

Получение флуоресцентных композитных материалов на основе графитоподобного нитрида углерода

© А.Б. Богомолов^{1,2}, С.А. Кулаков², П.В. Зинин¹, В.А. Кутвицкий², М.Ф. Булатов¹

¹ Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН,
117342 Москва, Россия

² Российский технологический университет,
119571 Москва, Россия

✉ e-mail: Bogomolov1395@gmail.com

Поступила в редакцию 15.01.2020 г.

В окончательной редакции 23.03.2020 г.

Принята к публикации 28.03.2020 г.

На основе графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) методом термического разложения меламин в присутствии наночастиц оксида алюминия, оксида титана и оксида кремния получен высокофлуоресцентный композитный порошок. Изучены флуоресцентные свойства композитных наночастиц с источником возбуждения, имеющим длину волны 532 нм. Относительный квантовый выход полученного материала составил 62%.

Ключевые слова: флуоресцентный материал, композитный материал на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$, флюоресценция, относительный квантовый выход.

DOI: 10.21883/OS.2020.07.49562.109-20

Введение

Графитоподобные материалы из нитрида углерода используются в качестве катализаторов для расщепления воды сравнительно недавно [1], несмотря на то, что методы получения графитоподобных материалов известны давно (обзор методов можно посмотреть в [2]). Термин „графитоподобные материалы из нитрида углерода“ включает в себя широкий спектр материалов с различной микроструктурой от аморфной до нанокристаллов и нанопористых материалов [3]. Многие из описанных в литературе соединений имеют соотношение углерода к азоту 3:4, благодаря чему и получили название $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Как правило, по своей структуре они представляют собой агрегаты, состоящие из графитоподобных C–N-слоев, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации.

Применение спектроскопии комбинационного рассеяния с возбуждением в инфракрасном (ИК) диапазоне оказалось очень эффективным в исследовании алмазоподобных состояний и графитоподобных фаз [4] из В–С–N-треугольника [5]. В последнее время мы проводили исследование химических связей графитоподобных фаз $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с использованием комбинационного рассеяния в ИК диапазоне [6]. Спектр комбинационного рассеяния $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в ИК диапазоне значительно отличается от спектра в видимом диапазоне. В ИК спектре были обнаружены две сильные линии 691 и 988 cm^{-1} , которые приписываются различным типам дышащих мод s -триазиновых колец. Наши результаты, полученные в ИК диапазоне для $g\text{-C}_3\text{N}_4$, были подтверждены в работе [7]. Мы планируем использовать этот метод для исследования графитоподобных и новых фаз C_3N_4 , а

также для наблюдения поведения связей, находящихся в состояниях sp^2 - и sp^3 -гибридизации, в условиях высоких давлений.

Сильная флуоресценция под действием лазерного излучения графитоподобных модификаций C_3N_4 была обнаружена при исследовании комбинационного рассеяния света [8]. Для снижения нежелательного влияния флуоресценции $g\text{-C}_3\text{N}_4$ при измерениях спектра комбинационного рассеяния были использованы ультрафиолетовые лазеры и инфракрасные лазеры [8]. Первые же количественные измерения квантовых точек нитрида углерода (CN) показали, что они могут эффективно использоваться как флуоресцентные метки с квантовым выходом 11% [9].

Исследования, проведенные в Научно-технологическом центре уникального приборостроения РАН (НТЦ УП РАН), показали, что квантовый выход флуоресценции полых C_3N_4 -наночастиц сферической формы ($s\text{-C}_3\text{N}_4$) на два порядка выше квантового выхода интенсивности флуоресценции неупорядоченных графитоподобных частиц нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) [10]. Природа рекордных значений квантового выхода флуоресценции, достигающего 32% при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм и 38% — при возбуждении лазером с длиной волны 633 нм, неизвестна и объяснялась резонансным рассеянием света сферическими наночастицами нитрида углерода [10].

