

Національний університет “Києво-Могилянська академія”
Факультет природничих наук
Кафедра фізико-математичних наук

Шевеля Валерій Ігорович

Випромінювальні властивості вуглецевих наночастинок та композитів на їх основі

Кваліфікаційна робота
студента 4-го року навчання
за спеціальністю “фізика”

Науковий керівник:

PhD Ісаєва Оксана Федорівна,
науковий співробітник

Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Рецензент:

кандидат фіз.-мат наук Дмитро Кисіль,
н.с. ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «відмінно» (96 балів)

Секретар ЕК: Г. В. Оводенко

Київ – 2023

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Розділ I. Огляд літератури.....	9
1.1. Властивості вуглецевих наночастинок.....	9
1.1.1. Методи отримання вуглецевих наночастинок	10
1.1.1.1. Зверху-Вниз	11
1.1.1.2. Знизу-Вгору	13
1.1.2. Фотолюмінесценція вуглецевих наночастинок.....	15
1.1.2.1. Оптичні властивості поверхнево модифікованих наноточок.....	15
1.1.2.2. Випромінювання світла, пов'язане з ядром та поверхнею наноточок.....	16
1.1.2.3. Молекулярна флуоресценція.....	17
1.1.2.4. Фотолюмінесценція, зумовлена легуванням наноточок...18	18
1.1.2.5. Хіральність і випромінювання вуглецевих наноточок.....18	18
1.1.3. Поглинання світла вуглецевими наночастинами.....	19
1.1.4. Застосування вуглецевих наноточок, та їх оптичних властивостей.....	20
1.1.4.1. Застосування у біології та медицині.....	20
1.1.4.2. Застосування сферах шифрування інформації.....	23
1.1.4.3. Застосування в електроніці та енергетиці.....	24
1.1.4.4. Застосування в технологіях хімічного зондування.....	26
Розділ II. Експериментальна частина.....	28
2.1. Лабораторне устаткування для дослідження ФЛ.....	28
2.2. Синтез зразків.....	28
2.3. Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок.....	31
2.3.1. Дослідження фотолюмінесценції розчинника ДМСО.....	31

2.3.2.	Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих з глюкози в ДМСО.....	32
2.3.3.	Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих з глюкози з додаванням триптофану.....	33
2.3.4.	Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок отриманих з глюкози з додаванням мочевины....	35
2.3.5.	Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих з цукрози в ДМСО	36
2.3.6.	Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих з цукрози з додаванням триптофану.....	37
2.3.7.	Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих з цукрози з додаванням мочевины....	38
	Висновки.....	40
	Список використаних джерел.....	41

ВСТУП

Матеріали на основі вуглецю відіграють значну роль у розвитку матеріалознавства. Клас вуглецевих матеріалів, від традиційного промислового вуглецю, такого як активоване вугілля та сажа, до нових вуглецевих наноматеріалів, таких як, графен і вуглецеві нанотрубки, продовжує захоплювати інтерес дослідників у різних галузях, включаючи хімію, матеріалознавство та міждисциплінарні галузі. Ці матеріали, відомі своєю екологічністю, продовжують привертати увагу наукового світу завдяки своєму величезному потенціалу для фундаментальних досліджень і різноманітних застосувань.

Нанотехнології - це галузь, що стрімко розвивається, і яка значною мірою сприяє сучасному прогресу в багатьох сферах промисловості і медицини. Для того, щоб утримувати темпи зростання прогресу, потрібні інноваційні наноматеріали з новими та унікальними властивостями. Серед різноманітних наноматеріалів, вуглецеві наноструктури та їх похідні привернули значну увагу завдяки своїм надзвичайним властивостям і потенціалу їх застосування у різних сферах. У [15] зазначено, що вуглець може формувати унікальну «архітектуру», утворюючи різноманітні нано-структури, включаючи фулерени, нанотрубки, графенові шари, алмазоподібний вуглець і наноточки. Загалом вуглецеві наноструктури відомі своєю чудовою електропровідністю, високою механічною міцністю, високою теплопровідністю, великою площею поверхні, чудовими фотолюмінесцентними властивостями, високою прозорістю та структурною стабільністю. Ці унікальні властивості роблять вуглецеві наноматеріали перспективними для застосувань, починаючи від тонкоплівкових транзисторів, прозорих провідних електродів, фотоелектричних пристроїв, суперконденсаторів, до біосенсорів, доставки ліків, тканинної інженерії та фототерапії.

Матеріали, що мають люмінесцентні властивості у видимій області спектру мають велике значення в сучасних галузях оптоелектроніки, штучного освітлення та візуалізації. Як зазначено у [16], основний сегмент таких матеріалів наразі займає багатоконпонентна кераміка, легована оптично-активними рідкоземельними металами. Обмеженість природних ресурсів і висока ціна на метали, а також їх небажаний вплив на навколишнє середовище та здоров'я людини стимулюють дослідницьку діяльність у розробці ефективних альтернатив.

Для спостереження ефективної флуоресценції матеріалу та відповідного застосування його в промисловості, необхідною умовою є визначена контрольована ширина забороненої зони (E_g). Вуглецеві точки, які вважають новою зіркою в сімействі вуглецю, привернули значну увагу завдяки своїй чудовій та регульованій фотолюмінесценції, високому квантовому виходу, низькій токсичності, малому розміру, значній біосумісності та відновлюваності джерел вуглецю, забезпечуючи важливі застосування в багатьох галузях, включаючи біомедицину, каталіз, оптоелектронні пристрої та боротьбу з підробками.

Вуглецеві наноточки — це нещодавно розроблений тип вуглецевих наноматеріалів, які складаються з дискретних квазісферичних наночастинок. Загалом цей матеріал можна визначити як квазі-0-вимірний матеріал на основі вуглецю з розмірами менше 20 нм. Для даного матеріалу притаманною властивістю є флуоресценція. Вперше вуглецеві наноточки були виявлені з компонентів «флуоресцентних наночастинок» під час очищення одностінних вуглецевих нанотрубок у 2004 році.

Інше означення вуглецевих наноточок наведено у [5], зокрема зазначено, що вуглецевими наноточками зазвичай вважаються вуглецеві наночастинок з нанорозмірним вуглецевим ядром, покритим поверхневими функціональними групами, такими як карбонові кислоти, спирти або амінокислоти. Це наночастинок з регульованими фізико-хімічними та оптичними властивостями.

Вуглецеві наноточки, завдяки своїй стійкості до фотовідбілювання та відносно низькій токсичності розглядаються як потенційна альтернатива традиційним флуоресцентним барвникам і квантовим точкам на основі важких металів у різних сферах, таких як зондування, каталіз, сонячні елементи та розробка світловипромінюючих діодів тощо. Вуглецеві наноточки також демонструють меншу токсичність (як цито-, так і хімічну токсичність) у порівнянні до певних квантових точок на основі важких металів, що говорить про їх потенціал для інтеграції в біомедичні програми. Слід зауважити, що вуглецеві наноточки також мають антимікробні властивості, що дозволяє розробляти різноманітні застосування в сфері антибактеріальних засобів [11].

Вуглецеві точки, які широко розглядаються як малі наночастинки вуглецю у водних або інших суспензіях, зазвичай класифікуються на три типи, а саме графенові квантові точки (GQD), вуглецеві наноточки (CND) і карбонізовані полімерні точки (CPD) як продемонстровано на Рис. 1.0.

