

06.1;09.1

## Получение монодисперсных углеродных наноточек с перестраиваемым спектром фотолюминесценции из полиароматических прекурсоров

© Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: edan@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 июня 2019 г.

В окончательной редакции 7 июня 2019 г.

Принято к публикации 10 июня 2019 г.

Темплатным методом синтезированы монодисперсные углеродные наноточки, обладающие фотолюминесценцией в видимой области спектра. Продемонстрирован подход, позволяющий управлять спектральным положением линии излучения синтезируемых углеродных наноточек, используя полиароматические углерод-содержащие прекурсоры с различной сопряженной системой кратных связей.

**Ключевые слова:** монодисперсные углеродные наноточки, темплатный синтез, фотолюминесценция, полиароматические прекурсоры.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.18.48236.17914

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к углеродным наноточкам (carbon dots, CD), которые обладают уникальными свойствами, такими как простота синтеза, хорошая растворимость, яркая фотолюминесценция, фотостабильность [1–3]. К настоящему моменту предложены технологичные и недорогие методы синтеза углеродных наноточек [4]. Полученные CD находят применение в качестве сенсоров [5], в катализе [6], а также в различных фотоэлектрических устройствах [7]. Благодаря низкой токсичности и биосовместимости CD предложено использовать в биомедицине [8].

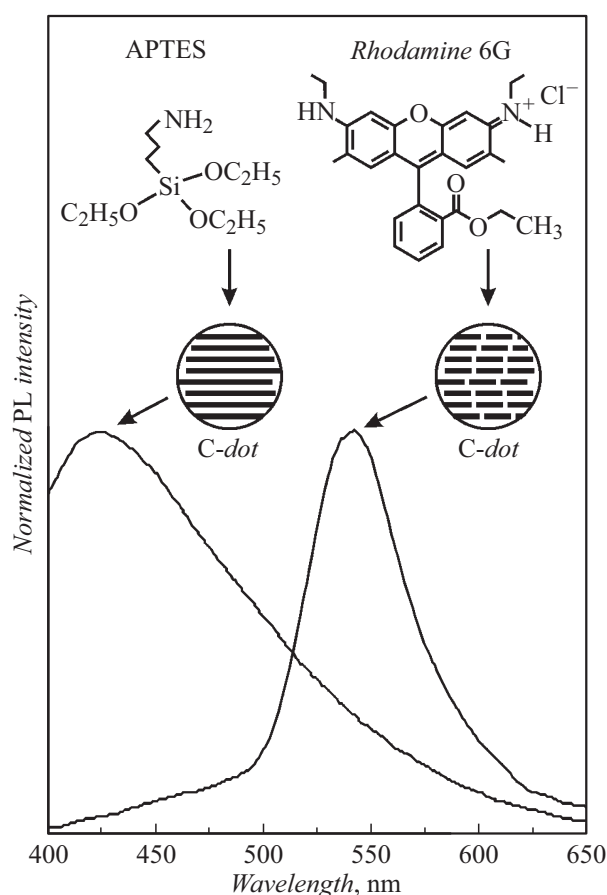
С точки зрения практического применения важно получать монодисперсные углеродные наноточки (MCD), обладающие одинаковыми физическими и химическими свойствами. Одним из подходов, позволяющих получать CD, имеющие узкое распределение размеров, является темплатный синтез с использованием различных углеродсодержащих прекурсоров с последующим удалением темплата. Ранее нами был разработан метод синтеза MCD внутри монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема (МСМЧК) с использованием аминопропилтриэтоксисилана (APTES) в качестве прекурсора [9–11]. Как правило, независимо от применяемого прекурсора получаемые углеродные наноточки обладают синим или зеленым цветом свечения [12,13], что ограничивает возможности их применения в медицине, поскольку биологические объекты обладают собственной флуоресценцией в данной области спектра. Поэтому важно получать MCD, обладающие люминесценцией в более длинноволновой области спектра.

В работах [14,15] показано, что отдельные фрагменты сопряженной системы  $sp^2$ -гибридизованного углерода ( $sp^2$ -фрагменты), формирующие CD, могут в значительной степени определять их люминесцентные свойства. В [16] было предложено добавлять в реакцию

смесь при синтезе углеродных наноточек вещества, уже имеющие в своей структуре  $sp^2$ -фрагменты, которые выступают в качестве „излучающих центров“ и позволяют сдвигать максимум линии фотолюминесценции (ФЛ) получающихся углеродных наноточек.

В нашем исследовании разработан подход, позволяющий получать монодисперсные углеродные наноточки с перестраиваемым спектром ФЛ. Подход основан на термодеструкции в порах темплата полиароматических прекурсоров (красителей), обладающих физико-химическими свойствами, обуславливающими возможность синтеза наноточек в мезопорах МСМЧК. Особенности состава и электронной структуры полиароматического красителя определяют люминесцентные свойства MCD, формирующихся из фрагментов прекурсора. Благодаря высокой адсорбционной способности темплата и низкому давлению паров прекурсора процесс его терморазложения локализован внутри МСМЧК. В настоящей работе в качестве углеродсодержащего прекурсора использован аминоксантеновый краситель родамин 6Ж (R6G), содержащий полиароматическую ксантеновую группу, ответственную за люминесценцию красителя. В результате для полученных наноточек по сравнению с синтезированными ранее из APTES [9,11] максимум линии ФЛ сдвигается в длинноволновую область видимого спектра.

