

Исследование влияния растворителей и дополнительных прекурсоров на оптические свойства углеродных точек из о-фенилендиамина

© И.А. Арефина, А.А. Ведерникова, А.В. Федоров, А.В. Баранов, Е.В. Ушакова

Центр Информационные оптические технологии, Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: iaarefina@itmo.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

В окончательной редакции 30.05.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

В последние годы углеродные точки привлекают большое внимание ученых благодаря своим уникальным свойствам и широкому спектру применений. Мы разработали протоколы синтеза углеродных точек с различной структурой и оптическими свойствами на основе о-фенилендиамина. Детально изучено изменение спектров поглощения и люминесценции углеродных точек. Полученные образцы обладают интенсивной фотолюминесценцией с максимумом полосы, наблюдаемом на 450 или 550 nm в зависимости от параметров синтеза.

Ключевые слова: углеродные точки, фотолюминесценция, спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2022.08.52915.3318-22

Введение

Углерод известен как материал, который не способен излучать свет, однако углеродные точки (С-точки) привлекают внимание многочисленных исследовательских групп по всему миру из-за их интенсивного излучения, спектральное положение которого можно регулировать. Ядро С-точек состоит из атомов углерода в sp^2 – sp^3 -гибридизации с различными функциональными группами на поверхности [1]. Этот наноматериал обладает такими преимуществами как растворимость в воде, биосовместимость, фотостабильность, низкие стоимости прекурсоров и цитотоксичность, высокая чувствительность к внешней среде по сравнению с обычными люминесцентными наночастицами [2]. Такое сочетание свойств позволяет использовать С-точки в широком диапазоне применений от оптоэлектроники и сенсорики до биовизуализации.

Уникальной чертой С-точек является настраиваемая полоса фотолюминесценции (ФЛ) от глубокого ультрафиолета (УФ) до ближнего инфракрасного (БИК) спектрального диапазона. Оптические свойства С-точек зависят от их структуры, размеров, формы и химического состава. Эти характеристики можно контролировать во время синтеза, используя различные прекурсоры и растворители, а также изменяя физические параметры, такие как температура и время реакции. В процессе синтеза образуются центры люминесценции, которые могут располагаться как внутри ядра С-точек, так и на их поверхности [3,4].

В этой работе образцы С-точек были синтезированы сольвотермальным методом. В качестве основного прекурсора был использован о-фенилендиамин (о-фд).

Положение оптических переходов и их интенсивность можно контролировать, добавляя дополнительные прекурсоры и меняя растворитель. Кроме того, использование бензойной кислоты в качестве прекурсора приводит к появлению излучения в голубой области спектра, возбуждаемое более длинноволновым излучением (600–650 nm). Таким образом, разработанные С-точки представляют большой интерес для таких приложений, как биовизуализация и сенсорики.

Материалы и методы исследований

Синтез С-точек

Семь образцов С-точек было синтезировано сольвотермальным методом, описанным в статье [5]. Дополнительные прекурсоры, их масса и растворители представлены в табл. 1. В качестве дополнительных прекурсоров были выбраны бензойная кислота и тиомочевина. Вкратце, 6 г о-фд с дополнительным прекурсором или без него растворяли в 25 ml растворителя. Растворы помещали в автоклав с тефлоновым покрытием и нагревали при 180°C в течение 6 h. Полученные растворы очищали от крупных частиц и агломератов через фильтр с мембраной 0.22 μm и диализировали (очистка по молекулярному весу 2 kDa) в деионизированной воде в течение 1 суток. Для измерения оптических свойств образцы растворяли в воде.

В синтезе использовались о-фд (99.5%), бензойная кислота ($\geq 99.5\%$), тиомочевина ($> 99\%$), соляная кислота (HCl) ($\geq 95\%$), этанол ($> 96\%$). Воду очищали с помощью системы очистки воды milli-Q (18.2 M Ω) фирмы Millipore.