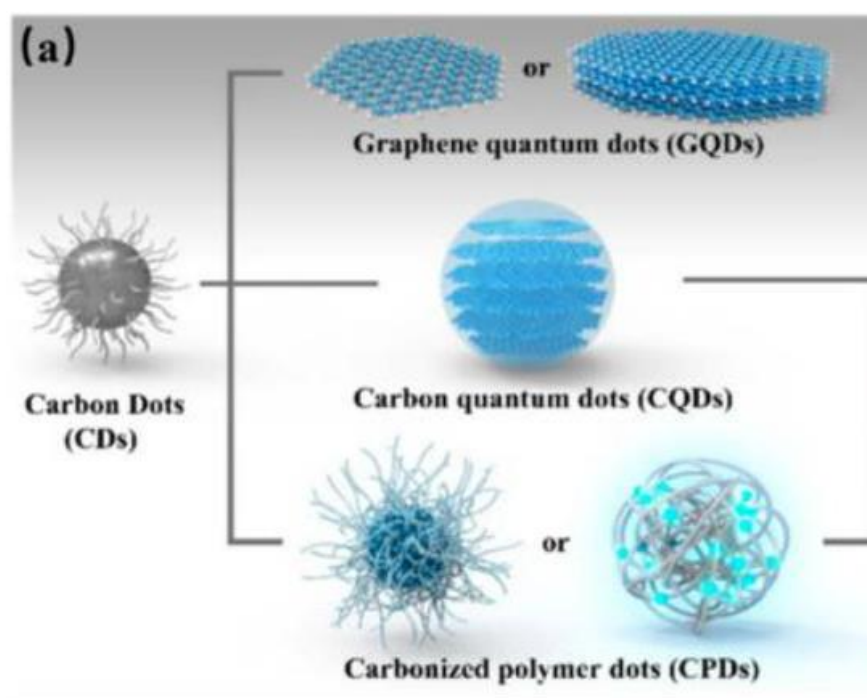


Рис. 1.0 Види вуглецевих наноточок [2].

Більшість вуглецевих наноточок зазвичай складаються з sp^2/sp^3 гібридизованого вуглецевого ядра з поверхневими функціональними групами.

Наприклад, GQD складається з одно- або багат шарового нанорозмірного графіту та поверхневих/крайових функціональних груп або міжшарових дефектів, що є анізотропними з бічними розмірами, що перевищують їх висоту, і їхні оптичні властивості в основному залежать від розміру π -спряжених доменів і поверхневих/крайових конструкцій. На відміну від GQD, CQD та CPD мають типово сферичне ядро, з'єднане з поверхневими групами. Сферичне ядро CQD складається із багат шарових графітових структур, а їхні властивості фотолюмінесценції (ФЛ) переважно залежать від люмінесценції за участі власних дефектів та квантово-розмірного ефекту. CPD – це гібридні наноструктури, що складаються з агрегованого/поперечно-зшитого вуглецевого ядра та оболонки з полімерних ланцюгів. Оптичні властивості CPD в основному залежать від молекулярного стану та структури поперечних зв'язків.

Структура та властивості вуглецевих наноточок сильно змінюються в залежності від методів синтезу, які можна загалом класифікувати на методи «знизу вгору» та методи «зверху вниз» Рис. 1.1.

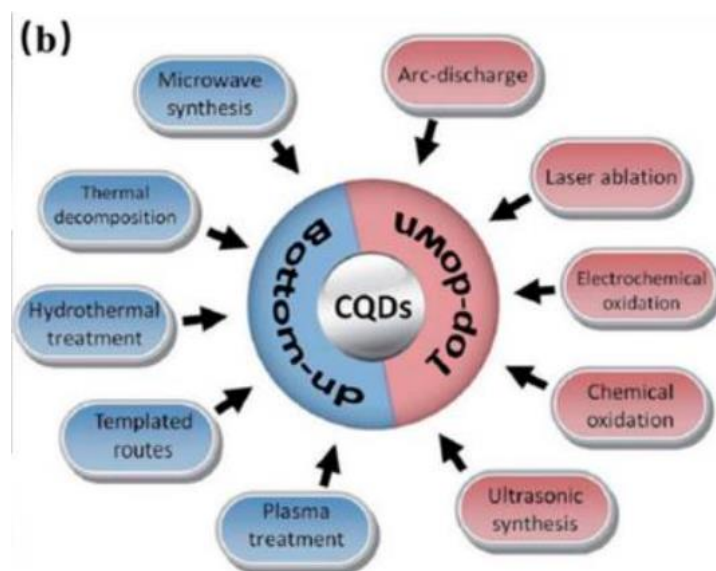


Рис. 1.1. Підходи до синтезування вуглецевих наночастинок, за допомогою методів «зверху вниз» і «знизу вгору» [2].

Отже, поверхневі функціональні групи вуглецевих наноточок можна змінювати, використовуючи різні шляхи синтезу, що забезпечує регульоване

випромінювання світла. Зокрема, модифіковані поверхневі компоненти вуглецевих точок сприяють розширенню діапазону використання світла у різних випромінювальних приладах завдяки їх ефективній фотолюмінесценції, що вказує на те, що вуглецеві наноточки, які ефективно реагують на видиме світло, можуть бути виготовлені для повного спектру сонячного світла. Крім того, здатність композитів на основі вуглецевих наноточок до абсорції світла є корисною для фотозбудженого переносу електронів для підвищення фотокаталітичної ефективності [2].

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Властивості вуглецевих наночастинок.

У наші дні, дослідження синтезу та застосування вуглецевих точок еволюціонували в нову перспективну область досліджень. Вуглецеві наноточки мають різноманітні хімічні, структурні та оптичні характеристики, які можна використовувати як у фундаментальних дослідженнях, так і в прикладних областях. Зокрема, їх хороша електрохімічна активність і легкість модифікації роблять вуглецеві наноматеріали дуже перспективними електродними компонентами в електрокаталізі та накопиченні електричної енергії. Серед перспективних матеріалів для енергетичних застосувань вуглецеві наночастинок привертають особливу увагу завдяки їхнім численним перевагам, включаючи низьку вартість, високу питому поверхню, хорошу електропровідність, хімічну інертність та легкість синтезу. Крім того, існує велика кількість хімічних і фізичних методів, що можна використовувати для модифікації вуглецевих наночастинок, що дозволяє точно контролювати склад, характеристики поверхні та нанорозмірну структуру вуглецевих матеріалів. Ця особливість дозволяє проводити синтез вуглецевих матеріалів із властивостями, близькими до ідеальних, для різноманітних застосувань, а також забезпечує чудовий набір інструментів для створення вуглецевих електродів та електрохімічних пристроїв!

Вуглецеві наночастинок, виготовлені з різних джерел вуглецю або за допомогою різних синтетичних методів, демонструють різні властивості поглинання. На характеристики поглинання наночастинок головним чином впливають типи та вміст поверхневих груп, розмір π -спряжених доменів і варіація вмісту кисню [1].

Необхідність в дослідженні оптичних властивостей вуглецевих наноточок, отриманих двома різними методами синтезу, можна пояснити використанням одних і тих самих прекурсорів і відповідно формування подібних функціональних груп, що й зумовлює виникнення схожих властивостей.

Ефективна люмінесценція є однією з найбільш інтригуючих властивостей вуглецевих наночастинок як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору. У порівнянні з іншими флуоресцентними матеріалами, такими як, наприклад, традиційні квантові точки, що містять кадмій або свинець (токсичні матеріали), рідкоземельні наноматеріали та органічні барвники –вуглецеві наноточки мають переваги кращої світлостійкості, вищого квантового виходу, нижчої токсичності, великої кількості недорогих джерел, що в свою чергу є основою для ефективного і дешевого синтезу, а також відмінної біосумісності! Данні властивості і переваги в порівнянні з іншими квантовими точками мають більш широкі перспективи застосування в різноманітних галузях.

1.1.1 Методи отримання вуглецевих наночастинок.

Реалізація керованого синтезу вуглецевих наночастинок є необхідною умовою для побудови електродів на їх основі та лежить в основі практичного використання вуглецевих наночастинок в електрохімічному перетворенні та накопиченні енергії а також в інших галузях.

Поверхню вуглецевих наночастинок можна функціоналізувати, використовуючи різні шляхи синтезу, що забезпечує контрольоване випромінювання світла. Зокрема, модифікація поверхні вуглецевих наночастинок сприяє розширенню діапазону використання наноточок завдяки їх ефективній фотолюмінесценції. Таким чином, вуглецеві наночастинок, які

ефективно поглинають/випромінюють видиме світло, можуть бути синтезовані для отримання повного спектру сонячного світла. Крім того, здатність композитів на основі вуглецевих наночастинок до поглинання світла - є корисною для фотозбудженого переносу електронів і для підвищення фотокаталітичної ефективності [2].

