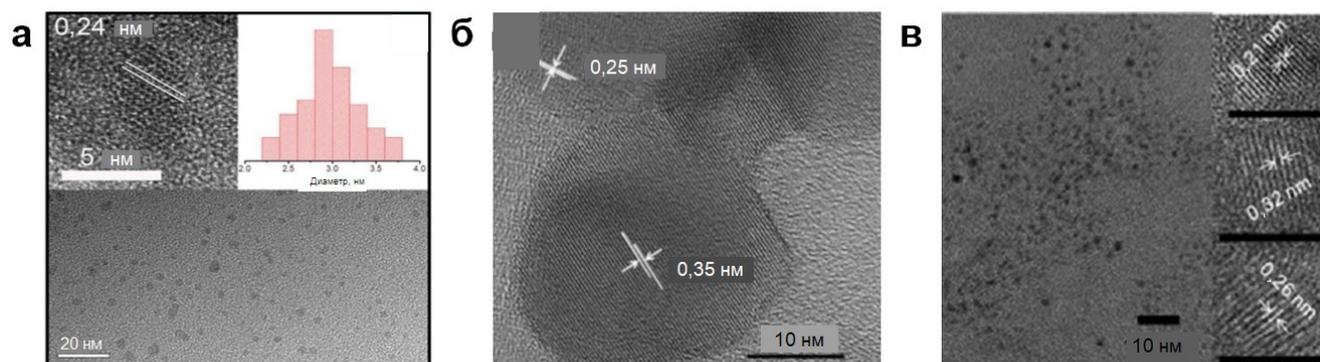
а – из графеновых листов (вставка: распределение по размерам) [49]; б – из хлороформа [50]; в, г – из оксида графена [51]

Рисунок 4 – Изображения со сканирующего, просвечивающего электронного и атомно-силового микроскопов и профиль высоты углеродных точек

Как видно из снимков на Рисунке 4, углеродные точки имеют круглые формы. Средние латеральные размеры УТ, синтезированных из графеновых листов гидротермальным методом, составили 3 нм (вставка на Рисунке 4 а). На Рисунке 4 б представлены снимки ПЭМ углеродных точек, синтезированных из хлороформа, из которых видно, что УТ имеют размеры в интервале от 1 нм до 3 нм. На Рисунке 4 в представлены снимки с атомно-силового микроскопа УТ, синтезированных из листов оксида графена, гидротермальным методом. Средние латеральные размеры полученных УТ, составили 7 нм, средняя высота равна 1,5 нм. Исследованию структуры углеродных точек посвящено множество работ [52, 31, 53-56], которые

показали, что формы углеродных точек независимо от типа прекурсоров и методов синтеза являются круглыми, а их латеральные размеры лежат в интервале от 1 нм до 20 нм в зависимости от условий синтеза. Латеральные размеры УТ зависят от типа прекурсоров, времени синтеза и температуры [57, 58, 59]. При увеличении времени синтеза от 5 мин до 60 мин средние латеральные размеры углеродных точек, синтезированных из D-глюкозы путем гидротермальной обработки при 200°C, увеличивались от 12 до 35 нм, соответственно [58]. Повышение температуры от 150 до 300 °C изменило размеры УТ, синтезированных из лимонной кислоты и этилендиамина методом пиролиза, от 100 – 200 до 4 нм [59]. В работе [60] были проведены синтезы УТ в воде и диметилформамиде в разных соотношениях. Показано, что УТ, синтезированные в воде имели размеры 2 нм, а при смешивании воды и ДМФА в разных соотношениях, размеры УТ плавно увеличивались, достигая значений размеров равных 6 нм в растворе ДМФА без воды.

Наибольшую информацию о структуре ядра углеродных точек дают снимки, сделанные на просвечивающем электронном микроскопе с высоким разрешением ($<2,5\text{\AA}$) [61-63]. Снимки ПЭМ высокого разрешения, полученные разными исследовательскими группами [64, 65, 66] представлены на Рисунке 5 а-в.

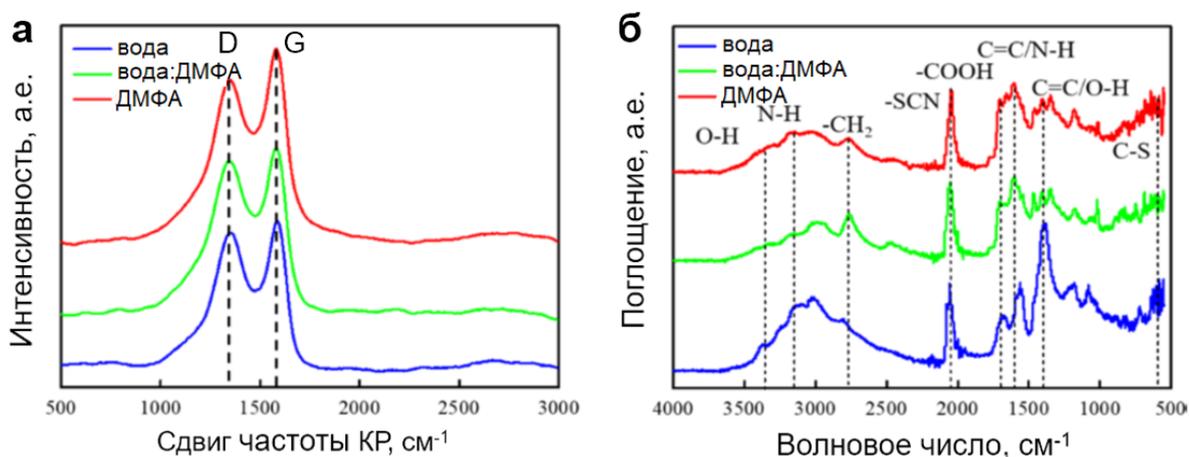


а – из лимонной кислоты [64]; б – из триэтилтетрамина с п-бензохиноном [65]; в – из диэтиламина с хлороформом [66]

Рисунок 5 – Изображения с просвечивающего электронного микроскопа углеродных точек

На Рисунке 5 а приведены снимки ПЭМ для УТ, синтезированных гидротермальным методом из лимонной кислоты с мочевиной. Во вставке рисунка 6 а приведен снимок ПЭМ высокого разрешения, где обнаружены полосы в ядре углеродных точек, расстояния между которыми равны 0,24 нм. Полосы с расстояниями между ними 0,35 и 0,25 нм, обнаружены для УТ, синтезированных из триэтилентетрамина с п-бензохиноном (Рисунок 5 б). В работе [66] показано наличие трех разных величин расстояний между полосами УТ: 0,21; 0,26 и 0,32 нм (Рисунок 5 в). Такие полосы в ядрах углеродных точек также обнаружены в работах других авторов [67-69], и расстояния между ними составляют 0,21; 0,24 – 0,26; 0,32 и 0,35 нм. Многие авторы утверждают [70-77], что появление таких полос в углеродных точках свидетельствует о том, что ядра углеродных точек являются кристаллическими.

Метод комбинационного рассеяния света (КРС) дает дополнительную информацию о структуре углеродных точек. На Рисунке 6 а показаны спектры КРС углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты гидротермальным методом в разных растворителях [60].



а – спектры комбинационного-рассеяния света углеродных точек; б – инфракрасные спектры

Рисунок 6 – Структура углеродных точек [60]

Как видно из Рисунка 6, в спектрах комбинационного рассеяния света углеродных точек наблюдаются пики G (1600 см^{-1}) и D (1350 см^{-1}). Пик G связан с

кристаллическим графитовым углеродом, вызванным плоскостной модой валентных колебаний E_{2g}. Пик D соответствует неупорядоченному углероду, возникающему из-за перехода атома углерода из состояния sp²– в состояние sp³–гибридизации. Отношение интенсивностей пиков I_G/I_D может быть использовано для анализа структуры углеродного ядра, включая степень кристалличности и относительное содержание атомов углерода в ядре по сравнению с атомами углерода на поверхности углеродных точек. Отношения I_G/I_D составляют 1,11 для углеродных точек, синтезированных в воде, 1,20 для УТ, синтезированных в смеси вода:ДМФА (1:1) и 1,24 для УТ, синтезированных в ДМФА. Смена растворителя увеличивает интенсивность пика G, что указывает на более высокую степень графитизации углеродных точек [60].

Инфракрасная спектроскопия даёт информацию о содержании функциональных групп в углеродных точках. На Рисунке 6 б представлены ИК-спектры углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты с тиомочевинной в воде, смеси вода:ДМФА (1:1) и ДМФА. На спектре ИК были обнаружены пики при 570 – 600 см⁻¹ (связь C–S) и 2050 см⁻¹ (связь –SCN), которые указывают на легирование углеродных точек атомами азота и серы. Пики при 3370 см⁻¹ и 3160 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям группы O–H и N–H. Пики при 1710 см⁻¹, 1610 см⁻¹ и 1410 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям группы C=O в –COOH, деформационному колебанию C=C/N–H и C=C/O–H, соответственно. Количество кислородсодержащих функциональных групп уменьшается (особенно для O–H) при смене растворителя с воды на ДМФА. Эти результаты показывают, что объемное соотношение ДМФА и воды оказывает существенное влияние на типы и количество функциональных групп в углеродных точках [60].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) даёт информацию о конкретных атомах, присутствующих в углеродных точках. На Рисунке 7 представлены спектры РФЭ для УТ, синтезированных из лимонной кислоты с тиомочевинной в воде, смеси вода:ДМФА (1:1) и ДМФА. Как показано на Рисунке 7 а-в, основными атомами в углеродных точках являются кислород, азот, углерод и сера.

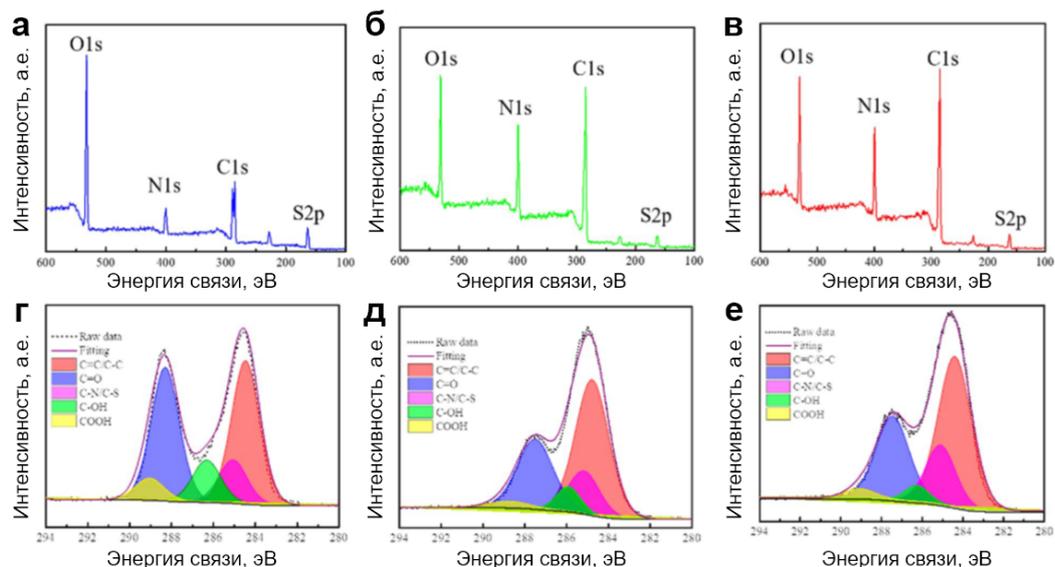


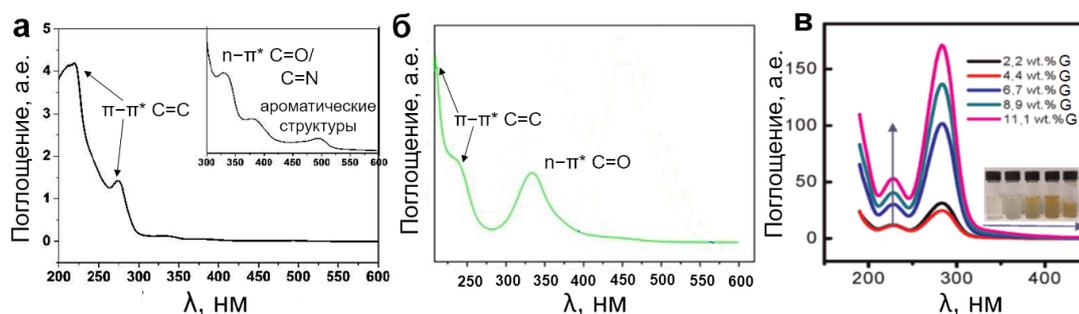
Рисунок 7 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры углеродных точек [60]

Эти четыре типа атомов O1s, N1s, C1s и S2p дают пики РФЭ, расположенные при 531, 400, 285 и 163 эВ, соответственно. Показано, что отношения O/C составляют 75 % при синтезе в воде, 25 % в растворе вода:ДМФА и 24 % в ДМФА. Спектры C1s в разных растворителях (Рисунок 7 г-е) разделены авторами работы на пять пиков: C=C/C-C (284,5 эВ), C-N/C-S (285,1 эВ), C-OH (286,3 эВ), C=O (288,3 эВ) и O=C-OH (289,0 эВ). Как видно из рисунков, при переходе от воды на органический растворитель происходит увеличение содержания C=C и уменьшение кислородсодержащих групп (-OH, -COOH, -C=O), что согласуется с результатами, полученными из ИК-спектров [60]. В работе [78] показано, что в зависимости от прекурсоров в УТ меняются типы функциональных групп. В углеродных точках из аскорбиновой кислоты преобладает -OH группа, в то время как, в УТ, синтезированных из сахарозы, имеется набор функциональных групп: -OH, C-N и C-O/C-O-C.

1.3 Оптические свойства углеродных точек

Оптические свойства углеродных точек зависят от условий синтеза таких как время, температура, типы растворителей, а также функционализация различными молекулами и легирование гетероатомами.

Углеродные точки проявляют высокую способность к поглощению ультрафиолетового и синего излучения, в то время как их поглощение в видимой области спектра является незначительным. Исследования показывают, что поглощение света в диапазоне 230-270 нм обусловлено электронными переходами в связях C=C/C–C. Пики, наблюдаемые в диапазоне 350-600 нм, связаны с различными функциональными группами и зависят от условий синтеза. Согласно результатам работы [85], поглощение света в диапазоне 350-400 нм обусловлено переходами $n-\pi^*$ в связях C=O/C=N, в то время как поглощение в диапазоне 400-600 нм связано с различными ароматическими структурами [86-88]. На Рисунке 8 а-в представлены спектры поглощения углеродных точек, синтезированных гидротермальным методом из разных прекурсоров (п-аминосалициловая кислота, лимонная кислота, глюкоза).



а – из п-аминосалициловой кислоты [89]; б – из лимонной кислоты [90]; в – из глюкозы [91]

Рисунок 8 – Спектры поглощения углеродных точек из разных прекурсоров

В спектрах поглощения УТ, синтезированных из п-аминосалициловой кислоты наблюдается два пика поглощения (Рисунок 8 а) в области 225 нм и 274 нм, связанные с $\pi-\pi^*$ переходами ароматических связей C=C. На увеличенном спектре поглощения в диапазоне от 300 до 600 нм, представленном на рисунке 8а, можно увидеть три характерных пика. Исследователи связывают эти пики с переходами $n-\pi^*$ в связях C=O/C=N и других ароматических структурах. Спектры поглощения УФ, полученные при пиролизе лимонной кислоты с аммиаком и показанные на рисунке 8б, демонстрируют два пика поглощения при 237 нм и 333

нм, которые соответствуют π - π^* переходам в связях C=C в sp^2 доменах и переходам n - π^* в связях C=O, соответственно. [90]. В спектрах поглощения УТ, синтезированных из глюкозы видно два пика поглощения при 228 нм и 282 нм, которые обусловлены π - π^* переходами связи C=C и n - π^* переходом связи C=O, соответственно (Рисунок 8 в) [91].

Пики поглощения углеродных точек зависят от изменения времени синтеза. В работе [92] авторы синтезировали углеродные точки из глюкозы при разных временах синтеза. В углеродных точках, синтезированных в течение 4 часов присутствовало два пика: один при 244 нм, относящийся к π - π^* переходу в ароматических доменах sp^2 , и другой пик поглощения при 303 нм, приписываемый n - π^* переходу связи C=O. При увеличении времени синтеза до 6 часов в спектре поглощения УТ сохранился пик при 303 нм, тогда как интенсивность пика поглощения при 244 нм уменьшилась. Дальнейшее увеличение времени синтеза до 12 часов уменьшило интенсивность пика поглощения при 303 нм, и сформировало новый пик при ~ 320 нм, который приписывается n - π^* переходам связи C=O.

Пики поглощения также изменяются в зависимости от изменения температуры при синтезе. В работе [93] показано, что в углеродных точках, легированных азотом (N-УТ), синтезированных при 120 °С пиков поглощения при 235 и 335 нм не было обнаружено; тогда как для N-УТ, синтезированных при температурах от 140 до 220 °С появлялись пики поглощения при 338 и 328 нм, при этом интенсивность поглощения увеличивалась в диапазоне температур 140–180 °С, а затем снижалась в диапазоне от 180–220 °С. Кроме того, интенсивность полосы поглощения при 235 нм демонстрирует те же закономерности изменения, что и интенсивность полосы поглощения при 335 нм. Пик поглощения с центром при 235 нм приписывается π - π^* -переходам в ароматической связи C=C, а пик с центром при 335 нм относятся к n - π^* -переходу в связях C=O или C–ОН. Этот результат показывает, что температура реакции влияет на свойства поглощения N-УТ в УФ и видимой областях спектра. Для УТ без легирования атомами азота, синтезированных при 180 °С наблюдается только широкое поглощение после 270

нм, что указывает на то, что легирование азотом меняет свойства поглощения углеродных точек.

Поглощение в УФ и видимой областях спектра зависит от типа растворителей. В работе [60] показано, что в спектрах поглощения УТ, синтезированных в воде имеет место два пика при 320 нм и 650 нм, в то время как в ДМФА пики расположены при 320 нм и 420 нм (Рисунок 9).

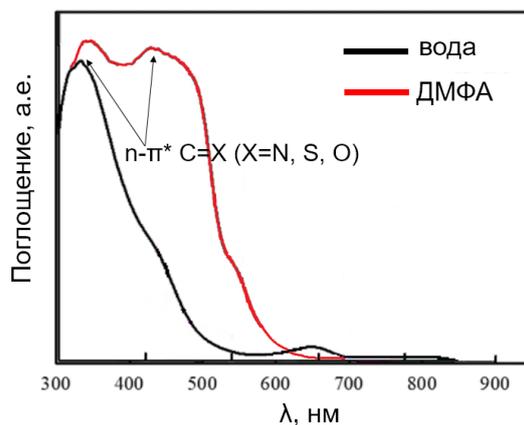
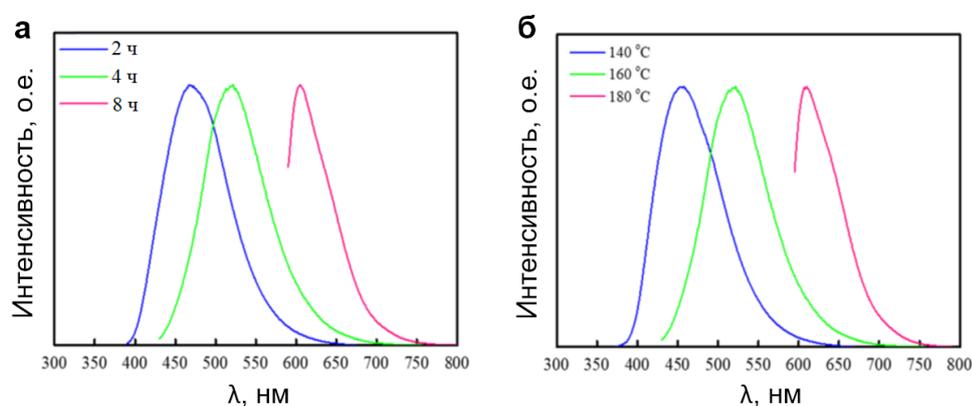


Рисунок 9 – Спектры поглощения углеродных точек в воде и в диметилформамиде

Из рисунка видно, что в зависимости от растворителей пики поглощения располагаются при разных длинах волн. Различия в спектрах поглощения углеродных точек в разных растворителях могут быть обусловлены несколькими факторами: 1) углеродные точки могут взаимодействовать с молекулами растворителя, что может привести к изменению их электронной структуры и, следовательно, к изменению спектра поглощения. Например, некоторые растворители могут образовывать комплексы с углеродными точками, что может привести к появлению новых пиков или изменению интенсивности существующих пиков; 2) растворитель может изменять рН или температуру, что может влиять на электронную структуру и спектр поглощения углеродных точек; 3) разные растворители могут иметь различную способность диспергировать углеродные точки и разную концентрацию углеродных точек в растворе, что также может привести к изменению пиков спектра поглощения.

Углеродные точки привлекли большое внимание благодаря наличию яркой люминесценции. В отличие от полупроводниковых квантовых точек, люминесценцию углеродных точек можно настраивать, меняя условия синтеза (время, температуру, растворители и др.). Как отмечено в исследовании [60], пики люминесценции углеродных точек меняются в зависимости от таких условий синтеза как время и температура. На рисунках 10 а и 10 б показаны спектры люминесценции углеродных точек, полученных из лимонной кислоты и тиомочевины в смеси воды и ДМФА в соотношении 1:1 при различных временах и температурах синтеза.

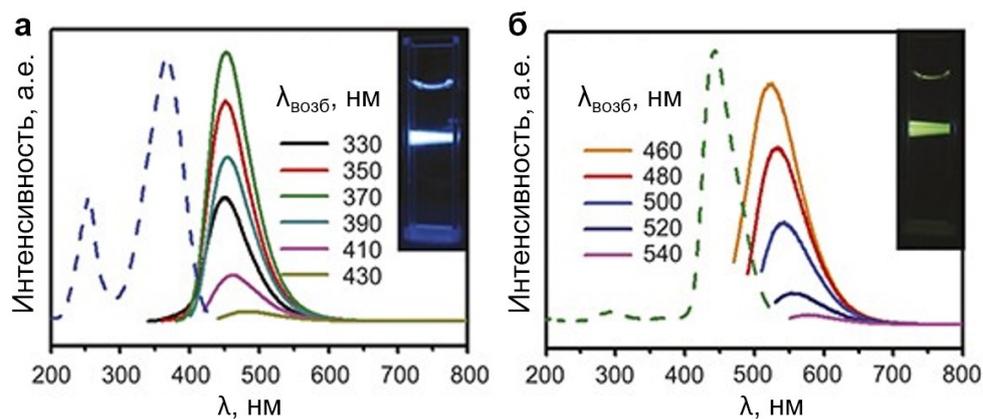


а – при временах синтеза 2; 4 и 8 часов; б – при температурах синтеза 140; 160 и 180 °С

Рисунок 10 – Спектры люминесценции углеродных точек [60]

Из рисунков видно, что при увеличении времени синтеза от 2 до 8 часов пики люминесценции углеродных точек смещаются от 406 до 605 нм. Увеличение температуры от 140 до 180 °С также смещает пики люминесценции в длинноволновую область от 450 до 610 нм.

Большую роль в настройке люминесценции углеродных точек играет тип растворителей. На Рисунке 11 а, б приведены спектры люминесценции углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в воде (Рисунок 11 а) и ДМФА (Рисунок 11 б) [69].

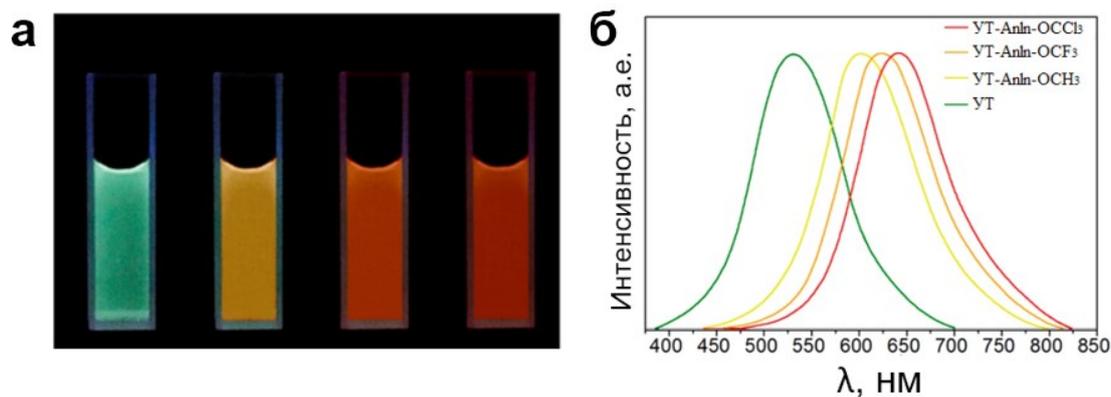


а – в воде; б – в диметилформамиде

Рисунок 11 – Спектры люминесценции углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты [69]

Показано, что у углеродных точек, синтезированных в воде, в отличие от УТ, синтезированных в ДМФА, максимум пика люминесценции при 440 нм не смещается при изменении длины волны возбуждения.

Как показано выше, настройку люминесценции возможно реализовать изменением времени и температуры синтеза, а также варьированием типами растворителей. Кроме этого, люминесценцию можно настраивать дополнительной функционализацией углеродных точек после их синтеза. Углеродные точки можно функционализировать различными соединениями, такими как ионы, органические молекулы, полимеры, белки, ДНК и др. На Рисунке 12 представлены спектры люминесценции углеродных точек, функционализированных п-анисидином (УТ-AnIn-OCH₃), 4-(трифторметокси)анилином (УТ-AnIn-OCF₃) и 4-(трихлорметокси)анилином (УТ-AnIn-OCCl₃). Видно, что до и после функционализации растворы обладали разными цветами (Рисунок 12 а, б) [94].



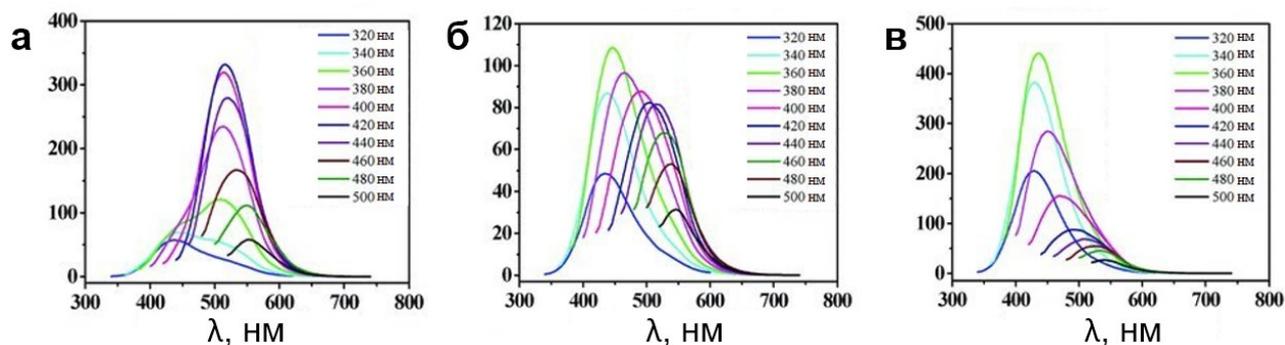
а – растворы углеродных точек под ультрафиолетовой ртутной лампой; б – спектры люминесценции водных растворов углеродных точек, функционализированных п-анисидином (УТ-Anln-OCH₃), 4-(трифторметокси)анилином (УТ-Anln-OCF₃) и 4-(трихлорметокси)анилином (УТ-Anln-OCCl₃)

Рисунок 12 – Углеродные точки до и после функционализации [94]

Как видно из Рисунка 12 а до функционализации углеродные точки имеют пик люминесценции при 520 нм. После функционализации п-анисидином (УТ-Anln-OCH₃), 4-(трифторметокси)анилином (УТ-Anln-OCF₃) и 4-(трихлорметокси)анилином (УТ-Anln-OCCl₃) пики люминесценции были зарегистрированы на длинах волн 598, 621 и 643 нм, соответственно (Рисунок 12 б) [94].

Для настройки люминесценции углеродных точек также можно применять легирование различными гетероатомами (O, N, P и др.). Легирование атомами азота значительно влияет на спектры люминесценции углеродных точек. Атомы азота могут изменять энергетическую структуру углеродных точек, что приводит к появлению новых энергетических уровней. Это может привести к сдвигу пика люминесценции углеродных точек в более высокую или низкую энергетическую область спектра в зависимости от конкретных условий. Так, в работе [95] были получены растворы углеродных точек, легированные атомами азота и бора посредством добавления алкиламина и добавлением тетрабората натрия. Они показали, что растворы углеродных точек под УФ подсветкой без легирования

обладали зеленым цветом, в то время как, после добавления атомов азота и бора раствор поменял свой цвет на синий. На Рисунке 13 приведены спектры люминесценции углеродных точек, легированных гетероатомами азота (Рисунок 13 б) и бора (Рисунок 13 в).

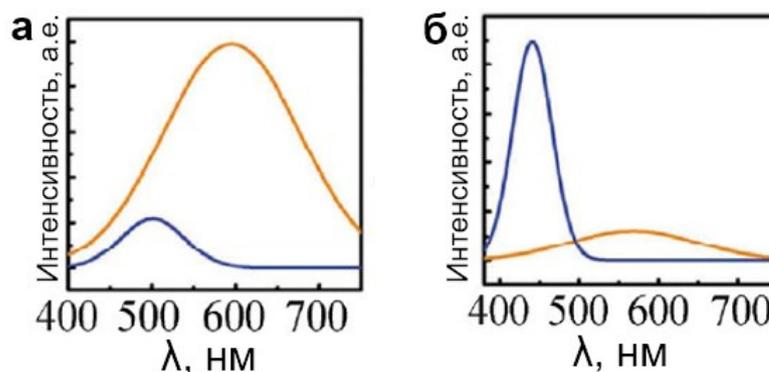


а – без легирования; б – с N-легированием; в – с В-легированием

Рисунок 13 – Спектры люминесценции углеродных точек в зависимости от легирования [95]

Как видно из Рисунка 13 а максимум пика люминесценции УТ до легирования был расположен при 520 нм, в то время как максимумы пиков люминесценции углеродных точек после легирования азотом и бором сместились в синюю область $\lambda_{\text{изл}}=450$ нм и $\lambda_{\text{изл}}=440$ нм, соответственно (Рисунок 13 б, в). Авторы объясняют данное смещение тем, что при легировании алкиламином образуются группы $-\text{CONHR}$ и $-\text{CNHR}$, которые подавляют безызлучательный процесс, пассивируя исходные эпоксидные и карбоксильные группы, а при восстановлении тетраборатом натрия фрагменты карбонильных, эпоксидных и амидных групп заменяются на $-\text{OH}$ -группы.

Аналогичное смещение пика люминесценции в синюю область наблюдалось при восстановлении оксида графена (Рисунок 14).