Таблица 1. Параметры синтеза С-точек: название образца, дополнительные прекурсоры и их массы, растворитель

Образец	Дополнительный прекурсор	Масса, g	Растворитель
CD-1	–	–	Вода
CD-2	–	–	Вода+500 μl HCl
CD-3	–	–	Этанол
CD-4	Бензойная кислота	0.56	Вода
CD-5	Бензойная кислота	0.56	Этанол
CD-6	Тиомочевина	0.7	Вода
CD-7	Тиомочевина	0.7	Этанол

Методы исследования

Спектры поглощения были зарегистрированы с помощью спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu). Карты распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения образцов были получены на спектрофлюориметре FP-8200 (Jasco). ИК-Фурье спектры были получены на ИК спектрофотометре Tensor II (Bruker). Кривые затухания ФЛ были получены с помощью лазерного сканирующего микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant). Средние времена затухания ФЛ вычислялись по формуле

$$\tau_{av} = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_i A_i \tau_i}, \quad (1)$$

где A_i и τ_i — амплитуда и время затухания i -й компоненты соответственно. Квантовый выход ФЛ (КВ ФЛ) был определен путем сравнения с Родамином 6Ж по формуле

$$\varphi_{CD} = \frac{(1 - 10^{-D_{Rh}}) S_{CD} n_{CD}^2}{(1 - 10^{-D_{CD}}) S_{Rh} n_{Rh}^2} \varphi_{Rh}, \quad (2)$$

где D_{CD} и D_{Rh} — оптические плотности С-точек и Родамина 6Ж на длине волны возбуждения λ , соответственно; S_{CD} и S_{Rh} — интегральная интенсивность ФЛ образца и красителя при возбуждении на длине волны λ , соответственно; n_{CD} и n_{Rh} — показатели преломления растворителей, в которых растворены С-точки и Родамин 6Ж соответственно.

Результаты и их обсуждение

В данной работе о-фд был использован как основной прекурсор для синтеза С-точек. CD-1 и CD-3 были синтезированы из о-фд в воде и этаноле соответственно. Кроме того, был проведен синтез С-точек в кислотной среде (CD-2), который, согласно литературе [6], приводит к смещению пика ФЛ в более длинноволновую

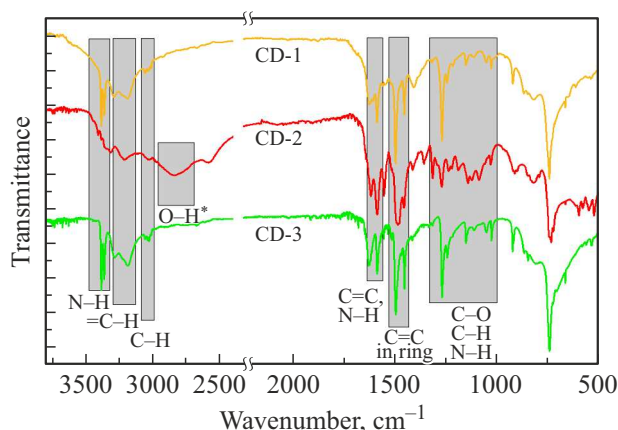


Рис. 1. ИК-Фурье спектры CD-1 (рыжая линия), CD-2 (красная линия) и CD-3 (зеленая линия). Типичные частоты колебаний показаны серыми прямоугольниками с обозначением каждого типа группы.

область. Для модификации поверхности были выбраны два дополнительных прекурсора: бензойная кислота (CD-4, CD-5), которая является источником ароматических колец и –ОН групп, и тиомочевина (CD-6, CD-7), которая является источником аминогруппы и атомов серы. Синтезы с этими прекурсорами проводились в воде и этаноле для изучения влияния растворителя на морфологию и оптические свойства полученных С-точек.