В останні роки з'явилося багато фізичних і хімічних методик для синтезу вуглецевих наночастинок, Рис. 1.2. Ці різноманітні шляхи синтезу вуглецевих наночастинок, що зазвичай поділяються на підходи «зверху вниз» і «знизу вгору» безпосередньо впливають на властивості наночастинок. Розглянемо дані підходи більш детально.

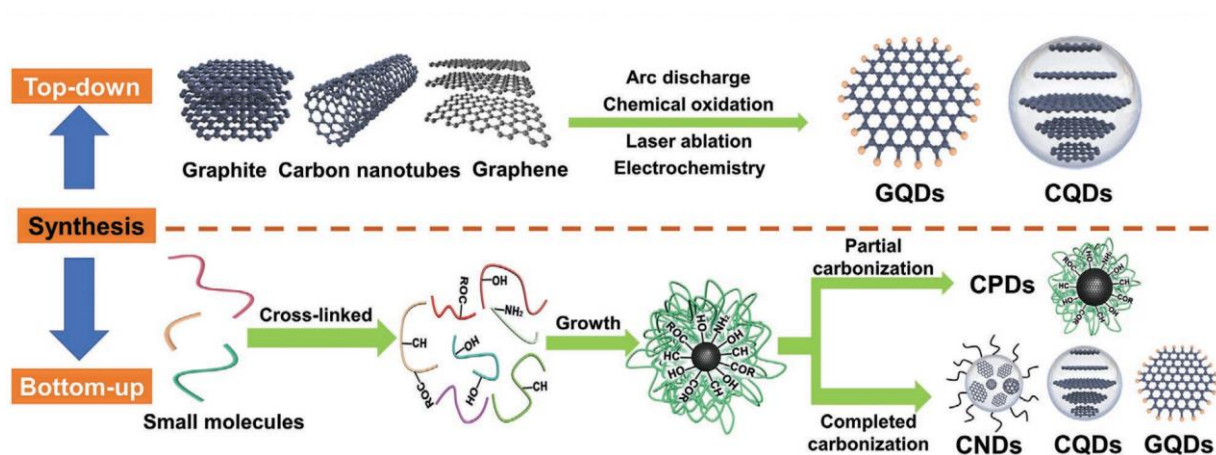


Рис. 1.2. Схематичне зображення синтезу вуглецевих наночастинок за допомогою методів «зверху вниз» і «знизу вгору». [3]

1.1.1.1 Зверху-Вниз.

Підходи «зверху-вниз» включають фрагментацію великої (багатоатомної) вуглецевої структури на нанорозмірні вуглецеві частки різних масштабів, тобто вуглецеві наночастинок, отримані за допомогою різних фізичних і хімічних методів. Цей підхід гарантує, що кристалічна форма вуглецевих наночастинок

аналогічна з «батьківським» вуглецевим матеріалом. Такий підхід особливо важливий для реалізації наночастинок з високим вмістом sp^2 фази.

Вуглецеві наноточки з графеновою та графітоподібною кристалічною ґраткою досить легко отримати за допомогою низхідних підходів із використанням джерел вуглецю - графену, оксиду графену, графіту, вуглецевих нанотрубок тощо, в якості прекурсорів. Як зазначено у [3] фізичні методи «розрізання», як правило, включають лазерну абляцію, дуговий розряд і фотолітографію, але ці методи зазвичай вимагають дорогого обладнання, що обмежує їх широке застосування. Менш вартісними виявляються хімічні методи зменшення розмірів, наприклад, гідро-термічні/сольво-термічні методи, де графен або похідні від нього диспергують у воді або у N-вмісних рідинах, таких як диметилформамід, диметилсульфоксид, диметиламін, метиламін і аміак, а потім нагрівають при певній температурі протягом певного періоду часу. Хімічне окислення є ще одним широко використовуваним методом, який має на меті використання сильної кислоти та сильних окислювачів для розщеплення вуглецевих матеріалів. Хоча синтез вуглецевих наноточок за допомогою методів хімічного окислення вимагає суворих умов і складних процедур очищення, цей метод часто надає наноточкам гарні поверхневі функціональні групи кисню (наприклад, групи OH і CO_2H), що сприяє їх подальшій модифікації поверхні.

Інші методи «зверху вниз», включаючи мікрохвильовий та ультразвуковий методи також використовуються для синтезу наночастинок. Зокрема вуглецевмісний матеріал диспергують у розчинах етилового спирту чи n-метил-2пірролідону з подальшою обробкою ультразвуком.

Загалом, підходи «зверху вниз» мають доволі широкий спектр переваг, зокрема: багатий вибір недорогої сировини, легкість реалізації методу та порівнянно легке введення кисневмісних поверхневих груп. Основним недоліком цих методів є відсутність контролю за морфологією та розподілом розмірів

отриманих наноточок, що може мати негативні наслідки на результати дослідження люмінесценції і тд [3].

1.1.1.2 Знизу-Вгору.

Підходи «знизу вгору» передбачають процес конденсації-зшивання карбонізації невеликих органічних молекул і на даний момент є чудовим напрямком для синтезу та виготовлення наноточок із необхідними характеристиками. Для методів «знизу вгору» необхідним є використання прекурсорів із компонентами, здатними до полімеризації, включаючи ненасичені зв'язки або групи, що дегідратуються. Батьківський об'єкт спочатку піддається міжмолекулярній конденсації або реакції дегідратації з утворенням полімерів з довгими ланцюгами. Тоді полімери зазвичай об'єднуються в кластери. Оскільки просторова відстань між ланцюгами в кластерах зменшується, відбувається подальше зшивання. У результаті полімерні кластери стають більш компактними та стабільними, утворюючи полімерні точки. Часткова карбонізація цих полімерних точок призводить до утворення саме вуглецевих наночастинок.

При синтезі методами «знизу-вгору» може використовуватись різна хімічна активність та полярність прекурсорів, що призводить до утворення визначених та добре сформованих ядра та поверхні вуглецевих наноточок. Наприклад, методи мікрохвильового та гідротермічного синтезу, з використанням поширених і недорогих прекурсорів, таких як аргінін і етилендіамін, дають можливість легко отримати невеликі вуглецеві наноточки з ефективною флуоресценцією [5].

Методи з використанням мікрохвиль особливо привабливі для отримання вуглецевих наночастинок завдяки короткому часу реакції. Такі методи

спричиняють дуже швидко дегідратацію та піроліз прекурсорів вуглецю, утворюючи дуже маленькі наноточки з малим розкидом по розмірах. Розмір вуглецевих наночастинок тісно пов'язаний з часом обробки та потужністю мікрохвильової печі. Однак швидкий і бурхливий процес реакції знижує контрольованість процесу «приготування» та хімічної структури наночастинок.

Згідно із [3], найпопулярнішими методами отримання вуглецевих наночастинок у підході «знизу вгору» є гідротермічні та сольвотермічні методи. Як правило, ці методи використовують органічні молекули або полімерні частинки як прекурсори, а синтези здійснюються при температурах в діапазоні від 80– до 240 °С. Вуглецеві наноточки з серцевиною з аморфного вуглецю можна легко приготувати при помірних температурах. За певних умов синтезу, включаючи температури >180 °С і час реакції >24 год, можна отримати наноточки з високим ступенем графітизації та хорошою електропровідністю. Крім того, шляхом ретельного вибору молекулярних прекурсорів, вуглецеві наночастинок леговані гетероатомами можна легко виготовити за допомогою сольвотермічної обробки.

Найчастіше для зміни властивостей наноточок використовують метод введення невеликої кількості домішки у структуру (легування). Отримати N- та N,S-леговані вуглецеві наночастинок можна в процесі синтезу з використанням тіосечовини та лимонної кислоти у якості вихідного матеріалу.[3] Однак наноточки, виготовлені цим методом, зазвичай містять частинки вуглецю різного розміру. Для «сортування» частинок за розмірами отриману дисперсію центрифугують або пропускають через мембрану фільтра, і додатково очищають діалізом або розчинником. Потім тверді вуглецеві наночастинок виділяють за допомогою роторного випаровування або сублімаційного сушіння. Подальша обробка наноточок, отриманих гідро/сольво-термальними методами, може бути дуже трудомісткою, що є одним із недоліків таких методів.