а – до восстановления; б – после восстановления

Рисунок 14 – Спектры люминесценции углеродных точек, синтезированных из оксида графена [96]

Как показано на Рисунке 14, удаление кислородных групп при восстановлении оксида графена сместило пик люминесценции в синюю область спектра от 500 до 450 нм. Согласно исследованию Chien и соавторов [96], сдвиг пика люминесценции в синюю область объясняется удалением кислородсодержащих функциональных групп, которые ранее светились в более длинноволновой области спектра. Люминесценция в оксиде графена обусловлена наличием sp^2 доменов графена с размерами 2–3 нм, которые находятся в трехмерной матрице sp^3 . Оксид графена содержит кислородсодержащие функциональные группы на базальной плоскости, либо на краях, которые образуют линейно ориентированную эпоксидную и гидроксильную матрицу sp^3 . Электронные уровни π и π^* sp^2 доменов, на которые влияет ширина энергетической щели σ - и σ^* -состояний sp^3 -матрицы, сильно ограничены. Из-за того, что π связь слабее и имеет более низкую энергию образования, в sp^2 доменах оксида графена будет содержаться большое количество локализованных состояний, образованных соединением атомов углерода с кислородсодержащими группами (искаженные атомы углерода). Вследствие зависимости взаимодействия π состояний от проекционного угла, энергетические уровни, связанные с искаженными атомами углерода, могут находиться в хвосте щели π – π^* или глубже внутри щели. В результате оптические переходы между этими локализованными состояниями,

вызванными беспорядком, могут вызывать широкую полосу поглощения или излучения [96].

На Рисунке 15 представлен спектр люминесценции углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты и легированных атомами азота посредством добавления аммиака [97].

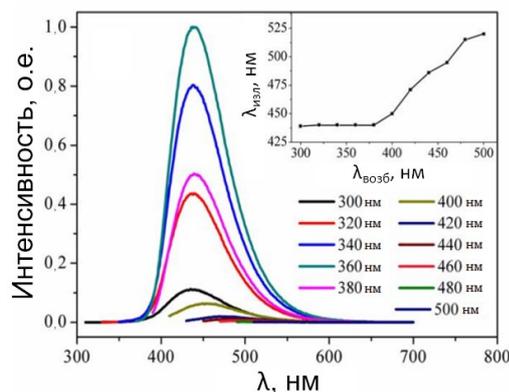


Рисунок 15 – Спектр люминесценции углеродных точек, полученных из лимонной кислоты с азотным легированием [97]

Видно, что при возбуждении более короткими длинами волн (300, 320, 340, 360, 380 нм) пик люминесценции УТ при 440 нм остается постоянным, а возбуждение длинами волн от 400 до 500 нм сдвигает пики люминесценции в сторону более длинноволновой области спектра. Авторы объясняют это тем, что на поверхности полученных углеродных точек присутствуют различные функциональные группы, содержащие углерод, азот и кислород, которые вносят разнообразие функциональных групп с различными уровнями энергии [97].

Одним из отличительных свойств легирования углеродных точек атомами азота является увеличение квантового выхода (КВ) люминесценции. Атомы азота могут увеличивать КВ углеродных точек из-за нескольких факторов. Во-первых, азот может замещать атомы углерода в структуре углеродных точек, что может приводить к изменению их электронной структуры и оптических свойств. Во-вторых, атомы азота могут создавать дополнительные дискретные уровни в структуре углеродных точек, которые могут быть связаны с излучательными переходами электронов. Аминогруппы очень полезны для настройки

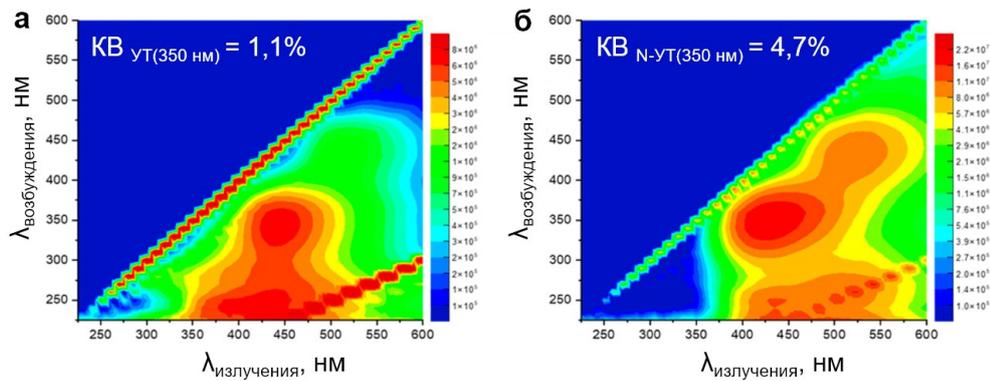
люминесцентных свойств УТ, поскольку азот может быть использован не только в качестве легирующего элемента, но также может образовывать различные поверхностные состояния на УТ, связанные с пиридиновым и пиррольным азотами [98, 99]. Это может способствовать более эффективному переходу электронов в возбужденные состояния и, следовательно, увеличению квантового выхода.

Квантовый выход люминесценции рассчитывается по формуле (1) [100]:

$$\varphi, \% = \varphi_R \frac{I \cdot D_R \cdot n^2}{I_R \cdot D \cdot n_R^2} \quad (1)$$

где I – интегральная интенсивность люминесценции; D – оптическая плотность на длине волны возбуждения люминесценции; n – показатель преломления растворителя (для учета влияния растворителя на оптические свойства люминофора). Индекс R относится к параметрам эталонного образца.

В работе [101] показано, что квантовый выход углеродных точек без легирования равен 1,1 %, а после легирования атомами азота увеличился до 4,7 %. На Рисунке 16 приведены карты возбуждения/излучения углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты без легирования и с легированием мочевиной (источником атомов азота).



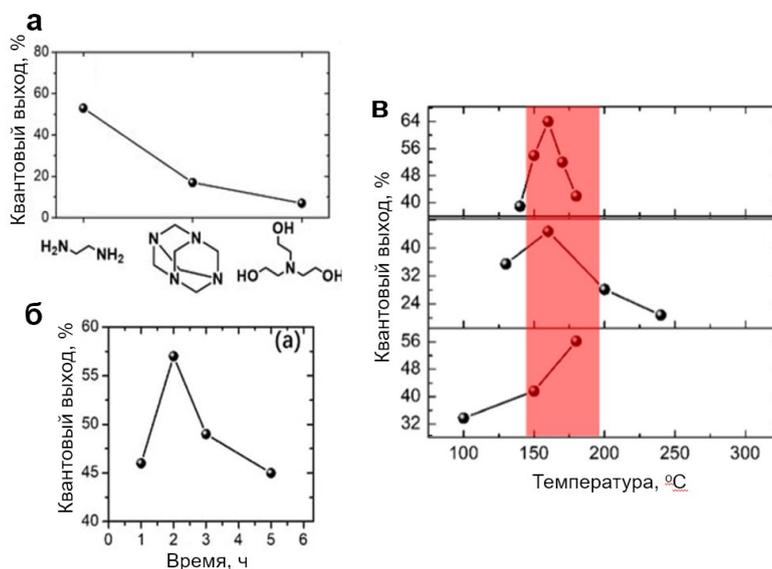
а – без легирования; б – с легированием

Рисунок 16 – Карта возбуждения/излучения углеродных точек [101]

Эксперименты показывают, что в случае углеродных точек без добавления примесей интенсивная синяя люминесценция, достигающая максимума при 445 нм, возникает при возбуждении длинами волн в диапазоне 245 – 345 нм. При использовании длины волны возбуждения 440 нм наблюдается зеленая

люминесценция (520 нм). В случае углеродных точек с добавлением атомов азота, синяя полоса достигает максимума при 430 нм, и в основном возбуждается ультрафиолетовым излучением при 350 нм с плечом возбуждения при 250 нм. Зеленая полоса находится на 520 нм и, в основном, возбуждается длиной волны 430 нм. Авторы обнаружили, что относительное содержание зеленой полосы, по сравнению с синей, больше в УТ, легированных азотом.

Квантовый выход люминесценции углеродных точек зависит от типа источников атомов азота, времени и температуры синтеза. В работе [102] было изучено влияние трех различных источников азота (этилендиамин, гексаметилентетрамин и триэтанолламин) на квантовый выход УТ, синтезированных из лимонной кислоты. Как показано на Рисунке 17 а, максимальное значение КВ было получено при добавлении этилендиамина, в то время как добавление триэтанолламина не влияет на квантовый выход. На рисунке 17 б представлен график зависимости КВ от времени синтеза, полученный в работе [103]. Максимальное значение квантового выхода достигается при временах синтеза равных 2 часам.



а – от источников азота [102]; б – от времени синтеза [103]; в – от температуры синтеза [104-106]

Рисунок 17 – Зависимость квантового выхода от различных условий синтеза

На Рисунке 17 в приведены зависимости КВ от температуры синтеза, составленные с использованием данных из разных работ [104-106]. Из графиков видно, что наиболее высокое значение КВ люминесценции углеродных точек достигается в интервале температур от ~150 до ~200 °С.

Как описано выше, оптические свойства углеродных точек зависят от различных условий синтеза, типа прекурсоров, растворителей, функционализации и легирования. Единой модели, объясняющей зависимость оптических свойств от условий синтеза, в настоящее время не существует. Как показывают многочисленные исследования [107, 80, 56, 15, 108, 81], углеродные точки состоят не только из углеродных доменов sp^2 , но также из структур sp^3 , вызванных наличием функциональных групп. В работе [109] определены уровни энергии в углеродных точках, связанные с углеродным ядром sp^2 и поверхностными состояниями sp^3 (Рисунок 18). Углеродные точки были синтезированы микроволновым методом из различных прекурсоров (глицин, аланин, валин) с разными легирующими агентами (лейцин, гистидин, аргинин). На Рисунке 18 показано, что ширина энергетической щели углеродного ядра составляет около 5,0 эВ ($\lambda_{\text{возб}} = 250$ нм), тогда как ширина энергетической щели поверхностного состояния УТ составляет 4,5 эВ ($\lambda_{\text{возб}} = 275$ нм).

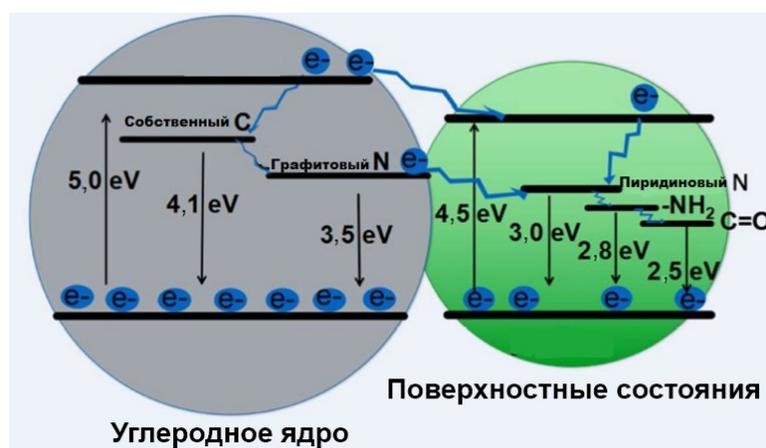


Рисунок 18 – Уровни энергии, связанные с углеродным ядром и поверхностными состояниями [109]

В ядре углеродных точек авторы наблюдали дискретные уровни с энергиями 4,1 и 3,5 эВ, которые они приписали к собственному углероду и графитовому азоту,

соответственно. Поверхностные состояния обладали уровнями с энергиями 3,0; 2,8 и 2,5 эВ, которые авторы связывают с пиридиновым азотом, аминогруппой и карбонильной группой C=O, соответственно.

В работе [110] предложен механизм люминесценции в графеновых квантовых точках на разных этапах синтеза, который также различает вклад ядра и функциональных групп (Рисунок 19).

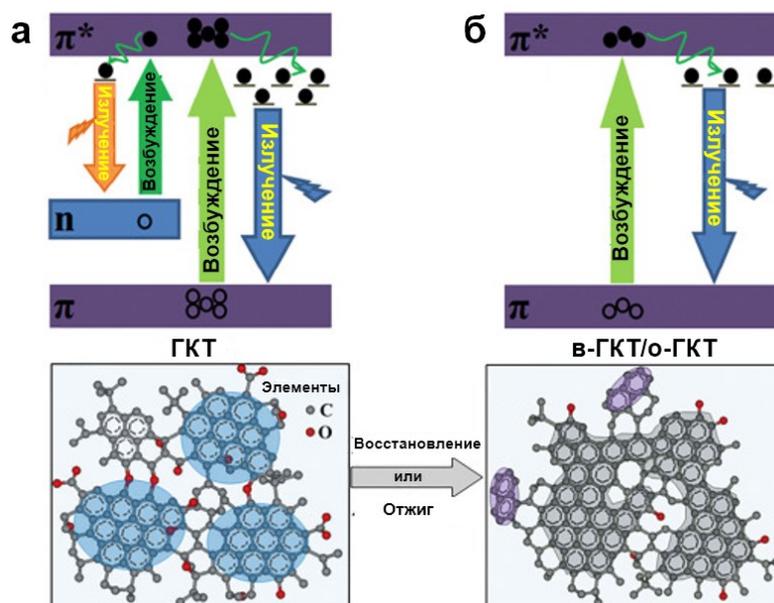
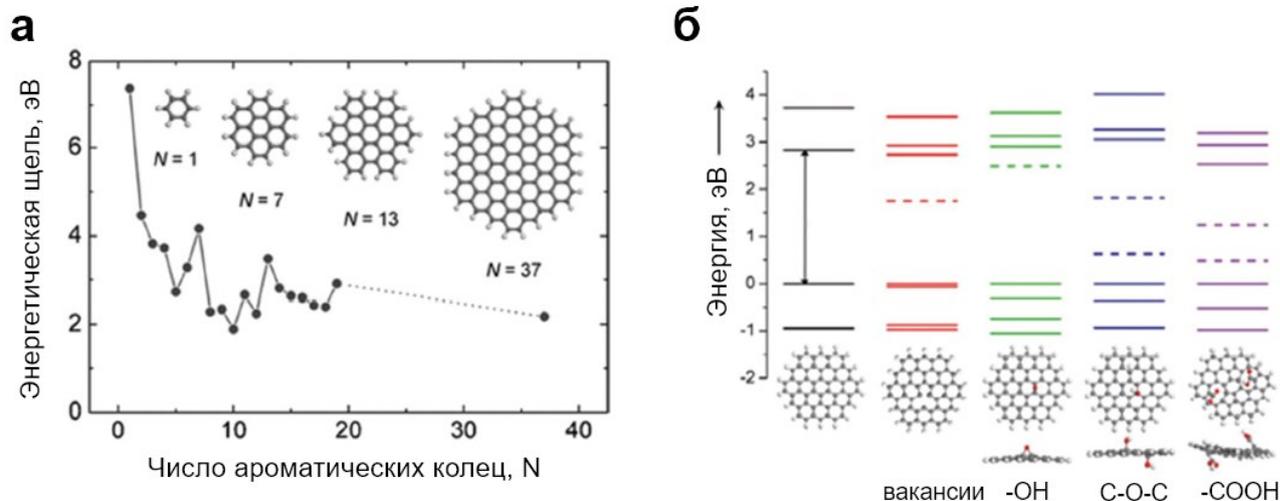


Рисунок 19 – Механизм люминесценции в графеновых квантовых точках [110]

Как видно из Рисунка 19, углеродные точки имеют энергетическую щель π и π^* , где π – это основной уровень, тогда как π^* – возбужденный уровень. Функциональные группы вводят в энергетическую щель π - π^* ряд дискретных уровней (n). При возбуждении матрицы sp^3 , электрон с основного состояния π переходит на дискретный уровень n (Рисунок 19, а). При возбуждении углеродных доменов sp^2 электроны с основного уровня π переходят на возбужденный уровень π^* (Рисунок 19, б).

Оптические свойства УТ определяются видом электронной подсистемы. В работе [111] предлагается модель описывающая оптические свойства УТ через квантово-размерные эффекты (Рисунок 20, а). На Рисунке 20 а показана зависимость размера энергетической щели π - π^* от числа ароматических колец.

Видно, что с увеличением количества sp^2 доменов, величина энергетической щели уменьшается.



а – энергетическая щель π - π^* в зависимости от числа ароматических колец; б – энергетические уровни графеновых нанолентов с различными функциональными группами

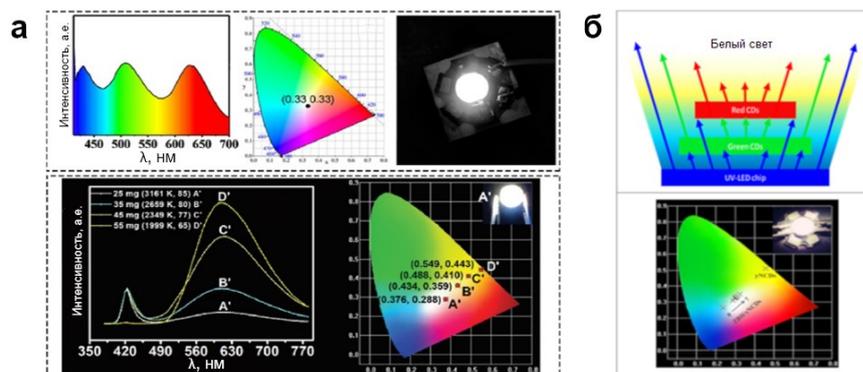
Рисунок 20 – Энергетические уровни [111]

Расчетная величина энергетической щели для одного бензольного кольца составила 7 эВ, в то время как для кластера из 37 ароматических колец она уменьшается до 2,5 эВ (Рисунок 20 а). Авторами работы также проведены расчеты энергетических уровней для углеродных точек, содержащих вакансии, гидроксильные, эпоксидные и карбоксильные группы. Показано, что функциональные группы вводят ряд дискретных уровней внутри щели π - π^* (Рисунок 20 б). Расчеты показали, что энергетический спектр УТ существенно меняется в каждом случае. Они утверждают, что энергетическая щель уменьшается после присоединения различных функциональных групп, таких как гидроксильные, эпоксидные и карбоксильные. Авторы предполагают, что эти функциональные группы создают искажения в ароматических кольцах и эти локализованные состояния вызывают поглощение в областях с более низкой энергией [111].

1.4 Применение углеродных точек в практических приложениях

Углеродные точки находят широкое применение в областях оптоэлектроники, сенсорики, биомедицины и др. [1, 66, 112-121] благодаря своим свойствам, таким как яркая и перестраиваемая люминесценция, высокая фотостабильность, хорошая биосовместимость, низкая токсичность и экологичность.

В оптоэлектронике углеродные точки применяются для создания конвертеров света [122-135], светодиодов [83, 136-141], солнечных элементов [142-149]. В работе [128] авторы продемонстрировали создание конвертеров для получения белого света на основе углеродных точек. Конвертер представлял собой пленку из поливинилкарбазола, содержащую углеродные точки. Полученный конвертер наносился на полупроводниковый светодиод на основе InGaN, GaN. Светодиод имел собственное излучение в синей области спектра. Конвертер на основе УТ поглощает синий свет, излучаемый светодиодом, и испускает излучение в зеленой и красной областях спектра, как показано на Рисунке 21 а. Суммарное излучение светодиода и конвертера дает белый свет (картина в верхнем правом углу Рисунка 21 а).

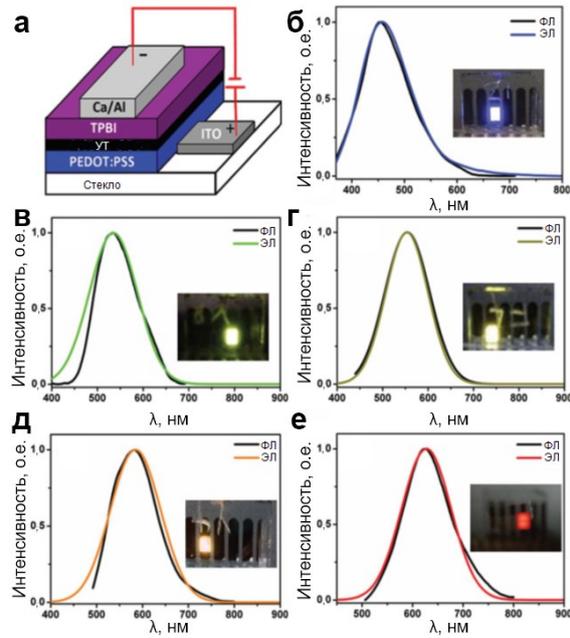


а – спектр излучения, цветовая координата международной комиссии по освещению и фотография белого светодиода, работающего при 3,5 В, и коммерческого ультрафиолетового чипа (400 нм) с углеродными точками в качестве люминофоров; б – спектры электролюминесценции и координаты белого светодиода на основе различных количеств полимерных точек в сочетании с 420-нм голубым чипом

Рисунок 21 – Углеродные точки в оптоэлектронике [128,150]

В работе [150] были созданы конвертеры света в виде композитов из бората цинка, содержащие углеродные точки. Полученные композиты осаждались на коммерческие светодиоды с УФ излучением для изготовления светодиодов с белым излучением (Рисунок 21 б). Авторы пишут, что температура белого света может контролироваться путем изменения соотношения между углеродными точками и боратом цинка.

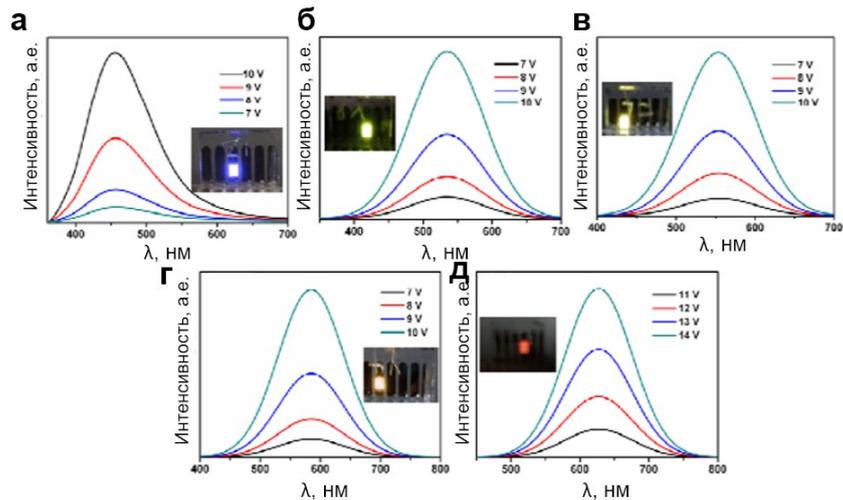
Помимо конвертеров света, углеродные точки применяются в создании электролюминесцентных (ЭЛ) светодиодов. Группой F. Yuan [151] был создан ЭЛ светодиод, содержащий углеродные точки, полученные из лимонной кислоты с 2,3-диаминонафталином или 1,5-диаминонафталином, сольвотермальным методом в этаноле или серной кислоте. Углеродные точки обладали люминесценцией во всем видимом диапазоне спектра с максимумами пиков люминесценции при 430 нм (синий), 513 нм (зеленый), 535 нм (желтый), 565 нм (оранжевый) и 604 нм (красный). Благодаря их яркой люминесценции они были использованы непосредственно (без матрицы) в качестве активного излучающего слоя в ЭЛ светодиоде. Структура ЭЛ светодиода приведена на Рисунке 22 а. Светодиод состоит из анода, представляющего собой стеклянную подложку с покрытием из оксида индия и олова (ITO), слоя инжекции дырок (PEDOT:PSS), активного эмиссионного слоя из углеродных точек, слоя переноса электронов (TPBi) и двухслойного катода Ca/Al. Полученный светодиод излучает одинаковую длину волны излучения при фотовозбуждении и при приложении электрического напряжения (Рисунок 22 б-е).



а – структура электролюминесцентного светодиода на основе углеродных точек; б-е – спектры люминесценции углеродных точек в растворах и электролюминесцентных светодиодов, а также их фотографии

Рисунок 22 – Применение углеродных точек в светодиодах [151]

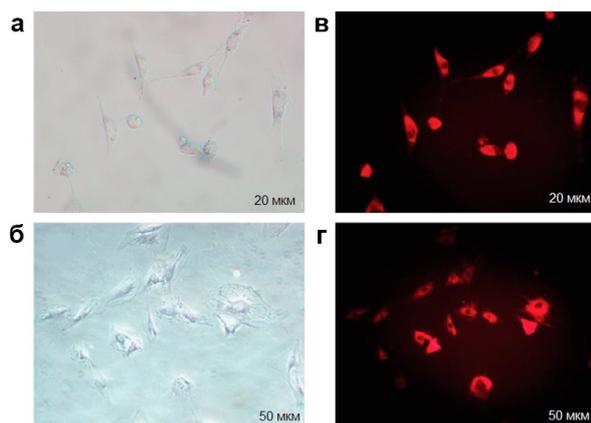
Изменение подаваемого напряжения в интервале от 7 до 14 В увеличивает интенсивность свечения, а длина волны излучения остается постоянной (Рисунок 23 а-д).



а – синий; б – зеленый; в – желтый; г – оранжевый; д – красный

Рисунок 23 – Спектры электролюминесценции светодиодов при разном напряжении [151]

В последние годы наблюдается растущий интерес к применению углеродных точек в биомедицинских приложениях. Наиболее важными свойствами для применения УТ в биомедицине является низкая токсичность, высокая биосовместимость, хорошая растворимость в воде, высокая фотостабильность и химическая инертность. Углеродные точки применяются для биовизуализации клеток и тканей *in vivo* в живых организмах и *in vitro* в лабораторных условиях, доставки лекарств, диагностики и лечения рака и др. [112, 152, 46, 153-157]. Для применения в биомедицине используются УТ с красной люминесценцией, поскольку синее излучение подавляется автофлуоресценцией клеток. Углеродные точки, введенные в живые организмы, обладают яркой люминесценцией, которая позволяет провести визуализацию. К настоящему времени с помощью УТ удалось получить изображение ядра [158], митохондрий [159, 160], лизосом [200], эндоплазматического ретикулума [201], аппарата Гольджи [202]. Кроме того, имеется возможность отслеживания движения углеродных точек внутри организмов в режиме реального времени [164-167]. Лю и соавторы [167] показали, что УТ, синтезированные гидротермальным методом из о-фенилендиамина в разбавленной азотной кислоте, обладают люминесценцией в красной области спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 630$ нм), с квантовыми выходами равными 10,8 % в воде и 31,5 % в этаноле ($\lambda_{\text{возб}} = 540$ нм). Авторы показали, что полученные УТ обладают низкой токсичностью в отношении остеобластов мышей (МС3Т3-Е1) и стромальных клеток костного мозга (СККМ). На Рисунке 24 приведены оптические фотографии МС3Т3-Е1 и СККМ, инкубированных с УТ в концентрации 200 мкг/мл в течение 24 часов при 37°C без подсветки (Рисунок 24 а, б) и при возбуждении квантом света $\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм (Рисунок 24 в, г). Как видно из рисунка, углеродные точки в основном распределены в цитоплазме, а не в ядре, что облегчает визуализацию клеток с высоким разрешением, не влияя на репликацию или транскрипцию ДНК.



а, в – МС3Т3-Е1; б – СККМ

Рисунок 24 – Оптические и люминесцентные изображения [167]

Наличие амино- и/или гидроксильных функциональных групп на поверхности углеродных точек создает возможности для их использования в целевой доставке лекарств. Лечебные препараты могут связываться с указанными функциональными группами на поверхности углеродных точек и вместе с ними проникать в клетки организма. Исследователи, включая Н. Wang и коллег [168], продемонстрировали гибридный материал из полиэтиленгликоля (ПЭГ), хитозана и углеродных точек, способный направленно доставлять лекарства в клетки и высвобождать их при изменении pH. Многочисленные исследования показали эффективность применения углеродных точек для визуализации, диагностики, доставки лекарств, что позволило углеродным точкам стать широко используемым материалом для биомедицины.

1.5 Выводы к главе 1

В первой главе приведен обзор методов синтеза, структуры и оптических свойств углеродных точек, а также возможностей их применения в практических приложениях. Показано, что наиболее перспективными методами синтеза углеродных точек являются гидротермальный и сольвотермальный методы синтеза. Проанализировано влияние типов углеродных прекурсоров, времени и температуры синтеза на структуру углеродных точек. Выявлено, что в зависимости от типа прекурсоров углеродные точки могут иметь разные размеры и разный

состав функциональных групп. Увеличение времени синтеза ведет к увеличению размеров углеродных точек, а повышение температуры синтеза уменьшает размеры углеродных точек. Проведен анализ оптических свойств углеродных точек в зависимости от типа растворителей. При синтезе в воде углеродные точки обладают яркой люминесценцией в сине-зеленой области спектра, тогда как использование органических растворителей приводит к сдвигу пиков люминесценции в длинноволновую область спектра. Показаны возможности увеличения квантового выхода люминесценции путем функционализации и легирования атомами азота. Описаны различные модели люминесценции углеродных точек, различающие вклад ядра и функциональных групп. Анализ литературных данных показал перспективность углеродных точек, которые обладают настраиваемой люминесценцией и имеют широкий спектр применения в областях оптоэлектроники и биомедицины. В связи с вышеизложенным, целью диссертационной работы является исследование влияния условий синтеза на структуру и оптические свойства углеродных точек, полученных гидротермальным и сольвотермальным методами синтеза.

2 МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей главе приведено описание материалов, использованных для синтеза углеродных точек. Описаны процессы проведения гидротермального и сольвотермального методов синтеза углеродных точек. Приведены методы создания конвертера света, маркировочных люминесцентных чернил, люминесцирующей ткани и проводящей люминесцирующей композитной пленки. Методология диссертационной работы заключается в выборе подходящих методов и подходов, позволяющих решить поставленные задачи.

2.1 Материалы для синтеза углеродных точек

Для синтеза углеродных точек гидротермальным методом использовались такие углеродные прекурсоры, как лимонная кислота ($C_6H_8O_7$, ХЧ, Чип и Дип), глюкоза ($C_6H_{12}O_6$, массовая доля основного вещества 99,5 %, Русхим), сажа берёзовой коры, соки ягод брусники, голубики, красной смородины и черёмухи. Растворителем являлась деионизованная вода (ДИ). В качестве легирующего агента использовался водный раствор аммиака (ОСЧ, Востокреактив). Для функционализации использовались водная паста композита полианилин-графен ($[C_6H_4NH]_2[C_6H_4N]_2$, содержание ПАНИ – 50%, графен – 50%) и раствор ортофосфорной кислоты (H_3PO_4 , ЧДА, Востокреактив). Для синтеза УТ сольвотермальным методом в качестве углеродных прекурсоров использовались лимонная кислота (ХЧ, Чип и Дип) и п-фенилендиамин (Sigma Aldrich, массовая доля основного вещества 99 %). Растворителями являлись органические вещества: формамид (Ч, Реахим), диметилформамид (ХЧ, Востокреактив), толуол (ОСЧ, Востокреактив), легирующий агент – мочеви́на (CH_4N_2O , ОСЧ, Supelco).

2.2 Гидротермальный синтез углеродных точек

Гидротермальный метод — простой и недорогой метод синтеза углеродных точек, который основан на растворимости веществ в воде при высокой температуре и давлении. При этих условиях создается высокое давление пара, что приводит к изменению реакционной способности, растворимости и скорости диффузии реагентов. Рабочий диапазон температур гидротермального синтеза лежит в области от 100–370 °С.

Синтез УТ из лимонной кислоты. Навеску порошка $C_6H_8O_7$ (1 г, 0,3 М или 2 г, 0,5 М) растворяли в 15 мл деионизированной воды, а затем добавляли 0,5 мл (1,6 М), 3,75 мл (10,5 М) и 5 мл (12 М) водного раствора аммиака. Синтез проводили в автоклаве с политетрафторэтиленовой емкостью 25 и 50 мл. Автоклав нагревали в сушильном шкафу при температуре 190 °С в течение 4 часов. Полученный раствор переносили в диализный мешок (размер пор 3,5 кДа) и очищали от примесей в деионизированной воде в течение 12 часов. После диализа раствор полученный фильтровали через трековую мембрану (размер пор 100 нм), а затем центрифугировали в течение 1 часа при скорости вращения 14,5 тыс. оборотов/мин.