Существует много методов получения $g\text{-C}_3\text{N}_4$, начиная от зрелищной реакции разложения тиоцианата ртути, заканчивая методом лазерного осаждения с фемтосекундным импульсом [11]. Наиболее дешевой является методика получения из мочевины, но после синтеза

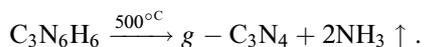
требуется тщательная очистка от примесей [12]. Хорошо зарекомендовала себя методика получения сферических частиц $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путем реакции цианурхлорида с нитридом лития [13]. Но самым распространенным и экологичным методом является элиминирование меламина при температурах от 400 до 600°C [14]. Очень перспективным на данный момент является метод получения соединения нитрида углерода с благородными металлами, на данный момент уже получены образцы с платиной, но не изучены их флуоресцентные свойства [15].

Целью настоящего исследования является получение композитных наночастиц на основе инертного оксида и графитоподобного нитрида углерода, обладающих интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне. Полученный композит — новый материал для оптики, так как может использоваться в роли генератора излучения и дать основу для создания флуоресцентных зондов в биологии и медицине [16].

Синтез

Для получения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ был выбран метод термического разложения меламина ($\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$), основными преимуществами которого является экологичность, низкая стоимость, безопасность и одностадийность. В данном случае композитный материал на основе нитрида углерода получали следующим образом: смешивалась навеска высушенного меламина (чистота 99.7%) с оксидом в соотношении 1:3, данная смесь перетиралась в агатовой ступке. В качестве инертных оксидов использовались сферические наночастицы оксида кремния (SiO_2), имеющие размер 5–15 nm, частицы оксида титана (TiO_2) с размером 50–150 nm и мелкодисперсный порошок оксида алюминия (Al_2O_3).

Смесь помещалась в глиноземный тигель и устанавливалась в муфельную печь, где происходило разложение при температуре 500°C в течение 3 часов. В процессе реакции выделялся аммиак:



Во время синтеза происходит элиминирование меламина с отщеплением аммиака, в результате синтеза формируется полимерная пленка, которая частично обволакивает добавленные частицы инертных оксидов. В случае увеличения количества меламина в реакционной зоне формируется крупный молекулярный кластер, представляющий собой хрупкий матовый полимер, повторяющий форму тигля.

С целью подтверждения инертности полученной структуры была проведена серия экспериментов, в которых нитрид углерода помещался в различные агрессивные среды: HF (40 об.%), NaOH (30 об.%), H_2SO_4 (40 об.%), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (98 об.%). Во всех этих случаях не было обнаружено никаких признаков реакции, вследствие чего можно утверждать, что благодаря своей графитоподобной структуре нитрид углерода инертен.

Измерение квантового выхода флуоресценции

Для исследования флуоресценции и комбинационного рассеяния света была разработана специализированная установка (рис. 1), в которой флуоресценция возбуждается двумя лазерами, работающими на длинах волн 405 (Oxxius, LBX-405, Франция) и 532 nm (Oxxius, LCX-532L, Франция).

Спектры флуоресценции измерялись при помощи спектрометра, состоящего из монохроматора (Solar Laser Systems M266, Белорусия) с ПЗС-детектором (прибор с зарядовой связью, U2C-16H10426, Япония). Сканирование происходило в диапазоне 400–850 nm с дифракционной решеткой 600 lines/mm. В установке также использовался отражатель света на длине волны 532 nm (532StopLine® single-notch filter, Semrock, США). Этот фильтр отражает лазерный луч на указанной частоте, пропуская только рассеянный свет на спектрометр. Изображение источника и юстировка лазерного луча осуществляются с помощью оптической системы, состоящей из видеокамеры (Imaging Source DFK 22AUC03, 644×484 pixels, Германия), источника освещения, объектива (50×, Plan Apo, ULWD, NA = 0.42, WD = 22.5 mm, Edmund Optics, США), двух линз и двух делителей световых пучков.

