

## Спектроскопия ИК поглощения углеродных точек из лимонной кислоты и этилендиамина: взаимосвязь их фотолюминесценции и структуры

© А.М. Вервальд<sup>1</sup>, К.А. Лаптинский<sup>2</sup>, М.Ю. Хмелева<sup>1</sup>, Т.А. Доленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

e-mail: alexey.vervald@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 01.12.2023 г.

В окончательной редакции 11.01.2024 г.

Принята к публикации 05.03.2024 г.

Исследовано изменение структуры углеродных точек в процессе их гидротермального синтеза из этилендиамина и лимонной кислоты и выявлена взаимосвязь структуры наночастиц и интенсивности их фотолюминесценции. Для этого проведен синтез серии углеродных точек с отношением прекурсоров этилендиамин:лимонная кислота 2:1 при температуре 140°C и изменении времени синтеза от 0.5 до 6 h. На основании данных спектроскопии ИК поглощения, фотолюминесцентной спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения в проводимом синтезе было выделено три этапа: химическая реакция на этапе смешения прекурсоров, синтез высокоэффективных молекулярных люминофоров при достижении времени синтеза 1 h, карбонизация молекул и образование кополимерного каркаса углеродных точек при достижении времени синтеза 3 h. Установлено, что формирование высокого квантового выхода фотолюминесценции углеродных точек происходит в основном на втором этапе синтеза.

**Ключевые слова:** углеродные точки, фотолюминесценция, квантовый выход, ИК поглощение, структура-свойства.

DOI: 10.61011/OS.2024.03.58140.24-24

### Введение

Углеродные точки (УТ) обладают яркой фотолюминесценцией (ФЛ), высокой химической стабильностью и низкой токсичностью, что делает их хорошими кандидатами для применения в различных биологических и оптоэлектронных задачах [1–4]. Применение УТ во многом определяется особенностями их ФЛ: интенсивностью и спектральными характеристиками излучения, их (не)зависимостью от свойств окружающей среды и молекул окружения [1–3,5–7]. В свою очередь, свойства ФЛ УТ существенно и непосредственно зависят от особенностей метода синтеза наночастиц [1,2].

Гидротермальный метод является одним из наиболее привлекательных методов синтеза УТ: он прост (существует множество протоколов one-pot-синтеза), дешев и легко масштабируем [8–11]. Свойствами синтезируемых УТ можно управлять, меняя прекурсоры УТ и их соотношение или же параметры синтеза: время и температуру [2,12]. Получаемые таким методом УТ обычно обладают широким спектром люминесценции (ширина на полувысоте больше 50 nm), максимум которой при возбуждении ультрафиолетовым светом может находиться от фиолетовой (415 nm [13]) до зеленой (525 nm [14]) областей и сдвигаться в красную вплоть до 600 nm при увеличении длины волны возбуждения [13,15]. Кванто-

вый выход (КВ) такой люминесценции лежит обычно в диапазоне от единиц до десятков процентов, достигая в редких случаях значений  $\sim 100\%$  [2,16].

Одним из широко используемых наборов прекурсоров для синтеза УТ гидротермальным методом является сочетание лимонной кислоты (ЛК) и этилендиамина (ЭДА). Синтезируемые из них УТ имеют интенсивную ФЛ в синей области с КВ люминесценции, при определенных параметрах синтеза превышающим этот параметр практически любых других УТ, вплоть до 90% [2,16–18]. Результаты авторов [18] показывают, что КВ люминесценции таких УТ зависит от температуры и времени синтеза наночастиц, изменяемых в пределах 140–200°C и 1–24 h соответственно. Однако ни точные механизмы формирования ФЛ УТ, ни причины такой зависимости на данный момент не выяснены.

Ряд работ [19–21] указывает на молекулярный механизм такой люминесценции. Предполагается, что ФЛ УТ из ЛК и ЭДА обусловлена отдельными молекулярными люминофорами — производными цитразиновой кислоты, присоединенными к углеродному каркасу УТ. В работе [20] для УТ из смеси ЛК:ЭДА 1:1, синтезированных с помощью микроволн, на основании данных твердотельного ядерного магнитного резонанса было сделано предположение, что таким люминофором является 5-оксо-1,2,3,5-тетрагидроимидазо[1,2-а]пиридин-7-

карбоновая кислота (5-охо-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[1,2-a]pyridine-7-carboxylic acid, ИРСА). К сожалению, остается нерешенным вопрос о том, на каком этапе синтеза образуются молекулярные люминофоры УТ и как в целом меняется структура УТ при изменении температуры или времени реакции синтеза.