Используемые в качестве темплата для синтеза MCD монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема получены гидролизом тетраэтоксисилана в спирто-водно-аммиачной среде, содержащей поверхностно-активный структурообразующий агент [17–19]. Внутри частиц имеется система плотноупакованных монодисперсных цилиндрических пор диаметром  $3.1 \pm 0.2$  nm. Доля пор составляет 50 vol.% от объема частиц.



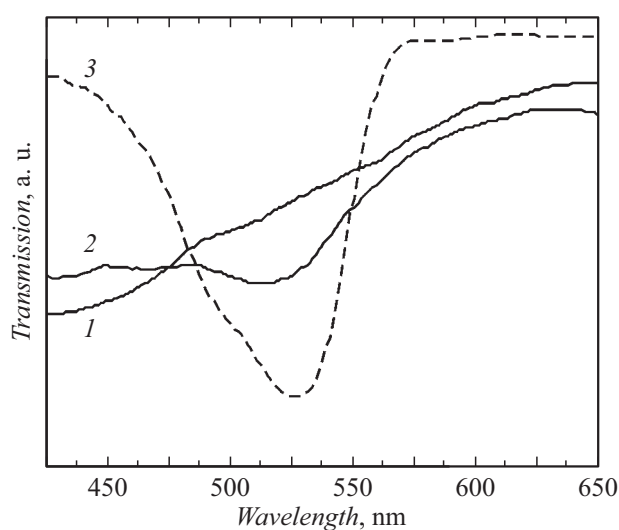
**Рис. 1.** Спектры фотолуминесценции монодисперсных углеродных наноточек в водном растворе аммиака, синтезированных из аминопропилтриэтоксисилана (APTES) и родамина 6Ж (Rhodamine 6G).

Для синтеза MCD частицы кремнезема пропитывались спиртовым раствором R6G с последующей термообработкой на воздухе при температуре 280°C. Удаление материала темплата (аморфного SiO<sub>2</sub>) осуществлялось травлением в растворе плавиковой кислоты.

Спектры ФЛ полученных MCD (рис. 1) измерялись при возбуждении He–Cd-лазером с длиной волны 325 nm при комнатной температуре и регистрировались с помощью управляемого компьютером монохроматора МДР-23, оснащенного фотоумножителем ФЭУ-79, работающим в режиме счета фотонов. Перед измерением полученные наноточки диспергировались в водном растворе аммиака. В спектре MCD, синтезированных из APTES (MCD-A), наблюдается широкая линия ФЛ с максимумом на длине волны 425 nm с шириной на полувысоте ~ 150 nm [11]. Для MCD, полученных из родамина 6Ж (MCD-R), наблюдается сдвиг максимума линии ФЛ в длинноволновую область по сравнению с MCD-A. При этом происходит сужение линии (ширина на полувысоте ~ 60 nm). MCD, синтезированные из различных веществ в мезопорах МСМЧК, имеют одинаковые форму и размер, но, по-видимому, различную

структуру сопряженной системы  $sp^2$ -гибризованного углерода графеновых слоев. Молекулы R6G, используемого для синтеза MCD-R, содержат полиароматическую ксантеновую группу, которая обуславливает яркую флуоресценцию [20]. Вероятно, при синтезе MCD из родамина 6Ж ксантеновые фрагменты встраиваются в графеновые слои, формирующие наноточки. В результате люминесцентные свойства MCD-R в значительной степени определяются наличием фрагментов молекул красителя в структуре наноточек.

Спектры пропускания MCD измерялись при нормальном угле падения излучения на кювету, содержащую раствор углеродных наноточек. Угловая расходимость светового пучка составляла менее 8°. Спектры записывались с площади размером 1 × 1 mm. На рис. 2 (кривые 1 и 2) представлены спектры пропускания для MCD-A и MCD-R. Для сравнения приведен спектр пропускания R6G (рис. 2, кривая 3), в котором наблюдается линия с минимумом на длине волны 525 nm, обусловленная поглощением излучения ксантеновой группой. Для MCD-A характерно поглощение в УФ-области на длинах волн менее 400 nm [11], которое связывают с отдельными  $sp^2$ -фрагментами в структуре наноточек [15,16]. В исследуемой спектральной области 425–650 nm особенностей в спектре пропускания MCD-A (рис. 2, кривая 1) не наблюдается. В спектре MCD-R (рис. 2, кривая 2) наблюдается линия с минимумом на длине волны 520 nm, что практически совпадает с положением линии в спектре R6G. Это косвенно подтверждает тот факт, что ксантеновая группа, содержащаяся в R6G и ответственная за поглощение, частично сохраняется при его терморазложении в порах МСМЧК и встраивается в структуру графеновых слоев, формирующих углеродные наноточки.