Синтез УТ из глюкозы. Навеска порошка $C_6H_{12}O_6$ (2 г, 0,5 М) растворялась в 15 мл ДИ воды, а затем в смесь добавляли 6 мл (14,5 М) водного раствора аммиака. Раствор нагревали в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 10 мин, 30 мин, 1, 4, 8, 10 и 18,5 часов. Полученный раствор также, как и УТ из лимонной кислоты, очищали при помощи диализа. После диализа раствор фильтровали через трековую мембрану (размер пор 100 нм) и центрифугировали в течение 1 и 3 часов при скорости вращения 14,5 тыс. оборотов/мин.

Для синтеза УТ из сажи берёзовой коры готовили смесь из 1 г (3,8 М) сажи, 6 мл (14,5 М) водного раствора аммиака и 15 мл ДИ воды. Раствор в автоклаве нагревали при температуре 180 °С в течение 1, 2 и 4 часов. Полученный бледно-желтый раствор сначала фильтровали через трековую мембрану с размерами пор 400 нм, затем очищали с помощью диализа в течение 12 часов и повторно фильтровали через трековую мембрану с размерами пор 100 нм.

Для функционализации углеродных точек из лимонной кислоты, была использована ортофосфорная кислота и полианилин-графен (ПАНИ-графен). Раствор лимонной кислоты (рЛК) получали путем смешивания 2 г (0,6 М) лимонной кислоты, 0,5 мл 0,4 М ПАНИ-графен, 2 мл 6 М водного раствора аммиака и 15 мл деионизованной воды. После раствор нагревали в течение 4 ч при температуре 180 °С, при этом цвет растворов поменялся с прозрачного на коричневый. Полученный раствор коричневого цвета с УТ имел люминесценцию в синей области спектра. Для функционализации раствора УТ ортофосфорной кислотой, в раствор добавляли 2 мл 1,7 М H_3PO_4 и нагревали 5 минут в СВЧ (рЛК+ H_3PO_4). Для очищения полученных растворов добавляли этиловый спирт, затем проводили центрифугирование в течение 15 минут со скоростью 10000 об/мин. Непрореагировавшая часть спирта, находящаяся на поверхности раствора в последующем, была удалена.

Синтез УТ из природных углеродных прекурсоров проводился с применением соков ягод брусники, красной смородины, голубики и черёмухи. Для получения соков, ягоды измельчались в блендере с последующей отжимкой. Для очистки полученных соков проводилось центрифугирование. Для синтеза углеродных точек смешивали 2 мл полученного сока каждой ягоды с 6 мл 6,5 М водного раствора аммиака и 15 мл деионизованной воды. Полученные растворы нагревали в течение 1 часа при температуре 180 °С в автоклаве. Затем полученную смесь очищали с помощью диализа в мешке с размерами пор 3,5 кДа в течение 12 часов и фильтровали через трековую мембрану с размерами пор 100 нм.

2.3 Сольвотермальный синтез углеродных точек

В сольвотермальном синтезе в качестве растворителей были использованы органические растворители такие как формамид, диметилформамид, толуол. При синтезе углеродных точек в формамиде, лимонную кислоту в количестве 4,3 г (0,3 М) и 1 М мочевины, растворяли в 65 мл формамида. Синтез проводился в течение 9 часов (УТ-1) и 12 часов (УТ-2) при температуре 180 °С. Был проведен

дополнительный эксперимент со временем синтеза 12 часов, в котором концентрация мочевины равнялась 2 М (УТ-3). Полученные растворы очищали с помощью диализа (размер пор диализного мешка 12–14 кДа) на протяжении 24 часов. После диализа раствор УТ фильтровали с помощью трековой мембраны (размер пор 100 нм) и центрифугировали в течение 5 мин со скоростью вращения 14,5 тыс. оборотов/мин.

Углеродные точки были синтезированы в диметилформамиде (ДМФА) из ЛК с добавлением мочевины для легирования атомами азота. Синтез проводили при температуре 200 °С в течение 12 часов в автоклаве с объемом 25 мл. Для синтеза УТ было взято 5 г (1,9 М) лимонной кислоты и 10 мл диметилформамида и разная концентрация мочевины (0,1 М; 0,4 М и 0,9 М). Полученные растворы углеродных точек были обозначены следующим образом: а) В-УТ - мочевины = 0,1 М, б) G-УТ - мочевины = 0,3 М и в) R-УТ - мочевины = 0,9 М. Был проведен дополнительный эксперимент синтеза УТ с использованием мочевины с концентрацией 2,8 М. Для этого 1 г (0,4 М) порошка ЛК и мочевины смешивали в 10 мл ДМФА. Раствор помещали в политетрафторэтиленовый автоклав, затем помещали в сушильный шкаф и нагревали в течение 4 часов при температуре 160 °С. Затем раствор УТ очищали центрифугированием в течение 10 мин при скорости вращения 10 тыс. оборотов/мин.

Для синтеза УТ из п-фенилендиамина в диметилформамиде 0,05 г п-фенилендиамина (п-ФД) растворяли в 10 мл ДМФА и нагревали при 200 °С в течение 4 часов в автоклаве. При синтезе УТ из п-фенилендиамина в формамиде навеску п-ФД (0,25 г) смешивали с 50 мл формамида. Полученный раствор нагревали в течение 4 часов при температуре 200 °С. Затем раствор был отфильтрован через трековую мембрану с размерами пор 100 нм. Для синтеза УТ из п-фенилендиамина в толуоле брали навеску п-ФД (0,1 г), мочевины с концентрацией 0,1 М и растворяли в 10 мл толуола. Раствор, помещенный в автоклав, нагревали в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 4 часов. После охлаждения до комнатной температуры раствор был процентрифугирован со скоростью вращения 10 тыс. оборотов/мин в течение 30 минут. Осадок,

полученный после центрифугирования, был собран и диспергирован в этиловом спирте.

2.4 Методы исследования свойств углеродных точек

Для исследования структуры и оптических свойств углеродных точек применялись различные методы исследования.

Измерения толщины и латеральных размеров УТ проводили с помощью атомно-силового микроскопа Solver Next (NT-MDT, Россия) в режиме полуконтактного сканирования. Спектры КРС снимали на приборе Ntegra Spectra (NT-MDT, Россия) с использованием длины волны возбуждающего полупроводникового лазера 532 нм с мощностью $\leq 2,6$ мВт. Исследования морфологии поверхности и определение размеров углеродных точек проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM-7800F (JEOL, Япония). Элементный состав углеродных точек определяли с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектрометрии EDS elemental 55 analysis. Микрофотографии ПЭМ были получены с использованием микроскопов Zeiss Libra 120 (Carl Zeiss, Inc., Германия) и JEOL-2010 (JEOL, Япония). Для получения изображений углеродные точки из раствора были нанесены на медные сетки для электронной микроскопии. Предварительно на сетки была нанесена полимерная пленка для удержания наночастиц. Непосредственно перед нанесением сетки подвергались обработке в плазме воздуха, в течение 10 – 15 секунд для лучшей адсорбции наночастиц на поверхности пленки. Состав функциональных групп углеродных точек изучали в среднем (от 400 до 4000 см^{-1}) ИК-диапазоне с помощью инфракрасных спектрометров FTS 7000 (Varian, США) и Spotlight 200i (Perkin Elmer, США). Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров проводили на фотоэлектронном спектрометре SPECS PHOIBOS 150, MCD 9 (Германия) с полусферическим анализатором и рентгеновским монохроматором. Спектры поглощения образцов были сняты на спектрофотометре Lambda 750S (Perkin Elmer, США) с интегрирующей сферой, в диапазоне длине волн 200 – 800 нм. Спектры

люминесценции углеродных точек снимали на спектрометре Perkin Elmer LS 50B (Perkin Elmer, США). Кварцевую кювету с раствором УТ, разбавленным в отношении 1:100, устанавливали в кюветное отделение и облучали 150 Вт ксеноновой лампой. Сопротивления композитов, содержащих углеродные точки, были измерены на установке электрофизических измерений ASEC-03. Электрические контакты ко всем образцам были созданы из алюминиевой фольги. Все полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения SpectraGryph, графики построены с использованием программного обеспечения OriginPro.

2.5 Создание конвертера света, люминесцирующей проводящей композитной пленки, люминесцентных чернил и люминесцирующей ткани на основе углеродных точек

Для создания конвертера света углеродные точки из лимонной кислоты сперва смешивали с крахмалом в воде при постоянном перемешивании в течение 24 часов. Далее полученную смесь УТ+крахмал фильтровали для удаления неадсорбированных УТ, а оставшиеся на фильтровальной бумаге твердые блоки сушили при комнатной температуре и затем измельчали в ступке. Полученный порошок диспергировали в толуоле и смешивали с эпоксидной смолой, при этом получали вязкую густую смесь. Затем эту смесь наносили на коммерческий светодиод, которая впоследствии застывала на поверхности светодиода.

Для создания проводящей плёнки углеродные точки были помещены в матрицу из поливинилового спирта. Сперва 1 г поливинилового спирта при постоянном перемешивании растворяли в 5 мл кипящей (100 °С) ДИ воды. Затем в расплавленный поливиниловый спирт добавляли углеродные точки в разном количестве: 0,5 (10%); 0,35 (7%); 0,25 (5%) и 0,015 мл (1%). Полученную смесь из ПВС и углеродных точек, капельным методом наносили на гибкую подложку. Для получения однородной пленки был использован стержень Мейера, который представлял собой медную трубку. Каплю смеси равномерно распределяли по

поверхности подложки с помощью стержня, затем на полученную пленку помещали алюминиевые контакты, а после этого поверх контактов наносили второй слой смеси поливинилового спирта с углеродными точками.

Для создания маркировочных люминесцентных чернил раствор углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты, был разбавлен водой. Люминесцирующую ткань получали пропитыванием хлопка раствором углеродных точек.

2.6 Методология диссертационного исследования

Исходя из поставленной цели, заключающейся в получении углеродных точек и исследовании влияния условий синтеза на их свойства, была сформулирована методология диссертационной работы. Методология обосновывалась на выборе оптимальных подходов, которые могли бы обеспечить наилучшее решение поставленных задач.

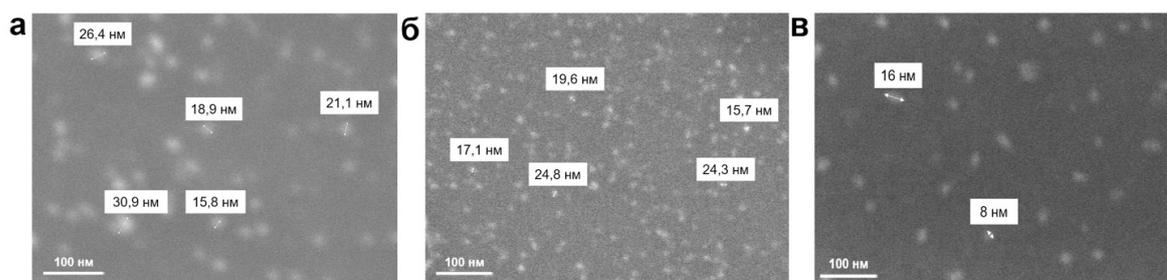
Среди многих методов синтеза углеродных точек, были выбраны наиболее подходящие для решения поставленных задач методы: гидротермальный и сольвотермальный. Гидротермальный и сольвотермальный методы состоят из нескольких этапов: получение углеродных точек в автоклаве, очистка растворов с помощью диализа, фильтрация и центрифугирование. Для контролируемого синтеза УТ подбирались условия синтеза: тип прекурсора, температура, время и растворители. Для реализации подхода «снизу-вверх» были выбраны лимонная кислота, глюкоза, соки ягод, п-фенилендиамин. Метод «сверху-вниз» основан на фрагментации крупных модификаций углерода из сажи березовой коры до мелких частиц. Функционализация углеродных точек проводилась с применением двух подходов: добавления гетероатомов и различных молекул во время синтеза, а также добавлением различных соединений в готовые растворы с синтезированными углеродными точками. Для модификации поверхностных функциональных групп углеродных точек выбран подход лазерной обработки с разными временами облучения.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

В главе описаны и показаны результаты исследования структуры и оптических свойств углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты, глюкозы, сажи берёзовой коры и соков ягод. Исследована зависимость изменения структуры, состава функциональных групп и оптических свойств от типа углеродных прекурсоров и времени синтеза. Показано, что полученные углеродные точки обладают яркой люминесценцией в сине-зеленой области спектра. Рассмотрена зависимость оптических свойств углеродных точек из лимонной кислоты от легирования атомами азота и функционализации ПАНИ-графеном и ортофосфорной кислотой.

3.1 Влияние прекурсоров на структуру углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты, глюкозы и сажи берёзовой коры

Для исследования структур углеродных точек с помощью СЭМ, растворы с углеродными точками наносились на кремниевые подложки и высушивались в атмосфере воздуха при комнатной температуре. На Рисунке 25 представлены СЭМ-изображения УТ, синтезированных из лимонной кислоты, глюкозы и сажи берёзовой коры.



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

Рисунок 25 – Изображения со сканирующего электронного микроскопа

Как видно из Рисунка 25, углеродные точки, синтезированные из разных прекурсоров, имеют разные формы и размеры. Углеродные точки из лимонной кислоты и глюкозы представляют собой круглые, хорошо диспергированные на поверхности частицы со средними размерами $12,8 \pm 3,2$ нм и $16 \pm 4,6$ нм, соответственно. Круглые формы УТ могут быть обусловлены тем, что при синтезе углеродных точек из лимонной кислоты и глюкозы происходит формирование УТ методом «снизу-вверх» из атомов углерода в сильно карбонизированном водном растворе. Во время синтеза в растворе происходит процесс самосборки атомов углерода, который приводит к появлению графеновых sp^2 плоскостей. В дальнейшем происходит образование ядер углеродных точек путем соединения графеновых sp^2 плоскостей друг с другом. В отличие от УТ из лимонной кислоты и глюкозы, в углеродных точках, синтезируемых из сажи, формирование УТ происходит методом «сверху-вниз». При этом большие фрагменты сажи расщепляются на более мелкие частицы, которые имеют круглые или вытянутые формы с размерами $21,5 \pm 6$ нм. Возможно, в этом случае, ядра углеродных точек обладают графитовой структурой. Таким образом, показано, что типы углеродных прекурсоров влияют на размеры углеродных точек.

На рисунке 26 показаны изображения УТ из лимонной кислоты, полученные на просвечивающем электронном микроскопе. Из изображений ПЭМ видно, что формы УТ из лимонной кислоты также являются круглыми, со средними диаметрами равными 7 нм (Рисунок 26 а). На снимках ПЭМ высокого разрешения (рисунок 26 б, в) в углеродных точках видны полосы с расстояниями $\sim 0,24$ и $\sim 0,34$

нм между ними, что свидетельствует об их кристалличности. Среднее количество таких полос в одной углеродной точке равно 15. Аналогичные полосы в углеродных точках наблюдались и в работах других авторов [67-69], в которых расстояния между полосами составили 0,21; 0,24-0,26 и 0,32-0,35 нм.

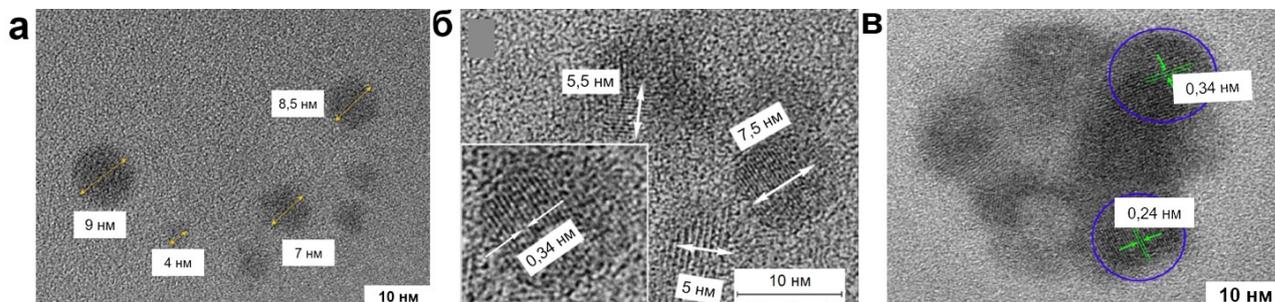
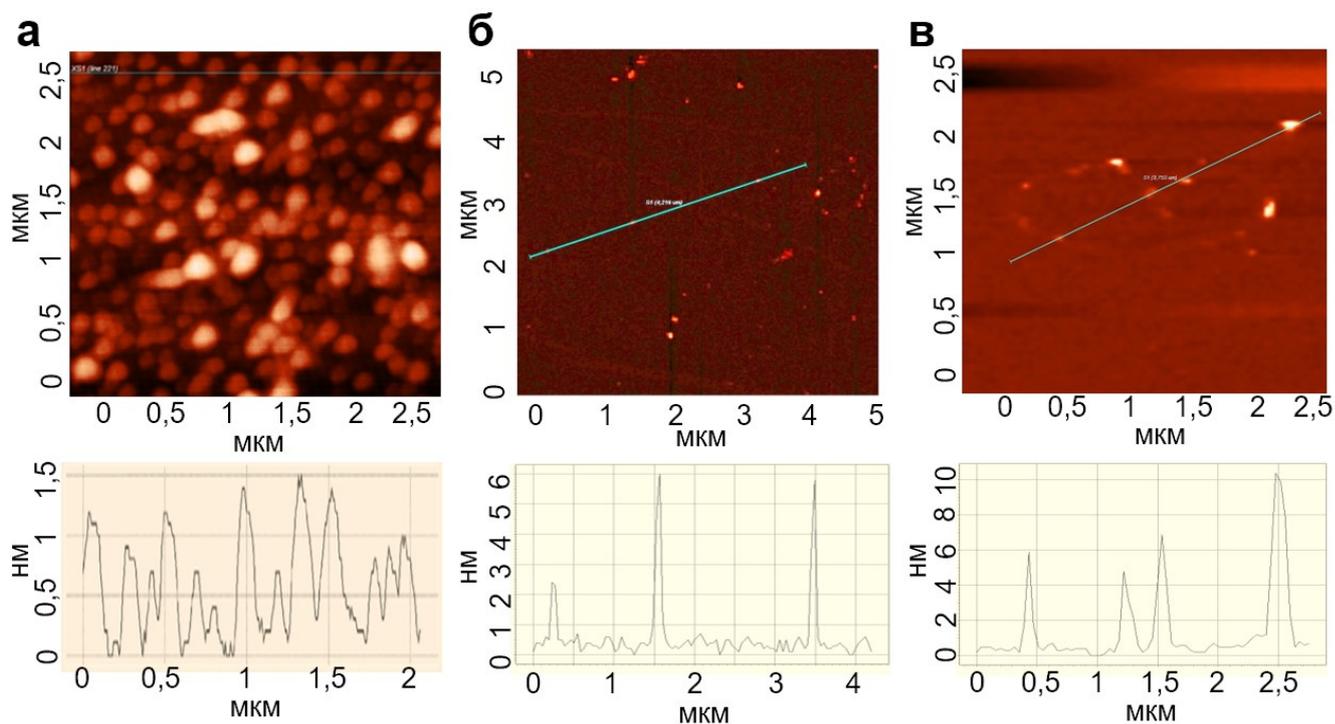


Рисунок 26 – Изображения с просвечивающего электронного микроскопа углеродных точек из лимонной кислоты

Толщины углеродных точек были измерены с помощью атомно-силового микроскопа.



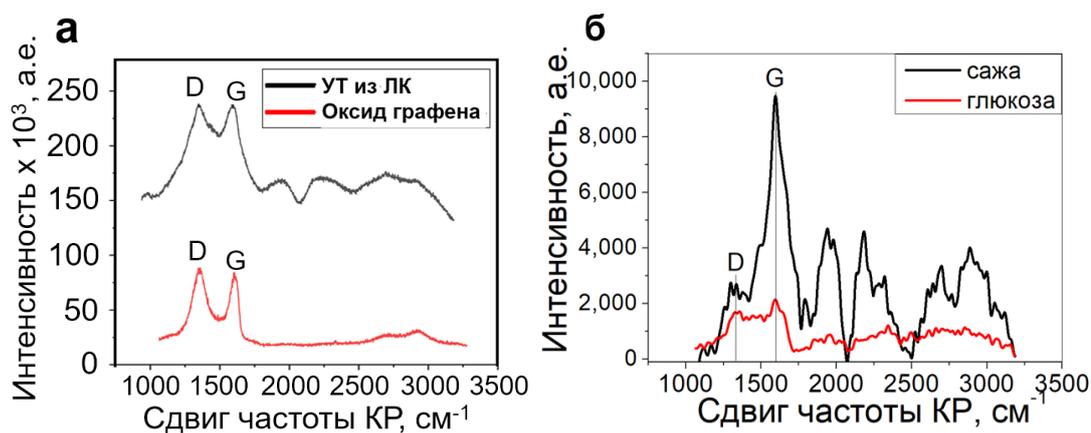
а – из лимонной кислоты; б – из глюкозы; в – из сажи берёзовой коры

Рисунок 27 – Снимки с атомно-силового микроскопа и профили высоты углеродных точек

Как показано на Рисунке 27, средняя толщина УТ из лимонной кислоты составляет около 1,5 нм (Рисунок 27 а), из глюкозы – 4,8 нм (Рисунок 27 б), из сажи – 6,9 нм (Рисунок 27 в). Толщины углеродных точек также, как и их размеры (Рисунок 25), зависят от типа прекурсоров.

Средние размеры ядер УТ из лимонной кислоты, определенные на ПЭМ имели величину ~ 7 нм, а средние толщины УТ, определённые из АСМ, равны $\sim 1,5$ нм. Полученные данные позволили нам сделать предположение, что углеродные точки из лимонной кислоты представляют собой сфероидальные наночастицы. Полоски в УТ, видимые на снимках ПЭМ (Рисунок 26 б), вероятно, связаны с ребрами нанопластин графена, расположенных на расстояниях 0,24 и 0,34 нм между ними. Размеры одной нанопластины графена в случае УТ из лимонной кислоты составляют ~ 7 нм \times 1,5 нм.

Комбинационное рассеяние света (КРС) раскрывает особенности строения атомов углерода в углеродных точках. Нанопластины графена в углеродных точках в основном окисляются по краям, присоединяя ряд функциональных групп. На Рисунке 28 а приведены спектры КРС углеродных точек из лимонной кислоты и оксида графена.



а – углеродные точки из лимонной кислоты; б – углеродные точки из сажи берёзовой коры и глюкозы

Рисунок 28 – Спектры комбинационного рассеяния света

Обращает на себя внимание факт идентичности спектров УТ из лимонной кислоты и ОГ, в которых четко видны пики D (1348 см^{-1}) и G (1588 см^{-1}). Оксид графена и углеродные точки, содержащие области sp^2 и sp^3 , по всей видимости, имеют аналогичные кристаллические структуры. На Рисунке 28 б представлены спектры КРС углеродных точек из сажи и глюкозы. Видно, что в УТ из сажи интенсивность пика G в 3,5 раза больше интенсивности пика D, что говорит о его графитовой структуре.

Для исследования содержания функциональных групп в углеродных точках были сняты ИК-спектры, которые приведены на Рисунке 29.

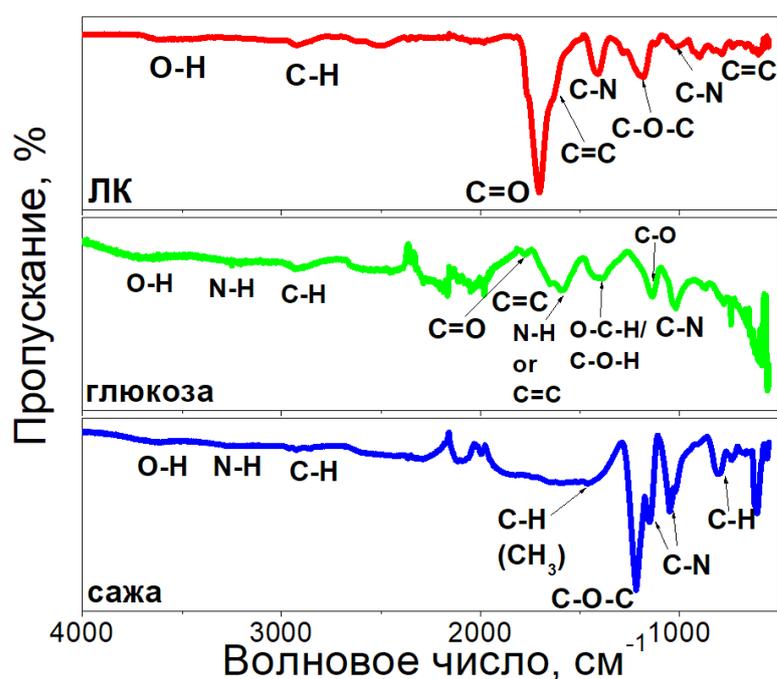
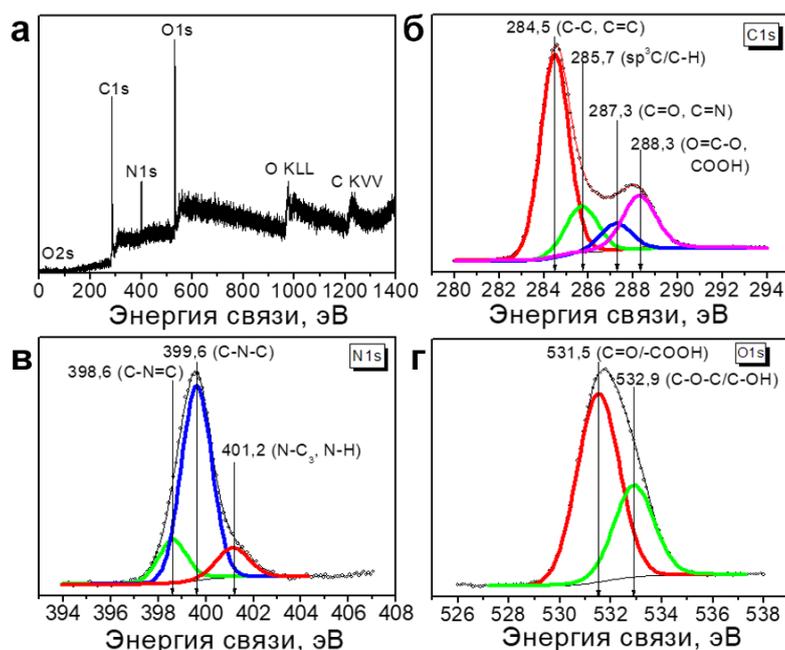


Рисунок 29 – Инфракрасные спектры углеродных точек, полученных из лимонной кислоты, глюкозы и сажи.

На ИК-спектрах всех трёх углеродных точек можно наблюдать пики поглощения при $3500 - 3700\text{ см}^{-1}$ и $2840 - 3000\text{ см}^{-1}$, которые связаны с валентными колебаниями связей O-H и C-H. Пики в области $1085 - 1225\text{ см}^{-1}$ относятся как к валентным колебаниям связи C-O-C, так и к ассиметричным валентным колебаниям связи C-NH-C. В ИК спектре углеродных точек из лимонной кислоты содержатся пики поглощения валентных колебаний связи C=C в sp^2 доменах при $1680 - 1610\text{ см}^{-1}$. Кроме того, наблюдаются широкие полосы поглощения

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 спектре УТ из лимонной кислоты наблюдается интенсивный пик при 1703 см^{-1} (валентные колебания группы C=O), который не обнаруживается в УТ из сажи, а в УТ из глюкозы его интенсивность очень мала. На ИК-спектре УТ из сажи выявляются пики поглощения при 1465 см^{-1} (C–H), интенсивный пик при 1217 см^{-1} (C–O–C) и пики в диапазоне $1250 - 1020 \text{ см}^{-1}$ (C–N (амин)). 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 при 1588 см^{-1} и 1386 см^{-1} , которые показывают наличие связей N–H и C–O–H [58, 174]. Как показали ИК-спектры в углеродных точках, синтезированных из лимонной кислоты основной функциональной группой является карбонильная группа (C=O). В углеродных точках, синтезированных из сажи преобладающей группой является эфирная группа (C–O–C).

Для более подробного исследования состава функциональных групп в УТ из лимонной кислоты были измерены РФЭ спектры. На Рисунке 30 а представлен обзорный фотоэлектронный спектр углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты. В спектре присутствуют интенсивные линии углерода (C1s и C KVV), азота (N1s) и кислорода (O1s и O KLL). Спектры C1s (Рисунок 30 б) демонстрируют наличие углерода в sp^3 -гибридизации C/C–H ($285,8 - 285,1 \text{ эВ}$), C–C/C=C ($284,2 - 284,4 \text{ эВ}$), углерода в составе групп C=O и –COOH ($288,2 - 288,4 \text{ эВ}$) и C=O, C–N ($287,2 - 287,4 \text{ эВ}$) [175].



а – обзорный профиль РФЭС; б – спектр C1s; в – спектр N1s; г – спектр O1s

Рисунок 30 – РФЭ спектры УТ из лимонной кислоты

Спектры N1s (Рисунок 30 в) в основном состоят из трех пиков: пиридинового азота (C–N=C) (398,1 – 399,3 эВ), пиррольного азота (C–N–C) (399,5 – 400,2 эВ) и амидной группы (графитовый азот) N–C₃/N–H (401,7 – 402 эВ) [39]. Спектр O1s содержит пики карбонильной (531,5 эВ) и карбоксильной (532,9 эВ) групп [175, 176] (Рисунок 30 г). Данные о наличии содержания кислород и азотсодержащих функциональных групп в составе углеродных точек, полученные методом РФЭС, коррелируют с данными, полученными на ИК. Рассчитаны соотношения атомных концентраций элементов на поверхности углеродных точек, синтезированных из ЛК, значения которых равны N/C – 0,16; O/C – 0,38; N/O – 0,41. Для оксида графена отношение O/C обычно находится в пределах 0,3-0,4. Этот факт может объяснить схожесть спектров комбинационного рассеяния света углеродных точек из ЛК и оксида графена.

Соотношение O/C также было определено из элементного анализа. Эксперименты показали, что для УТ из лимонной кислоты содержание С равно ~ 65,1 ат. %; О – ~ 26,6 ат. % и N ~ 8,27 ат. %. В УТ из глюкозы содержание С равно ~37,1 ат. %, О – ~40,4 ат. % и N – ~6,5 ат. %, а в УТ из сажи – С – ~21,6 ат. %, О –

~47,8 ат. %, N – ~16,2 ат. %. Расчеты показали, что соотношения O/C для УТ из лимонной кислоты, глюкозы и сажи равны 0,4; 1,1 и 2,2, соответственно. Наименьшее содержание атомов кислорода наблюдается в УТ, синтезированных из лимонной кислоты, тогда как в УТ, синтезированных из сажи, содержание атомов кислорода больше в 5,5 раз.

Как обсуждалось в первой главе, углеродные точки являются нульмерными наночастицами и имеют набор дискретных уровней энергии. Дискретные энергетические уровни углеродных точек зависят как от уровней размерного квантования (π - π^*), так и от локальных уровней (n), которые вводятся функциональными группами. Исследование [111] показывает, что уровни, обусловленные различными функциональными группами, имеют различные значения энергии.

Нами были проведены расчеты энергий уровней, связанных с наличием карбоксильной, карбонильной, гидроксильной и аминной групп [177]. Расчеты проводились по теории функционала плотности (Бекке, 3-параметрический, гибридный функционал Ли-Янга-Парра, с использованием корреляции VWN1 - Воско, Уилка и Нусаира). В качестве модели углеродных точек рассматривались дискообразные полициклические ароматические углеводороды $C_{24}H_{12}$. Полученные результаты расчетов уровней, которые вводят функциональные группы $-COOH$, $-CON$, $-OH$, $-CH_2COOH$, $-NH_2$ для структуры $C_{24}H_{12}$, представлены на Рисунке 31.