В настоящей работе были исследованы изменения ФЛ УТ, получаемых гидротермальным методом из ЭДА и ЛК в соотношении 2:1 при температуре 140°C и при изменении времени синтеза от 0.5 до 6 h с шагом 0.5 или 1 h. Изменения в структуре УТ анализировались с помощью FTIR-спектроскопии, изучение оптических свойств УТ проводилось с помощью ФЛ-спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения.

## Материалы и методы

Лимонная кислота (ЛК, моногидрат, Русхим, ЧДА) и этилендиамин (ЭДА, производство АО „ЭКОС-1“, ОСЧ) были использованы в качестве прекурсоров УТ. В качестве растворителя во всех задачах использовалась бидистиллированная деионизованная вода (проводимость 0.055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , система очистки воды Millipore Milli-Q).

Синтез УТ был осуществлен с помощью гидротермального метода. Для этого водный раствор смеси прекурсоров, одинаковый для всех синтезированных УТ — этилендиамин 0.2 M и лимонная кислота 0.1 M (6.7 mL ЭДА, 10.53 g ЛК, 487.5 mL воды) — был разлит по тefлоновым контейнерам, которые затем были помещены в стальные автоклавы. Автоклавы со смесью прекурсоров помещались в муфельную печь Спутник (Россия) и выдерживались 30 min или 1–6 h с шагом 1 h при температуре 140°C и затем естественным путем охлаждались до комнатной температуры. Синтезированные таким образом 7 растворов УТ пропускались через мембранный фильтр с размерами пор 0.22  $\mu\text{m}$  для удаления крупных фракций частиц. Концентрация УТ в синтезированных растворах имеет порядок 25 g/L.

Значения pH синтезированных образцов УТ, измеренные с помощью pH-метра Аквилон И-500, без разбавления образцов имели значения 7.6–7.8, в случае разбавления в 4001 раз для оптических измерений (см. ниже) — 6.5–6.7. Характерный дзета-потенциал УТ из ЛК и ЭДА порядка –15 mV, гидродинамический размер в водном растворе 20 nm, что в 2–3 раза больше размера одиночных наночастиц 6–11 nm, определенных с помощью электронной микроскопии [7]. Далее в тексте образцы будут обозначаться в соответствии со временем их синтеза: УТ X h.

Спектры ФЛ водных растворов УТ регистрировались на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000, спектры оптической плотности были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-1800.

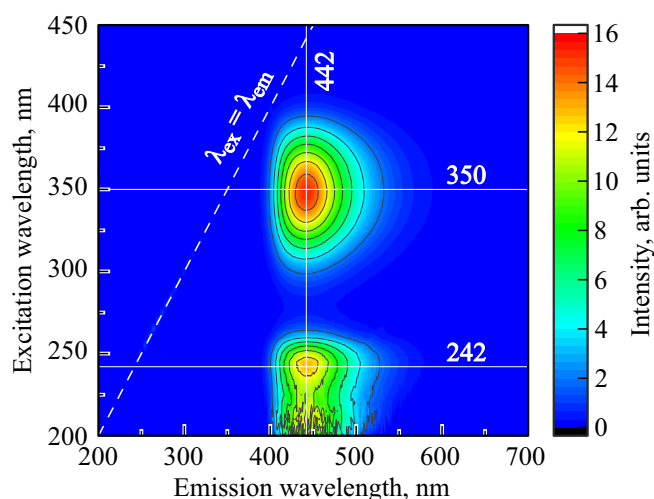


Рис. 1. Карты возбуждения/испускания ФЛ водного раствора УТ 3 h, разбавленного в 4001 раз.

КВ ФЛ УТ в водных растворах определялся методом эталонного красителя [22] по формуле

$$Q = Q_r \frac{OD_r}{OD} \frac{I}{I_r} \left( \frac{n}{n_r} \right)^2,$$

где  $Q$  — КВ ФЛ УТ,  $OD$  — оптическая плотность,  $I$  — интегральная интенсивность ФЛ,  $n$  — показатель преломления среды; все параметры определялись для длины волны  $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ . Индекс „r“ соответствует аналогичным параметрам эталонного красителя, в качестве которого выступал сульфат хинина в водном растворе серной кислоты (концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляла 0.05 M). В качестве  $Q_r$  было использовано значение 58%, определенное для длины волны 350 nm [22].

Спектры ИК поглощения образцов регистрировались на FTIR-спектрометре Bruker INVENIO R. Для этого капля раствора УТ наносилась на кристалл алмазной приставки нарушения полного внутреннего отражения (НПВО) и высушивалась под постоянным потоком комнатного воздуха в течение 10–15 min.