Хоча вуглецеві наночастинки і можна синтезувати багатьма способами – вихід наноточок із високим квантовим виходом, як правило, низький. Тому вкрай перспективним є дослідження синтезу наночастинок з метою відкриття швидких та ефективних методів для виготовлення вуглецевих наноточок у великих масштабах, щоб задовольнити вимоги індустріалізації, і розробити механізм масового виробництва вуглецевих наночастинок.

1.1.2 Фотолюмінесценція вуглецевих наночастинок.

Фотолюмінесценція – одна з основних властивостей вуглецевих наноточок, у наступних підрозділах будуть розглянуті оптичні властивості різних типів вуглецевих наноточок.

1.1.2.1 Оптичні властивості поверхнево модифікованих наноточок.

Модифікація поверхні є важливим етапом підготовки наноматеріалів, який забезпечує стабільність, селективність і реакційну здатність наноматеріалів до конкретних умов навколишнього середовища. Встановлено, що фотолюмінесценція вуглецевих наноточок зумовлена наявністю поверхневих станів. Згідно із [4], вуглецева точка здебільшого складається з графітного sp^2 -ядра, оточеного sp^3 -вуглецевою матрицею, яка має різноманітні функціональні групи, як-от C-O, C=O, C-O-C, O=C-OH тощо. Завдяки наявності таких поверхневих зв'язків, не модифіковані вуглецеві наноточки, як правило, не флуоресцентні за своєю природою. Поверхня наноточок впливає на властивості ФЛ, оскільки вона визначає можливість захоплення екситонів під час збудження. У [4] зазначено, що для вуглецевих наноточки притаманною є

залежність фотолюмінесценції від енергії квантів збуджуючого випромінювання у всій видимій області спектра. Встановлено, що фотолюмінесценція виникає через наявність поверхневих пасткових енергетичних станів, які стають випромінювальними при пасивації поверхні. Не модифіковані вуглецеві точки мають кілька поверхневих звисаючих зв'язків, що зумовлює захоплення електронів без випромінювання. Пасивація поверхні усуває звисаючі зв'язки на поверхні та сприяє появі випромінювальної флуоресценції. Ефективна фотолюмінесценція зумовлена такою пасивацією поверхні, що стабілізує енергетичні пастки на поверхні та робить їх випромінювальними. Подібну ефективну фотолюмінесценцію можна спостерігати для різних типів вуглецевих точок, синтезованих з різних прекурсорів, таких як лимонна кислота, вуглеводи тощо [4].

Природньо виникають важливі питання: як фотолюмінесценція залежить від поверхні? Який механізм фотолюмінесценції? Чи можна контролювати оптичні властивості вуглецевих наноточок шляхом модифікації поверхні?

1.1.2.2 Випромінювання світла, пов'язане з ядром та поверхнею наноточок.

Властивості фотолюмінесценції вуглецевих точок ускладнюються, коли спряжені стани ядра та поверхні впливають на поведінку фотолюмінесценції. У [4] зазначено, що форма та положення максимумів спектрів фотолюмінесценції вуглецевих точок залежить від графітового спряженого ядра та станів поверхні. Сильне ультрафіолетове випромінювання (4,10 eV) зумовлене C=C зв'язками у ядрі, а блакитне випромінювання (3,01 eV) виникає за участі поверхневих випромінювальних станів, таких як C-OH, C=O, C-O-C, COOH тощо.

Модифікація поверхні пригнічує процес безвипромінювальної релаксації шляхом видалення епоксидних і карбоксильних груп і посилює власне випромінювання, що спричиняє збільшення квантового виходу. Щоб з'ясувати механізм фотолюмінесценції, аналізується кінетика розпаду трьох вуглецевих точок [4]. Спостерігається динаміка розпаду двох різних центрів випромінювання при 420-450 нм (синій) і 510-530 нм (зелений), де середній час загасання дефектної смуги випромінювання (510-530 нм) зменшується з 8,1 нс (для зелених вуглецевих точок) до 3,5 нс для поверхнево-модифікованих вуглецевих точок і 4,4 нс для зменшених вуглецевих точок. Час загасання ФЛ випромінювання за участі власних дефектів (420–450 нм) збільшується з 2,1 нс (для зелених вуглецевих точок) до 2,7 нс для поверхнево модифікованих вуглецевих точок і 3,9 нс для відновлених вуглецевих точок. Такий результат вказує на наявність як дефектного так і власного випромінювання та перетворення за допомогою модифікації поверхні. Низькотемпературний синтез вуглецевих точок переважно сприяє випромінюванню молекулярних флуорофорів. Спряжене вуглецеве ядро починає формуватися, коли температура синтезу підвищується, і з'являється подвійна природа випромінювання, яка врешті-решт контролюється температурою синтезу.

1.1.2.3 Молекулярна флуоресценція.

Останніми роками було запропоновано інший погляд на фотолюмінесцентні властивості вуглецевих точок, а саме «молекулярну флуоресценцію». Вуглецеві точки, синтезовані шляхом піролізу малих молекул, містять різні молекулярні флуорофори, і ці флуорофори відповідають за фотолюмінесцентну поведінку вуглецевих точок [4].

1.1.2.4 Фотолюмінесценція, зумовлена легуванням наноточок.

Легування — ще одна стратегія зміни внутрішніх властивостей наноматеріалів. Згідно із [4], легування вуглецевих наноточок не викликає безпосередньо фотолюмінесценцію, але воно впливає на її поведінку, створюючи стабільні оптичні властивості з високим квантовим виходом. Різні легуючі домішки (N, S, P і B) широко використовуються для моніторингу характеристик вуглецевих точок.

1.1.2.5 Хіральність і випромінювання вуглецевих наночастинок.

Згідно із [5] - широкий спектральний діапазон випромінювання вуглецевих наноточок, що простягається на понад 600 нм, складається з різних смуг випромінювання залежно від довжини хвилі збудження. Це вказує на те, що вуглецеві наноточки мають багато різних диполів, які поглинають світло від ультрафіолетового до видимого, що призводить до виявленої флуоресценції лише при збудженні понад 280 нм. Як наслідок, хіральність спостерігається в глибокій УФ-області диференційованого спектру поглинання з дедалі меншою амплітудою при більшій довжині хвилі, де сигнал диференціальної флуоресценції стає помітним. Відомо, що параметри реакції синтезу відіграють вирішальну роль у формуванні вуглецевих наночастинок і впливають на залишковий хіральний сигнал разом із оптичними властивостями точок.

Згідно із [6], температура синтезу має різкий вплив на залишкову хіральність точок. Коли температура зростає, відбувається різке зниження рівня хіральності. Можна припустити, що зі збільшенням температури синтезу відбувається більший розпад хіральних прекурсорів і хіральних фрагментів, що, по суті, робить точки ахіральними. Цілком імовірно, що при вищих

температурах реакції флуорофори на поверхні точок карбонізуються. Таким чином, залишки цистеїну та їх похідні переважно вбудовуються в серцевину вуглецевих наноточок при вищих температурах реакції, що призводить до спостережуваного зниження залишкової хіральності наночастинок.

1.1.3 Поглинання світла вуглецевими наночастинками.

Для вуглецевих наноточок, отриманих з різних джерел вуглецю або за допомогою різних методів синтезу, завжди притаманними є різні властивості поглинання електро-магнітного випромінювання.

Також відомо про вагомий вплив розчинників на абсорбційні властивості отриманих вуглецевих наноточок. Хоча вуглецеві наноточки мають різноманітні структури, характерною ознакою для більшості вуглецевих наноточок є ефективне поглинання в УФ-видимого діапазоні. Як правило, один або більше піків поглинання можна чітко спостерігати в УФ-діапазоні від 260 нм до 320 нм [2]. І хвіст смуги поглинання може поширюватися на всю видиму область спектра. Загалом, пік поглинання вуглецевих наноточок чітко спостерігається в діапазоні довжин хвиль 220~270 нм. З літературних джерел відомо, що таке поглинання зумовлене електронними переходами від π -орбіталі до зв'язків C=N. Пік поглинання, що лежить в області 280~350 нм, пояснюється електронними переходами від зв'язків C–O або C=O до π^* -орбіталі, як показано на Рисунку 3. Положення смуги поглинання, розташованої в діапазоні 350~600 нм, пояснюється електронними переходами за участі станів поверхневих функціональних груп вуглецевих наноточок, що вказує на те, що поверхневі хімічні частини можуть сприяти поглинанню в УФ-видимій областях спектра. При деяких дослідженнях спостерігався довгохвильовий зсув максимуму поглинання світла вуглецевими наноточками після пасивування поверхневих функціональних груп або коригування їх розмірів, як показано на Рис. 1.3(b).