С-точки на основе о-фд, синтезированные в различных химических средах

Морфология образцов CD-1, CD-2 и CD-3 была исследована с помощью ИК-Фурье спектроскопии (рис. 1). CD-1 и CD-3 обладают пиками на 3385 и 3365 cm^{-1} соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям двух групп –NH в первичных аминах. ИК-Фурье спектр CD-2 содержит только слабый пик на 3385 cm^{-1} , что является следствием использования кислоты при синтезе. Все образцы имеют широкий пик в области $3000\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$, относящийся к O–H связям. Также наблюдаются валентные колебания группы =C–H на 3030 cm^{-1} , что объясняется большей степенью карбонизации и ароматизации синтезированных С-точек [7]. Для образца CD-2 появляется пик поглощения на 2840 cm^{-1} , который можно отнести к валентным колебаниям O–H-группы в карбоновых кислотах. Колебания C=H в ИК-Фурье спектрах образцов CD-1, CD-2 и CD-3 наблюдаются как в кольце, так и в виде свободных групп. Колебания C=C на 1600 cm^{-1} и изгиб N–H группы в ароматических аминах с пиком на 1620 cm^{-1} присутствуют в ИК-Фурье спектрах всех образцов. Интенсивный пик колебаний C=C-групп в ароматическом кольце наблюдается на 1500 cm^{-1} . В области $1400\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются как деформационные колебания C–H, так и валентные