## Результаты и обсуждение

### ФЛ УТ

Карты возбуждения/испускания ФЛ водных растворов всех синтезированных УТ (на рис. 1 в качестве примера представлена карта образца УТ 3 h) имеют похожий вид: наблюдается два выделенных флуоресцентных центра с максимумами в районе  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 350/442$  и  $242/442 \text{ nm/nm}$ . Этим максимумам флуоресценции соответствуют две отдельные полосы в спектрах оптического поглощения с максимумами в районе тех же 242 и 350 nm (рис. 2, a), обусловленные электронными переходами  $\pi-\pi^*$  C=C- и/или C-N-связей и  $n-\pi^*$ -переходами

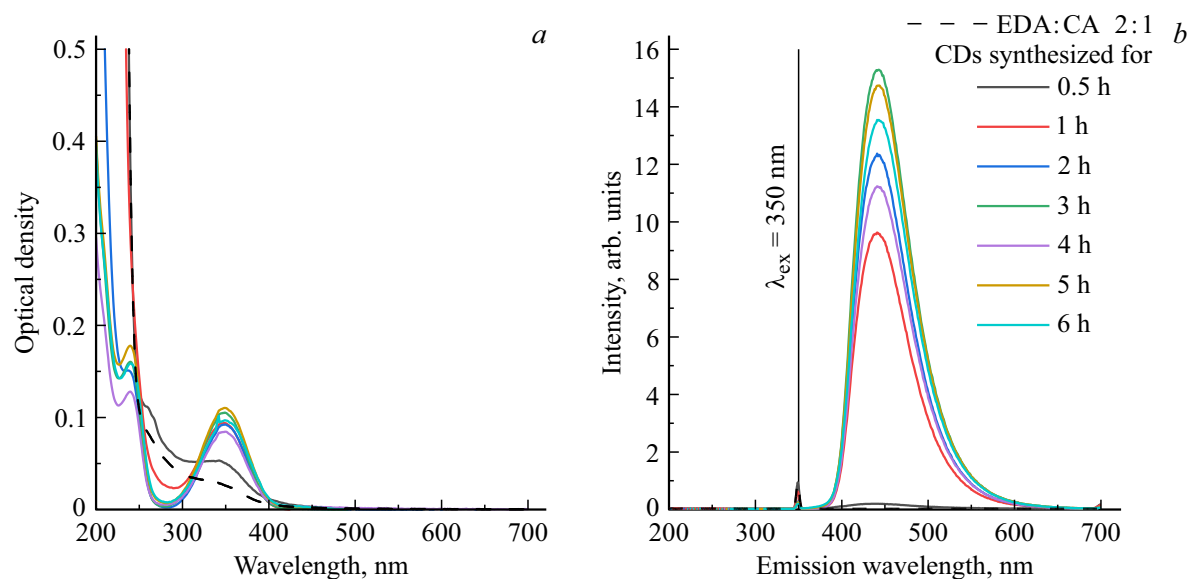


Рис. 2. Спектры оптической плотности (а) и ФЛ (б) исследованных водных растворов УТ.

C=O-, C-N- и/или C-OH-связей в  $sp^3$ -доменах соответственно [23]. При этом спектры испускания ФЛ при возбуждении на указанных двух длинах волн совпадают с точностью до интенсивности. Обнаруженный факт позволяет предположить, что оба максимума ФЛ соответствуют одному и тому же излучательному центру, возбуждение которого может происходить по двум разным схемам энергетических переходов.

Для большинства образцов оптическая плотность на длине волны возбуждения ФЛ  $\lambda_{ex} = 350$  nm оказалась значительно больше 4. В связи с этим для корректного сравнения ФЛ разных образцов УТ эти растворы были разбавлены таким образом, чтобы их оптическая плотность на  $\lambda_{ex}$  составляла величину порядка 0.1 (такое значение выбрано для исключения эффекта внутреннего фильтра). Начальный раствор в серии (образец УТ 0.5 h) был исследован без разбавления, степень же разбавления других растворов достигала 4001 ( $0.5 \mu\text{L}$  исходного раствора в  $2000 \mu\text{L}$  воды; точные значения разбавлений см. в таблице). Спектры оптической плотности и соответствующие им спектры ФЛ при возбуждении на длине волны  $\lambda_{ex}$  для разбавленных образцов УТ представлены на рис. 2. По этим спектрам с помощью метода эталонного красителя были рассчитаны значения КВ ФЛ УТ; полученные значения представлены в таблице.

Как и следовало ожидать, ФЛ синтезированных в работе УТ из ЭДА и ЛК (в соотношении 2:1) тесно связана с их поглощением. При этом наличие интенсивной ФЛ соответствует выделению явного пика поглощения УТ с максимумом в районе 350 nm. В случае, когда этот пик слаб на фоне широкого плеча другого поглощения (в значительной степени для образца УТ 0.5 h, в более слабой для УТ 1 h), интенсивность ФЛ и соответствующие ей значения КВ далеки от максимальных значений. Однако при увеличении времени синтеза (2–6 h) полоса

поглощения с максимумом в районе 350 nm обособляется, интенсивность ФЛ УТ при возбуждении на 350 nm увеличивается, и соответствующий ей КВ оказывается близок к 100%. При временах синтеза в указанных выше пределах не происходит значительного изменения формы спектров ни поглощения, ни ФЛ.