Отримання таких вуглецевих наноточок є цікавим з огляду застосування в фотоніці в якості зелених та червоних джерел випромінювання. Авторам [2] вдалось отримати вуглецеві наноточки, для яких притаманним є довгохвильовий діапазони поглинання 600–800 нм, таке поглинання зумовлене структурою наноточок, що містить ароматичне кільце, як показано на Рис. 1.3(с).[2]

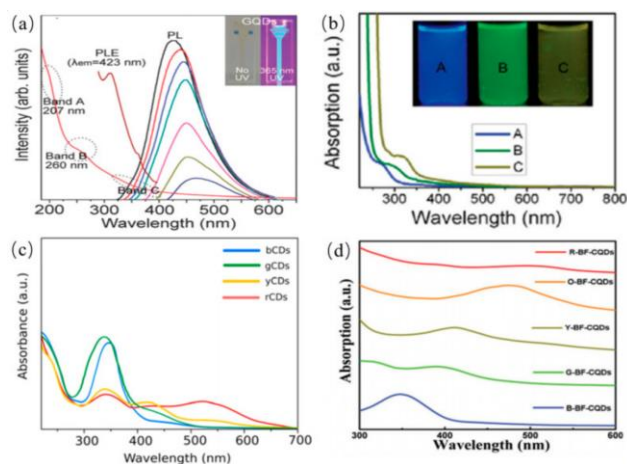


Рис. 1.3. Синтез та спектри ФЛ (а) червоних світловипромінюючих наноточок та (б) багатоколірних наноточок. Оптичні властивості (с) багатоколірних наноточок та (д) наноточок. (е) Синтез та спектри ФЛ темно-червоних світловипромінюючих наноточок. [2]

1.1.4 Застосування вуглецевих наноточок, та їх оптичних властивостей.

1.1.4.1 Застосування у біології та медицині.

Завдяки регульованим оптичним властивостям, хімічній інертності, біосумісності та легкому функціонуванню поверхні, вуглецеві наноточки є потенційним матеріалом для біовізуалізації, біозондування, біомедицини та

доставки ліків. Два основні критерії виявлено, що виконуються вуглецевими точками, необхідними для клінічного використання. Вуглецеві наноточки швидко виводяться з організму і мають низьку токсичність, при цьому демонструючи стабільний оптичний сигнал!

Біовізуалізація є одним із найбільш вивчених застосувань вуглецевих наноточок завдяки їх загалом низькій цитотоксичності та стійкості до фотовідбілювання [7]. Вуглецеві наноточки використовували як зонди для біозображення як *in vitro*, так і *in vivo*. Вуглецеві наноточки, синтезовані з шкірки кавуна, використовувалися для зображення клітин HeLa, демонструючи, що вуглецеві наноточки можуть бути хорошими кандидатами для біовізуалізації завдяки їх стабільності у водних розчинах, малому розміру та ефективній флуоресценції.[10] Для більшості вуглецевих наноточок характерною є фотолюмінесценція, яка залежить від енергії квантів збуджуючого світла, що дозволяє їх використовувати у багатоколірному флуоресцентному зображенні. Ця функція може бути корисною під час зображення клітин, тканин або організмів, які виявляють автофлуоресценцію, дозволяючи користувачеві легко перемикатися між довжинами хвиль флуоресценції під час використання одного типу вуглецевих наноточок. Роблячи це, користувач може швидко визначити довжину хвилі, яка не заважає природній флуоресценції його зразка.

Наприклад, вуглецеві наноточки, отримані зі шкаралупи арахісу, використовували для біовізуалізації клітин HepG2 використовуючи в якості збудження ФЛ світло з довжинами хвиль 405, 488 і 514 нм, що призводило до синього, зеленого та червоного випромінювання відповідно.[8] Подібним чином вуглецеві наноточки, синтезовані з *Allium stulosum*, використовували для зображення Клітини MCF-7 і K562 з використанням довжин хвиль збудження 405, 488 і 561 нм, що призвело до синього, зеленого і червоного випромінювання, відповідно.[9] Поверхні вуглецевих наноточок також можна

пасивувати функціональними групами і гетероатомами, що може впливати на їх цитотоксичність і потенціал локалізації в клітинах [7].

Вуглецеві наноточки є перспективними матеріалами для застосування в **біомедичних цілях**, частково завдяки великій кількості функціональних груп, які знаходяться на їх поверхні, що дозволяє здійснювати активне націлювання на конкретний орган, тканину чи групу клітин. Вуглецеві наноточки також використовувалися в дезинфікуючих цілях. Наприклад, вуглецеві наноточки, синтезовані з листя хни, виявилися набагато ефективнішими антимікробними агентами, ніж листя хни проти грампозитивного *Staphylococcus aureus* і кишкової палички. [11]

Фототерапія, включаючи фотодинамічну терапію і фототермотерапію, є формою неінвазивного терапевтичного лікування, яке перетворює випромінюване світло в активні форми кисню і тепло за допомогою фотосенсибілізаторів, що викликають локальний апоптоз ракових клітин. Вуглецеві наноточки привернули велику увагу як перспективні фототерапевтичні засоби завдяки своїм унікальним оптичним властивостям, високій розчинності у воді та високій фотостабільності [1].

Окрім протипухлинної фототерапії, вуглецеві наноточки можуть поєднувати інструменти візуалізації з ліками або генами для формування наногібридів, для підвищення ефективності **доставки ліків** у потрібні тканини. Доставка ліків, безпечне та ефективне лікування, означає перенесення ліків у певне місце в організмі та їх вивільнення. Таким чином, згідно із [1] контрольоване вивільнення ліків і надійна селективність у системах доставки ліків є вирішальними для підвищення місцевих терапевтичних ефектів і мінімізації побічних ефектів неінфекційних або неракових тканин. Вуглецеві наноточки мають переваги у візуалізації накопичення ліків і активності в патологічних ділянках завдяки своїм флуоресцентним властивостям, які є життєво важливими для оцінки терапевтичної ефективності ліків.

Окрім доставки ліків, самі вуглецеві наноточки мають **антибактеріальну дію**. використовуючи молекули ліків як прекурсори, вуглецеві наноточки мають подібні або кращі терапевтичні властивості порівняно з первинними лікарськими засобами завдяки збереженню фармакофорів у їхніх структурах або утворенню нових активних структур. Що ще важливіше, порівняно з молекулами ліків, ці препарати з інтегрованими вуглецевими наноточками, демонструють кращу біосумісність і розчинність у воді, а також сильнішу флуоресценцію, і їх можна використовувати як ефективні зонди біозображення [1].

1.1.4.2 Застосування у сферах шифрування інформації.

Недорогі флуоресцентні чорнила для захисту від підробок (наприклад, невидимі захисні чорнила) були розроблені з використанням «зелених» вуглецевих наноточок. Наприклад, вуглецеві наноточки, синтезовані з листя східного платана, використовувалися як флуоресцентні фарби для друку візерунків, які були невидимі під денним світлом і стали видимими під ультрафіолетовим випромінюванням [12]. Можна заповнити звичайні комерційні струменеві картриджі вуглецевими наночастинками, для створення флуоресцентних візерунків на комерційному папері [13]. Оскільки вуглецеві наноточки мають низьку токсичність, їх можна наночити на шкіру людини та використовувати як малотоксичний метод отримання відбитків пальців [7]. Цікаво, що вуглецеві наноточки можуть демонструвати чудову стабільність надрукованих візерунків і зберігати свої флуоресцентні властивості до 3 місяців [14]. Однак для серйозного використання, важливо, щоб флуоресценція залишається стабільною протягом кількох років. Таким чином, потрібно більше роботи для вивчення та розширення довготривалої стабільності вуглецевих наноточок.