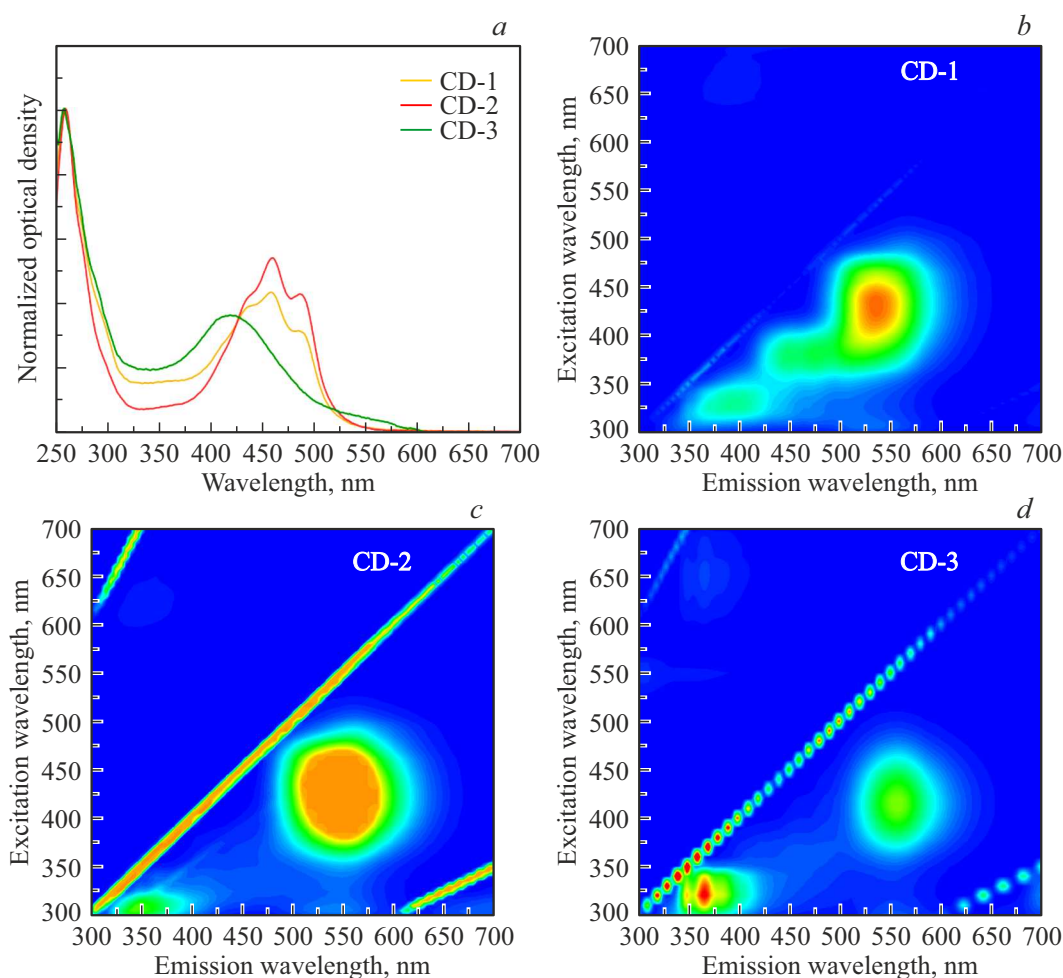


Рис. 2. Оптические свойства образцов С-точек, синтезированных в различных химических средах: (а) спектры поглощения CD-1 (рыжая линия), CD-2 (красная линия) и CD-3 (зеленая линия); (b)–(d) карты распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения образцов CD-1 (b), CD-2 (c), и CD-3 (d).

колебания С–О. Пики в области 1560 и 1460 см^{-1} относятся к наличию валентных колебаний С–N в ароматическом кольце. Таким образом, на поверхности образцов CD-1, CD-2 и CD-3 присутствуют такие группы, как $-\text{CH}$, $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$, причем аминогруппы более выражены у CD-1 и CD-3, а карбоксильные — у CD-2.

Спектры поглощения и карты распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения образцов CD-1–CD-3 представлены на рис. 2. Все образцы обладают интенсивным пиком поглощения на длине волны 260 nm , который приписывается $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в ядре С-точек. Для CD-1 и CD-3 наблюдается широкая полоса поглощения в диапазоне $400\text{--}500\text{ nm}$ с несколькими узкими пиками, которые относятся к поглощению молекулярных соединений ароматической подсистемой. Такие пики являются типичными для С-точек, синтезированных из о-фд [5,8,9]. Образец CD-3 имеет широкий пик на 420 nm с плечом в области $500\text{--}570\text{ nm}$.

Анализируя карты распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения образцов (рис. 2, b–d), можно заметить, что CD-1 обладает тремя полосами ФЛ: в области $360\text{--}420\text{ nm}$ при возбуждении на 320 nm , $420\text{--}500\text{ nm}$ при возбуждении на 370 nm и широкая полоса с центром на 530 nm при возбуждении в области $370\text{--}480\text{ nm}$. Как и ожидалось, CD-2 обладает ФЛ с центром на 550 nm , которая по сравнению с образцом CD-1 является более интенсивной и смещена в красную область спектра. Напротив, полоса ФЛ CD-2, возбуждаемая УФ светом, испытывает гипсохромный сдвиг до $330\text{--}380\text{ nm}$ по сравнению с ФЛ CD-1 на $360\text{--}440\text{ nm}$. Для образца CD-3 можно различить две полосы ФЛ: более интенсивную в области $340\text{--}420\text{ nm}$ при возбуждении на 320 nm и менее интенсивную в области $530\text{--}560\text{ nm}$ при возбуждении на 420 nm . Из спектров поглощения и карт распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения образцов мы можем сделать вывод о том, что основное интенсивное излучение в области $530\text{--}560\text{ nm}$

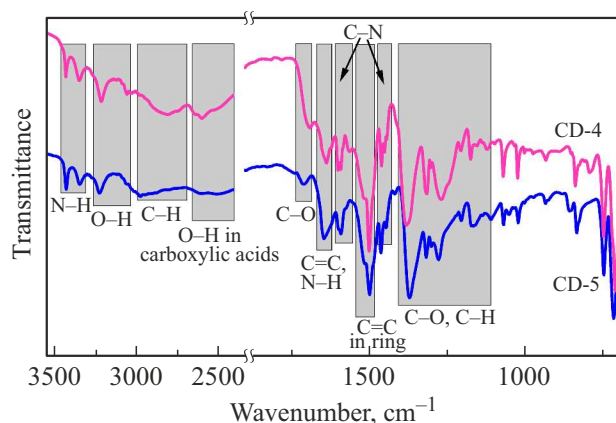


Рис. 3. ИК-Фурье спектры образцов CD-4 (розовая линия) и CD-5 (синяя линия). Типичные частоты колебаний показаны серыми прямоугольниками с обозначением каждого типа группы.