Относительный квантовый выход определялся методом сравнения с образцом, имеющим установленный абсолютный квантовый выход. В качестве такого образца был использован родамин В, так как его максимум абсорбции приходится на оптимальный диапазон длин волн от 530 до 560 nm. Водный 0.01%-раствор родамина В имеет относительный квантовый выход 31% [17]. Для измерения флуоресценции раствора родамина В использовалась кварцевая кювета с пропускающим диапазоном 190–2500 nm.

Относительный квантовый выход рассчитывался по формуле

$$Q_y = Q_{et} \frac{S_{dye}}{S_{et}},$$

где $Q_{et} = 0.31$ — абсолютный квантовый выход, S_{dye} и S_{et} — площади под спектрами флуоресценции. В нашем эксперименте относительный квантовый выход композитного наиболее флуоресцентного материала составил 62%.

Результаты и обсуждения

На рис. 2 представлены спектры флуоресценции образцов при возбуждении лазером с длиной волны 532 nm. Результаты измерений квантового выхода приведены в таблице. Наибольшее значение относительного квантового выхода было обнаружено у $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ и составило порядка 62% при возбуждении волной с длиной 532 nm, также очень высокий уровень имеет $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$. Мы предполагаем, что данный эффект

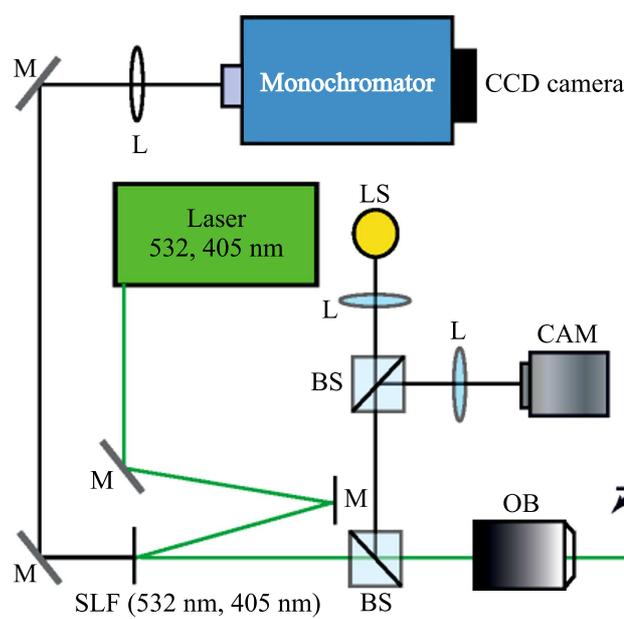


Рис. 1. Схема установки для измерения флуоресценции нанокomпозитных смесей $g\text{-C}_3\text{N}_4$: BS — светоделитель, CAM — видеокамера, M — зеркало, L — линза, LS — источник света, SLF — отражатель света на длине волны 532 или 405 nm, Sp — образец.