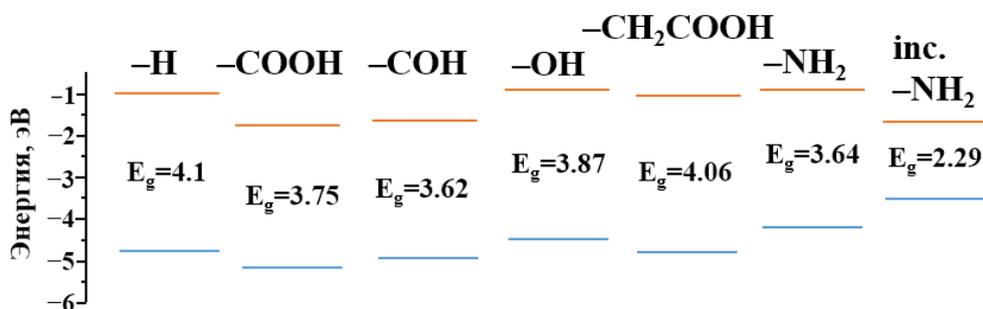
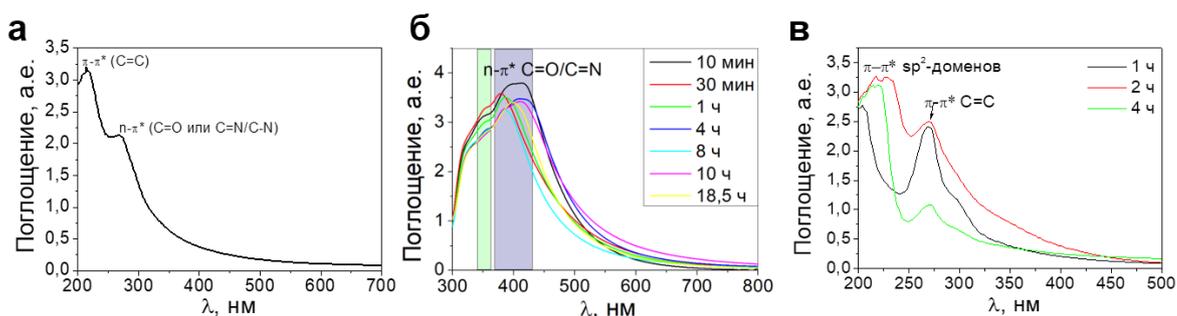


Рисунок 31 – Энергетические уровни углеродных точек с краевой функционализацией оксидными и аминогруппами [177]

При функционализации УТ ($C_{24}H_{12}$) аминогруппой ($inc.-NH_2$) по краям, величина энергетической щели составила 2,29 эВ. При функционализации $-COOH$, $-COH$, $-OH$, $-CH_2COOH$ величина энергетической щели составила 3,75; 3,62; 3,87 и 4,06 эВ, соответственно. Наибольшая величина щели (4,06 эВ) наблюдается при введении $-CH_2COOH$. Излучательные переходы электронов, обуславливающие люминесценцию, проходят с участием локальных энергетических уровней, связанных с функциональными группами.

3.2 Исследование влияния химического состава углеродных точек на их оптические свойства

Для исследования оптических свойств были сняты спектры поглощения в интервале от 200-800 нм и спектры люминесценции в видимой области спектра. Спектры поглощения UV-VIS углеродных точек, полученных из лимонной кислоты, глюкозы и сажи берёзовой коры, представлены на Рисунке 32.



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

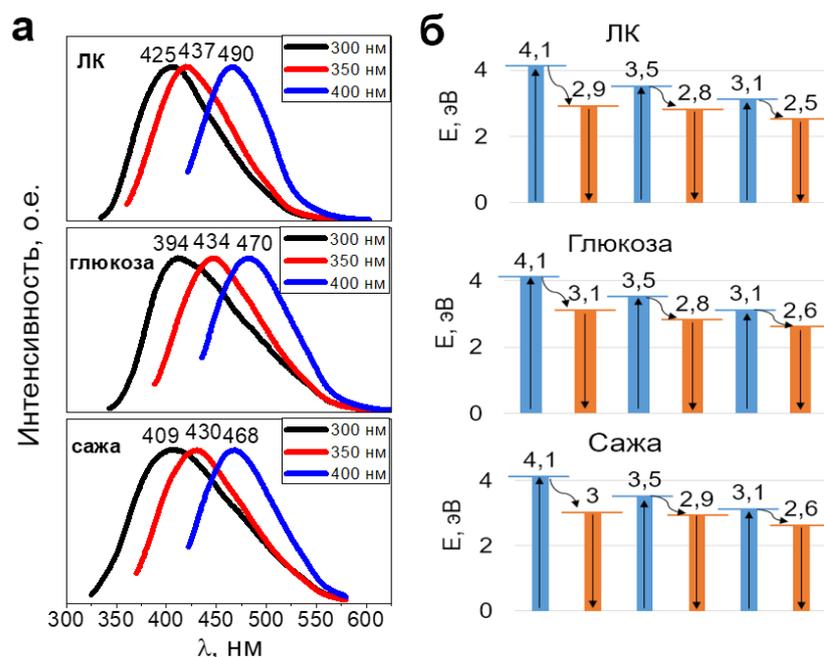
Рисунок 32 – Спектры поглощения углеродных точек

Спектр поглощения УТ из лимонной кислоты содержит пики при 242 ($\pi-\pi^*$ переход в доменах sp^2) и 326 нм ($n-\pi^*$ переход связи $C=O$ [178, 179]), УТ из сажи – при 219 и 270 нм ($\pi-\pi^*$ переход в $C=C$ связях sp^2 доменов [35]). В углеродных точках, синтезированных из глюкозы наблюдается широкий пик, который простирается от 300 до 550 нм, достигая максимума при 412 нм ($n-\pi^*$ переходы функциональных групп на поверхности УТ [86-88]). Это согласуется с

литературными данными [79-83] в которых поглощения квантов света в области 230 – 270 нм обусловлены электронными переходами внутри щели $\pi-\pi^*$.

Величина щели $\pi-\pi^*$ определяется размерами sp^2 доменов, состоящих из углеродных колец со связями $C=C/C-C$. В экспериментах величину щели $\pi-\pi^*$ можно рассчитать из спектров поглощения [84]. Нами была сделана оценка величины энергетической щели $\pi-\pi^*$ для УТ из ЛК, которая получилась равной $\sim 4,5$ эВ. Для УТ из сажи, синтезированных в течение 1, 2 и 4 часов размеры энергетической щели равны 5,6; 4,8 и 5,3 эВ, соответственно. В наших экспериментах в УТ, синтезированных из глюкозы, поглощения в УФ области (200 – 300 нм) не зарегистрировано, поэтому мы сделали оценку величины щели $\pi-\pi^*$ из литературных данных [91], и получили значения равные 5,6 и 4,4 эВ. Наименьшие размеры доменов sp^2 наблюдаются в УТ, синтезированных из глюкозы и сажи. В случае УТ, полученных из лимонной кислоты, наблюдаются наибольшие размеры доменов sp^2 , которые мы связываем с нанопластинами графена. В этом случае УТ состоят из нанопластин графена, обрамленных областями sp^3 . В случае УТ из глюкозы и сажи, мы предполагаем, что sp^2 области равномерно распределены в матрице sp^3 .

Исследование люминесценции углеродных точек показало, что УТ, полученные из лимонной кислоты, глюкозы и сажи методом гидротермального синтеза, обладают ярким излучением в сине-зеленой области спектра. На Рисунке 33 а представлены спектры люминесценции углеродных точек, полученных при возбуждении длинами волн от 300 до 400 нм. Обнаружено, что изменение длины волны возбуждающего света сдвигает пики люминесценции в длинноволновую область спектра. На Рисунке 33 б представлены значения энергий излучательных переходов электронов.



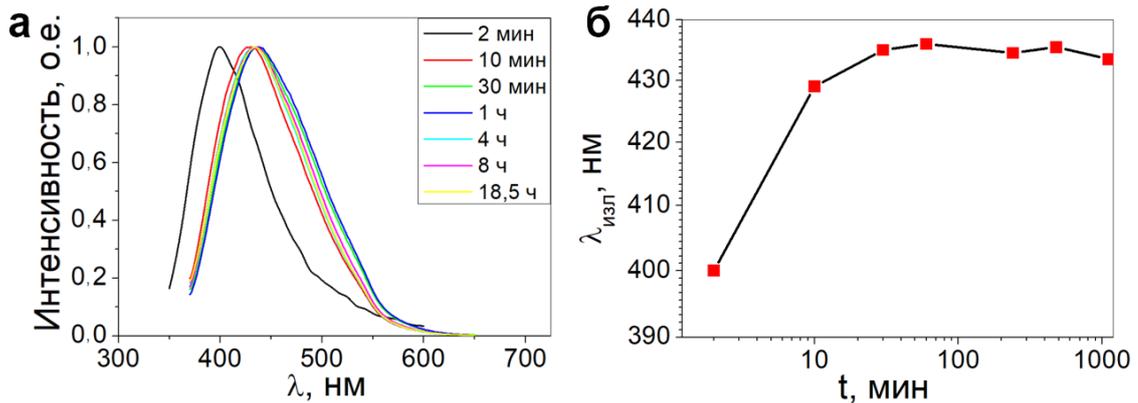
а – нормированные спектры люминесценции углеродных точек из лимонной кислоты, глюкозы и сажи; б – диаграммы энергий переходов электронов в углеродных точках из лимонной кислоты, глюкозы и сажи

Рисунок 33 – Люминесценция углеродных точек

Как показано на Рисунке 33 б после возбуждения квантами света с длиной волны 300 нм (4,1 эВ) в УТ из лимонной кислоты, глюкозы и сажи наблюдаются излучательные переходы электронов с энергиями 2,9; 3,1 и 3 эВ, соответственно. При возбуждении квантами света с длиной волны 350 нм (3,5 эВ) происходят переходы электронов с энергиями 2,8; 2,8 и 2,9 эВ для УТ из ЛК, глюкозы и сажи, соответственно. При возбуждении квантами света с длиной волны 400 нм (3,1 эВ) происходит излучательный переход электронов с энергиями 2,5 эВ для УТ из лимонной кислоты, 2,6 эВ для УТ из глюкозы и 2,6 эВ для УТ из сажи. 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. Из этого можно сделать вывод, что пики люминесценции не зависят от типа прекурсоров, а зависят от типа функциональных групп. Как показали результаты ИК-спектроскопии (Рисунок 29), поверхность УТ состоит из различных типов функциональных групп (NH, C=O, COH). Эти функциональные группы вводят в

щель π - π^* различные энергетические уровни n , через которые происходят излучательные переходы электронов, приводящие к люминесценции.

Были проведены эксперименты по исследованию влияния времени синтеза на люминесцентные свойства УТ. На Рисунке 34 показаны спектры люминесценции растворов УТ, синтезированных из глюкозы с временами синтеза 2; 10; 30 минут, 1; 4; 8 и 18,5 часов.

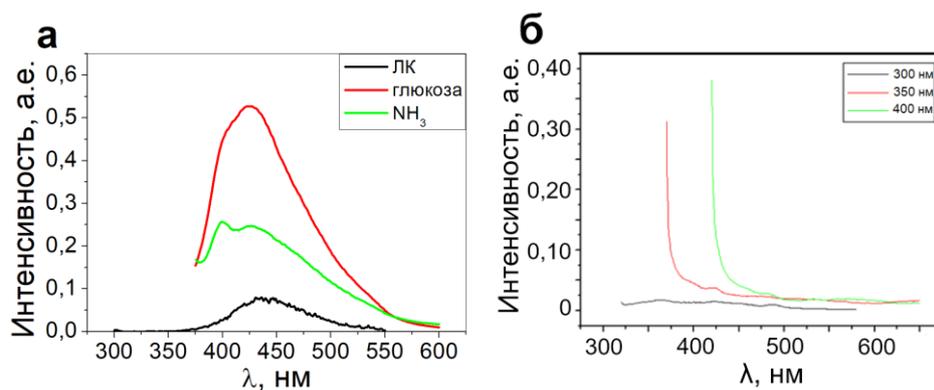


а – спектры люминесценции углеродных точек из глюкозы ($\lambda_{\text{возб}}=350$ нм); б – график зависимости

Рисунок 34 – Зависимость люминесценции от времени синтеза

Как видно из Рисунка 34 а, при времени синтеза 2 минуты люминесценция имеет пик при 400 нм. В интервале времен синтеза от 30 минут до 18,5 часов пик люминесценции меняется незначительно и примерно равен 437 нм (Рисунок 34, б). Сделано предположение, что во время синтеза с длительностью от 2 до 10 минут в растворе УТ образуется один тип центра люминесценции с пиком при 400 нм, в то время как при синтезе с длительностью от 30 минут до 18,5 часов образуется второй тип центра люминесценции. Наиболее вероятно, что первый центр люминесценции при увеличении времени синтеза присоединяет к себе атомы, преобразовываясь во второй тип центра люминесценции.

Были проведены контрольные эксперименты по исследованию люминесценции исходных прекурсоров и реагентов, результаты которых приведены на Рисунке 35 а, б.



а – спектры лимонной кислоты, глюкозы и водного раствора аммиака; б – спектры сажи

Рисунок 35 – Спектры люминесценции исходных реагентов

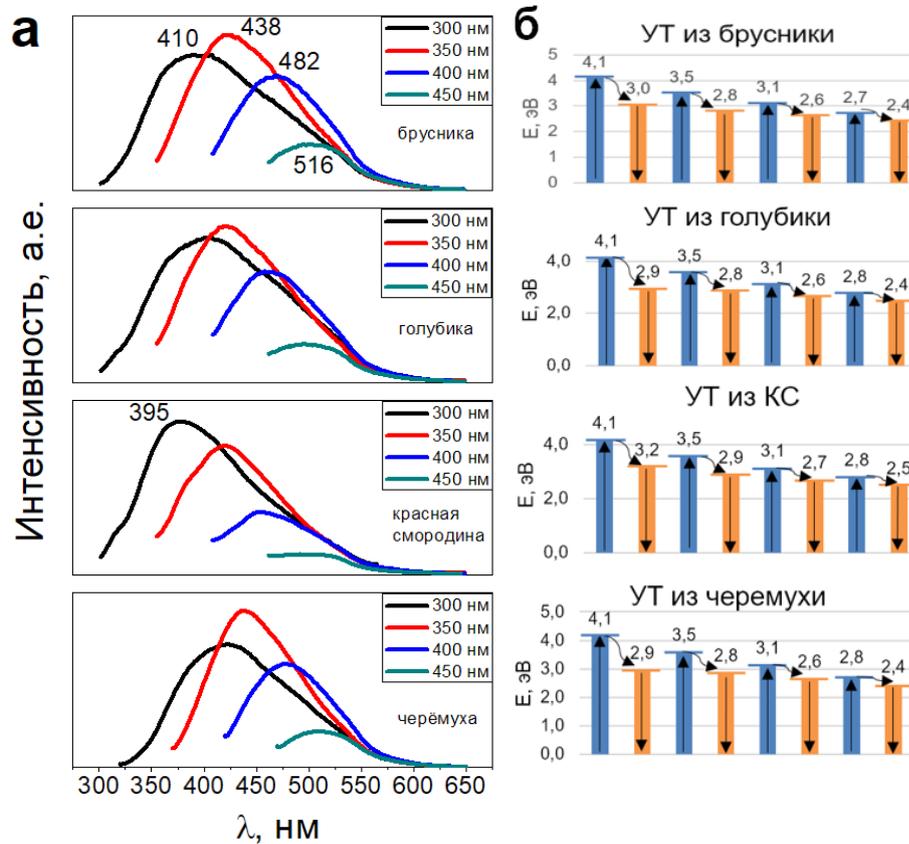
Из Рисунка 35 а видно, что люминесценция смесей исходных углеродных прекурсоров (лимонная кислота, глюкоза и аммиак) очень слабая, в то время как люминесценция в растворе сажи с водой отсутствует (Рисунок 35 б).

Как показано выше, углеродные точки, синтезированные гидротермальным методом из лимонной кислоты, глюкозы и сажи берёзовой коры, обладают сходными люминесцентными свойствами. Оптические свойства углеродных точек определяются набором энергетических уровней, введенных различными функциональными группами. Это обуславливает разнообразие оптических свойств в зависимости от условий синтеза.

3.3 Использование природных прекурсоров в синтезе углеродных точек

Гидротермальный метод отличается экологичностью, что позволяет применять его для проведения так называемого «зеленого» синтеза углеродных точек, при котором в качестве углеродных прекурсоров используются природные возобновляемые материалы. Природными углеродными прекурсорами в нашей работе были соки ягод (брусника, голубика, красная смородина, черёмуха), произрастающих на территории Якутии.

На Рисунке 36 а и б представлены спектры люминесценции УТ из соков ягод при возбуждении квантами света с разными длинами волн и диаграммы энергий излучательных переходов электронов.



а – спектры люминесценции углеродных точек из соков ягод брусники, голубики, красной смородины и черёмухи; б – энергии переходов электронов

Рисунок 36 – Спектры люминесценции углеродных точек из соков ягод и диаграммы энергий переходов электронов

Как видно из рисунка, для всех УТ, синтезированных из соков ягод, наблюдается схожий характер спектров люминесценции. Например, для УТ, синтезированных из сока брусники, смещение спектров люминесценции наблюдается от 420 до 510 нм, из сока голубики – от 410 до 510 нм, из сока красной смородины – от 400 до 500 нм, а из сока черёмухи – от 425 до 520 нм. Наибольшее смещение пиков люминесценции происходит в УТ, синтезированных из сока черёмухи.

На Рисунке 36 б приведены диаграммы энергий излучательных переходов электронов между дискретными уровнями в УТ, синтезированных из соков ягод. В УТ из сока брусники излучательные переходы электронов происходят с уровней с энергиями 3,0; 2,8; 2,6 и 2,4 эВ, из сока голубики – 2,9; 2,8; 2,6 и 2,4 эВ, из сока красной смородины – 3,2; 2,9; 2,7 и 2,5 эВ, из сока черёмухи – 2,9; 2,8; 2,6 и 2,4 эВ. Уровни с энергиями 2,8; 2,6 и 2,4 эВ наблюдаются для УТ, синтезированных из брусники, голубики и черёмухи. Энергетические уровни УТ, синтезированных из сока красной смородины, отличаются от уровней энергий углеродных точек, синтезированных из других ягод. Примечательно, что уровни с одинаковым значением энергии наблюдаются в УТ, полученных из разных прекурсоров. Так в углеродных точках, полученных из лимонной кислоты, сажи, голубики, красной смородины и черёмухи, наблюдается уровень с энергией 2,9 эВ. Углеродные точки из лимонной кислоты, глюкозы, брусники, голубики и черёмухи, имеют уровень с энергией 2,8 эВ. В углеродных точках, полученных из глюкозы, сажи, брусники, голубики и черёмухи, наблюдается уровень с энергией 2,6 эВ. Близкое расположение уровней, связанных с функциональными группами приводит к сложности интерпретации оптических свойств углеродных точек.

Для углеродных точек, синтезированных из соков ягод, были рассчитаны квантовые выходы люминесценции. Квантовый выход был рассчитан по формуле (1), приведенной на странице 33 (гл.1, §1.3) диссертации. Полученные результаты приведены в Таблице 1. Как видно из Таблицы 1, наибольшее значение квантового выхода люминесценции, равное 22 %, было обнаружено у УТ, синтезированных из сока черёмухи. Из литературы известно [102], что на увеличение квантового выхода люминесценции влияет количество атомов азота, то есть, чем больше атомов азота, тем больше квантовый выход.

Таблица 1 – Оптические характеристики УТ из соков ягод (вставка: график зависимости значения КВ от количества атомов азота)

	Углеродные точки			
	УТ из брусники	УТ из голубики	УТ из красной смородины	УТ из черёмухи
λ_{\max} ($\lambda_{\text{возб}}$), нм	435 (350)	435 (350)	394 (300)	438 (350)
КВ, %	2,1	1,7	0,8	22

График зависимости значения КВ от количества атомов азота. Ось X: Атомы азота, % (0-60). Ось Y: Квантовый выход, % (0-25). Точки: (0, 0,8), (21,7, 2,1), (39,1, 1,7), (44,0, 22).

Для определения атомного содержания элементов (С, О, N) в углеродных точках, синтезированных из соков ягод, был проведен элементный анализ. Полученные данные приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Элементный анализ углеродных точек, синтезированных из соков ягод

УТ из брусники		УТ из голубики		УТ из красной смородины		УТ из черёмухи	
Элемент	Атомный %	Элемент	Атомный %	Элемент	Атомный %	Элемент	Атомный %
С	32,3	С	49,4	С	67,3	С	40,6
N	32,2	N	39,1	O	0,9	N	44,0
O	27,6	O	11,5	Na	1,1	O	11,4
Na	7,8			Rb	30,7	Na	4,0

Как видно из Таблицы 2, наибольший процент содержания атомов азота (44 %) был в УТ, синтезированных из сока черёмухи, что согласуется с тем, что на увеличение КВ люминесценции влияет количество атомов азота.

Были сняты спектры поглощения для УТ, синтезированных из соков ягод (Рисунок 37).

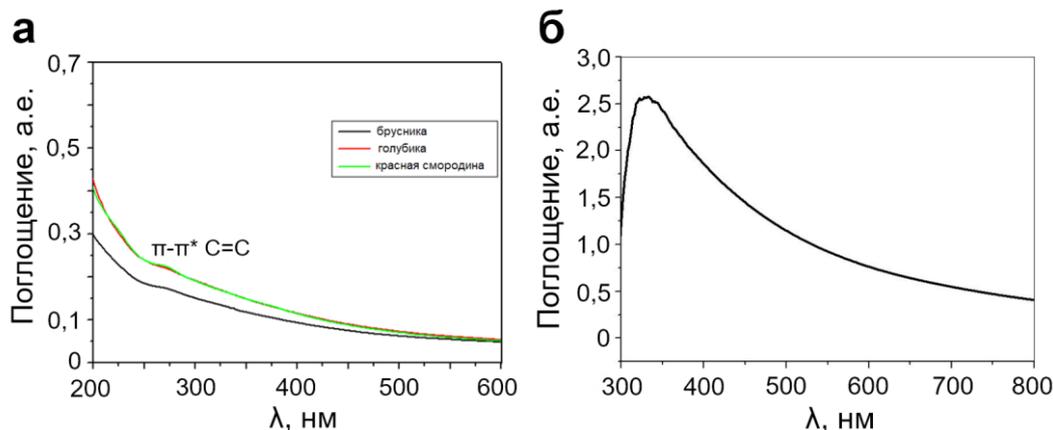


Рисунок 37 – Спектры поглощения углеродных точек из соков ягод

Из Рисунка 37 а видно, что спектры поглощения УТ из брусники, голубики и красной смородины примерно одинаковы. В отличие от спектров поглощения УТ из лимонной кислоты (Рисунок 32), в которых видны два четких пика, в УТ из соков ягод в этом интервале спектра присутствует только одно плечо поглощения при 275 нм (переход $\pi-\pi^*$ в sp^2 доменах) (Рисунок 37 а). На рисунке 37 б приведен спектр поглощения УТ, синтезированных из черёмухи, который отличается от спектров поглощения УТ из других ягод. Пик поглощения при 310 нм, основываясь на литературных данных, можно приписать переходу $n-\pi^*$ связи $C=O$ [85].

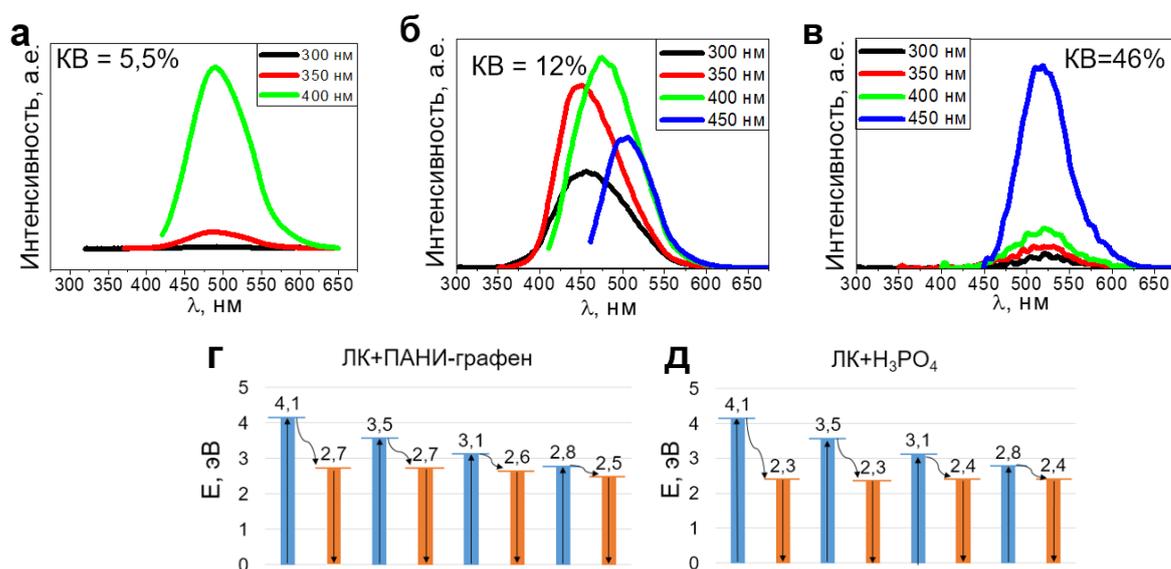
Показано, что углеродные точки, синтезированные из соков брусники, голубики, красной смородины и черёмухи, обладают люминесценцией в сине-зеленой области спектра. Найдено, что наибольшим квантовым выходом 22 % обладают углеродные точки, синтезированные из сока черёмухи.

3.4 Исследование влияния функционализации и легирования на квантовый выход люминесценции углеродных точек

Функционализация и легирование углеродных точек различными молекулами и гетероатомами применяется для настраивания люминесценции УТ и повышения их квантового выхода. Нами были проведены эксперименты по

функционализации углеродных точек с применением двух подходов: первый – добавление различных молекул во время синтеза, и второй – добавление функционализирующих агентов в готовые растворы с уже синтезированными углеродными точками. ПАНИ-графен добавляли в процессе синтеза УТ, а ортофосфорную кислоту добавляли после синтеза углеродных точек.

На Рисунке 38 представлены спектры люминесценции углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты без функционализации (Рисунок 38 а), с добавлением ПАНИ-графена (Рисунок 38 б) и ортофосфорной кислоты (Рисунок 38 в).



а – без функционализации; б, г – с добавлением полианилин-графена; в, д – с добавлением ортофосфорной кислоты

Рисунок 38 – Спектры люминесценции углеродных точек из лимонной кислоты до и после функционализации и диаграммы энергий переходов электронов

Люминесценция углеродных точек, полученных из лимонной кислоты без функционализации, не зависит от изменения длины волны возбуждающего света (300, 350 и 400 нм) и её пик расположен при 489 нм. Как показано на рисунке 38 б, когда длина волны возбуждения изменяется с 300 до 450 нм, пик люминесценции УТ, функционализированных ПАНИ-графеном, смещается с 487 нм на 534 нм. После добавления ортофосфорной кислоты в раствор с углеродными точками, пик

люминесценции наблюдался при 518 нм и не менялся с изменением длины волны возбуждения (Рисунок 38 в).

На Рисунке 36 г, д представлены энергии излучательных переходов электронов в УТ после функционализации. Синим цветом показаны поглощения квантов света, оранжевым – излучательные переходы электронов, которые обуславливают люминесценцию. Как видно из Рисунка 38 г, излучательные переходы электронов в УТ, функционализированных ПАНИ-графеном, происходят с уровней с энергиями 2,7; 2,6 и 2,5 эВ. В то время как в УТ, функционализированных ортофосфорной кислотой, излучательные переходы электронов происходят с энергиями 2,3 и 2,4 эВ. В углеродных точках без функционализации присутствует один уровень с энергией 2,5 эВ. ПАНИ-графен, добавленный до синтеза, вводит дополнительные уровни с энергиями 2,6 и 2,7 эВ. Уровень 2,6 эВ связан с карбонильной группой, а уровень 2,7 эВ, вероятно, связан с азотсодержащей функциональной группой. Добавление ортофосфорной кислоты меняет спектр люминесценции УТ и вместо уровней с энергиями 2,7; 2,6 и 2,5 эВ появляются два уровня с энергиями 2,3 и 2,4 эВ. Добавление ортофосфорной кислоты либо полностью перестраивает набор функциональных групп, которые отвечают за люминесценцию углеродных точек, либо новые функциональные группы подавляют люминесценцию, вызванную наличием уровней с энергиями 2,5; 2,6 и 2,7 эВ.

Были измерены значения квантового выхода люминесценции углеродных точек после функционализации. Значение КВ люминесценции УТ из ЛК без функционализации равно 5,5 %, тогда как после функционализации ПАНИ-графеном значение КВ увеличилось до 12 %, а после функционализации ортофосфорной кислотой КВ люминесценции равнялся 46 %. Увеличение значения КВ после функционализации можно объяснить тем, что введение молекул или атомов может изменять химическую структуру углеродных точек, а также вводить новые локальные уровни с которых будут происходить излучательные переходы электронов.

На Рисунке 39 представлены спектры поглощения углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты после функционализации ПАНИ-графеном и ортофосфорной кислотой.

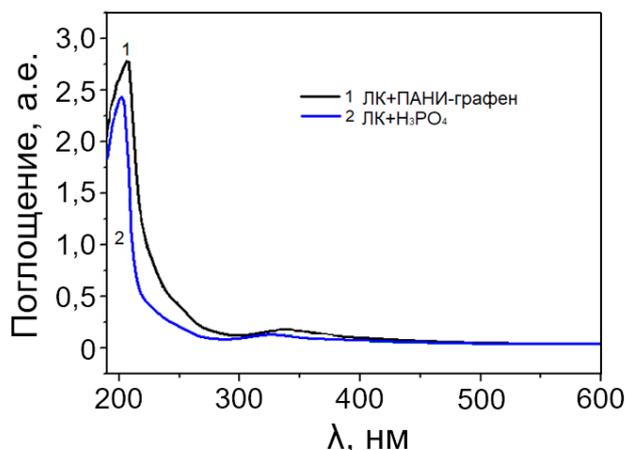


Рисунок 39 – Спектры поглощения углеродных точек из лимонной кислоты после функционализации

В спектре поглощения УТ с добавлением ПАНИ-графена наблюдается один пик при 208 нм (переход π - π^* в C=C). Плечо поглощения при 336 нм приписывается к переходу n - π^* (C=O) [178, 179]. В углеродных точках с добавлением ортофосфорной кислоты также присутствует пик поглощения при 202 нм, связанный с переходами π - π^* (C=C) [178] и плечо в области 328 нм, относящееся к переходу n - π^* (C=O) [85]. Из спектров поглощения нами были рассчитаны величины энергетической щели π - π^* для УТ с функционализацией ПАНИ-графеном, которая равнялась $\sim 5,4$ эВ, а для УТ, функционализированных ортофосфорной кислотой – $\sim 5,6$ эВ.

Легирование гетероатомами является ещё одним способом настройки оптических свойств углеродных точек. В данной работе в качестве гетероатома был выбран атом азота, источником которого был водный раствор аммиака. Для исследования влияния легирования атомами азота на оптические свойства УТ, были проведены эксперименты по синтезу УТ с разной концентрацией аммиака.