исходит от молекулярных соединений, в том числе производных о-фд. Стоит отметить, что только для образца, синтезированного в воде (CD-1), наблюдается полоса излучения в области 450 nm, которая эффективно возбуждается на длине волны 370 nm.

Времена затухания ФЛ (τ_{av}), аппроксимированные биекспоненциальной функцией, и КВ ФЛ, измеренный при возбуждении на 400 nm, для образцов CD-1, CD-2 и CD-3 представлены в табл. 2. Добавление кислоты во время синтеза (CD-3) не повлияло ни на время затухания ФЛ, ни на КВ ФЛ. Для образца CD-3 времена затухания ФЛ изменились в пределах точности измерений, однако выбор этанола в качестве растворителя привел к резкому увеличению КВ ФЛ до 38%.

Таким образом, добавление кислоты приводит к небольшому смещению оптических переходов, а замена растворителя с воды на этанол приводит к сдвигу полосы поглощения в синюю область спектра и размытию ее колебательной структуры вместе с увеличением КВ ФЛ.

С-точки, синтезированные с бензойной кислотой

На рис. 3 представлены ИК-Фурье спектры С-точек, синтезированных с бензойной кислотой в воде (CD-4) или этаноле (CD-5). В этих образцах также присутствуют пики, соответствующие группам С–N, С–H, С–O, С=C и С–C, наблюдаемые у CD-1. Присутствие вторичных аминов на поверхности С-точек подтверждается наличием пиков на 3430 и 3340 cm^{-1} . Добавление бензойной кислоты во время синтеза привело к появлению широкого пика на 2590 cm^{-1} , относящегося к О–Н группам в карбоновых кислотах, и С=О-группам на 1690 cm^{-1} для CD-4 и 1710 cm^{-1} для CD-5.

Спектры поглощения CD-4 и CD-5 показаны на рис. 4. Оба образца имеют пик поглощения на длине волны 260 nm, как это наблюдалось для CD-1. По сравнению

Таблица 2. Средние времена затухания ФЛ и КВ ФЛ образцов CD-1, CD-2 и CD-3

Образец	τ_{av} , ns	КВ ФЛ, %
CD-1	2.3 ± 0.3	4
CD-2	2.2 ± 0.3	4
CD-3	1.9 ± 0.3	38

Таблица 3. Средние времена затухания ФЛ и КВ ФЛ образцов CD-4 и CD-5

Образец	τ_{av} , ns	КВ ФЛ, %
CD-4	1.8 ± 0.3	2.3
CD-5	1.7 ± 0.3	2.5

с колебательной структурой в низкоэнергетической полосе поглощения для CD-1 у образцов CD-4 и CD-5 наблюдается один широкий пик на 440 и на 435 nm соответственно.

В картах распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения образцов наиболее интенсивная полоса наблюдается в области 350–360 nm при возбуждении на 300 nm (рис. 4b,c). CD-4 имеет полосу излучения при возбуждении на 350 nm аналогично CD-1, однако для образца CD-5 этот пик исчезает. Следует отметить, что CD-5 обладает более интенсивной длинноволновой полосой ФЛ, чем CD-4. Оба образца С-точек с бензойной кислотой обладают малоинтенсивной антистоксовой полосой ФЛ: для CD-4 при возбуждении на 610 nm наблюдается излучение в районе 350 nm (рис. 4b); для CD-5 при возбуждении на 630 nm наблюдается излучение на 360 nm (рис. 4,c). Эта особенность образцов является привлекательной для биомедицинского применения.

В табл. 3 представлены средние времена затухания ФЛ, полученные аппроксимацией биекспоненциальной функцией кривых затухания ФЛ, и КВ ФЛ (длина волны возбуждения 400 nm) образцов CD-4 и CD-5.