**Рис. 2.** Спектры пропускания монодисперсных углеродных наноточек в водном растворе аммиака, синтезированных из аминопропилтриэтоксисилана (1) и родамина 6Ж (2). Для сравнения приведен спектр пропускания водного раствора родамина 6Ж (3).

Отметим, что продемонстрированный подход применим для синтеза МСД с использованием различных красителей. Важным для реализации подхода является наличие в структуре молекул красителя, используемого в качестве углеродсодержащего прекурсора, полиароматической гетероциклической сопряженной системы. Ответственные за люминесценцию  $sp^2$ -фрагменты молекул прекурсора будут встраиваться в формирующиеся графеновые слои получаемых наноточек и определять их люминесцентные свойства. Такой подход позволяет управлять положением максимума излучения МСД, используя различающиеся составом и электронной структурой полиароматические красители. Благодаря монодисперсности мезопор и одинаковому размеру частиц темплата (МСМЧК) [11] получаемые МСД будут иметь одинаковую форму и низкий разброс по размерам.

Таким образом, в работе темплатным методом синтезированы монодисперсные углеродные наноточки, обладающие яркой фотолюминесценцией в видимой области спектра. В качестве темплата использованы монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема. Предложен подход, который позволяет, варьируя различные полиароматические прекурсоры, управлять положением максимума линии излучения монодисперсных углеродных наноточек во всем видимом диапазоне и ближней ИК-области спектра. При этом независимо от используемого прекурсора синтезируемые наноточки будут иметь одинаковую форму и размер, определяемые характеристиками темплата. Синтезированные наноточки перспективны для использования в медицине в качестве биомаркеров.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-19122 МК).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Song Y., Zhu S., Yang B. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 27184–27200.
- [2] Baker S.N., Baker G.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 6726–6744.
- [3] Reckmeier C.J., Schneider J., Susha A.S., Rogach A.L. // Opt. Express. 2015. V. 24. P. A312–A340.
- [4] Li L., Wu G., Yang G., Peng J., Zhao J., Zhu J.-J. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 4015–4039.
- [5] Shen J., Zhu Y., Yang X., Li C. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 3686–3699.
- [6] Zuo J., Jiang T., Zhao X., Xiong X., Xiao S., Zhu Z. // J. Nanomater. 2015. V. 2015. P. 787862.
- [7] Zhang Z., Zhang J., Chen N., Qu L. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 8869–8890.
- [8] He Q., Ma M., Wei C., Shi J. // Biomaterials. 2012. V. 33. P. 4392–4402.
- [9] Курдюков Д.А., Еуров Д.А., Стовпяга Е.Ю., Кириленко Д.А., Коныхин С.В., Швидченко А.В., Голубев В.Г. // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 12. С. 2454–2458.
- [10] Nelson D.K., Razbirin B.S., Starukhin A.N., Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Stovpiaga E.Y., Golubev V.G. // Opt. Mater. 2016. V. 59. P. 28–33.
- [11] Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Rabchinskii M.K., Shvidchenko A.V., Baidakova M.V., Kirilenko D.A., Koniakhin S.V., Shnitov V.V., Sokolov V.V., Brunkov P.N., Dideikin A.T., Sgibnev Y.M., Mironov L.Y., Smirnov D.A., Vul A.Y., Golubev V.G. // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 13223–13235.
- [12] Liu S., Tian J., Wang L., Zhang Y., Qin X., Luo Y., Asiri A.M., Al-Youbi A.O., Sun X. // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 2037–2041.
- [13] Kong W., Liu R., Li H., Liu J., Huang H., Liu Y., Kang Z. // J. Mater. Chem. B. 2014. V. 2. P. 5077–5082.
- [14] Loh K.P., Bao Q., Eda G., Chhowalla M. // Nature Chem. 2010. V. 2. P. 1015–1024.
- [15] Dong Y., Shao J., Chen C., Li H., Wang R., Chi Y., Lin X., Chen G. // Carbon. 2012. V. 50. P. 4738–4743.
- [16] Dong Y., Chen Y., You X., Lin W., Lu C.-H., Yang H.-H., Chi Y. // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 1028–1032.
- [17] Трофимова Е.Ю., Курдюков Д.А., Кукушкина Ю.А., Ягговкина М.А., Голубев В.Г. // ФХС. 2011. Т. 37. № 4. С. 510–517.
- [18] Trofimova E.Yu., Kurdyukov D.A., Yakovlev S.A., Kirilenko D.A., Kukushkina Yu.A., Nashchekin A.V., Sitnikova A.A., Yagovkina M.A., Golubev V.G. // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 155601.
- [19] Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Kirilenko D.A., Kukushkina J.A., Sokolov V.V., Yagovkina M.A., Golubev V.G. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 223. P. 225–229.
- [20] Christie R.M. Colour chemistry. 2nd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015. 218 p.