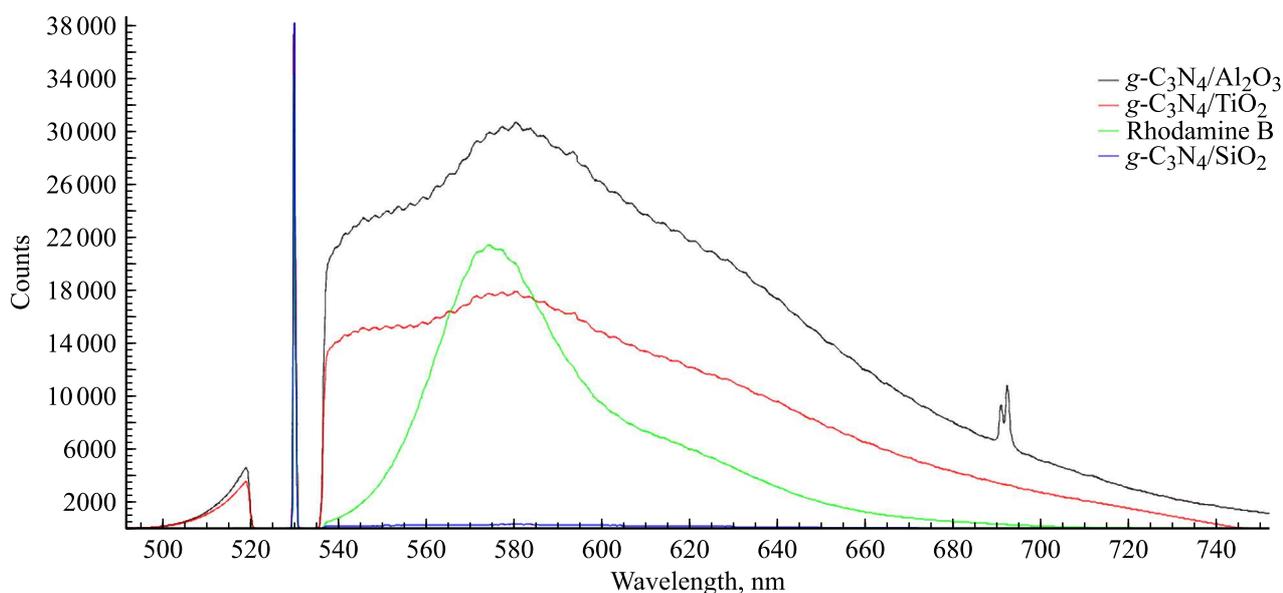


Рис. 2. Спектры флуоресценции образцов при возбуждении лазером с длиной волны 532 nm.

связан плазмонным резонансом [18]. Интенсивность люминесценции в антистоксовом пространстве составляет 15% от площади спектра в стоксовом пространстве. Максимум интенсивности флуоресценции приходится на длину волны 580 nm. Самая слабая флуоресценция наблюдается для $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ (рис. 2). Полученные результаты значительно отличаются от описанных в 2015 г. [10]: так, квантовый выход $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ при возбуждении волной длины 532 nm составил 0.2%, в то время как для сферических частиц, полученных в результате

реакции цианурхлорида с нитридом лития, квантовый выход составил 32%. У наиболее флуоресцентных образцов состава $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ частицы обладают достаточно интенсивным излучением в антистоксовом пространстве. Интенсивность флуоресценции в антистоксовом пространстве составляет 15% от площади спектра в стоксовом пространстве при возбуждении волной с длиной 532 nm, данный результат также отличается в меньшую сторону, так как сферические частицы, полученные в 2015 г., имели 42% от площади спектра в стоксовом про-

Относительный квантовый выход полученных образцов

Образец	Размер частиц	QY
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	500–2000 nm	0.62
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$	50–150 nm	0.56
Родамин В	–	0.31
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$	5–15 nm	0.02

пространстве при возбуждении с длиной волны 633 nm. Частицы $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ обладают рекордным показателем интенсивности люминесценции, который определяется квантовым выходом в 62%. Нам не известна природа усиления люминесценции в композитных наночастицах на графитоподобном нитриде углерода.

Усиление комбинационного рассеяния света или эффект гигантского комбинационного рассеяния впервые был обнаружен на пиридине, адсорбированном на шероховатой Ag-проволке. Гигантское комбинационное рассеяние обусловлено возбуждением поверхностных плазмон-поляритонов на границе раздела между металлом и диэлектриком [19]. Можно предположить, что аналогичный механизм действует и в случае флуоресценции металлических наночастиц.

Выводы

Успешно получен композитный флуоресцентный материал, обладающий аномально высоким уровнем флуоресценции. Наибольшее значение относительного квантового выхода было обнаружено у $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ и составило порядка 62% при возбуждении волной с длиной 532 nm, также очень высокий уровень имеет $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$. Мы предполагаем, что данный эффект происходит из-за плазмонного резонанса [20]. Интенсивность люминесценции в антистоксовом пространстве составляет 15% от площади спектра в стоксовом пространстве. Материал с таким составом получен впервые, соответственно, впервые исследованы его флуоресцентные свойства.