Образцы, синтезированные с бензойной кислотой в качестве дополнительного прекурсора, характеризуются аналогичными образцу CD-1 средним временем затухания ФЛ и КВ ФЛ. В соответствии с этим можно предположить, что бензойная кислота не влияет на релаксацию заряда в С-точках, синтезированных из о-фд, но приводит к перераспределению интенсивности между излучающими центрами.

С-точки, синтезированные с тиомочевинной

ИК-Фурье спектры С-точек, синтезированных с тиомочевинной в воде (CD-6) и этаноле (CD-7), представлены на рис. 5. В отличие от CD-1 в области,

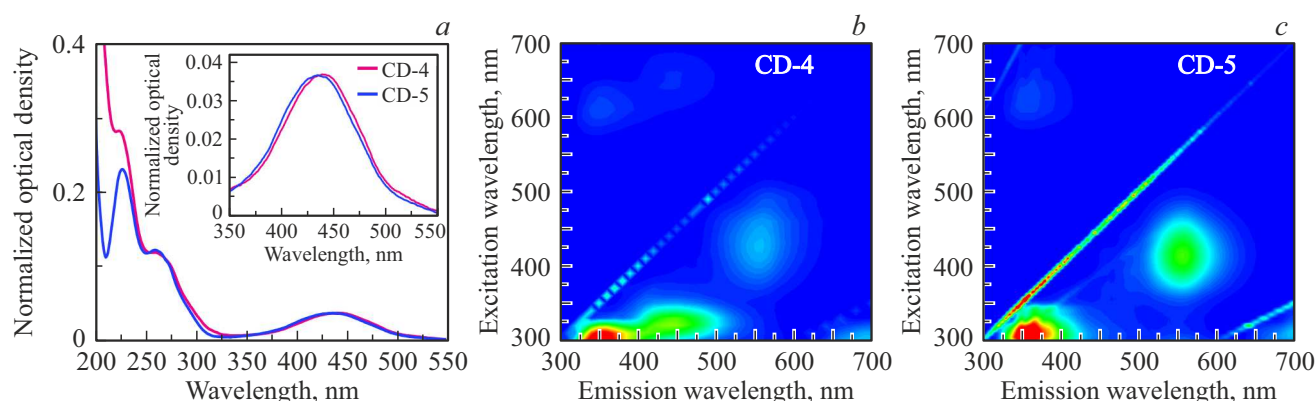


Рис. 4. Оптические свойства С-точек с бензойной кислотой: (а) спектры поглощения CD-4 (розовая линия) и CD-5 (синяя линия); (b, c) карты распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения образцов CD-4 (b) и CD-5 (c).

Таблица 4. Средние времена затухания ФЛ и КВ ФЛ образцов CD-6 и CD-7

Образец	τ_{av} , ns	КВ ФЛ, %
CD-6	1.8 ± 0.3	6
CD-7	2.5 ± 0.3	6.6

относящейся к колебаниям групп N–H, CD-6 имеет только пик на 3340 cm^{-1} , а CD-7 имеет плечо в области $3440\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. Интенсивный пик на 2050 cm^{-1} и широкий пик на 2570 cm^{-1} , наблюдаемые в ИК-Фурье спектрах образцов CD-6 и CD-7, относятся к группам S–H и N=C=S соответственно. По сравнению с CD-6 пик, относящийся к группе S–H, для образца CD-7 практически исчезает.

Спектры поглощения образцов с тиомочевинной показаны на рис. 6, а. Как и для образцов, синтезированных с бензойной кислотой, для CD-6 и CD-7 наблюдается один широкий пик на длине волны 440 nm . Отличительной особенностью CD-7 является дополнительный пик поглощения на 360 nm . Из карт распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения образцов видно, что излучения CD-6 и CD-7 сильно отличаются (рис. 6, b, c). Для CD-6 основная полоса ФЛ находится в области $500\text{--}580\text{ nm}$ при возбуждении на $400\text{--}430\text{ nm}$. Однако для образца CD-6 преобладающей является полоса излучения с центром на 360 nm при возбуждении УФ светом. Следует отметить, что оба образца CD-6 и CD-7 имеют полосу ФЛ, возбуждаемую на длине волны 360 nm , как наблюдалось у CD-1 и CD-4.