Шифрування інформації сприяє захисту цінних речей від копіювання. У порівнянні зі звичайними технологіями захисту від підробок, такими як флуоресцентний друк і плазмонні захисні етикетки, або матеріалами, що включають металоорганічні комплекси (містять метали) і чисті органічні сполуки (без металів) з RTP, вуглецеві наноточки з RTP є оптимальним вибором для застосування в технологіях захисту від підробок завдяки своїй екологічності, простоті синтезу та низькій вартості [1].

1.1.4.3 Застосування в електроніці та енергетиці.

Збір енергії сонячного світла, безсумнівно, є ефективним і альтернативним рішенням майбутніх проблем, пов'язаних з енергетикою. **Системи фотоелектричного перетворення**, засновані на комплексах, чутливих до барвника, привернули пильну увагу через можливість дешевого перетворення фотоелектричної енергії. Фотовідбілювання органічних барвників, висока вартість, токсичність і летючий електроліт спричиняють серйозні проблеми в застосуванні. У цьому контексті вуглецеві точки з'явилися як потенційні кандидати для застосування в оптоелектроніці завдяки їхнім універсальним властивостям [4].

Світлодіоди, твердотільні освітлювальні пристрої для перетворення електричної енергії на світло, протягом багатьох років були гарячою точкою в академічних дослідженнях, спрямованих на їх застосування в рідкокристалічних дисплеях, повноколірних дисплеях і освітлювальних пристроях у нашому повсякденному житті. Як новий флуоресцентний матеріал, вуглецеві наноточки, як очікується, змістять дорогі люмінофори на основі рідкоземельних елементів і квантові точки на основі токсичних металів в галузі

напівпровідників у світлодіодах завдяки їх великій кількості, можливості підбирати кольори люмінесценції, низькій вартості та екологічності. Як правило, вуглецеві наноточки можуть використовуватись як люмінофори в світлодіодах або активні шари в електролюмінесцентних пристроях [1].

Вуглецеві наноточки були широко досліджені в **сонячних елементах**, де їх невелика кількість що була додана до об'єму гетеропереходу, як виявилось, покращує ефективність у різних роботах завдяки їхнім унікальним оптичним властивостям, великій кількості функціональних груп (наприклад, аміно, гідроксилу, карбоксилу), і високій рухливості електронів. Ролі вуглецевих наноточок у сонячних панелях, головним чином включають (1) полегшення розділення фотогенерованих електронно-діркових пар, пригнічення рекомбінації носіїв; (2) розширення діапазону поглинання світла; та (3) покращення екологічної стабільності пристрою. Вуглецеві наноточки, взяті за основу в перовскітних батареях, можуть значно підвищити довготривалу стабільність проти високої вологості та високої температури, перетворити шкідливе ультрафіолетове світло в бажане видиме світло та сприяти відокремленню носіїв і екстракції електронів для підвищення ефективності батарей [1].

Суперконденсатори демонструють швидкий заряд/розряд, високу потужність та довгий цикл життя. Встановлено, що вуглецеві наноточки, гібридизовані з іншими вуглецевими матеріалами, полімерами, або оксидами металів, покращують електрохімічні характеристики суперконденсаторів. [1]

Вуглецеві наноточки мають неперервно взаємопов'язані структури ядро-оболонка та велику кількість функціональних груп, які полегшують формування безперервного провідного тривимірного вуглецевого скелета з великою питомою площею поверхні та хорошою змочуваністю, створюючи стабільні та гнучкі багат шарові накопичувачі енергії.

Акумуляторні батареї вважаються однією з найефективніших технологій зберігання енергії для поєднання виробництва та споживання відновлюваної енергії. Як зазначено у [1], в Li, Na або K-іонних батареях, вуглецеві наноточки можуть створити чудовий інтерфейс для інтеркаляцій між електродами та електролітами за допомогою поверхневої інженерії, забезпечити більш активні місця для введення та вилучення іонів, допомогти підвищити стабільність, посилити перенесення та дифузію електронів/іонів, а також покращити електрохімічні властивості.

1.1.4.4 Застосування в технологіях хімічного зондування.

Останнім часом зростає інтерес до вуглецевих наноточок як недорогих і чутливих хімічних наносенсорів.

Вуглецеві наноточки широко використовувалися як флуоресцентні зонди для виявлення різних аналітів у навколишньому середовищі або у біологічних системах завдяки їхнім властивостям флуоресценції, високій чутливості, швидкій реакції, низькій вартості та простим методам синтезу. Невеликий розмір, велика питома площа поверхні та велика кількість поверхневих функціональних груп роблять вуглецеві наноточки дуже чутливими до змін у навколишньому середовищі і його властивостей, таких як температура, іонізація та розчинність, що призводить до певних змін у наночастинках, особливо оптичних властивостей – зміни у флуоресценції [1].

Зазвичай хімічне зондування виконується шляхом моніторингу змін флуоресценції або поглинання світла вуглецевими наноточками у присутності цільового аналіту [7].

Висока фотолюмінесцентна поведінка вуглецевих точок відкриває новий шлях до застосувань зондування на основі фотолюмінесценції. Поверхнево-

модифіковані зонди на основі вуглецевих точок розроблені для чутливого та селективного виявлення іонів металів, аніонів, органіки, рН, металевих наночастинок, РНК і ДНК тощо [4].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Лабораторне устаткування для дослідження ФЛ.

В даному дослідженні, спектри фотолюмінесценції та збудження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наноточок були отримані з використанням рідинного спектрофлуориметра SHIMADZU RF-1501, Рис. 2.0. В якості джерела збуджуючого світла слугує ксенонова лампа. Збудження фотолюмінесценції відбувається в діапазоні від 220 нм до 900 нм. Використання даного обладнання дає можливість реєстрації як стоксової ФЛ, так і антистоксової. Межі реєстрації фотолюмінесценції аналогічні до меж збудження ФЛ, тобто від 220нм до 900нм, що дає змогу аналізувати випромінювання вуглецевих наноточок в УФ та в усьому видимому діапазоні спектра. Ширина щілини складає 10 нм.

Для дослідження спектрів ФЛ та ЗФЛ, розчини вуглецевих наноточок поміщали у кварцові кювети, оскільки для збудження ФЛ використовували світло в УФ області спектра. Експеримент проводили за нормальних умов.



Рис. 2.0. Фото спектрофлуориметра SHIMADZU RF-1501.

2.2 Синтез зразків.

В даній роботі синтез розчинів вуглецевих наноточок відбувся з використанням екологічно чистого методу колоїдного синтезу. Основними його

перевагами над іншими методами є низька температура синтезу, атмосферний тиск, а також екологічність прекурсорів. Схему методу наведено на Рис 2.1.

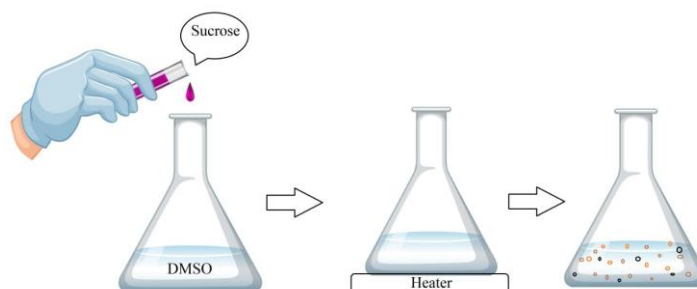


Рис. 2.1. Схema методу колоїдного синтезу.