На Рисунке 40 представлены спектры поглощения углеродных точек, синтезированных с добавлением аммиака с концентрацией 10,5 и 12 М.

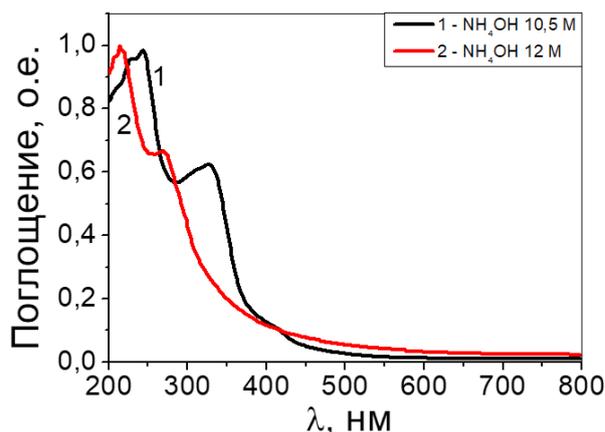
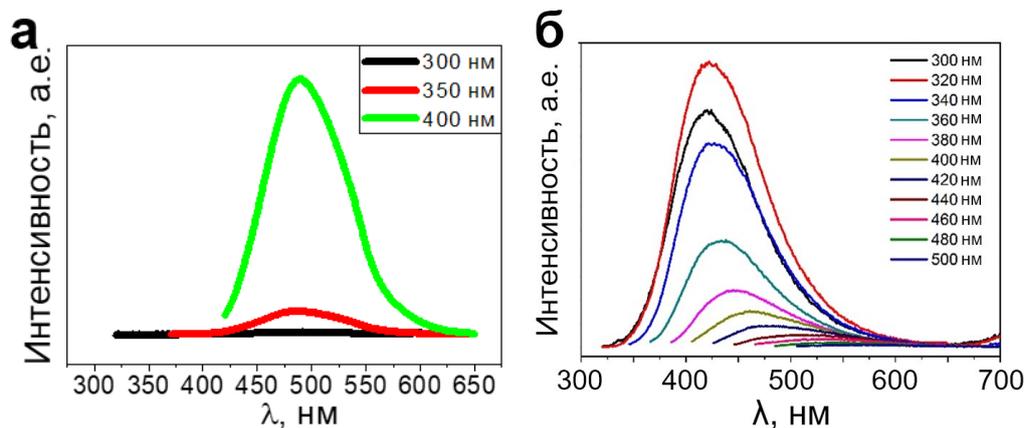


Рисунок 40 – Спектры поглощения углеродных точек из лимонной кислоты с разным количеством аммиака

В спектре поглощения УТ, синтезированных из ЛК с концентрацией аммиака 10,5 М наблюдается пик при 242 нм, относящийся к электронным переходам π - π^* (C=C) [178], и второй пик поглощения при 326 нм (переход n - π^* (C=O)) [179]. Для сравнения на графике также приведен спектр поглощения УТ, синтезированных из ЛК с концентрацией аммиака 12 М, пики поглощения в которых расположены при 213 нм и 268 нм. Нами сделаны оценки величин энергетической щели π - π^* в обоих случаях. Для УТ с концентрацией аммиака 10,5 М величина щели π - π^* равна 4,5 эВ, в то время как в УТ с концентрацией аммиака 12 М значение величины энергетической щели равно 4,9 эВ. Из этих данных видно, что величина энергетической щели увеличивается при увеличении количества аммиака, что обусловлено уменьшением площади sp^2 доменов в углеродных точках в результате легирования атомами азота.

На Рисунке 41 показаны спектры люминесценции УТ из лимонной кислоты без добавления аммиака (Рисунок 41 а) и с концентрацией аммиака 10,5 М (Рисунок 41 б).



а – без легирования; б – с концентрацией аммиака 10,5 М

Рисунок 41 – Спектры люминесценции углеродных точек из лимонной кислоты

Пики люминесценции в УТ без добавления аммиака находятся при 489 нм, в то время как в УТ с добавлением аммиака самый интенсивный пик люминесценции расположен при 425 нм. Появление нового пика при 425 нм связано с появлением новых азотсодержащих функциональных групп, которые подавляют излучательные переходы электронов с уровней, связанных с кислородсодержащими группами. Аналогичное явление наблюдалось для оксида графена при восстановлении (Рисунок 14). Такое смещение пиков люминесценции в синюю область в ОГ происходит из-за удаления кислородсодержащих групп.

Легирование углеродных точек атомами азота является эффективным способом увеличения квантового выхода люминесценции. На Рисунке 42 представлена зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации водного раствора аммиака.

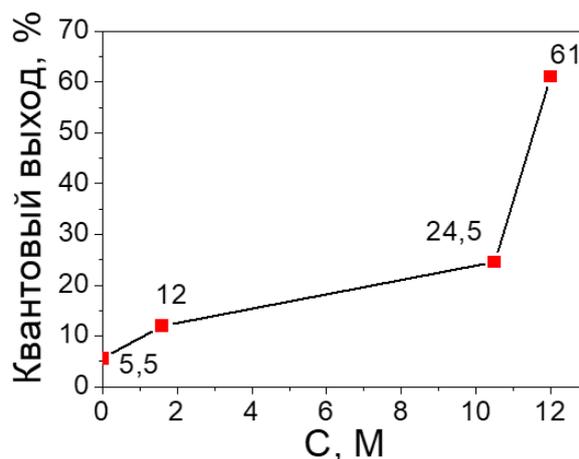


Рисунок 42 – Зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации аммиака

Согласно Рисунку 42, квантовый выход люминесценции УТ из лимонной кислоты без легирования атомами азота равен 5,5 %, а с увеличением концентрации аммиака от 1,6 М до 12 М квантовый выход люминесценции углеродных точек плавно увеличивается, достигая значения 61 %, при содержании аммиака 12 М.

Функционализация различными молекулами и легирование атомами азота углеродных точек может изменять структуру ядер углеродных точек и состав функциональных групп. Это в свою очередь влияет на их оптические свойства. При этом происходят сдвиги пиков поглощения и люминесценции в различные области спектра, что позволяет путем функционализации и легирования контролировать цвет излучения. Помимо этого, функционализация и легирование увеличивают квантовый выход люминесценции углеродных точек.

3.5 Выводы к главе 3

Полученные в третьей главе экспериментальные данные позволили предложить строение углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты. Согласно нашему предположению, углеродные точки представляют собой сфероидальные наночастицы со средними диаметрами 7 нм и толщиной ~1,5 нм. Ядра углеродных точек состоят из нанопластин графена, расположенных на

расстоянии $\sim 0,24$ и $\sim 0,34$ нм. К поверхности ядер углеродных точек присоединены функциональные группы, которые во многом определяют люминесценцию углеродных точек в видимой области спектра.

Углеродные точки являются нульмерными наночастицами и имеют набор дискретных уровней энергии. Дискретные уровни углеродных точек обусловлены не только уровнями размерного квантования (π - π^*), но также и локальными уровнями (n), которые вводятся функциональными группами. Показано, что люминесценция обусловлена излучательными переходами электронов (n- π), которые связаны с функциональными группами. Люминесценция углеродных точек, синтезированных из разных прекурсоров (лимонная кислота, глюкоза и сажа берёзовой коры), вызвана излучательными переходами электронов с уровней с энергиями 3,0; 2,8; 2,6 эВ, которые связаны с пиридиновым азотом, аминогруппой и карбонильной группой, соответственно.

Показано, что углеродные точки, синтезированные соков брусники, голубики, красной смородины и черёмухи, обладают люминесценцией в сине-зеленой области спектра. Найдено, что наибольшим квантовым выходом 22 % обладают углеродные точки, синтезированные из сока черёмухи.

Обнаружено, что функционализация углеродных точек ПАНИ-графеном увеличивает квантовый выход люминесценции до 12 %, а добавление ортофосфорной кислоты в раствор углеродных точек увеличивает значение квантового выхода до 46 %. Легирование атомами азота с применением аммиака с концентрацией 12 М увеличивает квантовый выход люминесценции до 61 %.

4 ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

Большинство углеродных точек, синтезированных гидротермальным методом, при возбуждении ультрафиолетовым светом обладают интенсивной люминесценцией в сине-зеленой области спектра. Это сильно ограничивает их применение, особенно в биовизуализации, из-за сильной автофлуоресценции клеток и тканей в синей области спектра. С другой стороны, ультрафиолетовое излучение, применяемое при возбуждении люминесценции, повреждает биологические ткани. Поэтому для биовизуализации используется красное излучение, которое легко проникает в биологические ткани. Люминесценция в красной области спектра может быть возбуждена видимым светом. В связи с этим, представляет большой интерес синтез углеродных точек с люминесценцией в красной области спектра, которые возбуждаются видимым светом.

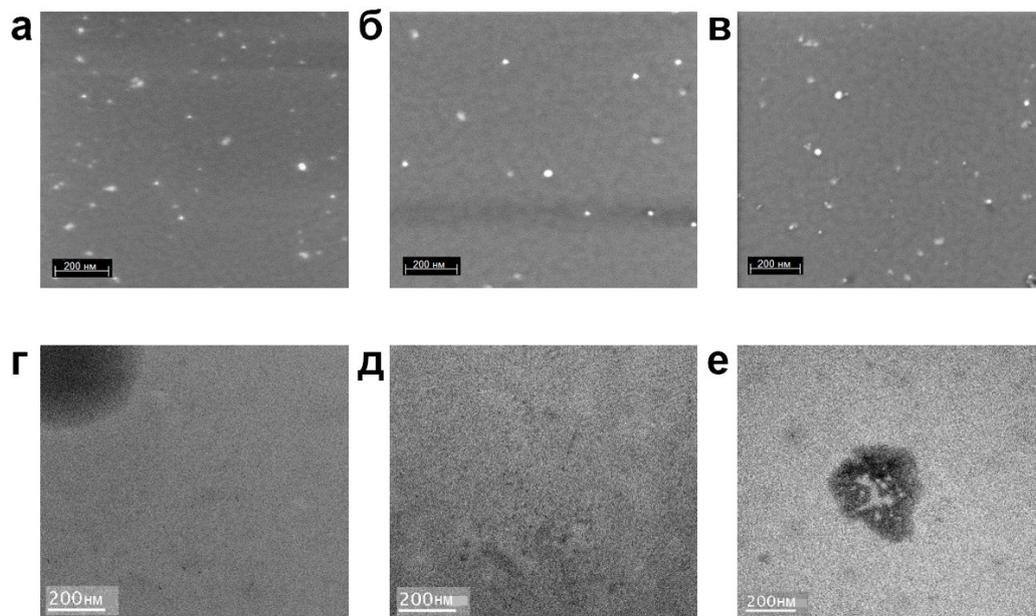
Для получения УТ люминесцирующих в красной области спектра используется сольвотермальный метод синтеза, где вместо воды применяются органические растворители. В четвертой главе приведены результаты исследований структуры и оптических свойств углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты и п-фенилендиамина в формамиде, диметилформамиде и толуоле.

4.1 Исследование структуры и оптических свойств углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в формамиде

В работе было исследовано влияние формамида на свойства углеродных точек. При синтезе углеродных точек в формамиде брали лимонную кислоту (4,3 г) и мочевины с концентрацией 1 М и растворяли в 65 мл формамида. Затем прозрачный раствор переносили в политетрафторэтиленовый автоклав помещали в сушильный шкаф и нагревали в течение 9 часов (УТ-1) и 12 часов (УТ-2) при температуре

180 °С. Был проведен дополнительный эксперимент со временем синтеза 12 часов, в котором концентрация мочевины равнялась 2 М (УТ-3).

На Рисунке 43 представлены изображения СЭМ и ПЭМ углеродных точек, синтезированных из ЛК с концентрацией мочевины 1 М при времени синтеза 9 часов (Рисунок 43 а, г), 12 часов (Рисунок 43 б, д) и с концентрацией мочевины 2 М и со временем синтеза 12 часов (Рисунок 43 в, е).



а-в – СЭМ-изображения УТ-1, УТ-2, УТ-3; г-е – ПЭМ-изображения УТ-1, УТ-2, УТ-3

Рисунок 43 – Изображения углеродных точек со сканирующего и просвечивающего электронного микроскопов

Показано, что УТ состоят из круглых частиц со средними диаметрами ~20 нм. При сольвотермальном синтезе углеродные точки получаются бóльших размеров, чем при гидротермальном синтезе. На Рисунке 43 е видны агломерированные частицы (~200 нм), на поверхности которых можно наблюдать более мелкие частицы с размерами ~2-3 нм. Появление агломерированных частиц, возможно, связано со слипанием мелких частиц друг с другом.

Толщины углеродных точек измеряли с помощью атомно-силовой микроскопии. На Рисунке 44 представлено АСМ изображение и профиль высоты углеродных точек.

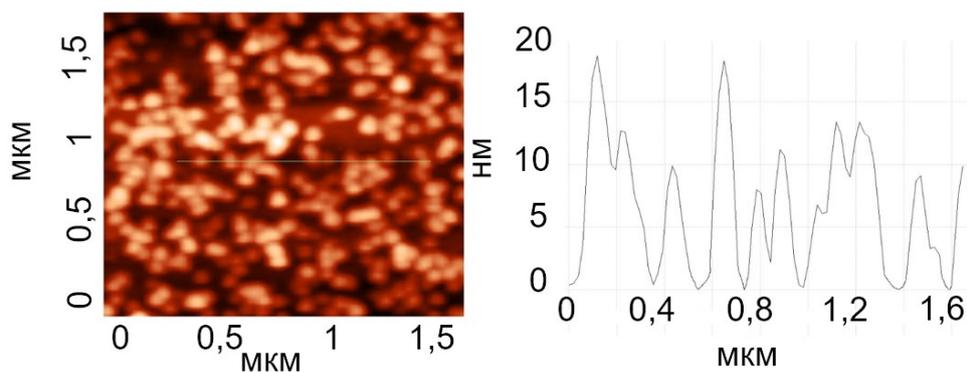


Рисунок 44 – Изображение с атомно-силового микроскопа и профиль высоты углеродных точек

Из рисунка видно, что углеродные точки, синтезированные из лимонной кислоты в формамиде, обладают круглой формой со средними латеральными размерами ~ 100 нм и толщиной ~ 12 нм.

Для исследования структуры полученных углеродных точек были сняты спектры комбинационного рассеяния света, которые показаны на рисунке 45.

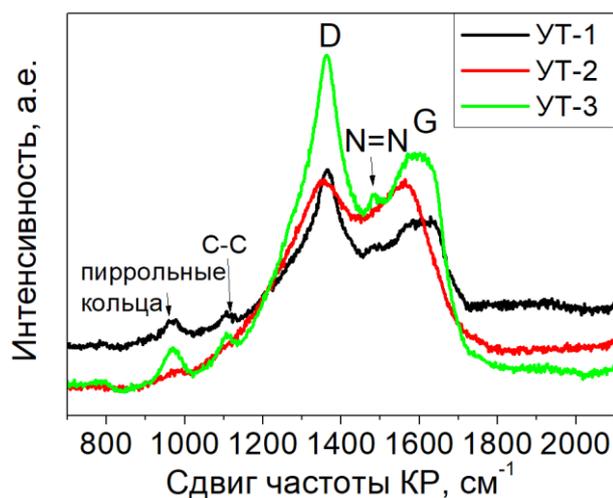
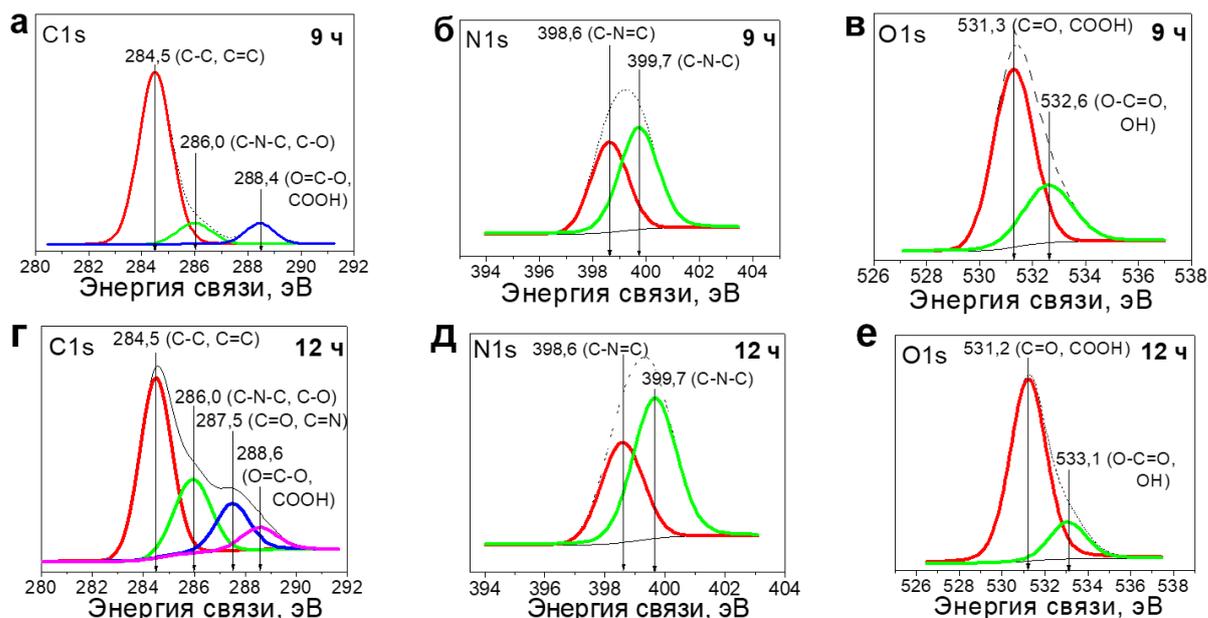


Рисунок 45 – Спектры комбинационного рассеяния света УТ-1, УТ-2, УТ-3

В спектрах КРС углеродных точек присутствуют пики D ($\sim 1360 \pm 5$ cm^{-1}) и G ($\sim 1550 \pm 5$ cm^{-1}). Пик D связан с дефектами на поверхности углеродных точек, а пик G происходит от колебаний атомов C–C в sp^2 гибридизации. Более высокая интенсивность пика D, при синтезе углеродных точек в течение 12 часов, может указывать на увеличение количества дефектов при увеличении времени синтеза и

концентрации мочевины. Также на спектре видны колебания связей C–C, N=N и пиррольного кольца [180].

Функциональные группы в УТ были исследованы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК-спектроскопии. На Рисунке 46, а-д представлены спектры C1s, N1s и O1s углеродных точек, синтезированных в течение 9 часов и 12 часов, с концентрацией мочевины 1 М.



а – C1s УТ-1; б – N1s УТ-1; в – O1s УТ-1; г – C1s УТ-2; д – N1s УТ-2; е – O1s УТ-2

Рисунок 46 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры углеродных точек при разном времени синтеза

В процессе анализа рентгеновских фотоэлектронных спектров было обнаружено, что пик с энергией связи 284,5 эВ соответствует углероду в составе sp^2 (C-C и C=C связи), а пики с энергиями связи 286 и 288,4 эВ характерны для углерода, входящего в состав функциональных групп C–N–C или C–O и –O=C–O, COOH, соответственно. В углеродных точках, синтезированных в течение 12 часов, появляется новый пик в области 287,5 эВ (группы C=O, C=N) (Рисунок 46, г). Азот в углеродных точках представлен в составе функциональных групп: –C–N=C (398,6 эВ) и –C–N–C (399,6 эВ) (Рисунок 46 б, д). Кислород представлен в составе карбонильных, карбоксильных групп, а также гидроксильных и сложноэфирных

групп (Рисунок 46 в, е). Для более полного изучения состава углеродных точек были сняты ИК-спектры. На рисунке 47 представлен инфракрасный спектр углеродных точек, синтезированных в течение 12 часов.

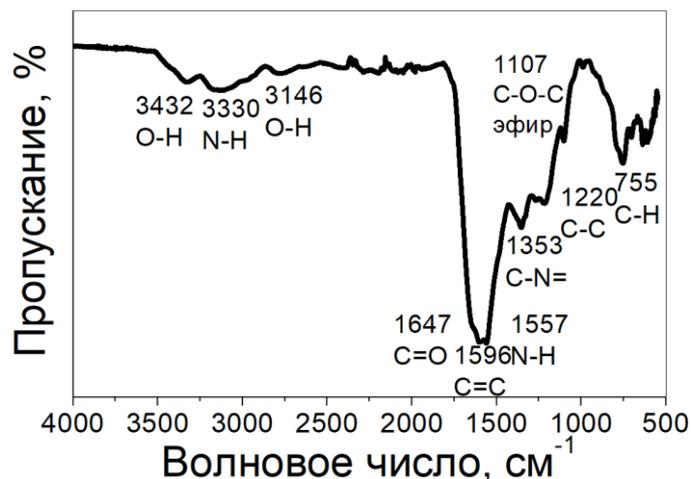


Рисунок 47 – Инфракрасный спектр углеродных точек с временем синтеза 12 часов

Пики с частотами 1647 см^{-1} , 1596 см^{-1} и 1353 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{N}$, соответственно [181, 182, 74]. Пик с частотой 1107 см^{-1} вызван валентными колебаниями $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Пики в области от 3146 см^{-1} до 3432 см^{-1} указывают на присутствие функциональных групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$.

На Рисунке 48 представлены спектры поглощения в УФ и видимой области углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты с концентрацией мочевины 1 М (9 часов и 12 часов) и 2 М (12 часов).

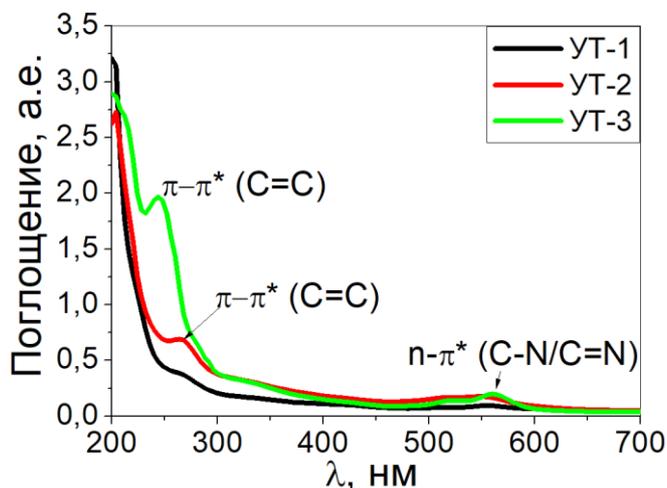
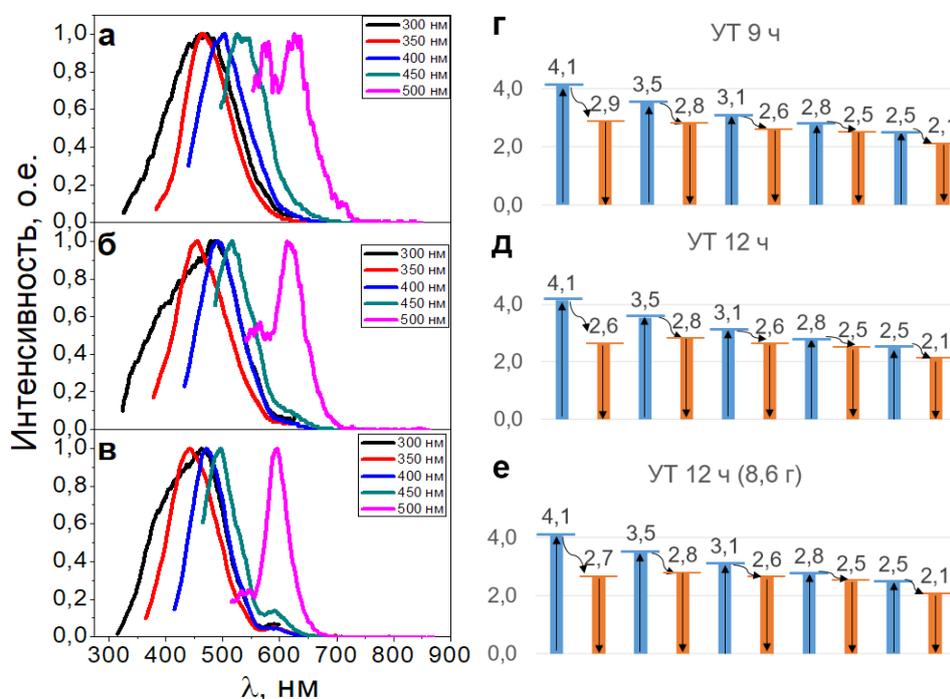


Рисунок 48 – Спектры поглощения УТ-1, УТ-2, УТ-3

В ультрафиолетовой области спектра в интервале от 200 – 300 нм у всех углеродных точек обнаружены по два центра поглощения. Первый пик поглощения находится в области 200 – 210 нм, второй в области 220 – 270 нм, и все они обусловлены электронными переходами $\pi-\pi^*$ sp^2 (C=C) [178]. Из спектров поглощения нами были рассчитаны величины энергетических щелей $\pi-\pi^*$, которые равны 5,6 и 5,1 эВ, для УТ-1, УТ-2, соответственно. Величины энергетических щелей $\pi-\pi^*$ определяются размерами sp^2 доменов. При увеличении времени синтеза с 9 до 12 часов происходит рост размеров sp^2 доменов, что приводит к уменьшению величины энергетической щели до 5,1 эВ. В видимой области спектра наблюдается один пик поглощения при 550 нм, который связан $n-\pi^*$ -переходу связей C–N/C=N [35].

На Рисунке 49 а, б, в представлены нормированные спектры люминесценции УТ-1, УТ-2, УТ-3, при разных длинах волн возбуждения, которые менялись в интервале от 300 нм до 500 нм.



а, г – УТ-1; б, д – УТ-2; в, е – УТ-3

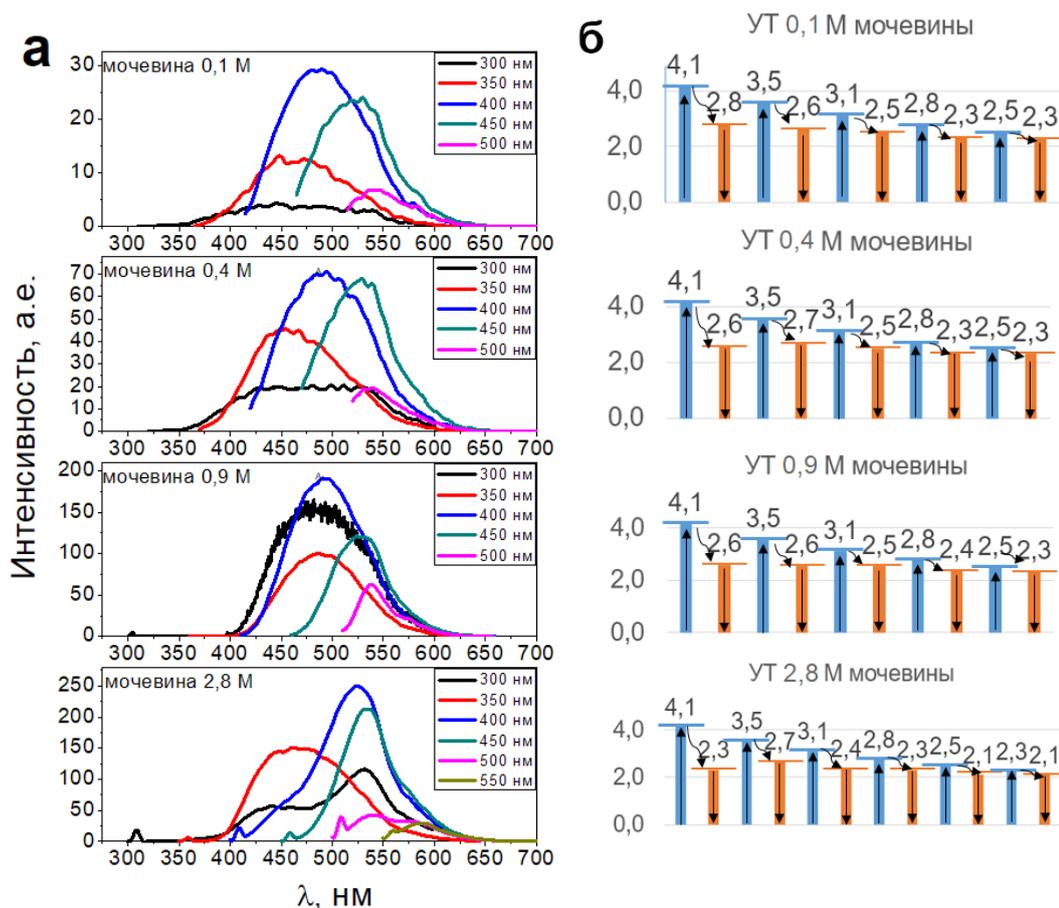
Рисунок 49 – Спектры люминесценции образцов при возбуждении длинами волн в интервале 300 – 500 нм и энергии переходов электронов

При возбуждении фотонами с длинами волн 300 нм и 350 нм люминесценция углеродных точек наблюдается в желто-зеленой области спектра. Возбуждение с длиной волны 500 нм приводит к излучению в желто-красной области спектра, тогда как в углеродных точках, синтезированных гидротермальным методом такого эффекта не наблюдается. При возбуждении с длиной волны 300 нм (4,1 эВ) при различных временах синтеза излучательные переходы электронов происходят с уровней с энергиями 2,9; 2,6 и 2,7 эВ.

При возбуждении длинами волн в интервале от 350 до 500 нм излучательные переходы электронов во всех УТ происходят с одних и тех же уровней 2,8; 2,6; 2,5 и 2,1 эВ. При возбуждении длиной волны 500 нм (2,5 эВ) излучательный переход электрона происходит с энергией 2,1 эВ для всех углеродных точек. Уровня с энергией 2,1 эВ в УТ, синтезированных гидротермальным методом нет. Возможно, уровень с энергией 2,1 эВ связан с азотсодержащей функциональной группой.

4.2 Влияние условий синтеза на люминесцентные свойства углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в диметилформамиде

Проведены исследования свойств углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в диметилформамиде с добавлением мочевины разной концентрации (0,1; 0,4; 0,9 и 2,8 М). Разная концентрация мочевины использовалась для исследования влияния легирования атомами азота на люминесценцию углеродных точек. Спектры люминесценции, синтезированных УТ, показаны на Рисунке 50.



а – спектры люминесценции углеродных точек с разным количеством мочевины; б – диаграммы энергий переходов электронов;

Рисунок 50 – Люминесценция углеродных точек, полученных в диметилформамиде

Для углеродных точек с концентрацией мочевины 0,1 М наблюдаются четыре уровня с энергиями 2,8; 2,6; 2,5 и 2,3 эВ, с которых происходят излучательные переходы электронов. Для УТ с концентрацией мочевины 0,4 М – 2,7; 2,6; 2,5 и 2,3 эВ. Для УТ с концентрацией мочевины 0,9 М наблюдаются уровни: 2,6; 2,5; 2,4 и 2,3 эВ, в то время как уровней с энергиями 2,8 и 2,7 эВ не наблюдается. В углеродных точках с концентрацией мочевины 2,8 М наблюдаются уровни с энергиями 2,7; 2,4; 2,3 и 2,1 эВ и при этом отсутствуют уровни с энергиями 2,6 и 2,5 эВ (Рисунок 50 б). Отсутствие этих уровней, участвующих в излучательных переходах электронов, возможно, связано с перестройкой функциональных групп при увеличении количества мочевины.