Рассчитанное среднее время затухания ФЛ и КВ ФЛ образцов CD-6 и CD-7 представлено в табл. 4. Для С-точек с тиомочевинной наблюдается увеличение КВ ФЛ более, чем в два раза, по сравнению с образцом CD-1. Образец CD-7 обладает самым большим временем затухания ФЛ среди всех образцов.

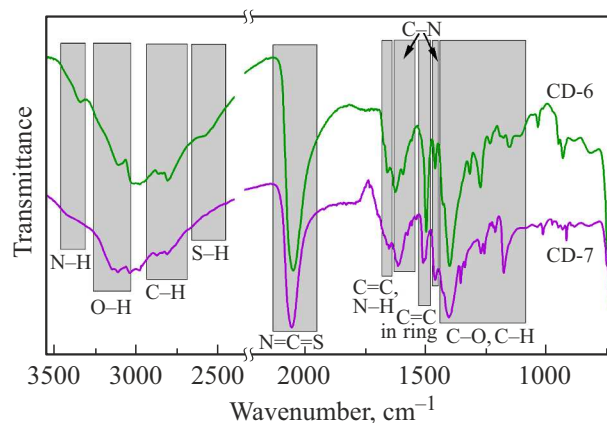


Рис. 5. ИК-Фурье спектры образцов CD-6 (зеленая линия) и CD-7 (фиолетовая линия). Типичные частоты колебаний показаны серыми прямоугольниками с обозначением каждого типа группы.

Сравнивая образцы CD-6 и CD-1, мы наблюдаем уменьшение числа безызлучательных переходов при использовании тиомочевинной в синтезе, так как КВ ФЛ увеличивается почти вдвое, а время жизни ФЛ остается неизменным.

Заключение

В данной работе разработаны протоколы синтеза углеродных точек на основе о-фд. Детально исследовано влияние параметров синтеза, таких как химическая среда и тип дополнительного прекурсора, на оптические и структурные свойства С-точек. Все образцы С-точек содержат на поверхности –CH, –OH и –NH₂ группы, а ядро содержит ароматические соединения. Использование бензойной кислоты и тиомочевинной приводит к образованию на поверхности карбоксильных и серосодержащих групп соответственно. Все образцы имеют интенсивную полосу поглощения на длине волны