### Спектроскопия ИК поглощения УТ и прекурсоров

Для того чтобы понять, как изменяется структура УТ в процессе их синтеза, были получены спектры ИК поглощения прекурсоров и их смеси (рис. 3), а также всех синтезированных образцов УТ (рис. 4).

Из рис. 3 видно, что в спектре ИК поглощения ЭДА наблюдаются полосы валентных ( $3280\text{--}3360 \text{ cm}^{-1}$ ) и деформационных ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) колебаний аминогрупп  $-\text{NH}_2$ , а также полосы валентных ( $2800\text{--}2970 \text{ cm}^{-1}$ ), деформационных ( $1460 \text{ cm}^{-1}$ ) и вращательных ( $760\text{--}960 \text{ cm}^{-1}$ ) колебаний метиленовых групп  $-\text{CH}_2-$  [24]. В спектре ИК поглощения ЛК доминируют полосы валентных ( $3000\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ ) и деформационных ( $1630 \text{ cm}^{-1}$ ) колебаний групп  $-\text{OH}$  и адсорбированной воды, широкое плечо валентных колебаний  $\text{O-H}$  ( $2500\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$ ), полосы валентных колебаний  $\text{C=O}$  ( $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $\text{C-O}$  ( $1190\text{--}1210 \text{ cm}^{-1}$ ) карбоксильных групп  $-\text{COOH}$  [25]. Сравнительный анализ спектров ИК поглощения отдельных прекурсоров и их смеси (ЭДА:ЛК 2:1) в воде свидетельствует о том, что уже до начала гидротермального синтеза между прекурсорами происходит химическая реакция. В спектре смеси исчезают полосы карбоксильных групп ЛК и полосы метильных и аминогрупп ЭДА, доминирующими становятся полосы с максимумами на  $1540$  и  $1375 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3). Можно предположить, что указанные полосы

Значения КВ ФЛ синтезированных УТ на длине волны  $\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$ , степень разбавления растворов УТ

Параметры	УТ, синтезированные в течение различного времени						
Время синтеза	0.5 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
КВ*	15.1%	78.3%	97.8%	105.7%	85.4%	85.7%	97.9%
Использованная степень разбавления	—	5.7	1334	4001	4001	2301	2858

Примечание. \* Статистическая ошибка определения КВ ФЛ методом эталонного красителя составляет порядка 10% от полученного значения.

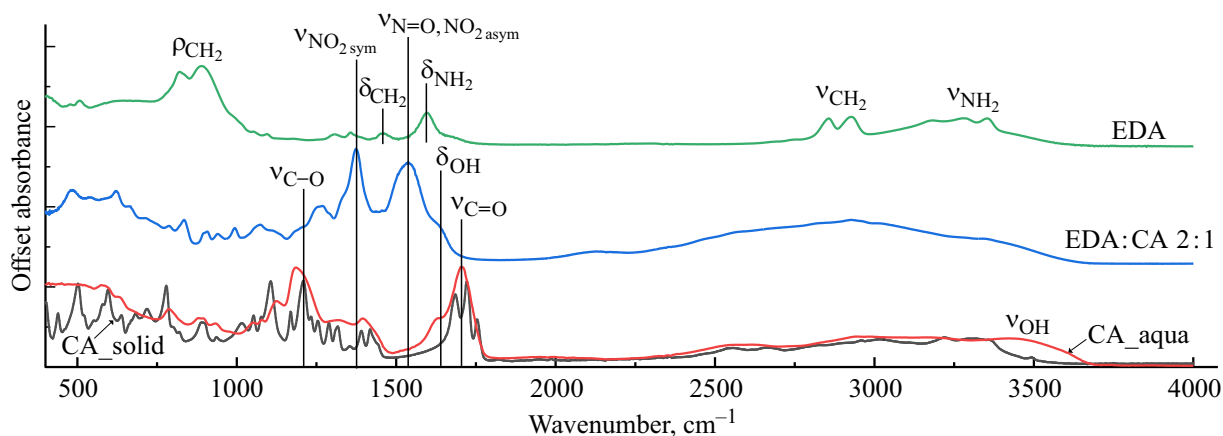


Рис. 3. Спектры ИК поглощения прекурсоров УТ, помещенных на кристалле НПВО: жидкого этилендиамина (EDA), порошка лимонной кислоты ( $CA_{solid}$ ), выпаренных из водных растворов ЛК ( $CA_{aqua}$ ) и использованной смеси прекурсоров (EDA:CA 2:1).