Обращает на себя внимание факт, что увеличение концентрации мочевины увеличивает интенсивности пиков люминесценции. На Рисунке 51 приведен график зависимости интенсивности люминесценции углеродных точек, синтезированных из ЛК с разной концентрацией мочевины.

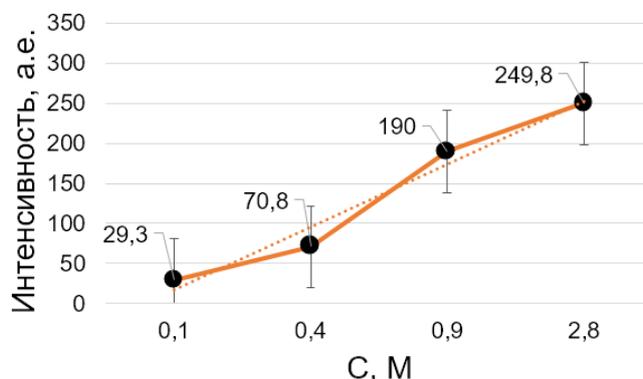
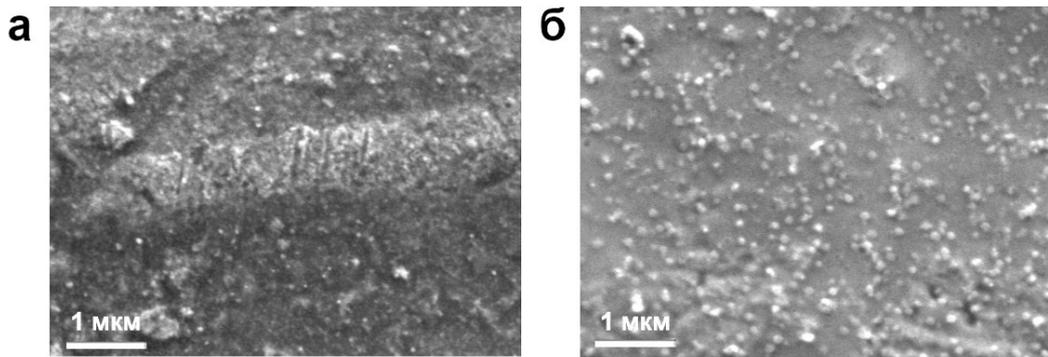


Рисунок 51 – Зависимость интенсивности люминесценции углеродных точек от концентрации мочевины

Как видно из графика, увеличение концентрации мочевины от 0,1 до 2,8 М увеличивает интенсивность люминесценции в 8,5 раз. При увеличении концентрации мочевины увеличивается количество азотсодержащих функциональных групп. Увеличение интенсивности люминесценции, проходящей с участием уровня с энергией 2,5 эВ свидетельствует о том, что этот уровень связан с азотсодержащими функциональными группами.

Раствор углеродных точек после синтеза обычно содержит набор частиц разных размеров. Для разделения мелких частиц от крупных частиц проводится центрифугирование раствора. В экспериментах, описанных выше, было проведено центрифугирование раствора УТ в течение 15 мин со скоростью вращения 10 000 об/мин. СЭМ изображение раствора углеродных точек, синтезированных из ЛК в ДМФА представлен на Рисунке 52 а. Как видно из рисунка, несмотря на центрифугирование, на поверхности наблюдаются крупные агломераты. Для избавления от них было проведено дополнительное центрифугирование в течение 10 мин при скорости вращения 10 000 об/мин. СЭМ изображение углеродных точек после дополнительного центрифугирования приведено на Рисунке 52 б.

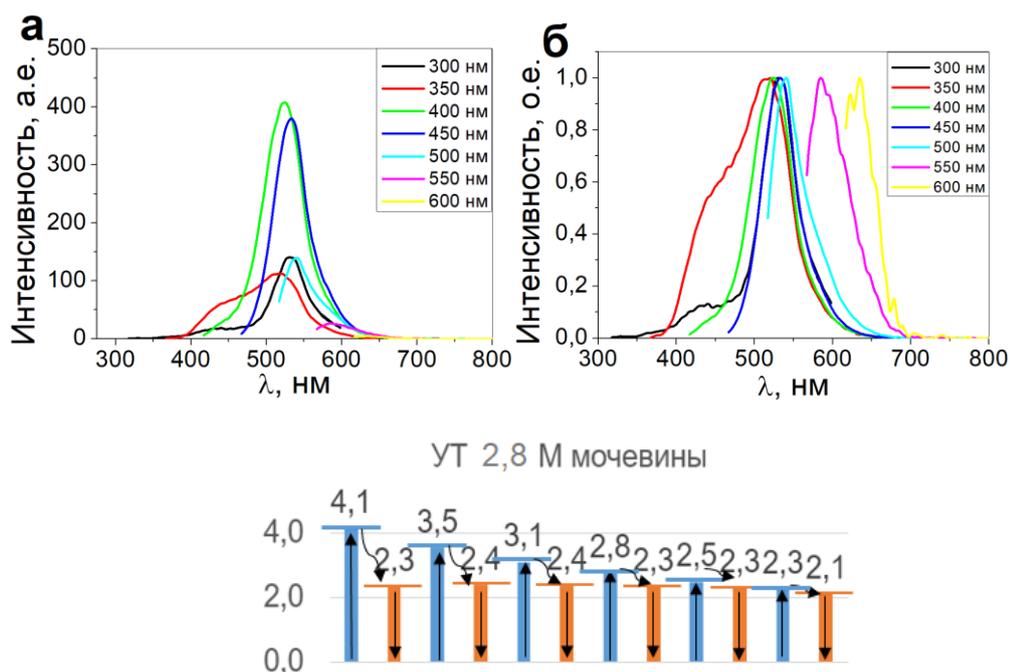


а – до центрифугирования; б – после центрифугирования

Рисунок 52 – Изображения со сканирующего электронного микроскопа углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в диметилформамиде

Как видно из Рисунка 52 б, после дополнительного центрифугирования углеродные точки представляют собой хорошо диспергированные сферические частицы с размерами порядка 10 нм.

Представляло интерес исследование влияния дополнительного центрифугирования на люминесцентные свойства углеродных точек. Спектры люминесценции углеродных точек после дополнительного центрифугирования, представлены на Рисунке 53 а, б. Видно, что спектры люминесценции углеродных точек после дополнительного центрифугирования стали уже. Полная ширина на полувысоте пика при $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм после дополнительного центрифугирования равна ~ 66 нм, в то время как до дополнительного центрифугирования полная ширина на полувысоте равнялась ~ 72 нм.



а – спектры люминесценции после центрифугирования; б – нормированные спектры люминесценции; в – диаграмма энергий переходов электронов

Рисунок 53 – Спектры люминесценции углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты после центрифугирования

Данное изменение спектров люминесценции, возможно, связано с тем, что после дополнительного центрифугирования размеры частиц УТ уменьшаются и становятся более однородными. Также обнаружено, что дополнительное центрифугирование увеличивает интенсивность пиков люминесценции углеродных точек. До центрифугирования максимальная интенсивность люминесценции УТ равна 250 ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм) (Рисунок 50 а), тогда как после дополнительного центрифугирования интенсивность увеличилась до 408 ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм). Увеличение интенсивности люминесценции после дополнительного центрифугирования, возможно, связано с удалением частиц большого размера, которые тушили люминесценцию.

Были сняты спектры поглощения УТ до и после дополнительного центрифугирования в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (Рисунок 54).

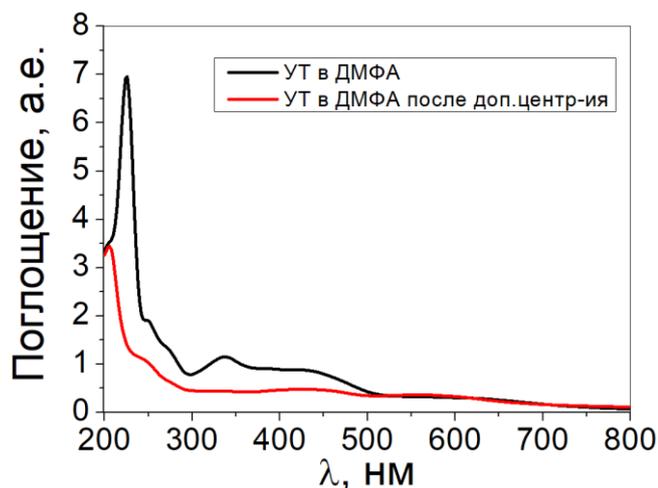


Рисунок 54 – Спектры поглощения углеродных точек до и после дополнительного центрифугирования

В углеродных точках самое интенсивное поглощение наблюдается при 225 нм, в то время как после дополнительного центрифугирования пик поглощения расположен при 205 нм. Пик при 225 нм, похоже, связан с поглощением частиц с крупными размерами, которые уходят после дополнительного центрифугирования. В видимой области спектра в УТ наблюдаются пики поглощения при 336 и 437 нм. Пик на 336 нм обусловлен поглощением кислородсодержащих групп С–О и С=О ($n-\pi^*$). В углеродных точках после дополнительного центрифугирования пиков поглощения в видимой области не обнаружено.

Таким образом, показано, что при синтезе углеродных точек в диметилформамиде увеличение концентрации мочевины повышает интенсивность люминесценции углеродных точек. Это связано с увеличением количества азотсодержащих функциональных групп, которые вводят уровни с энергией 2,5 эВ, с которых происходят излучательные переходы электронов. Показано, что дополнительное центрифугирование также способствует увеличению интенсивности люминесценции. Это, возможно, связано с удалением частиц большого размера, которые тушили люминесценцию.

4.3 Определение особенностей структуры и оптических свойств углеродных точек, синтезированных из п-фенилендиамина в различных растворителях

Были проведены эксперименты по синтезу углеродных точек, в которых в качестве углеродного прекурсора был использован п-фенилендиамин ($C_6H_8N_2$) (Рисунок 55). В этом случае легирующий агент не требовался, поскольку п-фенилендиамин содержит в своем составе две аминогруппы.

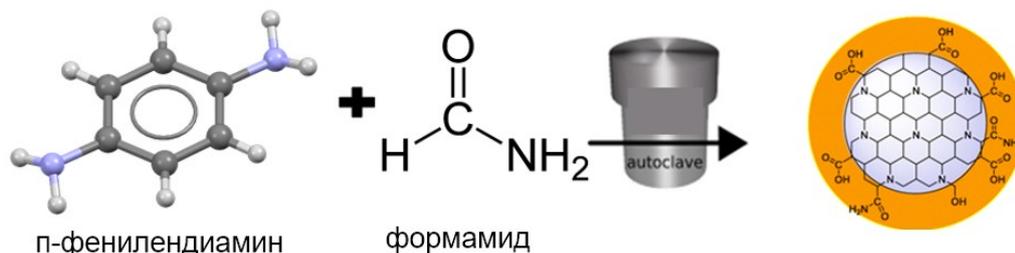
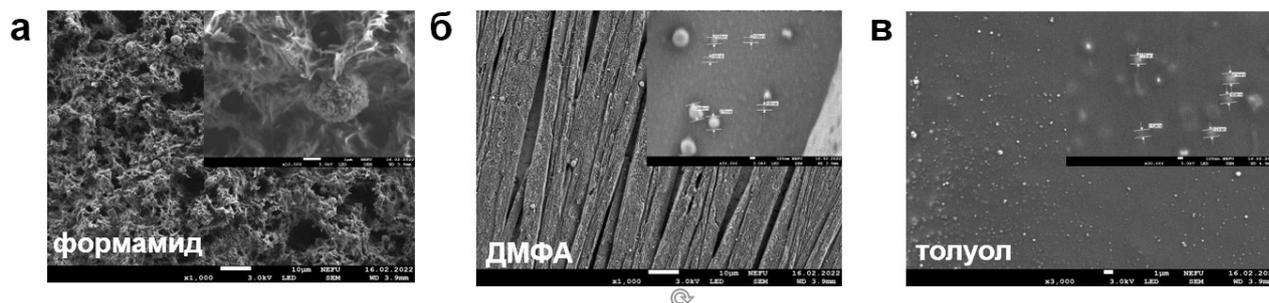


Рисунок 55 – Схема сольвотермального синтеза углеродных точек

В данном параграфе представлены результаты исследования свойств углеродных точек, синтезированных из п-фенилендиамина (п-ФД) в формамиде, диметилформамиде и толуоле. На Рисунке 56 приведены изображения со сканирующего электронного микроскопа, углеродных точек, синтезированных в различных растворителях. Во вставках приведены изображения СЭМ при большом увеличении ($\times 30\,000$).

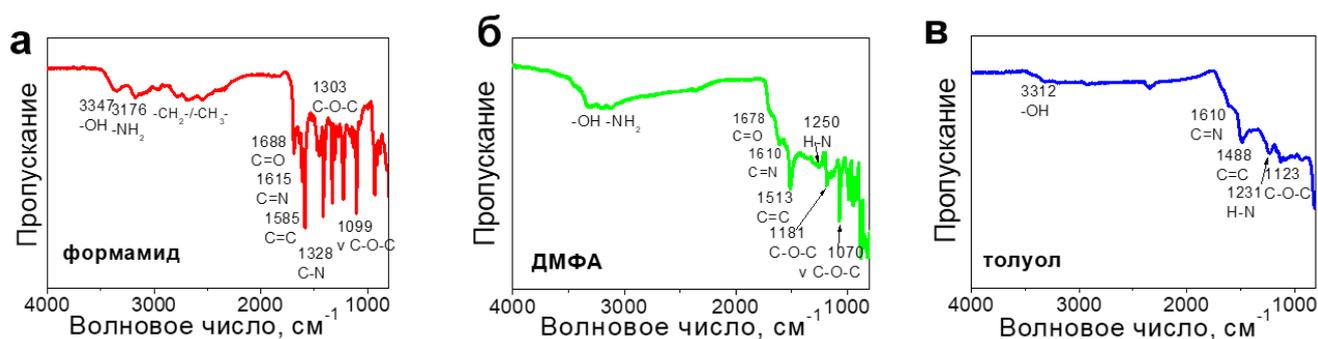


а – в диметилформамиде; б – в формамиде; в – в толуоле;

Рисунок 56 – Изображения со сканирующего электронного микроскопа углеродных точек из п-фенилендиамина

В случае синтеза УТ с использованием формамида (Рисунок 56 а) наблюдается полимер-подобная структура, на поверхности которой, по-видимому, агломерируются частицы углеродных точек (Рисунок 56 а, вставка). В случае использования диметилформамида на СЭМ изображениях (Рисунок 56 б) видны стержневые структуры с частицами, находящимися на их поверхностях и между ними. На вставке рисунка 56 б видны отдельные сферические частицы с размерами от ~50 нм до ~250 нм. В случае синтеза в толуоле (Рисунок 56 в), наблюдаются круглые, более равномерно распределенные частицы со средними размерами ~150 нм. При синтезе углеродных точек в органических растворителях размеры частиц получаются больше, чем при гидротермальном синтезе.

Для исследования состава функциональных групп были сняты спектры ИК поглощения (Рисунок 57 а-в).



а – в формамиде; б – в диметилформамиде; в – в толуоле

Рисунок 57 – Инфракрасные спектры углеродных точек из п-фенилендиамина

Как показано на Рисунке 57, во всех углеродных точках, полученных из п-ФД в формамиде, ДМФА и толуоле, присутствуют общие пики в области 3300 – 3350 см⁻¹, которые соответствуют гидроксильным группам (-OH), пики в области 1480 – 1590 см⁻¹ соответствуют колебаниям связей C=C, пики при ~1610 – 1615 см⁻¹ отвечают за связь C=N, а пики при 1070 см⁻¹ и 1099 см⁻¹ и 1100 – 1305 см⁻¹ относятся к валентным и симметричным колебаниям связи C-O-C, соответственно. В углеродных точках, синтезированных в формамиде и ДМФА присутствуют пики в области 3120 – 3176 см⁻¹ указывающие на присутствие -NH₂. Для углеродных

точек, синтезированных в ДМФА и толуоле, наблюдаются общие пики в области $1231 - 1276 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют алифатической связи N–H [174].

Были сняты спектры поглощения углеродных точек, синтезированных из п-фенилендиамина в формамиде, ДФМА и толуоле, которые приведены на рисунке 58.

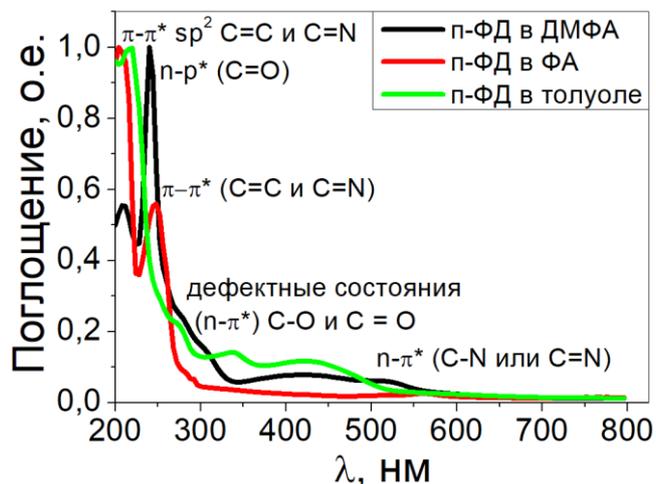
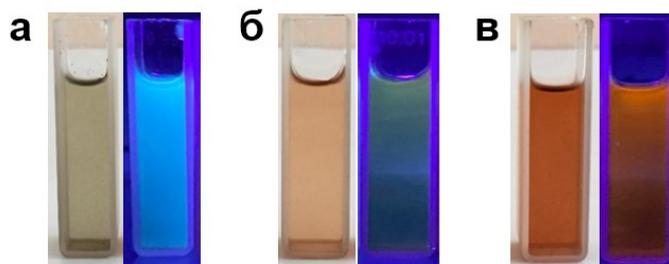


Рисунок 58 – Спектры поглощения углеродных точек из п-фенилендиамина в диметилформамиде, формамиде и толуоле

Как видно из спектров поглощения, все УТ, синтезированные в разных растворителях содержат два пика поглощения в УФ области. Пики поглощения в области от 220 нм до 270 нм относятся к переходу $\pi-\pi^*$ ароматических sp^2 -доменов (C=C) [178]. Пики поглощения в области от 280 до 350 нм обусловлены поглощением функциональных групп C–O/C=O. Пики поглощения в интервале от 350 нм до 600 нм обусловлены поглощением азотсодержащих групп (C–N/C=N) [35].

Растворы углеродных точек, синтезированных в формамиде, ДМФА и толуоле, при дневном освещении и под УФ подсветкой (325 нм) имеют разные цвета (Рисунок 59).

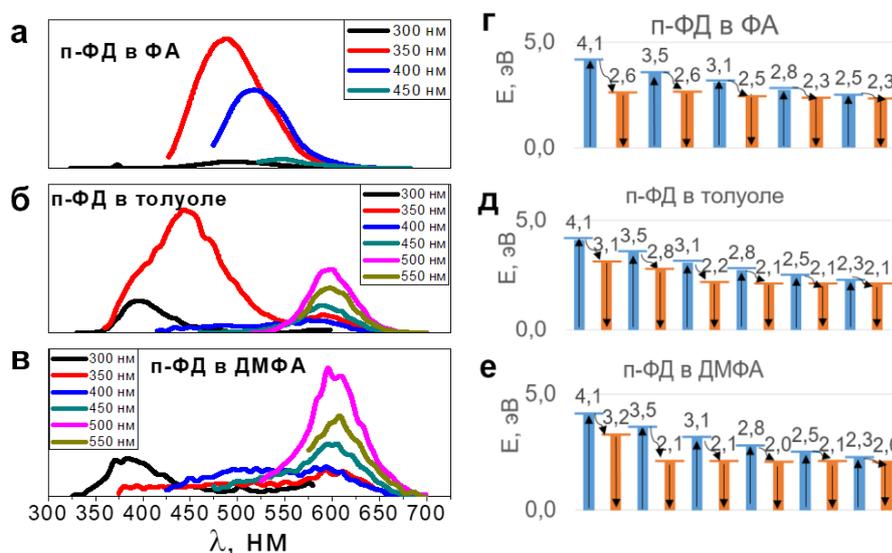


а – в формамиде; б – в диметилформамиде; в – в толуоле

Рисунок 59 – Растворы углеродных точек из п-фенилендиамин

При дневном свете цвет растворов углеродных точек в формамиде имеет бледно-зеленоватый оттенок, в ДМФА – персиковый, в толуоле – красный. Под УФ подсветкой все растворы УТ светятся по-разному: в формамиде – голубым светом, в ДМФА – темно-зеленым, в толуоле – ярко-красным.

Были сняты спектры люминесценции углеродных точек, которые представлены на Рисунке 60.



а – в формамиде; б – в толуоле; в – в диметилформамиде; г; д; е – диаграммы энергий переходов электронов

Рисунок 60 – Спектры люминесценции углеродных точек из п-фенилендиамин и диаграммы энергий переходов электронов

На Рисунке 60 а представлены спектры люминесценции УТ из п-ФД в формамиде. Максимум пика люминесценции УТ, синтезированных в формамиде

расположен при 475 нм. Для этого пика наблюдается зависимость длины волны излучения от изменения длины волны возбуждения. Были рассчитаны энергии излучательных переходов электронов (Рисунок 60 г), которые для данных УТ происходят с уровней 2,6; 2,5 и 2,3 эВ. В углеродных точках, синтезированных в толуоле, наблюдаются два интенсивных пика 444 нм ($\lambda_{\text{возб}}=350$ нм) и 599 нм ($\lambda_{\text{возб}}=500$) (Рисунок 60 б) и излучательные переходы электронов при этом происходят с уровней 2,8 и 2,1 эВ. Пик люминесценции при 599 нм не сдвигается от изменения длины волны возбуждения (450-550 нм) и излучательные переходы электронов происходят с одного уровня с энергией 2,1 эВ (Рисунок 60 д). Углеродные точки, синтезированные в ДМФА, демонстрируют интенсивный пик люминесценции при 607 нм (Рисунок 60 в) с энергиями излучательных переходов электронов 2,1-2,0 эВ (Рисунок 60 е). Этот пик люминесценции при 607 нм также не зависит от изменения длин волн возбуждения (350 – 550 нм). Пики люминесценции, находящиеся в области 400 – 550 нм имеют место зависимость длины волны излучения от длины волны возбуждения. Мы предполагаем, что такая зависимость появляется из-за наличия мини-зон, на которые расщеплены дискретные уровни $\pi-\pi^*$. Величина $\pi-\pi^*$ зависит от размеров sp^2 доменов, находящихся в ядре углеродных точек. Домены sp^2 в ядре УТ обладают разными размерами, что приводит к появлению мини-зон, состоящих из дискретных уровней, зависящих от числа нанопластин графена в ядрах углеродных точек. Зависимость длины волны излучения от изменения длины волны возбуждения, на наш взгляд, обусловлена наличием мини-зон.

В данном параграфе, показано, что вид растворителей влияет на изменение люминесцентных свойств углеродных точек, что объясняется разным набором функциональных групп.

4.4 Влияние лазерного облучения на люминесценцию углеродных точек

Для изменения люминесцентных свойств углеродных точек была проведена лазерная обработка. Лазерное облучение проводилось синим лазером ($\lambda=420$ нм,

мощность 2,5 Вт). Углеродные точки были синтезированы сольвотермальным методом из лимонной кислоты и мочевины в формамиде. Спектры люминесценции снимались при длинах волн возбуждения от 300 нм до 450 нм. На Рисунке 61 а приведены спектры люминесценции углеродных точек до лазерного облучения.

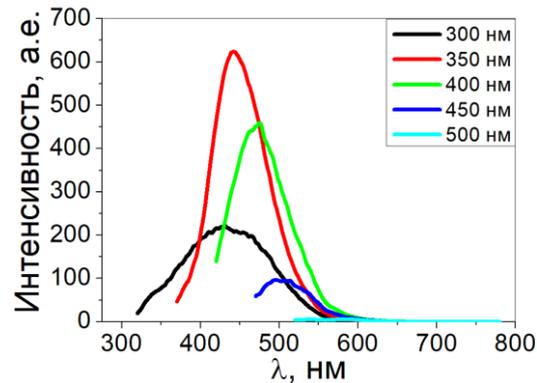
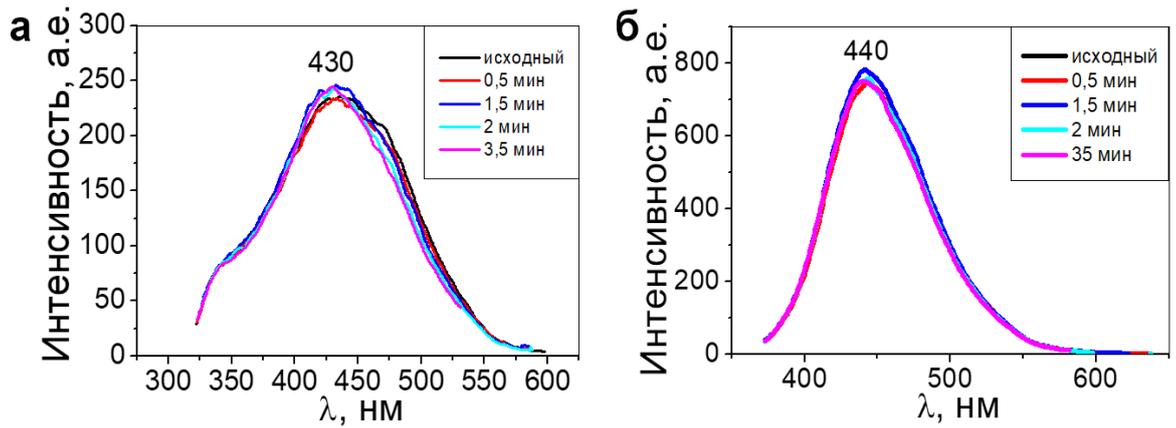


Рисунок 61 – Спектры люминесценции углеродных точек до лазерного облучения

Как видно из спектров люминесценции, снятых при разных длинах волн возбуждения, имеет место четыре пика люминесценции в интервале длин волн от 300 до 700 нм. При возбуждении длиной волны 300 нм наблюдается широкий пик с максимумом при 430 нм (2,8 эВ). Самая яркая люминесценция с пиком при 440 нм (2,8 эВ) наблюдается при возбуждении длиной волны 350 нм. Далее при возбуждении длиной волны 400 нм, появляется третий пик люминесценции, с максимумом при 475 нм (2,6 эВ). При длине волны возбуждения 450 нм появляется четвертый пик люминесценции с максимумом свечения при 510 нм (2,4 эВ).

При облучении лазером в течение 0,5; 1,5; 2 и 3,5 минут интенсивность этих трех пиков при 440, 475 и 510 нм менялась по-разному. На Рисунке 62 приведены спектры люминесценции с максимумом при 430 и 440 нм при длине волны возбуждения 300 и 350 нм.

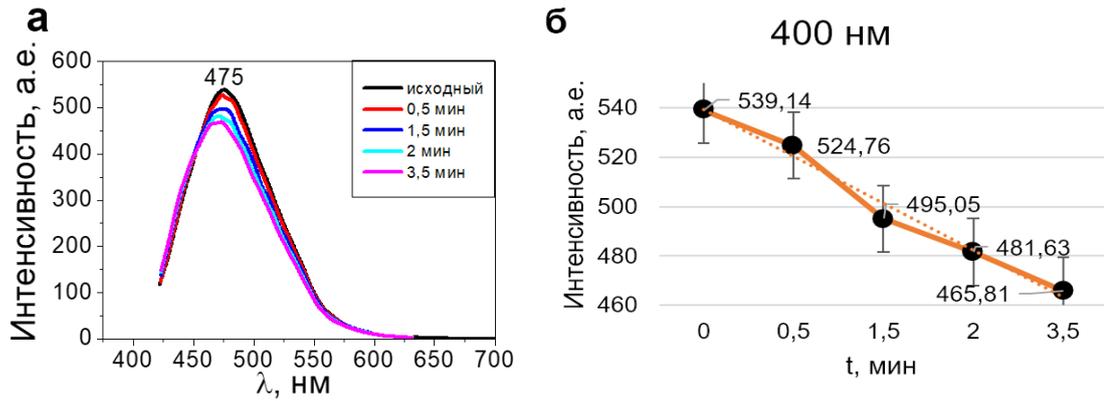


а – 300 нм; б – 350 нм

Рисунок 62 – Спектры люминесценции углеродных точек после лазерного облучения с разными временами

Из Рисунка 62 а, б видно, что лазерное облучение не изменило интенсивности люминесценции пиков при 430 и 440 нм. Это, возможно, связано с тем, что уровни с энергиями 2,9 и 2,8 эВ, с которых происходят излучательные переходы электронов, связаны с азотсодержащими функциональными группами, которые при лазерной обработке не удаляются с углеродных точек.

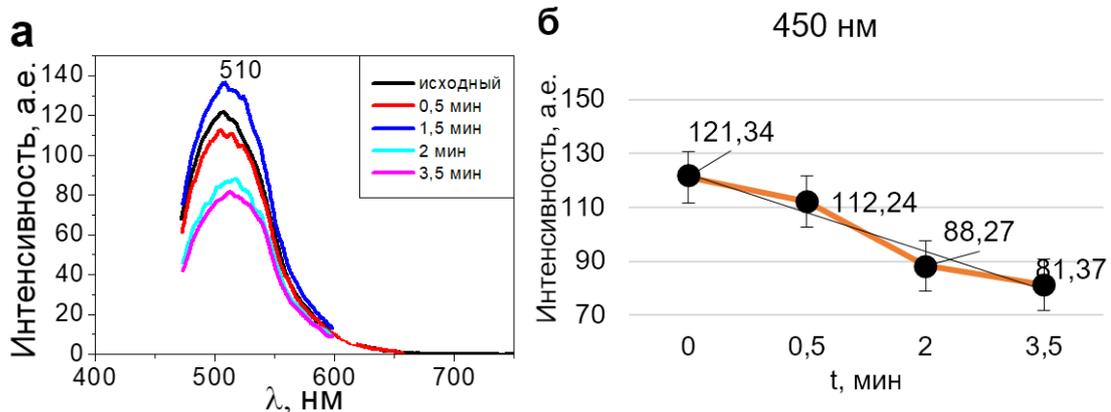
На Рисунке 63 приведены спектры люминесценции с пиком при 475 нм (длина волны возбуждения 400 нм) после лазерного облучения с разными временами. Из Рисунка 63 видно, что интенсивность пика люминесценции при 475 нм уменьшается с увеличением времени воздействия лазером. Это можно объяснить тем, что пик люминесценции при 475 нм связан с кислородсодержащей функциональной группой, которая при лазерном облучении удаляется с поверхности углеродных точек.



а – спектры люминесценции ($\lambda_{\text{макс}}=475$ нм) при возбуждении длиной волны 400 нм; б – график зависимости интенсивности люминесценции от длительности лазерного облучения

Рисунок 63 – Люминесценция углеродных точек после лазерного облучения

На Рисунке 64 приведены спектры люминесценции с пиком при 510 нм (длина волны возбуждения 450 нм) при лазерной обработке с разными временами.