У наших дослідженнях в якості джерела вуглецю виступає цукроза і глюкоза в розчині диметилсульфоксиду. Температура карамелізації матеріалу при якій відбувається руйнування структури сахарози/глюкози і подальша її агрегація в нанорозмірні структури: $T_{\text{кар}} = 150-170^{\circ}\text{C}$ – в залежності від умов проведення синтезу. При такій високій температурі постає питання: який розчинник нам використовувати? Оскільки температура карамелізації вища за температуру кипіння води, спирту і багатьох інших розчинників, то такий процес варто проводити шляхом автоклавування (під тиском нагрівати рідину вище за її температуру кипіння) або підібрати такий розчинник, точка кипіння якого знаходиться вище за температуру карамелізації цукрози. Таким чином, у якості розчинника було обрано диметилсульфоксид [$\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$] (Далі - DMSO), що входить до класу апротонних розчинників і також є відносно неполярним. Серед багатьох його переваг перед іншими речовинами на даному етапі для нас найбільш важлива його відносно висока температура кипіння (при $P_{\text{атм}}$, $T_{\text{кип}} = 189^{\circ}\text{C}$), що вище температури карамелізації цукрози та глюкози. Глюкоза з цукрозою розчиняються в DMSO. І оскільки полярність середовища також впливає на випромінювальні властивості зразків, то, припускається, що вклад DMSO у спектри випромінювання наноточок буде найменшим в порівнянні із іншими можливими розчинниками. Для створенні зразків-розчинів вуглецевих

наноточок у даній роботі було підготовано вихідні розчини цукрози та глюкози у DMSO з концентрацією 200mM/ml.

Для того щоб змінювати спектральні властивості наноточок частину зразків модифікували азотовмісними групами. У якості азотовмісних матеріалів використовували сечовину та триптофан.

Приготований розчин заливали в кварцеву кювету (оскільки цей матеріал прозорий в ультрафіолетовому діапазоні і хімічно інертний) та поміщали в лабораторну піч. Температура поверхні зразка контролюється безконтактним термометром, оскільки із застосуванням інших методів контролю температури є ймовірність занести в розчин сторонні домішки, що будуть впливати на люмінесцентні властивості усього зразка. Після проходження процесу нагріву та встановлення у пічці постійної температури $\approx 170-180\text{C}$, зразок витримували ще кілька хвилин при тій же температурі, фіксуємо температуру і час «приготування». Після цього зразок охолоджували. Очікувалось, що в процесі нагрівання в розчині сформувалися вуглецеві наноточки.

Таким чином отримано розчин концентрованих вуглецевих наноточок в DMSO. Концентровані розчини не підходять для спектроскопічних досліджень. В них існує можливість створення додаткових агрегатів, що самі по собі будуть джерелами випромінювання і будуть мати вклад у спектри ФЛ. Також відомо, що в концентрованих розчинах можливе вторинне випромінювання при перепоглинанні: коли при дуже великій кількості наноточок у розчині - поглинає випромінювання лише деякий процент, у той час як інші (які не збуджуються джерелом і не можуть поглинати його випромінювання) поглинають те випромінювання яке виходить із випромінюючих вуглецевих наноточок і перевипромінюють його.

Таким чином для зменшення концентрації вуглецевих наноточок ми додатково розбавили приготований розчин у DMSO у декількох різних співвідношеннях наноточки/розчинник.

2.3 Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок.

В даній роботі ми досліджуємо спектри збудження фотолюмінесценції, та спектри фотолюмінесценції вуглецевих наночастинок, як одну з основних їх властивостей. Предметом дослідження виступають колоїдні розчини вуглецевих наноточок.

2.3.1 Дослідження фотолюмінесценції розчинника ДМСО.

Оскільки досліджуваними об'єктами є колоїдні розчини наноточок, то перед початком аналізу спектрів фотолюмінесценції вуглецевих наноточок, дослідимо випромінювальні властивості розчинника DMSO, що використовується в наших дослідях. З рис. 2.2 видно, що максимум спектра випромінювання DMSO знаходиться при ~ 360 нм, а максимум спектра збудження фотолюмінесценції знаходиться при ~ 300 нм. Слід зауважити, що при дослідженні ФЛ DMSO було обрано оптимальне збудження – 300 нм.

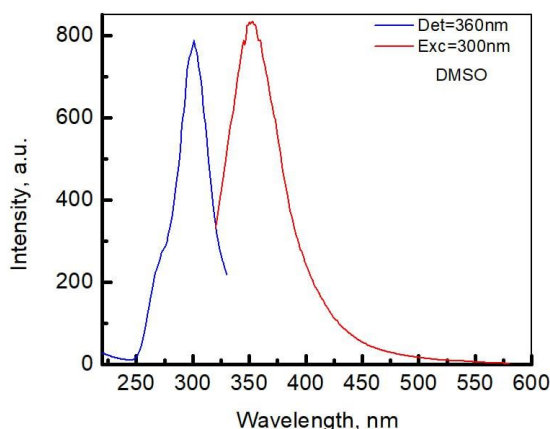


Рис. 2.2. Спектр збудження та спектр випромінювання DMSO.

2.3.2 Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих з глюкози в ДМСО.

На Рис. 2.3 наведено спектри збудження фотолюмінесценції та випромінювання світла для розчинів вуглецевих наночастинок у DMSO та глюкози в концентрації 200mM/ml, отриманих нагріванням розчину при температурі 170-175 °С, впродовж восьми хвилин. З Рис. 2.3 (а) видно, що спектр збудження фотолюмінесценції розчину вуглецевих наночастинок, не модифікованих азотовмісними групами, складається принаймні з трьох смуг з максимумами при 260 нм, 310 нм та 365 нм. З Рис. 2.3 (б) видно, що спектри фотолюмінесценції складаються принаймні з двох смуг. Спостерігаємо, що перший максимум випромінювання сильно залежить від довжини хвилі збуджуючого світла. Зі збільшенням довжини хвилі збудження – максимум спектра випромінювання зміщується в довгохвильову область спектра. Наприклад, згідно із Рис. 2.3(б), при збудженні розчину світлом з довжиною хвилі рівною 320 нм, спостерігається смуга випромінювання з максимумом при 375 нм, а при збудженні світлом з довжиною хвилі рівною 340 нм – максимум фотолюмінесценції зміщується до значень 400 нм.

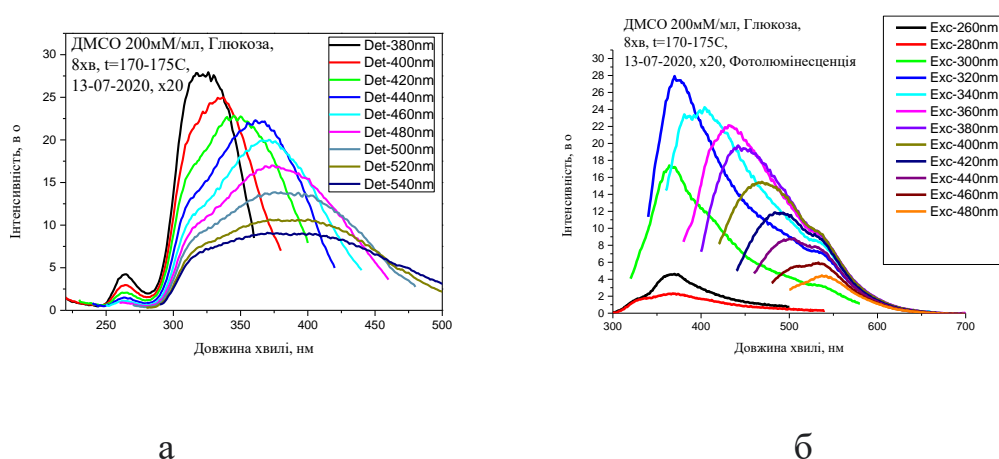


Рис.2.3 спектри збудження фотолюмінесценції (а) та спектри випромінювання (б) для розчинів вуглецевих наночастинок отриманих з глюкози.

Слід зауважити, що спостерігається залежність фотолюмінесценції від довжини хвилі збуджуючого світла. Тобто зі збільшенням енергії квантів збуджуючого світла відбувається зсув максимуму випромінювання в короткохвильову область спектра. Короткохвильове випромінювання на графіку ФЛ з максимумом при 370 нм, а також максимум в короткохвильовій області 320 нм при реєстрації 380 нм у спектрі ЗФЛ вказує на те що в розчині можуть бути присутні комплекси аморфних вуглецевих агрегатів, а також комплекси поліциклічних кластерів [17]. Довгохвильове випромінювання у спектрах ФЛ свідчить про формування окрім комплексів аморфних вуглецевих агрегатів – графітизованих наноточок, оскільки для наноточок характерним є ефективна фотолюмінесценція при довгохвильовому збудженні.