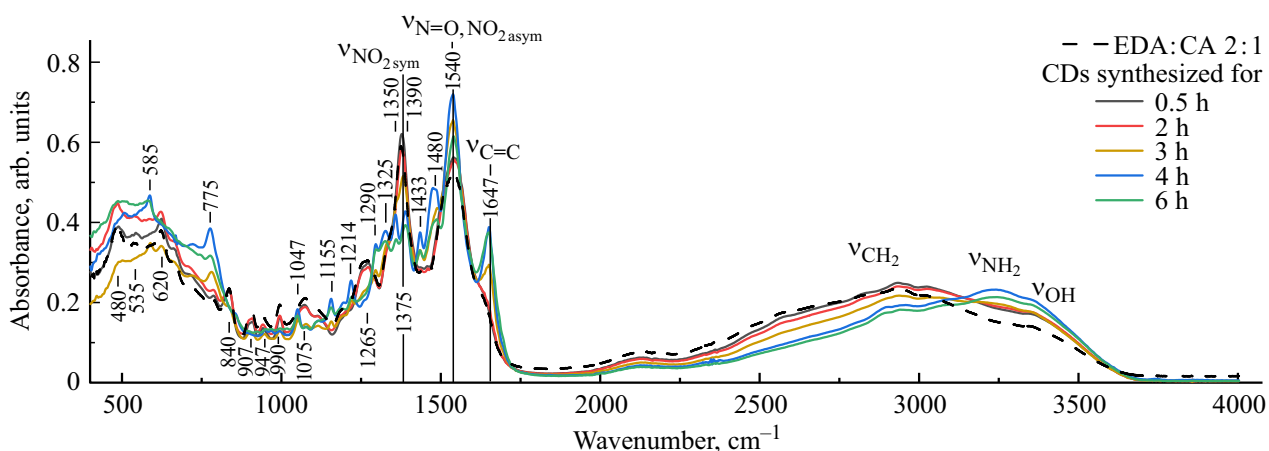


Рис. 4. Спектры ИК поглощения смеси прекурсоров до гидротермального синтеза и синтезированных УТ, выпаренных из водных растворов на кристалле НПВО.

в спектре смеси могут быть обусловлены валентными симметричными ( $1375 \text{ cm}^{-1}$ ) и асимметричными ( $1540 \text{ cm}^{-1}$ ) колебаниями нитрогруппы  $-\text{NO}_2$ , а также валентными колебаниями нитрозогруппы  $-\text{N}=\text{O}$  ( $1540 \text{ cm}^{-1}$ ) [26]. Стоит, однако, заметить, что продуктом реакции в результате смешивания ЛК и ЭДА в воде является бесцветная жидкость, не обладающая ни выделенной полосой поглощения с максимумом на  $350 \text{ nm}$ , ни ФЛ.

На рис. 4 представлены спектры ИК поглощения всех исследованных образцов и спектр поглощения

использованной смеси прекурсоров до синтеза УТ. Из полученных данных видно, что при увеличении времени синтеза от 0.5 до 6 h в спектрах УТ происходят следующие изменения: широкая полоса валентных колебаний О-Н  $2500\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$  смещается в сторону больших волновых чисел; появляются и растут полосы с максимумами на  $1647 \text{ cm}^{-1}$  (валентные колебания неароматических  $\text{C}=\text{C}$ -связей), на  $1540, 1480, 1433, 1325, 1290, 1214, 1155, 1047, 775, 585 \text{ cm}^{-1}$ ; исчезает полоса симметричных колебаний нитрогруппы  $-\text{NO}_2$  на  $1375 \text{ cm}^{-1}$ , а в ее окрестности появляются две полосы с

максимумами на  $1390$  и  $1356\text{ cm}^{-1}$  (все перечисленные полосы отмечены на рис. 4 над графиком); уменьшаются и исчезают полосы с максимумами на  $1375$ ,  $1265$ ,  $1075$ ,  $990$ ,  $947$ ,  $907$ ,  $840$ ,  $620$ ,  $535$ ,  $480\text{ cm}^{-1}$  (эти полосы отмечены на рис. 4 под графиком).

Перечисленные полосы ИК поглощения в области отпечатков пальцев ( $< 1500\text{ cm}^{-1}$ ) могут принадлежать различным вариантам как валентных, так и деформационных колебаний групп С-О, С-Н, С-N, N-H в различном окружении, однако однозначная их интерпретация — отдельная серьезная задача, не являющаяся целью настоящей работы. Из изменения поддающихся интерпретации полос поглощения можно заключить, что в процессе синтеза УТ происходит, как и ожидалось, карбонизация молекул. Так как в спектрах ИК поглощения УТ в процессе синтеза и после него не наблюдается полос поглощения ароматических связей углерода, то можно заключить, что структура синтезируемых УТ — кополимерная, а не ароматически-графеновая. Такой вывод согласуется с результатами работы [21]. При этом в процессе синтеза распадаются образованные при смешении прекурсоров нитрогруппы  $-\text{NO}_2$  и из них, предположительно, формируются нитрозогруппы  $-\text{N}=\text{O}$ . У адсорбированной на поверхности наночастиц воды и у поверхностных О-Н-групп водородные связи ослабевают; параллельно с карбонизацией молекул ослабевают полярные и усиливаются гидрофобные свойства поверхности УТ.