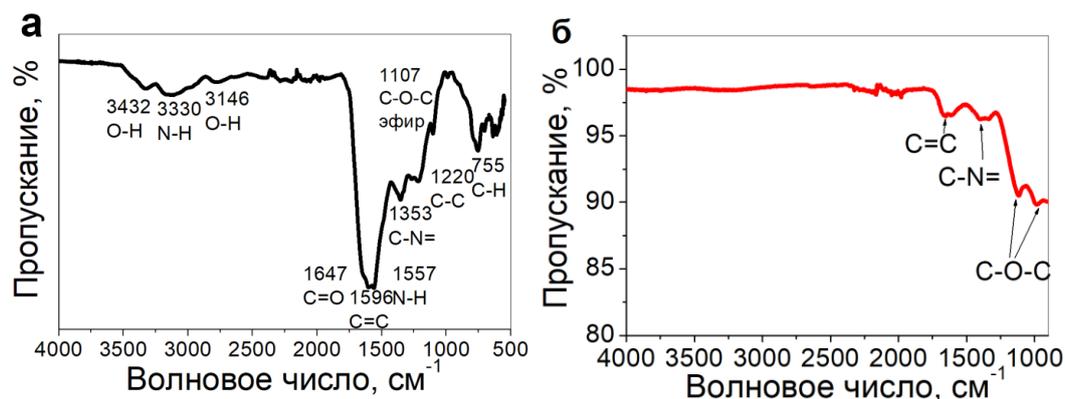


а – спектры люминесценции ($\lambda_{\text{макс}}=510$ нм) при возбуждении длиной волны 450 нм; б – график зависимости интенсивности пика люминесценции от длительности лазерного облучения

Рисунок 64 – Люминесценция углеродных точек после лазерного облучения

Из Рисунка 64 видно, что интенсивность свечения этих спектров уменьшается достаточно сильно. Возможно, люминесценция при 510 нм также связана с кислородсодержащими группами, которые при лазерном воздействии либо удаляются, либо преобразуются в другие функциональные группы.

Для исследования состава функциональных групп в УТ до и после лазерной обработки были сняты ИК- спектры, которые представлены на Рисунке 65.



а – до лазерного облучения; б – после лазерного облучения в течение 3,5
МИН

Рисунок 65 – Инфракрасные спектры углеродных точек

Из рисунка видно, что после лазерного облучения в ИК-спектрах исчезли связи следующих функциональных групп: $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$, а интенсивность пиков ИК-спектров, связанная с группами $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, значительно уменьшилась. Возможно, что перестройка этих функциональных групп под воздействием лазера, приводит к уменьшению интенсивности люминесценции.

4.5 Выводы к главе 4

Исследования показали, что углеродные точки, синтезированные сольвотермальным методом, имеют большие 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 сольвотермальном синтезе цвета растворов углеродных точек после синтеза получаются разными в зависимости от типа прекурсоров и растворителей. Растворы углеродных точек, синтезированных в формамиде имеют бледно-зеленоватый цвет, в ДМФА – персиковый, в толуоле – красный. Под

ультрафиолетовой подсветкой все растворы УТ светятся также по-разному: синтезированные в формамиде – голубым светом, в ДМФА – темно-зеленым, в толуоле – ярко-красным.

Показано, что люминесценция углеродных точек, синтезированных в органических растворителях, наблюдается в жёлто-красной области спектра. Спектры люминесценции углеродных точек, синтезированных в формамиде, диметилформамиде, толуоле, различаются друг от друга. Наиболее яркую люминесценцию в жёлто-красном спектре дают углеродные точки, синтезированные из п-фенилендиамина в ДМФА. Найдена зависимость люминесценции углеродных точек, синтезированных в ДМФА, от типа прекурсоров: при синтезе углеродных точек из п-фенилендиамина в ДМФА, пики люминесценции расположены при 607 нм, тогда как при синтезе углеродных точек из лимонной кислоты в ДМФА пик с максимальной интенсивностью расположен при 524 нм. Для углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в формамиде пик с максимальной интенсивностью находится при 471 нм, тогда как в ДМФА такой пик люминесценции расположен при 524 нм.

Показано, что легирование атомами азота углеродных точек при сольвотермальном синтезе повышает интенсивность пиков люминесценции. В качестве источника атомов азота была использована мочевины. В случае углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в диметилформамиде, увеличение концентрации мочевины от 0,1 М до 2,8 М увеличивает интенсивность люминесценции в 8,5 раз. Увеличение интенсивности люминесценции связано с увеличением азотсодержащих функциональных групп.

В суспензиях для разделения частиц по размерам был применен метод центрифугирования. Частицы маленьких размеров дают интенсивную люминесценцию с узким спектром люминесценции, тогда как частицы больших размеров дают широкий пик люминесценции с малой интенсивностью и даже могут тушить люминесценцию, исходящую от маленьких частиц. Показано, что дополнительное центрифугирование в течение 10 минут увеличивает

интенсивности люминесценции в 1,6 раз для углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в ДМФА.

Ещё одним способом настройки люминесцентных свойств углеродных точек является лазерное облучение. Показано, что при лазерном облучении раствора углеродных точек интенсивности пиков люминесценции при 430 и 440 нм остаются постоянными. Данные пики люминесценции обусловлены наличием азотсодержащих функциональных групп, которые не удаляются при лазерном облучении. Уменьшение интенсивности пиков люминесценции при лазерном облучении наблюдается для пиков люминесценции с максимумами при 475 и 510 нм, которые относятся к кислородсодержащим группам $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

5 ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

На основе полученных углеродных точек, были созданы лабораторные образцы конвертера света, проводящей люминесцирующей композитной пленки, люминесцентных маркировочных чернил и люминесцирующей ткани. Для применения УТ в биомедицинских приложениях были проведены исследования цитотоксичности углеродных точек. Определено критическое количество углеродных точек, обладающих цитотоксичностью.

5.1 Конвертер света на основе углеродных точек

Являясь новым люминесцентным наноматериалом, углеродные точки становятся многообещающей альтернативой дорогостоящим люминофорам на основе редкоземельных элементов и полупроводниковым квантовым точкам на основе токсичных металлов. Углеродные точки также являются хорошими кандидатами для изготовления белых светодиодов (WLED), которые обладают низким энергопотреблением, длительным сроком службы, быстрым временем отклика и компактными размерами [183]. В настоящее время представляет интерес создание конвертеров света на основе углеродных точек, которые могут менять спектр излучения светодиодов.

В данной работе был создан конвертер света в виде композитной пленки, состоящей из эпоксидной смолы, содержащей углеродные точки. Углеродные точки были синтезированы из лимонной кислоты гидротермальным методом. Эпоксидная смола с углеродными точками наносилась на коммерческий светодиод (Foxfnon 5050 ice DC 12 V (Китай)), впоследствии, образуя твердую композитную пленку. На Рисунке 66 а показан спектр свечения коммерческого светодиода, который имел синее излучение.

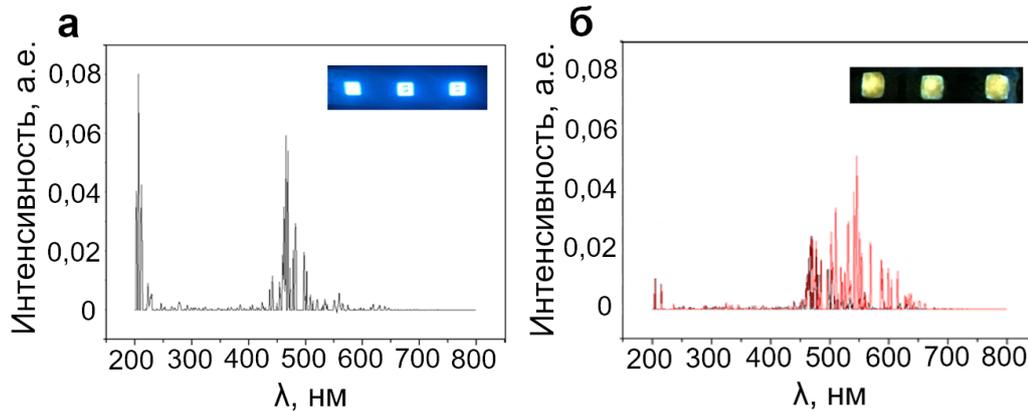
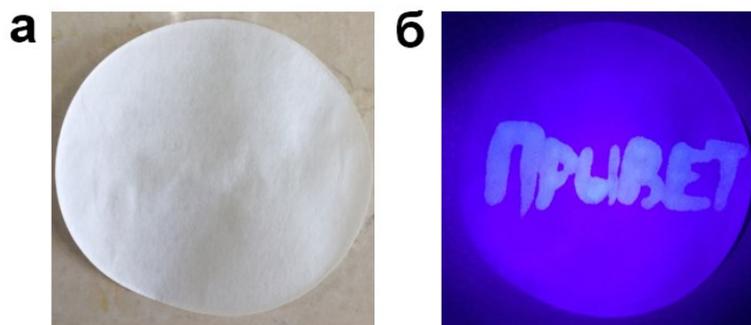


Рисунок 66 – Преобразование коротковолнового излучения в более длинноволновое с помощью композитной пленки эпоксидная смола/углеродные точки

На Рисунке 66 б приведен спектр светодиода после покрытия композитной пленкой. Видно, что излучение светодиода преобразовалось в зеленый цвет. Углеродные точки, находящиеся внутри созданного конвертера, поглощают синее излучение светодиода и люминесцируют в зелёной области спектра. Комбинируя углеродные точки с разными свойствами люминесценции, можно создать конвертер света, преобразующий излучение светодиодов в белый цвет.

5.2 Люминесцентные маркировочные чернила и люминесцирующая ткань

Еще одним интересным применением углеродных точек является создание люминесцентных маркировочных чернил. Особенностью таких чернил является то, что надписи, сделанные этими чернилами, невидимы человеческому глазу, но проявляются под УФ подсветкой. Для создания невидимых чернил раствор углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты, был разбавлен водой. Надпись, сделанная разбавленным раствором УТ на фильтровальной бумаге, показана на Рисунке 67 а.



а – при дневном свете; б – под ультрафиолетовым облучением

Рисунок 67 – Люминесцентные маркировочные чернила на поверхности фильтра

При УФ подсветке невидимая при дневном свете надпись четко проявляется (Рисунок 67 б). Такие чернила могут найти применение в изготовлении невидимых меток в ценных бумагах, документах и других изделиях, что помогает бороться с подделками.

В последнее время значительно возрос интерес к электронному текстилю, который обладает различными интересными свойствами, такими как электропроводность и сенсорные свойства. Такой текстиль способен реагировать на изменения параметров внешней среды, а также способен измерять температуру, влажность, пульс человека.

Были проведены эксперименты по созданию люминесцирующего текстиля. В качестве исследуемой ткани был взят хлопок, который пропитывали раствором углеродных точек, синтезированных гидротермальным методом из лимонной кислоты и этилендиамина. На рисунке 68 представлены спектры люминесценции и внешний вид раствора углеродных точек.

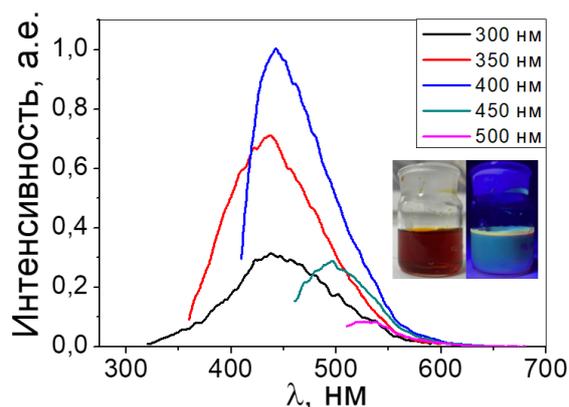
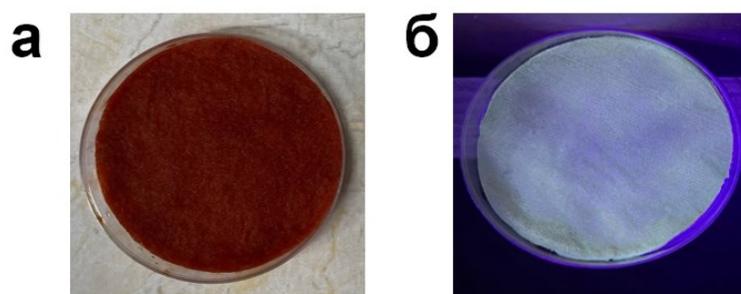


Рисунок 68 – Спектры люминесценции раствора углеродных точек из лимонной кислоты и этилендиамина (вставка: вид растворов при дневном свете и под ультрафиолетовым облучением)

Как видно из рисунка, раствор углеродных точек обладал яркой люминесценцией в желто-зеленой области с максимумом пика люминесценции при 442 нм ($\lambda_{\text{возб}}=400$ нм). Цвет раствора при дневном свете был тёмно-коричневый, а под УФ-облучением раствор светился зеленовато-жёлтым светом. На Рисунке 69 представлена ткань, пропитанная раствором УТ при дневном свете (Рисунок 69 а) и под УФ подсветкой (Рисунок 69 б).



а – при дневном свете; б – под ультрафиолетовым облучением

Рисунок 69 – Люминесцирующая ткань

Как видно из Рисунка 69, ткань, пропитанная раствором углеродных точек, имеет коричневый цвет при дневном свете, а под УФ подсветкой становится светлой с голубовато-зеленым оттенком. Данное свойство люминесцирующей

ткани может быть использовано для создания сенсора УФ-облучения и возможно, сенсора для радиоактивных излучений.

5.3 Люминесцирующая проводящая композитная пленка, содержащая углеродные точки

Благодаря уникальным оптическим свойствам, таким как стабильная яркая люминесценция, возможность настройки длины волны излучения и высокая устойчивость к фотообесцвечиванию, углеродные точки имеют большие перспективы для создания оптоэлектронных приборов и устройств. Проведены экспериментальные работы по получению проводящей люминесцирующей пленки. Основой для создания пленки был поливиниловый спирт (ПВС). Углеродные точки были синтезированы из лимонной кислоты и этилендиамина в воде при разном времени синтеза (4; 6; 8 и 10 ч). Схематическая иллюстрация синтеза УТ для создания пленок ПВС-УТ показана на Рисунке 70.

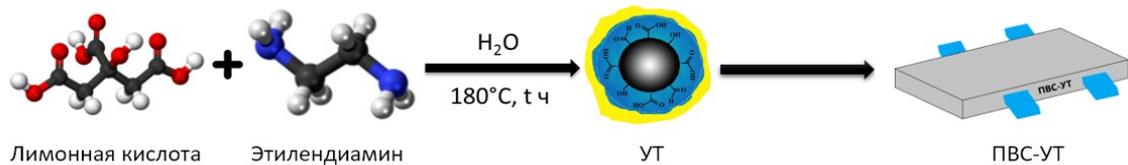


Рисунок 70 – Схематическая иллюстрация синтеза углеродных точек для создания пленок на основе поливинилового спирта

На Рисунке 71 представлены спектры люминесценции композитной пленки ПВС-УТ в интервале длин волн от 560 до 640 нм ($\lambda_{\text{возб}}=473$ нм).

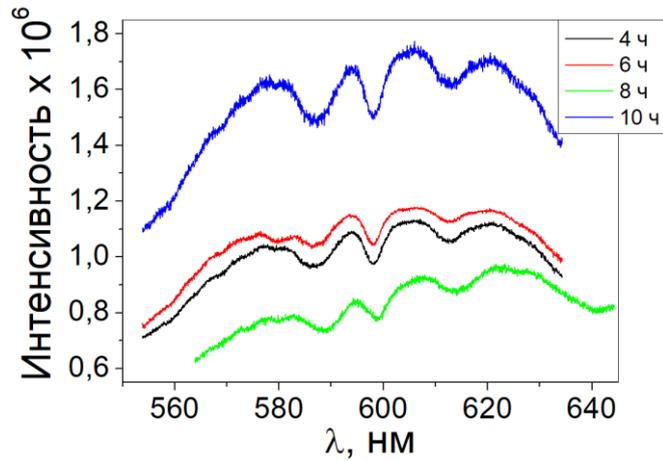
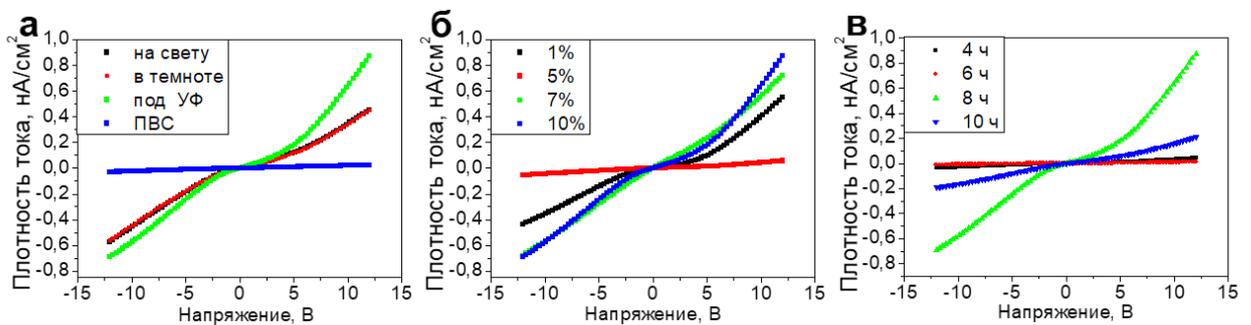


Рисунок 71 – Спектры люминесценции пленок поливиниловый спирт-углеродные точки

Как видно из рисунка, спектр люминесценции содержит четыре пика при 578; 593; 605 и 620 нм. Наибольшей интенсивностью люминесценции обладали пленки ПВС-УТ, содержащие углеродные точки с временем синтеза 10 часов.

Для исследования электропроводности были измерены вольт-амперные характеристики пленок ПВС-УТ, которые приведены на Рисунке 72.



а – 8 часов, 10 %; б – 8 часов с разным содержанием углеродных точек под ультрафиолетовым облучением; в – при разном времени синтеза углеродных точек, 10 % под ультрафиолетовым облучением

Рисунок 72 – Вольт-амперные характеристики пленок поливиниловый спирт-углеродные точки

На Рисунке 72 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 70 а, синяя кривая), из которой видно, что пленка ПВС является диэлектриком. Вольт-амперные характеристики пленок ПВС-УТ на свету и в темноте одинаковые (Рисунок 72 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.

Были исследованы вольт-амперные характеристики ПВС-УТ в зависимости от содержания УТ в матрице ПВС (Рисунок 72 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 72 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.

5.4 Цитотоксичность углеродных точек

Уникальные свойства люминесценции и биосовместимости делают углеродные точки перспективным материалом для различных биомедицинских применений. Представляло интерес исследование цитотоксичности углеродных точек в зависимости от количества УТ. Нами была проверена цитотоксичность УТ, синтезированных из черёмухи на дермальных фибробластах человека. Углеродные точки из сока черёмухи были выбраны из-за того, что они обладали наиболее интенсивной люминесценцией среди всех растворов УТ, синтезированных из соков ягод. Для проведения эксперимента фибробласты были поделены на шесть групп: I группа — контрольная, без добавления раствора УТ (в течение пяти дней

наблюдался самостоятельный рост), во II группу было добавлено 10 мкл раствора УТ только в первый день (всего 10 мкл), в III группу было добавлено в первый и второй дни по 10 мкл (20 мкл); в IV группу — по 10 мкл в первый, второй и третий дни (30 мкл); в V группу — 40 мкл; в VI группу — 50 мкл. Далее наблюдали статистику роста медиан всех исследуемых групп фибробластов. Полученные результаты представлены на Рисунке 73.

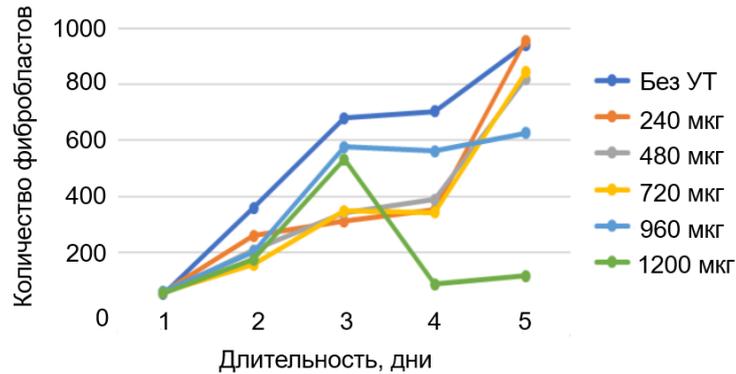


Рисунок 73 – Количество фибробластов на площади 1,8 см² в группах сравнения в зависимости от количества углеродных точек

В первых пяти группах (особенно в контрольной и II группе) было обнаружено увеличение среднего количества фибробластов. К третьему дню среднее количество увеличилось примерно в десять раз. Аналогичное быстрое увеличение пролиферативной активности наблюдалось в V группе. Исключением была VI группа, где наблюдалось явное обратное изменение пролиферативной активности в зависимости от концентрации углеродных точек (Рисунок 73, зеленая кривая). Переломный момент наступил на 4-й и 5-й дни для двух экспериментальных групп (группы V и VI) с высокими концентрациями УТ. Следует отметить, что во всех экспериментальных группах рост фибробластов в некоторой степени замедлился на 3-4-й день наблюдения, а в V группе их количество снизилось почти до исходного уровня. Как видно из рисунка 73, самая высокая степень ингибирования пролиферативной активности дермальных фибробластов наблюдалась в группе VI (50 мкл), к которой было добавлено наибольшее количество раствора УТ по сравнению с контрольной группой. На 6-й

день пролиферативная активность наблюдалась во второй группе, которая имела наименьшее количество углеродных точек по сравнению с контрольной группой. Таким образом показано, что малые объемы (до 50 мкл) раствора УТ с концентрацией 24, 15 мкг/мкл (с содержанием УТ до 960 мкг) не подавляют пролиферативную активность фибробластов.

5.5 Выводы к главе 5

Показаны перспективы применения углеродных точек в практических приложениях. Создан конвертер света на основе углеродных точек, синтезированных гидротермальным методом из лимонной кислоты, преобразующий спектр синего светодиода на желто-зеленый.

Получены люминесцентные маркировочные чернила на основе углеродных точек, которые имеют перспективы применения в изготовлении невидимых меток в ценных бумагах, документах и других изделиях, что помогает бороться с подделками. Создана люминесцирующая ткань на основе хлопка, пропитанная раствором углеродных точек, обладающая перспективой использования для создания сенсоров УФ излучения на ее основе.

Были проведены поиски твердотельных матриц, в которых люминесценция углеродных точек не подвергалась бы тушению. Показано, что поливиниловый спирт и эпоксидная смола не тушат люминесценцию углеродных точек. Создана люминесцирующая проводящая композитная пленка на основе поливинилового спирта, содержащая углеродные точки. Показано, что такие пленки являются широкозонными полупроводниками и обладают перспективой применения для создания приборов и структур для электроники.

Обнаружено максимальное содержание углеродных точек, которое равно 960 мкг, ниже которой углеродные точки не подавляют пролиферативную активность дермальных фибробластов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведены гидротермальный и сольвотермальный синтезы углеродных точек и исследованы влияния условий синтеза на их структуру и оптические свойства.

Исследования структуры углеродных точек позволили предложить строение углеродных точек, согласно которой они представляют собой сфероидальные наночастицы, состоящие из углеродного кристаллического ядра и функциональных групп на их поверхностях. Ядра углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты, состоят из нанопластин графена со средними радиусами 7 нм, расположенных на расстоянии 0,24 и 0,34 нм между ними.

Показано, что люминесценция в видимой области спектра обусловлена излучательными переходами электронов ($n-\pi$), которые связаны с функциональными группами. Углеродные точки, синтезированные гидротермальным методом, имеют люминесценцию в сине-зеленой области спектра, тогда как при сольвотермальном синтезе углеродные точки люминесцируют в жёлто-красной области спектра. При гидротермальном синтезе люминесценция углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты, глюкозы, сажи берёзовой коры, соков ягод брусники, голубики, красной смородины и черёмухи, обусловлена излучательными переходами электронов с уровней с энергиями 3,0; 2,8 и 2,6 эВ. Эти уровни связаны с наличием пиридинового азота, амино- и карбонильных групп, соответственно.

Увеличение квантового выхода люминесценции углеродных точек было достигнуто при помощи функционализации и легирования. Это связано с тем, что функционализация различными молекулами и легирование атомами азота углеродных точек меняет химическую структуру ядер углеродных точек и состав функциональных групп. Обнаружено, что функционализация углеродных точек ПАНИ-графеном увеличивает квантовый выход люминесценции до 12 %, а добавление ортофосфорной кислоты в раствор углеродных точек увеличивает

значение квантового выхода до 46 %. Легирование углеродных точек атомами азота увеличивает квантовый выход люминесценции до 61 %.

В растворах для разделения частиц по размерам применялся метод центрифугирования. Частицы маленьких размеров дают интенсивную люминесценцию с узким спектром люминесценции, тогда как частицы больших размеров дают широкий пик люминесценции с малой интенсивностью и даже могут тушить люминесценцию, исходящую от маленьких частиц. Показано, что дополнительное центрифугирование в течение 10 минут увеличивает интенсивности люминесценции в 1,6 раз для углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты в ДМФА. Ещё одним способом настройки люминесцентных свойств углеродных точек является лазерное облучение. При лазерном облучении происходит удаление кислородсодержащих групп ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) с поверхности углеродных точек. Азотсодержащие функциональные группы, имеющие пики люминесценции при 430 и 440 нм при облучении не удаляются.

Показаны перспективы применения углеродных точек в практических приложениях. Создан конвертер света, преобразующий спектр синего светодиода на желто-зеленый, получены люминесцентные маркировочные чернила на основе углеродных точек, создана люминесцирующая ткань на основе хлопка, изготовлена люминесцирующая проводящая композитная пленка на основе поливинилового спирта, содержащая углеродные точки. На основе полученных результатов, можно сделать рекомендации по созданию проводящей люминесцирующей ткани, имеющей перспективы применения для носимой электроники, разработке солнечных элементов с применением углеродных точек, которые могут увеличить коэффициент их полезного действия.

На основании проведенных исследований сформулированы 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,

карбокисильные, 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 ($-NH_2$), 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Baker S. N. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights / S. N. Baker, G. A. Baker // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Т. 49. – №. 38. – С. 6726-6744.
- 2 Carbon dots: a small conundrum / B. Yao [et al.] // *Trends in Chemistry*. – 2019. – Т. 1. – №. 2. – С. 235-246.
- 3 Kilogram-scale synthesis of carbon quantum dots for hydrogen evolution, sensing and bioimaging/ W. Li [et al.] // *Chinese Chemical Letters*. – 2019. – Т. 30., №. 12. – С. 2323-2327.
- 4 Carbon Nanodots: A Review – From the Current Understanding of the Fundamental Photophysics to the Full Control of the Optical Response / A. Sciortino [et al.] // *J. Carbon Res. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*. – 2018. – Т. 4. – №. 4. – С. 67.
- 5 Javed N. Carbon dots and stability of their optical properties / N. Javed, D. M. O'Carroll // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2021. – Т. 38. – №. 4. – С. 2000271.
- 6 The synthetic strategies, photoluminescence mechanisms and promising applications of carbon dots: Current state and future perspective / C. He [et al.] // *Carbon*. – 2022. – Т. 186. – С. 91-127.
- 7 Carbon dots as a new class of nanomedicines: opportunities and challenges/ B. Wang [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2021. – Т. 442. – С. 214010.
- 8 Mintz K. J. Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure/ K. J. Mintz, Y. Zhou, R. M. Leblanc // *Nanoscale*. – 2019. – Т. 11. – №. 11. – С. 4634-4652.
- 9 Surface modification and chemical functionalization of carbon dots: a review / F. Yan [et al.] // *Microchimica Acta*. – 2018. – Т. 185. – С. 1-34.
- 10 A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots/ P. Zuo [et al.] // *Microchimica Acta*. – 2016. – Т. 183. – С. 519-542.

- 11 Kellarakis A. From highly graphitic to amorphous carbon dots: A critical review/ A. Kellarakis //MRS Energy & Sustainability. – 2014. – T. 1. – C. E2.
- 12 Ansi V. A. Exfoliated graphitic carbon dots: application in heavy metal ion sensing/ V. A. Ansi, N. K. Renuka //Journal of Luminescence. – 2019. – T. 205. – C. 467-474.
- 13 Enhancing light absorption and charge transfer efficiency in carbon dots through graphitization and core nitrogen doping/ B. C. M. Martindale [et al.] //Angewandte Chemie. – 2017. – T. 129. – №. 23. – C. 6559-6563.
- 14 Multi-Color Fluorescent Carbon Dots: Graphitized sp^2 Conjugated Domains and Surface State Energy Level Co-Modulate Band Gap Rather Than Size Effects/ S. Wei [et al.] //Chemistry–A European Journal. – 2020. – T. 26. – №. 36. – C. 8129-8136.
- 15 sp^2 – sp^3 -Hybridized atomic domains determine optical features of carbon dots/ N. V. Tepliakov [et al.] //ACS nano. – 2019. – T. 13. – №. 9. – C. 10737-10744.
- 16 Photoluminescence mechanism and applications of Zn-doped carbon dots/ Q. Xu [et al.] //RSC advances. – 2018. – T. 8. – №. 31. – C. 17254-17262.
- 17 A deep investigation into the structure of carbon dots/ K. J. Mintz [et al.] //Carbon. – 2021. – T. 173. – C. 433-447.
- 18 Surface states of carbon dots and their influences on luminescence/ H. Ding [et al.] //Journal of Applied Physics. – 2020. – T. 127. – №. 23. – C. 231101.
- 19 Synthesis of novel β -cyclodextrin functionalized S, N codoped carbon dots for selective detection of testosterone/ M. Luo [et al.] //Biosensors and Bioelectronics. – 2017. – T. 98. – C. 195-201.
- 20 A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots/ P. Zuo [et al.] //Microchimica Acta. – 2016. – T. 183. – C. 519-542.
- 21 Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots/ K. Hola [et al.] //ACS nano. – 2017. – T. 11. – №. 12. – C. 12402-12410.
- 22 Xu D. Recent advances and sensing applications of carbon dots/ D. Xu, Q. Lin, H. T. Chang //Small Methods. – 2020. – T. 4. – №. 4. – C. 1900387.

23 Recent advances in carbon nanodots: synthesis, properties and biomedical applications/ P. Miao [et al.] //Nanoscale. – 2015. – T. 7. – №. 5. – C. 1586-1595.

24 Recent advance in red-emissive carbon dots and their photoluminescent mechanisms/ D. Gao [et al.] //Materials today chemistry. – 2018. – T. 9. – C. 103-113.

25 Dimos K. Carbon quantum dots: surface passivation and functionalization/ K. Dimos //Current Organic Chemistry. – 2016. – T. 20. – №. 6. – C. 682-695.

26 Recent advances in synthesis, optical properties, and biomedical applications of carbon dots/ Anwar S. [et al.] //ACS Applied Bio Materials. – 2019. – T. 2. – №. 6. – C. 2317-2338.

27 Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents/ Wang X. [et al.] //Journal of Materials Chemistry. – 2011. – T. 21. – №. 8. – C. 2445-2450.

28 Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications/ Zheng X. T. [et al.] //Small. – 2015. – T. 11. – №. 14. – C. 1620-1636.

29 How do nitrogen-doped carbon dots generate from molecular precursors? An investigation of the formation mechanism and a solution-based largescale synthesis/ Hu Y. [et al.] // J. Mater. Chem. B. – 2015. – T. 3. – №. 27. – C. 5608-5614.

30 Sevilla M. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose/ M. Sevilla, A.B. Fuertes // Carbon. – 2009. – T. 47. – №. 9. – C. 2281-2289.

31 Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging/ Zhu S. [et al.] // Angew. Chemie. Int. Ed. – 2013. – T. 52. – №. 14. – C. 3953-3957.

32 Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: a type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine/ Song Y. [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2015. – T. 3. – №. 23. – C. 5976-5984.

33 Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: Advances and perspectives/ Ai L. [et al.] // Science Bulletin. – 2021. – T. 66. – №. 8. – C. 839-856.