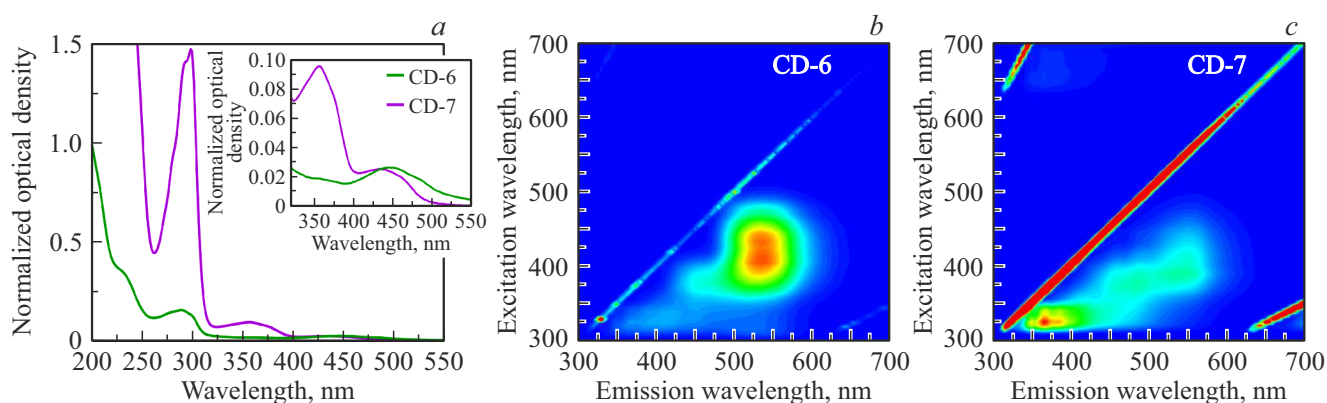


Рис. 6. Оптические свойства С-точек с тиомочевинной: (а) спектры поглощения CD-6 (зеленая линия) и CD-7 (фиолетовая линия); (b, c) карты распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения образцов CD-6 (b) и CD-7 (c).

260 nm, соответствующую $\pi \rightarrow \pi^*$ оптическим переходам, а также широкую длинноволновую полосу, положение и форму которой можно регулировать, варьируя химический состав прекурсоров и среды при синтезе С-точек. Излучение всех образцов наблюдается в диапазоне от 300 до 600 nm и может быть настроено путем изменения параметров синтеза. Смена химической среды, растворителя и добавление другого прекурсора приводят к увеличению КВ ФЛ: при добавлении тиомочевины КВ ФЛ увеличивается в два раза (6.6% для CD-7), а при замене растворителя с воды на этанол КВ ФЛ достигает 38% (CD-3). Более того, С-точки, синтезированные в присутствии бензойной кислоты, обладают антистоксовой ФЛ на длине волны 375 nm при возбуждении на 650 nm. Происхождение этого фотофизического процесса требует дополнительных исследований. Таким образом, мы продемонстрировали, что путем варьирования параметров синтеза можно получить набор С-точек с перестраиваемыми оптическими свойствами в широком спектральном диапазоне, что очень важно для использования этого наноматериала в качестве люминесцентных наночастиц во многих приложениях, в том числе биологических.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НИРМА ФТ МФ Университета ИТМО.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang. *Nano Research*, **8**(2), 355–381 (2015). DOI: 10.1007/s12274-014-0644-3
- [2] L. Xiao, H. Sun. *Nanoscale Horizons* **3**(6), 565–597 (2018).

- [3] E.A. Stepanidenko, I.A. Arefina, P.D. Khavlyuk, A. Dubavik, K.V. Bogdanov, D.P. Bondarenko, S.A. Cherevko, E.V. Kunderlev, A.V. Fedorov, A.V. Baranov, V.G. Maslov, E.V. Ushakova, A.L. Rogach. *Nanoscale*, **12**(2), 602–609 (2020).
- [4] C.J. Reckmeier, Y. Wang, R. Zboril, A.L. Rogach. *J. Physical Chemistry C*, **120**(19), 10591–10604 (2016).
- [5] S. Lin, C. Lin, M. He, R. Yuan, Y. Zhang, Y. Zhou, W. Xiang, X. Liang. *RSC Advances*, **7**(66), 41552–41560 (2017). DOI: 10.1039/C7RA07736J
- [6] C. Tan, X. Su, C. Zhou, B. Wang, Q. Zhan, S. He. *RSC Advances*, **7**(65), 40952–40956, (2017). DOI: 10.1039/C7RA06223K
- [7] J. Liu, D. Li, K. Zhang, M. Yang, H. Sun, B. Yang. *Small*, **14**(15), 1703919, (2018). DOI: 10.1002/sml.201703919
- [8] L. Song, Y. Cui, C. Zhang, Z. Hu, X. Liu. *RSC Advances*, **6**(21), 17704–17712 (2016). DOI: 10.1039/C6RA02554D
- [9] D. Chao, W. Lyu, Y. Liu, L. Zhou, Q. Zhang, R. Deng, H. Zhang. *J. Materials Chemistry C*, **6**(28), 7527–7532 (2018). DOI: 10.1039/C8TC02184H