### Взаимосвязь изменений ФЛ и структуры УТ

Корректная количественная оценка изменений характеристик полос в спектрах ИК поглощения образцов, помещенных на приставку НПВО, затруднена из-за отсутствия возможности нормировки спектров: толщина образца на кристалле может слегка различаться, степень выпаренности образцов, а значит, и интенсивность широких полос поглощения воды для разных образцов несколько различаются. В связи с этим изменение структуры УТ в процессе синтеза характеризовалось интенсивностью наиболее изменяющейся при этом полосы спектра с максимумом на  $1647\text{ cm}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями неароматических  $\text{C}=\text{C}$ -связей. Выбранная полоса находится на плече деформационных колебаний ОН, приблизительно одинаковом для всех образцов УТ (рис. 4). В качестве количественной характеристики ФЛ УТ использовался КВ ФЛ УТ на длине волны  $350\text{ nm}$ . Были построены зависимости интенсивности полосы ИК поглощения УТ с максимумом на  $1647\text{ cm}^{-1}$  и КВ ФЛ УТ от времени гидротермального синтеза (рис. 5).

Как следует из полученных зависимостей (рис. 5), интенсивность выбранной полосы с максимумом на  $1647\text{ cm}^{-1}$  первых трех образцов УТ ( $0.5$ – $2\text{ h}$ ) практически не изменяется и близка по величине к интенсивности этой полосы в спектре „образца“ с нулевым временем синтеза — исходной смеси прекурсоров ЭДА:ЛК  $2:1$ .

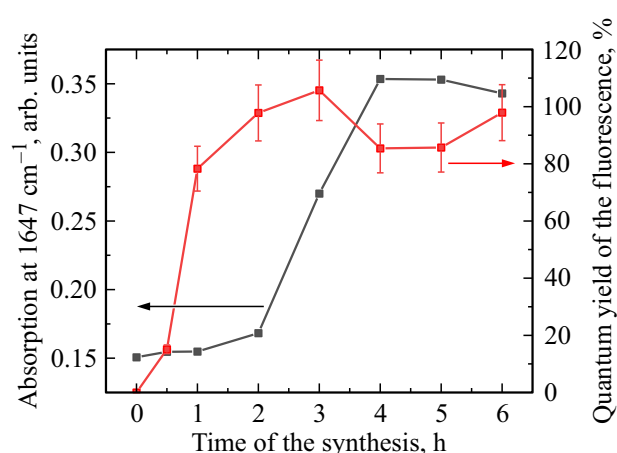


Рис. 5. Зависимости интенсивности ИК поглощения УТ на  $1647\text{ cm}^{-1}$  и КВ ФЛ УТ от времени гидротермального синтеза.

Интенсивности полосы поглощения на  $1647\text{ cm}^{-1}$  трех последних образцов УТ ( $4$ – $6\text{ h}$ ) также близки по величине, однако существенно отличаются от таковых для первых трех образцов. Центральный, 4-й образец УТ  $3\text{ h}$  является „переходным“ между двумя этими группами.

В зависимости КВ ФЛ от времени синтеза „переходный“ этап между образцами со слабой и интенсивной ФЛ находится между УТ  $0.5\text{ h}$  и УТ  $1\text{ h}$ : КВ ФЛ уже после  $2\text{ h}$  синтеза достигает максимальной величины  $\sim 100\%$ . Несоответствие этих „переходных“ моментов подтверждает молекулярную модель ФЛ УТ из ЛК и ЭДА, согласно которой ФЛ обусловлена определенными молекулярными люминофорами, присоединенными к углеродному каркасу УТ [19–21].

Таким образом, на основании сравнения данных ФЛ-спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения с данными спектроскопии ИК поглощения можно выделить три этапа в синтезе УТ из ЭДА и ЛК.

1) Сразу при смешении прекурсоров — лимонной кислоты и этилендиамина — в воде при комнатной температуре происходят химические превращения: карбоксильные группы ЛК и амидные группы ЭДА распадаются, в спектрах ИК поглощения начинают доминировать нитро- и нитрозогруппы (рис. 3). ФЛ и выделенными полосами поглощения в УФ видимой области получившиеся соединения не обладают.