34 Bright tricolor ultrabroad-band emission carbon dots for white light-emitting diodes with a 96.5 high color rendering index/ Li X. [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2020. – T. 8. – №. 4. – C. 1286-1291.

35 Synthesis of Carbon Dots with Multiple Color Emission by Controlled Graphitization and Surface Functionalization/ Miao X. [et al.] // *Adv. Mater.* – 2018. – T. 30. – №. 1. – C. 1704740.

36 Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes/ Yuan F. [et al.] // *Adv. Mater.* – 2017. – T. 29. – №. 3. – C. 1604436

37 Multicolor carbon dots with concentration-tunable fluorescence and solvent-affected aggregation states for white light-emitting diodes/ Yan F. [et al.] // *Nano Res.* – 2020. – T. 13. – C. 52-60.

38 Scale-up synthesis of fragrant nitrogen-doped carbon dots from bee pollens for bioimaging and catalysis/ J. Zhang [et al.] // *Advanced Science.* – 2015. – T. 2. – №. 4. – C. 1500002.

39 Sustainable-resource-based carbon dot–silver nanohybrid: a strong tool against *Culex quinquefasciatus*, a common disease vector/ S. Barua [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* – 2016. – T. 4. – №. 4. – C. 2345-2350.

40 Fluorescent carbon nanoparticles derived from natural materials of mango fruit for bio-imaging probes/ C. J. Jeong [et al.] // *Nanoscale.* – 2014. – T. 6. – №. 24. – C. 15196-15202.

41 Economical and green synthesis of bagasse-derived fluorescent carbon dots for biomedical applications/ F. Du [et al.] // *Nanotechnology.* – 2014. – T. 25. – №. 31. – C. 315702.

42 Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents/ S. Sahu [et al.] // *Chemical communications.* – 2012. – T. 48. – №. 70. – C. 8835-8837.

43 High-yield synthesis of strong photoluminescent N-doped carbon nanodots derived from hydrosoluble chitosan for mercury ion sensing via smartphone APP/ L. Wang [et al.] // *Biosensors and Bioelectronics.* – 2016. – T. 79. – C. 1-8.

44 Simple approach to synthesize amino-functionalized carbon dots by carbonization of chitosan/ X. Liu [et al.] //Scientific reports. – 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 1-8.

45 Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: large-scale synthesis, properties, and biomedical applications/ S. Y Park. [et al.] //ACS applied materials & interfaces. – 2014. – T. 6. – №. 5. – C. 3365-3370.

46 Liu J. Carbon dots: A new type of carbon-based nanomaterial with wide applications/ J. Liu, R. Li, B. Yang//ACS Central Science. – 2020. – T. 6. – №. 12. – C. 2179-2195.

47 Carbon dots in solar-to-hydrogen conversion/ Luo H. [et al.] //Trends in chemistry. – 2020. – T. 2. – №. 7. – C. 623-637.

48 Xiang, L. The Role of Functional Groups in Carbon Dots' Emission and Sensing Applications: Thesis (Masters) BSc, MEng: Xiang Li. – Griffith School of Engineering, Griffith Univ., 2017. – 116 c.

49 Cutting sp^2 clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence/ Pan D. [et al.] //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – T. 22. – №. 8. – C. 3314-3318.

50 Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their application in ratiometric pH sensing/ Nie H. [et al.] //Chemistry of Materials. – 2014. – T. 26. – №. 10. – C. 3104-3112.

51 Origin of white electroluminescence in graphene quantum dots embedded host/guest polymer light emitting diodes/ Kyu Kim J. [et al.] //Scientific reports. – 2015. – T. 5. – №. 1. – C. 11032.

52 Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging/ Jiang K. [et al.] //Angewandte chemie. – 2015. – T. 127. – №. 18. – C. 5450-5453.

53 Water-Triggered luminescent “nano-bombs” based on supra-(carbon nanodots)/ Lou Q. [et al.] //Advanced materials. – 2015. – T. 27. – №. 8. – C. 1389-1394.

54 Facile, quick, and gram-scale synthesis of ultralong-lifetime room-temperature-phosphorescent carbon dots by microwave irradiation/ Jiang K. [et al.] //Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – T. 57. – №. 21. – C. 6216-6220.

55 Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design/ Li H. [et al.] //Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – T. 49. – №. 26. – C. 4430-4434.

56 Intrinsic photoluminescence emission from subdomained graphene quantum dots/ Yoon H. [et al.] //Advanced Materials. – 2016. – T. 28. – №. 26. – C. 5255-5261.

57 Harnessing versatile dynamic carbon precursors for multi-color emissive carbon dots/ Wei Z. [et al.] //Journal of Materials Chemistry C. – 2022. – T. 10. – №. 6. – C. 1932-1967.

58 Yoshinaga T. Particulate, structural, and optical properties of D-glucose-derived carbon dots synthesized by microwave-assisted hydrothermal treatment/ T. Yoshinaga, Y.Iso, T. Isobe //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. R3034.

59 Resolving the multiple emission centers in carbon dots: from fluorophore molecular states to aromatic domain states and carbon-core states/ Shamsipur M. [et al.] //The J. of Phys. Chem. Lett. – 2018. – T. 9. – №. 15. – C. 4189-4198.

60 A facile preparation of multicolor carbon dots/ Yu R. [et al.] //Nanoscale Research Letters. – 2022. – T. 17. – №. 1. – C. 32.

61 Direct demonstration of photoluminescence originated from surface functional groups in carbon nanodots/ Nguyen V. [et al.] //Carbon. – 2016. – T. 108. – C. 268-273

62 Tailoring the emission color of carbon dots through nitrogen-induced changes of their crystalline structure/ Sciortino L. [et al.] //The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – T. 122. – №. 34. – C. 19897-19903

63 Nitrogen-doped carbon dots derived from polyvinyl pyrrolidone and their multicolor cell imaging/ Ding H. [et al.] //Nanotechnology. – 2014. – T. 25. – №. 20. – C. 205604

- 64 Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots/ Qu D. [et al.] //Scientific reports. – 2014. – T. 4. – №. 1. – C. 5294.
- 65 Large-scale simultaneous synthesis of highly photoluminescent green amorphous carbon nanodots and yellow crystalline graphene quantum dots at room temperature/ Liu M. L. [et al.] //Green Chemistry. – 2017. – T. 19. – №. 15. – C. 3611-3617.
- 66 The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective/ Zhu S. [et al.] //Nano research. – 2015. – T. 8. – C. 355-381.
- 67 Bajpai S. K. Blue light-emitting carbon dots (CDs) from a milk protein and their interaction with *Spinacia oleracea* leaf cells/ S. K. Bajpai, A. D'Souza, B. Suhail //International Nano Letters. – 2019. – T. 9. – №. 3. – C. 203-212.
- 68 Perikala M. Highly stable white-light-emitting carbon dot synthesis using a non-coordinating solvent/ M. Perikala, A. Bhardwaj //ACS omega. – 2019. – T. 4. – №. 25. – C. 21223-21229.
- 69 Tailoring color emissions from N-doped graphene quantum dots for bioimaging applications/ Qu D. [et al.] //Light: Science & Applications. – 2015. – T. 4. – №. 12. – C. e364-e364.
- 70 Different natures of surface electronic transitions of carbon nanoparticles/ Sciortino A. [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – T. 19. – №. 34. – C. 22670-22677.
- 71 Functionalized carbon dots as sensors for gold nanoparticles in spiked samples: formation of nanohybrids/ Cayuela A. [et al.] //Analytica Chimica Acta. – 2014. – T. 820. – C. 133-138.
- 72 A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots/ Qu S. [et al.] // Angewandte Chemie int. ed. – 2012. – T. 51. – №. 49. – C. 12215-12218.
- 73 Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots/ Hu S. [et al.] //Journal of Nanoparticle Research. – 2011. – T. 13. – №. 12. – C. 7247-7252.

74 Arcudi F. Synthesis, separation, and characterization of small and highly fluorescent nitrogen-doped carbon nanodots/ F. Arcudi, L. Dordovic, M. Prato // *Angewandte Chemie Int.Ed.* – 2016. – T. 55. – №. 6. – C. 2107-2112.

75 On the molecular origin of photoluminescence of nonblinking carbon dot/ Das A. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2017. – T. 121. – №. 17. – C. 9634-9641.

76 Cayuela A. Strong luminescence of Carbon Dots induced by acetone passivation: Efficient sensor for a rapid analysis of two different pollutants/ A. Cayuela, M.L. Soriano, M. Valcàrcel // *Analytica Chimica Acta.* – 2013. – T. 804. – C. 246-251.

77 Cayuela A. Reusable sensor based on functionalized carbon dots for the detection of silver nanoparticles in cosmetics via inner filter effect/ A. Cayuela, M.L. Soriano, M. Valcàrcel // *Analytica chimica acta.* – 2015. – T. 872. – C. 70-76.

78 Paikaray, S. A simple hydrothermal synthesis of luminescent carbon quantum dots from different molecular precursors: diss. Master of Science in Chemistry/ Paikaray Sonali. Department of chemistry, National Institute of Technology (NIT), Rourkela, Odisha, India, 2013. – 16 c.

79 Investigation of photoluminescence mechanism of graphene quantum dots and evaluation of their assembly into polymer dots/ Zhu S. [et al.] // *Carbon.* – 2014. – T. 77. – C. 462-472.

80 Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots/ Sk M. A. [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2014. – T. 2. – №. 34. – C. 6954-6960.

81 Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide/ Eda G. [et al.] // *Advanced Materials.* – 2010. – T. 22. – №. 4. – C. 505-509.

82 Graphene quantum dots derived from carbon fibers/ Peng J. [et al.] // *Nano letters.* – 2012. – T. 12. – №. 2. – C. 844-849.

83 Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs/ Yuan F. [et al.] // *Nature communications.* – 2018. – T. 9. – №. 1. – C. 2249.

84 An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)/ Zhou J. [et al.] //Journal of the American Chemical Society. – 2007. – T. 129. – №. 4. – C. 744-745.

85 Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel/ Wang Y. [et al.] //The journal of physical chemistry letters. – 2014. – T. 5. – №. 8. – C. 1412-1420.

86 Near-Infrared Photoluminescent Polymer-Carbon Nanodots with Two-Photon Fluorescence/ Lu S. [et al.] //Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.). – 2017. – T. 29. – №. 15.

87 Arcudi F. Synthesis, separation, and characterization of small and highly fluorescent nitrogen-doped carbon nanodots/ F. Arcudi, L. Đorđević, M.Prato //Angewandte Chemie International Edition. – 2016. – T. 55. – №. 6. – C. 2107-2112.

88 Piezochromic carbon dots with two-photon fluorescence/ Lu S. [et al.] //Angewandte Chemie. – 2017. – T. 129. – №. 22. – C. 6283-6287.

89 Color-tunable carbon dots possessing solid-state emission for full-color light-emitting diodes applications/ Feng T. [et al.] //ACS Photonics. – 2018. – T. 5. – №. 2. – C. 502-510.

90 Concentration-dependent color tunability of nitrogen-doped carbon dots and their application for iron (III) detection and multicolor bioimaging/ Wang C. [et al.] //Journal of colloid and interface science. – 2018. – T. 521. – C. 33-41.

91 Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots/ Tang L. [et al.] //ACS nano. – 2012. – T. 6. – №. 6. – C. 5102-5110.

92 Papaioannou N. Investigating the effect of reaction time on carbon dot formation, structure, and optical properties/ N. Papaioannou, M. M. Titirici, A. Sapelkin //ACS omega. – 2019. – T. 4. – №. 26. – C. 21658-21665.

93 Effect of reaction temperature on structure and fluorescence properties of nitrogen-doped carbon dots/ Zhang Y. [et al.] //Applied Surface Science. – 2016. – T. 387. – C. 1236-1246.

94 Systematic bandgap engineering of graphene quantum dots and applications for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction/ Yan Y. [et al.] //ACS nano. – 2018. – T. 12. – №. 4. – C. 3523-3532.

95 Surface chemistry routes to modulate the photoluminescence of graphene quantum dots: from fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications/ Zhu S. [et al.] //Advanced Functional Materials. – 2012. – T. 22. – №. 22. – C. 4732-4740.

96 Tunable photoluminescence from graphene oxide/ Chien C. T. [et al.] //Angewandte Chemie International Edition. – 2012. – T. 51. – №. 27. – C. 6662-6666.

97 Fluorescent probes for “off–on” highly sensitive detection of Hg²⁺ and L-cysteine based on nitrogen-doped carbon dots/ Zhang Y. [et al.] //Talanta. – 2016. – T. 152. – C. 288-300.

98 Novel high-hydrophilic carbon dots from petroleum coke for boosting injection pressure reduction and enhancing oil recovery/ Wu Y. [et al.] //Carbon. – 2021. – T. 184. – C. 186-194.

99 A large-scale synthesis of photoluminescent carbon quantum dots: a self-exothermic reaction driving the formation of the nanocrystalline core at room temperature/ Chen B. B. [et al.] //Green Chemistry. – 2016. – T. 18. – №. 19. – C. 5127-5132.

100 Sk M. P. Induction coil heater prepared highly fluorescent carbon dots as invisible ink and explosive sensor/ M. P. Sk, A. Chattopadhyay //RSC Advances. – 2014. – T. 4. – №. 60. – C. 31994-31999.

101 Exploring the Impact of Nitrogen Doping on the Optical Properties of Carbon Dots Synthesized from Citric Acid/ Olla C. [et al.] //Nanomaterials. – 2023. – T. 13. – №. 8. – C. 1344.

102 Molecular fluorescence in citric acid-based carbon dots/ Schneider J. [et al.] //The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – T. 121. – №. 3. – C. 2014-2022.

103 Rational design of high quality citric acid-derived carbon dots by selecting efficient chemical structure motifs/ Gao F. [et al.] //Carbon. – 2017. – T. 112. – C. 131-141.

104 Novel S, N-doped carbon quantum dot-based "off-on" fluorescent sensor for silver ion and cysteine/ Liao S. [et al.] //Talanta. – 2018. – T. 180. – C. 300-308.

105 Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be²⁺ detection/ Li X. [et al.] //Scientific reports. – 2014. – T. 4. – №. 1. – C. 4976.

106 Facile approach to synthesize highly fluorescent multicolor emissive carbon dots via surface functionalization for cellular imaging/ Kundu A. [et al.] //Journal of colloid and interface science. – 2018. – T. 513. – C. 505-514.

107 Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid/ Dong Y. [et al.] //Carbon. – 2012. – T. 50. – №. 12. – C. 4738-4743.

108 53% efficient red emissive carbon quantum dots for high color rendering and stable warm white-light-emitting diodes/ Wang Z. [et al.] //Advanced Materials. – 2017. – T. 29. – №. 37. – C. 1702910.

109 Luminescence mechanism of carbon dots by tailoring functional groups for sensing Fe³⁺ ions/ Yu J. [et al.] //Nanomaterials. – 2018. – T. 8. – №. 4. – C. 233.

110 A solvent-free gaseous detonation approach for converting benzoic acid into graphene quantum dots within milliseconds/ Yan H. [et al.] //Diamond and Related Materials. – 2018. – T. 87. – C. 233-241.

111 Graphene oxide: from tunable structures to diverse luminescence behaviors/ Mei Q. [et al.] //Advanced science. – 2019. – T. 6. – №. 14. – C. 1900855.

112 Tuning the optical properties of graphene quantum dots for biosensing and bioimaging / Hai X. [et al.] //Journal of Materials Chemistry B. – 2018. – T. 6. – №. 20. – C. 3219-3234.

113 Recent advances on graphene quantum dots: from chemistry and physics to applications / Yan Y. [et al.] //Advanced materials. – 2019. – T. 31. – №. 21. – C. 1808283.

114 Kang Z. Carbon dots: advances in nanocarbon applications / Z. Kang, S.T. Lee //Nanoscale. – 2019. – T. 11. – №. 41. – C. 19214-19224.

115 Carbon quantum dots and applications in photocatalytic energy conversion/ Fernando K. A. S. [et al.] //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – T. 7. – №. 16. – C. 8363-8376.

116 Structural engineering design of carbon dots for lubrication/ He C. [et al.] //Chinese Chemical Letters. – 2021. – T. 32. – №. 9. – C. 2693-2714.

117 Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage/ Hu C. [et al.] //Chemical Society Reviews. – 2019. – T. 48. – №. 8. – C. 2315-2337.

118 A review on the effects of carbon dots in plant systems / Li Y. [et al.] //Materials Chemistry Frontiers. – 2020. – T. 4. – №. 2. – C. 437-448.

119 De B. Recent progress in carbon dot–metal based nanohybrids for photochemical and electrochemical applications/ B. De, N. Karak //Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – T. 5. – №. 5. – C. 1826-1859.

120 Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments/ Xu X. [et al.] //Journal of the American Chemical Society. – 2004. – T. 126. – №. 40. – C. 12736-12737.

121 Liu H. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot/ H. Liu, T. Ye, C. Mao //Angewandte chemie. – 2007. – T. 119. – №. 34. – C. 6593-6595.

122 High production-yield solid-state carbon dots with tunable photoluminescence for white/multi-color light-emitting diodes/ Song H. [et al.] //Science Bulletin. – 2019. – T. 64. – №. 23. – C. 1788-1794.

123 Full-color emission polymer carbon dots with quench-resistant solid-state fluorescence/ Shao J. [et al.] //Advanced science. – 2017. – T. 4. – №. 12. – C. 1700395.

124 Facile access to versatile fluorescent carbon dots toward light-emitting diodes/ Guo X. [et al.] //Chemical communications. – 2012. – T. 48. – №. 21. – C. 2692-2694.

125 Facile access to white fluorescent carbon dots toward light-emitting devices/ Mao L. H. [et al.] //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – T. 53. – №. 15. – C. 6417-6425.

126 Large-scale ultrasonic fabrication of white fluorescent carbon dots/ Dang H. [et al.] //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – T. 55. – №. 18. – C. 5335-5341.

127 Toward efficient orange emissive carbon nanodots through conjugated sp²-domain controlling and surface charges engineering/ Qu S. [et al.] //Advanced materials. – 2016. – T. 28. – №. 18. – C. 3516-3521.

128 Tricolor white-light-emitting carbon dots with multiple-cores@shell structure for WLED application/ Zhang T. [et al.] //ACS applied materials & interfaces. – 2018. – T. 10. – №. 23. – C. 19796-19805.

129 A self-quenching-resistant carbon-dot powder with tunable solid-state fluorescence and construction of dual-fluorescence morphologies for white light-emission/ Chen Y. [et al.] //Advanced Materials. – 2016. – T. 28. – №. 2. – C. 312-318.

130 Carbon dioxide derived carbonized polymer dots for multicolor light-emitting diodes/ Liu B. [et al.] //Green Chemistry. – 2021. – T. 23. – №. 1. – C. 422-429.

131 Microwave-assisted hydrothermal synthesis of solid-state carbon dots with intensive emission for white light-emitting devices/ Zheng J. [et al.] //Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – T. 5. – №. 32. – C. 8105-8111.

132 Color emission carbon dots with quench-resixastant solid-state fluorescence for light-emitting diodes/ Yan F. [et al.] //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2021. – T. 9. – №. 10. – C. 3901-3908.

133 Intercrossed carbon nanorings with pure surface states as low-cost and environment-friendly phosphors for white-light-emitting diodes/ Li X. [et al.] //Angewandte Chemie. – 2015. – T. 127. – №. 6. – C. 1779-1784.

134 One-step synthesis of silica-coated carbon dots with controllable solid-state fluorescence for white light-emitting diodes/ Zhan Y. [et al.] //Small. – 2019. – T. 15. – №. 24. – C. 1901161.

135 Quenching-Resistant Solid-State Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: Reduction of π - π Stacking by Surface Functionalization with POSS,

PEG, and HAD/ Park M. [et al.] //Advanced Functional Materials. – 2021. – T. 31. – №. 29. – C. 2102741.

136 Ultra-bright and stable pure blue light-emitting diode from O, N co-doped carbon dots/ Wang X. [et al.] //Laser & Photonics Reviews. – 2021. – T. 15. – №. 3. – C. 2000412.

137 Highly efficient and stable white LEDs based on pure red narrow bandwidth emission triangular carbon quantum dots for wide-color gamut backlight displays/ Yuan F. [et al.] //Nano Research. – 2019. – T. 12. – C. 1669-1674.

138 Excitation wavelength independent visible color emission of carbon dots/ Wang H. [et al.] //Nanoscale. – 2017. – T. 9. – №. 5. – C. 1909-1915.

139 Bright high-colour-purity deep-blue carbon dot light-emitting diodes via efficient edge amination/ Yuan F. [et al.] //Nature Photonics. – 2020. – T. 14. – №. 3. – C. 171-176.

140 Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes/ Zhang X. [et al.] //ACS nano. – 2013. – T. 7. – №. 12. – C. 11234-11241.

141 Fluorescence manipulation of carbon dots by 1D photonic crystals/ Wu Y. [et al.] //Advanced Optical Materials. – 2018. – T. 6. – №. 9. – C. 1701262.

142 p-Type Carbon Dots for Effective Surface Optimization for Near-Record-Efficiency CsPbI₂Br Solar Cells/ Guo X. [et al.] //Small. – 2021. – T. 17. – №. 37. – C. 2102272.

143 A Cost-Effective, Aqueous-Solution-Processed Cathode Interlayer Based on Organosilica Nanodots for Highly Efficient and Stable Organic Solar Cells/ Cui M. [et al.] //Advanced Materials. – 2020. – T. 32. – №. 38. – C. 2002973.

144 Ultrathin layered MoS₂ and N-doped graphene quantum dots (N-GQDs) anchored reduced graphene oxide (rGO) nanocomposite-based counter electrode for dye-sensitized solar cells/ Silambarasan K. [et al.] //Carbon. – 2021. – T. 181. – C. 107-117.

145 Zhou S. Slow-photon-effect-induced photoelectrical-conversion efficiency enhancement for carbon-quantum-dot-sensitized inorganic CsPbBr₃ inverse opal

perovskite solar cells/ S. Zhou, R. Tang, L. Yin //Advanced Materials. – 2017. – T. 29. – №. 43. – C. 1703682.

146 12.35% efficient graphene quantum dots/silicon heterojunction solar cells using graphene transparent electrode/ Diao S. [et al.] //Nano Energy. – 2017. – T. 31. – C. 359-366.

147 Omnidirectional harvesting of weak light using a graphene quantum dot-modified organic/silicon hybrid device/ Tsai M. L. [et al.] //ACS nano. – 2017. – T. 11. – №. 5. – C. 4564-4570.

148 Nitrogen-doped graphene quantum dots for 80% photoluminescence quantum yield for inorganic γ -CsPbI₃ perovskite solar cells with efficiency beyond 16%/ Bian H. [et al.] //Journal of materials chemistry A. – 2019. – T. 7. – №. 10. – C. 5740-5747.

149 Mineralized soft and elastic polymer dot hydrogel for a flexible self-powered electronic skin sensor/ Shit A. [et al.] //ACS applied materials & interfaces. – 2020. – T. 12. – №. 30. – C. 34105-34114.

150 Tunable luminescence and morphological evolution of facile synthesized zinc borate/carbon dots composites for NUV-WLEDs/ He L. [et al.] //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – T. 834. – C. 155021.

151 Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes/ Yuan F. [et al.] //Advanced materials. – 2017. – T. 29. – №. 3. – C. 1604436.

152 Carbon dots as a new class of nanomedicines: opportunities and challenges/ Wang B. [et al.] //Coordination Chemistry Reviews. – 2021. – T. 442. – C. 214010.

153 A magnetofluorescent carbon dot assembly as an acidic H₂O₂-driven oxygen generator to regulate tumor hypoxia for simultaneous bimodal imaging and enhanced photodynamic therapy/ Jia Q. [et al.] //Advanced Materials. – 2018. – T. 30. – №. 13. – C. 1706090.

154 A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation/ Ge J. [et al.] //Nature communications. – 2014. – T. 5. – №. 1. – C. 1-8.

155 Red-emissive carbon dots for fluorescent, photoacoustic, and thermal theranostics in living mice/ Ge J. [et al.] //Advanced Materials. – 2015. – T. 27. – №. 28. – C. 4169-4177.

156 Carbon dots for in vivo bioimaging and theranostics/ Du J. [et al.] //Small. – 2019. – T. 15. – №. 32. – C. 1805087.

157 Radnia F. New insight into the engineering of green carbon dots: Possible applications in emerging cancer theranostics/ F. Radnia, N. Mohajeri, N. Zarghami //Talanta. – 2020. – T. 209. – C. 120547.

158 Structural features regulated photoluminescence intensity and cell internalization of carbon and graphene quantum dots for bioimaging/ Choppadandi M. [et al.] //Materials Science and Engineering: C. – 2021. – T. 129. – C. 112366.

159 Multicolor polymeric carbon dots: synthesis, separation and polyamide-supported molecular fluorescence/ Zhi B. [et al.] //Chemical science. – 2021. – T. 12. – №. 7. – C. 2441-2455.

160 Pyrrolic nitrogen dominated the carbon dot mimic oxidase activity/ Wang H. [et al.] //Carbon. – 2021. – T. 179. – C. 692-700.

161 Targeted imaging of the lysosome and endoplasmic reticulum and their pH monitoring with surface regulated carbon dots/ Shuang E. [et al.] //Nanoscale. – 2018. – T. 10. – №. 26. – C. 12788-12796.

162 Carbon dots with tunable dual emissions: from the mechanism to the specific imaging of endoplasmic reticulum polarity/ Shuang E. [et al.] //Nanoscale. – 2020. – T. 12. – №. 12. – C. 6852-6860.

163 Industrial production of ultra-stable sulfonated graphene quantum dots for Golgi apparatus imaging/ Wang L. [et al.] //Journal of Materials Chemistry B. – 2017. – T. 5. – №. 27. – C. 5355-5361.

164 Near-infrared emissive carbon dots with 33.96% emission in aqueous solution for cellular sensing and light-emitting diodes/ Wang B. [et al.] //Science Bulletin. – 2019. – T. 64. – №. 17. – C. 1285-1292.

165 Microwave-assisted synthesis of wavelength-tunable photoluminescent carbon nanodots and their potential applications/ Liu H. [et al.] //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – T. 7. – №. 8. – C. 4913-4920.

166 Graphene quantum dots from mangifera indica: application in near-infrared bioimaging and intracellular nanothermometry/ Kumawat M. K. [et al.] //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – T. 5. – №. 2. – C. 1382-1391.

167 One-step hydrothermal synthesis of nitrogen-doped conjugated carbonized polymer dots with 31% efficient red emission for in vivo imaging/ Liu J. J. [et al.] //Small. – 2018. – T. 14. – №. 15. – C. 1703919.

168 Biocompatible PEG-chitosan@carbon dots hybrid nanogels for two-photon fluorescence imaging, near-infrared light/pH dual-responsive drug carrier, and synergistic therapy/ Wang H. [et al.] //Advanced Functional Materials. – 2015. – T. 25. – №. 34. – C. 5537-5547.

169 Formation mechanism of carbogenic nanoparticles with dual photoluminescence emission/ Krysmann M. J. [et al.] //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134. – №. 2. – C. 747-750.

170 Arul V. Hydrothermally green synthesized nitrogen-doped carbon dots from Phyllanthus emblica and their catalytic ability in the detoxification of textile effluents/ V. Arul, M. G. Sethuraman //ACS Omega. – 2019. – T. 4. – №. 2. – C. 3449-3457.

171 Hydrothermal treatment of grass: a low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu (II) ions/ Liu S. [et al.] //Advanced Materials. – 2012. – T. 24. – №. 15. – C. 2037-2041.

172 One-pot synthesis of carbon dots-embedded molecularly imprinted polymer for specific recognition of sterigmatocystin in grains/ Xu L. [et al.] //Biosensors and Bioelectronics. – 2016. – T. 77. – C. 950-956.

173 Post-decorated surface fluorophores enhance the photoluminescence of carbon quantum dots/ Dang T. H. T. [et al.] //Chemical Physics. – 2019. – T. 527. – C. 110503.

174 IR Spectrum Table [Электронный ресурс]. Sigmaaldrich.com. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (accessed on 27 February 2023).

175 Chastain, J. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy/ J. Chastain, R. C. King Jr //Perkin-Elmer Corporation. – 1992. – Т. 40. – 221 с.

176 Green synthesis of carbon dots from pork and application as nanosensors for uric acid detection/ Zhao C. [et al.] //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – Т. 190. – С. 360-367.

177 Timofeeva T. E. Calculations of electronic absorption spectra of polycyclic aromatic hydrocarbon models of graphene quantum dots/ T. E. Timofeeva, M. N. Egorova, A. E. Tomskaya //AIP Conference Proceedings. – 2021. – Т. 2328. – №. 1.

178 Sudolská M. Exact roles of individual chemical forms of nitrogen in the photoluminescent properties of nitrogen-doped carbon dots/ M. Sudolská, M. Otyepka //Applied Materials Today. – 2017. – Т. 7. – С. 190-200.

179 Semi-empirical infrared spectra simulation of pyrene-like molecules insight for simple analysis of functionalization graphene quantum dots/ Setianto S. [et al.] //Scientific Reports. – 2023. – Т. 13. – №. 1. – С. 2282.

180 Pelletier, M. J. Analytical applications of Raman spectroscopy/ M. J. Pelletier. – Oxford: Blackwell science, 1999. – 492 с.

181 Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts/ Qu D. [et al.] //Nanoscale. – 2013. – Т. 5. – №. 24. – С. 12272-12277.

182 A green heterogeneous synthesis of N-doped carbon dots and their photoluminescence applications in solid and aqueous states/ Xu M. [et al.] //Nanoscale. – 2014. – Т. 6. – №. 17. – С. 10307-10315.

183 Multi-Color Light-Emitting Diodes/ Ma S. [et al.] //Coatings. – 2023. – Т. 13. – №. 1. – С. 182.

Приложение А

Результаты интеллектуальной деятельности по теме диссертации





ЕВРАЗИЙСКАЯ ПАТЕНТНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ЕВРАЗИЙСКИЙ ПАТЕНТ



ЕВРАЗИЙСКИЙ ПАТЕНТ

№ 038780

Название изобретения:

**«СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК ИЗ
ПРЕКУРСОРА САЖИ БЕРЕСТЫ БЕРЕЗЫ»**

Патентовладелец (льцы):

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
М.К. АММОСОВА" (RU)**

Изобретатель (и):

Егорова Марфа Никитична, Капитонов Альберт Николаевич (RU)

Заявка №: 202092142

Дата подачи заявки: 08 октября 2020 г.

Дата выдачи патента: 19 октября 2021 г.

Настоящим удостоверяется, что евразийский патент выдан на изобретение с формулой, опубликованной в Бюллетене Евразийского патентного ведомства «Изобретения (евразийские заявки и патенты)» № 10 / 2021 год.

При уплате установленных годовых пошлин патент действует на территории государств - участников Евразийской патентной конвенции - Азербайджанской Республики, Кыргызской Республики, Республики Армения, Республики Беларусь, Республики Казахстан, Республики Таджикистан, Российской Федерации, Туркменистана.

ТЛЕВЛЕСОВА Сауле Январбековна
Президент Евразийского патентного ведомства



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2804088

**Способ получения раствора углеродных точек из соков
ягод**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Северо-Восточный федеральный университет имени
М.К. Аммосова" (RU)*

Авторы: *Егорова Марфа Никитична (RU), Смагулова
Светлана Афанасьевна (RU)*

Заявка № 2022135154
Приоритет изобретения **29 декабря 2022 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **26 сентября 2023 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **29 декабря 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат: 42366801e346339440d95619307304aa7
Владелец: Зубов Юрий Сергеевич
Действителен с 18.08.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