Полученные композитные соединения термически и химически стабильны, что делает их отличными кандидатами для создания органических светодиодов и маркеров при исследованиях потоков [21] и создании флуоресцентных зондов.

Благодарности

Выражаем благодарность профессору университета Хьюстона (США) В.В. Хабашеску за обсуждение результатов работы. Эта работа выполнена на уникальной научной установке „Лазерный нагрев в алмазной накопительной“.

Конфликт интересов

Конфликт интересов отсутствует.

Список литературы

- [1] Wang X., Maeda A., Thomas A., Akanabe K., Xin G., Carlsson J. // Nat. Mater. 2009. V. 8. N 1. P. 76–80.
- [2] Thomas A., Fischer F., Goettma A. // J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2008. V. 18. N 41. P. 4893–4908.
- [3] Dong G., Zhang Y., Pan Q., Qio Q. // J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. Elsevier B.V., 2014. V. 20. N 1. P. 33–50.
- [4] Hubble H.W., Kudryashov V., Solozhenko V. // J. Raman Spectrosc. 2004. V. 35. N 10. P. 822–825.
- [5] Ming L., Zinin P., Manghnani M., Carvalho M., Hogo T. // Microsc. Microanal. 2005. V. 11. N S2. P. 2028–2029.
- [6] Znin P., Ming L., Sharma S., Khabasheskun V., Liu X., Acosta T. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 472. N 1–3. P. 69–73.
- [7] McMillan P., Lees V., Qurico E., Montagnac E., Sella G., Bailei P., Cora M. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. N 10. P. 2670–2677.
- [8] Zinin P., Ming L., Sharma S., Khabasheskun V., Liu X., Acosta T. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 472. N 1–3. P. 69–73.
- [9] Liu S., Tian L., Wang L., Zhai Y., Sun J.P. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. N 32. P. 11726–11729.
- [10] Zinin P.V., Ryabova A., Davydov V., Khabashesku V., Boritko V., Sharma S., Pomonova S., Loshev D. // Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V., 2015. V. 633. P. 95–98.
- [11] Kanasaki J., Kanasaki J., Tanimura E., Ohnishi K., Nasu H. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. N 8. P. 87402.
- [12] Mohamed N.A., Nurul A., Javad L., Aznan F., Muhammad F., Muhammad N., Mohamad F., Amin N., Sharifah N., Mohd A. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 489. N 3. P. 92–100.
- [13] Zimmerman J.L., John L., Williams R., Khabashesku V., Margrave J. // Nano Lett. 2001. V. 1, N 12. P. 731–734.
- [14] Hatamie A., Marahel F., Sharifat A. // Talanta. Elsevier B.V. 2018. V. 176. P. 518–525.
- [15] Akhmedov V.M., Melnikova N.E., Babayeva A.Z., Nurullayev G.G., Aliyeva Z.M. // Azerbaijan Chem. J. 2019. V. 1841. P. 6–14.
- [16] Рочева В., Шолгина Н., Деревляшкин С., Генералова А., Немаев А., Хоченков Д., Семчишен В., Хайдуков Е., Степанова Е. // Альманах клинической медицины. 2016. V. 2. P. 647–653.
- [17] Magde D., Rojas G.E., Seybold P.G. // Photochem. Photobiol. 1999. V. 70. N 5. P. 737–744.
- [18] Tonda S., Kumar S., Shanker V. // Mater. Res. Bull. 2016. V. 75. P. 51–58.
- [19] Liu W., Shen J., Chen H., Liu H., Yang Q., Nang X., Peng H. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2019. V. 19. N 9. P. 5582–5590.
- [20] Dahlman C., Agrawal A., Saller C., Corey A. // Chem. Mater. American Chemical Society, 2019. V. 31. N 2. P. 502–511.
- [21] Бармкус Г. // Интерэкспо Гео-Сибир. 2016. V. 1. P. 73–79.