2) После начала гидротермального синтеза раствора прекурсоров при температуре  $140^\circ\text{C}$  через  $30\text{ min}$  начинается, а через  $1\text{ h}$  уже с большой скоростью происходит синтез высокоэффективных люминофоров, имеющих два канала возбуждения с центрами на  $242$  и  $350\text{ nm}$ , КВ которых при  $\lambda_{\text{ex}} = 350\text{ nm}$  составляет  $\sim 100\%$ . При достижении времени синтеза  $2\text{ h}$  таких люминофоров становится достаточно много, чтобы их поглощение на длине волны  $350\text{ nm}$  обособилось, или, иными словами, доминировало над крылом другого поглощения. При этом КВ всего раствора УТ в таких условиях достигает величин  $\sim 100\%$ . Из сравнения зависимостей КВ ФЛ

и требуемой степени разбавления растворов УТ от времени синтеза (таблица) следует, что за 3 h синтезируется максимальное количество люминофоров УТ. Синтез таких люминофоров, явно наблюдаемый в спектрах ФЛ и УФ оптического поглощения УТ, в спектрах ИК поглощения, однако, практически не проявляется.

3) Пороговым значением для изменений в спектрах ИК поглощения является время синтеза 3 h. Начиная с этого порога, структура УТ значительно меняется: происходит карбонизация молекул, из которых образуется кополимерный углеродный каркас синтезируемых УТ. При этом распадаются образованные при смешении прекурсоров нитрогруппы  $-NO_2$ , и из них формируются нитрозогруппы  $-N=O$ . Этот процесс приводит к уменьшению числа поверхностных полярных групп УТ и усилению гидрофобных свойств поверхности наночастиц. Начало процесса карбонизации каркаса УТ не изменяет излучательную эффективность синтезированных ранее люминофоров. Однако при дальнейшем синтезе (после 4 h) часть молекулярных люминофоров теряет свою способность флуоресцировать, а после 5 h их структура меняется настолько, что пропадает и поглощение на 350 nm (см. степень КВ ФЛ и степень разбавления УТ в таблице). При этом такие изменения не влияют на излучательные свойства оставшихся люминофоров.

## Заключение

В настоящей работе были исследованы структура и оптические свойства УТ, синтезированных гидротермальным методом из ЭДА и ЛК 2:1 при температуре 140°C в течение разного времени 0.5–6 h. На основании данных спектроскопии ИК поглощения, ФЛ-спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения в проводимом синтезе УТ из ЭДА и ЛК было выделено три этапа.

1) Химические превращения прекурсоров при комнатной температуре в результате их смешения в воде: карбоксильные группы ЛК и амидные группы ЭДА распадаются, образуются нитро- и нитрозогруппы.

2) Синтез высокоэффективных люминофоров с КВ при  $\lambda_{ex} = 350$  nm порядка 100%: через полчаса реакции при температуре 140°C начало формирования люминофоров, через 3 h — достижение их максимального числа.

3) Карбонизация молекул и образование кополимерного каркаса УТ: пороговое время реакции 3 h.

Интенсивность ФЛ УТ, обусловленная высокоэффективными молекулярными люминофорами, растет с числом синтезированных люминофоров на этапе 2 и может уменьшаться с частичным разрушением люминофоров в процессе синтеза кополимерного каркаса УТ на этапе 3. Проведенное исследование уточняет модель химических превращений в процессе синтеза ультраярких УТ из ЭДА и ЛК и подтверждает их кополимерное строение с молекулярной ФЛ.

## Благодарности

Часть экспериментальных результатов, использованных в настоящей работе, получена с помощью ИК фурье-спектрометра, закупленного по Программе развития МГУ (Соглашение № 65 от 04.10.2021).

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-72-01042, <https://rscf.ru/project/23-72-01042/>.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D. Ozyurt, M.A. Kobaisi, R.K. Hocking, B. Fox. *Carbon Trends*, **12**, 100276 (2023). DOI: 10.1016/j.cartre.2023.100276
- [2] N.A.S. Omar, Y.W. Fen, R. Irmawati, H.S. Hashim, N.S.M. Ramdzan, N.I.M. Fauzi. *Nanomater.*, **12** (14), 2365 (2022). DOI: 10.3390/nano12142365
- [3] J. Liu, R. Li, B. Yang. *ACS Cent. Sci.*, **6** (12), 2179 (2020). DOI: 10.1021/acscentsci.0c01306
- [4] G. Bikbaeva, A. Pilip, A. Egorova, I. Kolesnikov, D. Pankin, K. Laptinskiy, A. Vervalde, T. Dolenko, G. Leuchs, A. Manshina. *Nanomater.*, **13** (17), 2409 (2023). DOI: 10.3390/nano13172409
- [5] S. Wu, C. Zhou, C. Ma, Y. Yin, C. Sun. *J. Chem.*, **2022**, 1 (2022). DOI: 10.1155/2022/3737646
- [6] М.Ю. Хмелева, К.А. Лаптинский, П.С. Касьянова, А.Е. Томская, Т.А. Доленко. *Опт. и спектроскоп.*, **130** (6), 882 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.06.52630.36-22 [M.Yu. Khmeleva, K.A. Laptinskiy, P.S. Kasyanova, A.E. Tomskaya, T.A. Dolenko. *Opt. Spectrosc.*, **130** (6), 697 (2022). DOI: 10.21883/eos.2022.06.54706.36-22].
- [7] A.M. Vervalde, K.A. Laptinskiy, G.N. Chugreeva, S.A. Burikov, T.A. Dolenko. *J. Phys. Chem. C*, **127** (44), 21617 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c05231
- [8] Z. Zhu, H. Niu, R. Li, Z. Yang, J. Wang, X. Li, P. Pan, J. Liu, B. Zhou. *Biosens. Bioelectron.*: **X**, **10**, 100141 (2022). DOI: 10.1016/j.biosx.2022.100141
- [9] H. Lee, Y.-C. Su, H.-H. Tang, Y.-S. Lee, J.-Y. Lee, C.-C. Hu, T.-C. Chiu. *Nanomater.*, **11** (7), 1831 (2021). DOI: 10.3390/nano11071831
- [10] S.P. Thota, S.M. Thota, S. Srimadh Bhagavatham, K. Sai Manoj, V.S. Sai Muthukumar, S. Venketesh, P.V. Vadlani, S.K. Belliraj. *IET Nanobiotechnol.*, **12** (2), 127 (2017). DOI: 10.1049/iet-nbt.2017.0038
- [11] H. Singh, A. Bamrah, M. Khatri, N. Bhardwaj. *Mater. Today: Proc.*, **28**, 1891 (2020). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.297
- [12] N.A. Nazibudin, M.F. Zainuddin, C.A.C. Abdullah. *J. Adv. Res.*, **101** (1), 192 (2023). DOI: 10.37934/arfmts.101.1.192206
- [13] Y. Dong, H. Pang, H.B. Yang, C. Guo, J. Shao, Y. Chi, C.M. Li, T.Yu. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52** (30), 7800 (2013). DOI: 10.1002/anie.201301114

- [14] T. Prathumsuwan, S. Jamnongsong, S. Sampattavanich, P. Paoprasert. *Opt. Mater.*, **86**, 517 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2018.10.054
- [15] S. Mohapatra, M.K. Bera, R.K. Das. *Sens. Actuators B. Chem.*, **263**, 459 (2018). DOI: 10.1016/j.snb.2018.02.155
- [16] K.A. Laptinskiy, S.A. Burikov, S.V. Patsaeva, I.I. Vlasov, O.A. Shenderova, T.A. Dolenko. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **229**, 117879 (2020). DOI: 10.1016/j.saa.2019.117879
- [17] J. Ren, L. Malfatti, P. Innocenzi. *C – J. Carbon Research*, **7** (1), 2 (2020). DOI: 10.3390/c7010002
- [18] D. Qu, M. Zheng, L. Zhang, H. Zhao, Z. Xie, X. Jing, R.E. Haddad, H. Fan, Z. Sun. *Sci. Rep.*, **4** (1), (2014). DOI: 10.1038/srep05294
- [19] J. Schneider, C.J. Reckmeier, Y. Xiong, M. von Seckendorff, A.S. Susha, P. Kasák, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. C*, **121** (3), 2014 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12519
- [20] P. Duan, B. Zhi, L. Coburn, C.L. Haynes, K. Schmidt-Rohr. *Magn. Reson. Chem.*, **58** (11), 1130 (2020). DOI: 10.1002/mrc.4985
- [21] M. Zhang, X. Long, Y. Ma, S. Wu. *Opt. Mater.*, **135**, 113311 (2023). DOI: 10.1016/j.optmat.2022.113311
- [22] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer US, 2006). DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4
- [23] Y. Zhang, R. Yuan, M. He, G. Hu, J. Jiang, T. Xu, L. Zhou, W. Chen, W. Xiang, X. Liang. *Nanoscale*, **9** (45), 17849 (2017). DOI: 10.1039/c7nr05363k
- [24] A.D. Allen, C.V. Senoff. *Can. J. Chem.*, **43** (4), 888 (1965). DOI: 10.1139/v65-115
- [25] L.C. Bichara, H.E. Lanús, E.G. Ferrer, M.B. Gramajo, S.A. Brandán. *Adv. Phys. Chem.*, **2011**, 1 (2011). DOI: 10.1155/2011/347072
- [26] *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3rd ed. by G. Socrates (The University of West London, U.K., 2001). DOI: 10.1021/ja0153520