Також слід зауважити, що присутня на всіх спектрах випромінювання смуга з максимумом при 535 нм, є артефактом установки і не пов'язана з випромінюванням світла вуглецевими наноточками.

2.3.3 Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих з глюкози з додаванням триптофану.

Із спектрів ФЛ для наноточок, модифікованих триптофаном, Рис. 2.4 (б) видно, що при такій самій температурі відпалу – у порівнянні з спектром фотолюмінесценції не модифікованих вуглецевих наноточок, відсутнє домінування смуги фотолюмінесценції в області 380 нм. Це говорить про те, що внесок у спектр випромінювання наноточок, модифікованих триптофаном, комплексів аморфних вуглецевих агрегатів є незначним.

Також на графіку 2.3(б), спостерігається уширення смуги ФЛ, що може говорити про формування графітизованих наноточок різних розмірів – менші за розміром наноточки випромінюють світло у короткохвильовій області спектра, а крупніші – у довгохвильовій, і через те що вони «змішалися» ми маємо суперпозицію спектрів, і відповідно спостерігаємо уширення смуг

фотолюмінесценції. Це дуже корисний результат, оскільки він надає перспективи створення вуглецевих наноточок, що будуть випромінювати біле світло – що надзвичайно важливо для застосування в галузі оптоелектроніки, виробництві діодів, дисплеїв і тд.

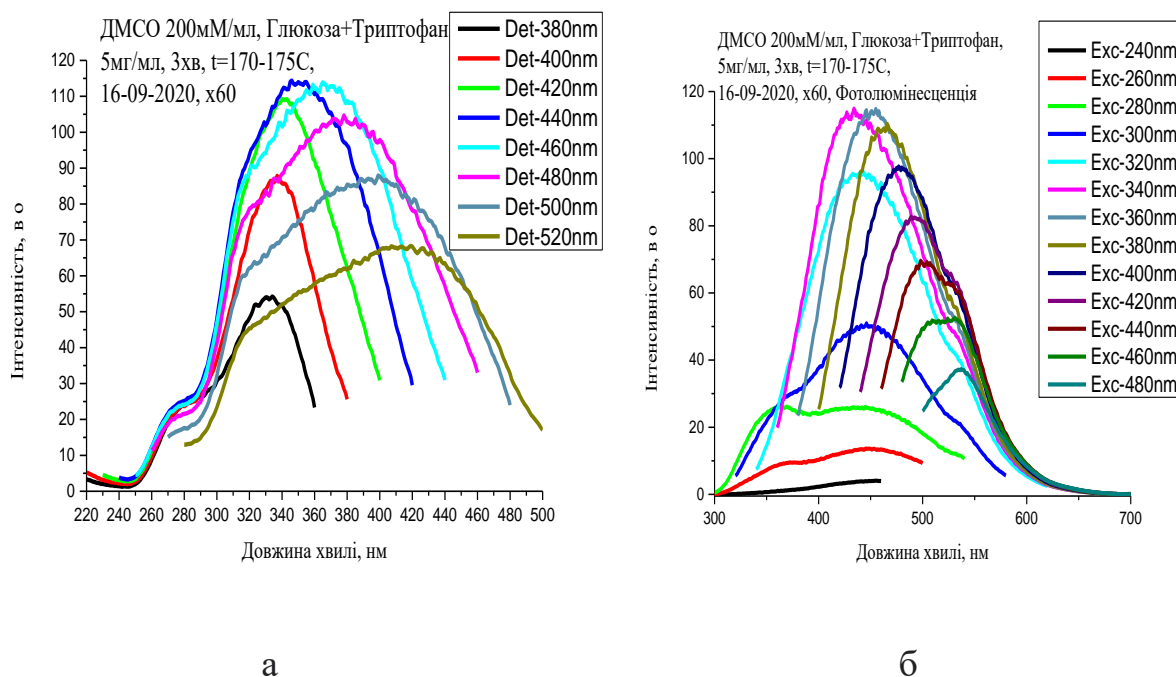


Рис.2.4 спектри збудження фотолюмінесценції (а) та спектри випромінювання (б) для розчинів вуглецевих наночастинок отриманих з глюкози, модифікованих триптофаном.

У спектрі ЗФЛ ми маємо також вагому різницю у порівнянні із не модифікованими розчинами – в модифікованому триптофаном розчині максимум у короткохвильовій області 320 нм практично відсутній, і залишились лише широкі смуги збудження фотолюмінесценції в більш довгохвильовому діапазоні, що вказує на менший вклад комплексів аморфних вуглецевих агрегатів у процесі збудження ФЛ та випромінювання світла розчинами вуглецевих наноточок.

2.3.4 Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих з глюкози з додаванням мочевины.

З Рис. 2.5(б) видно, що максимум випромінювання при 380 нм для більшості довжин хвиль збудження не спостерігається, як і в розчині, модифікованому триптофаном, що говорить про незначний вплив аморфних структур на випромінювальні властивості вуглецевих наноточок.

Спостерігаємо більше уширення спектру фотолюмінесценції, що говорить про те, що наноточки, отримані з глюкози і модифіковані мочевиною, мають більший розкид за розмірами, що дає можливість отримати ефективну люмінесценцію у ширшому діапазоні довжин хвиль, ніж у випадку їх модифікації триптофаном.

Спостерігаємо залежність фотолюмінесценції від довжини хвилі збуджуючого світла. Зі збільшенням довжини хвилі збуджуючого світла – максимум випромінювання зміщується в довгохвильову область спектра.

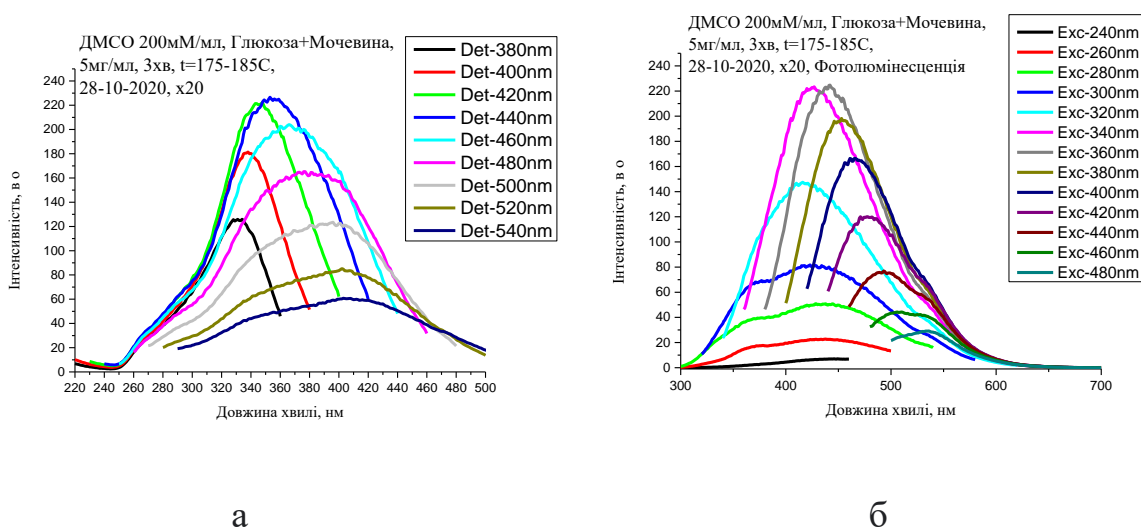


Рис.2.5 спектри збудження фотолюмінесценції (а) та спектри випромінювання (б) для розчинів вуглецевих наночастинок отриманих з глюкози, модифікованих мочевиною.

Згідно Рис. 2.5(а), спектр ЗФЛ складається принаймні з трьох максимумів: 270 нм, 310 нм та 370 нм. Не інтенсивний максимум випромінювання в області 310 нм вказує на незначний вплив комплексів аморфних вуглецевих агрегатів. Широка смуга збудження фотолюмінесценції з максимумом при 370 нм є характерною для збудження ФЛ графітізованих наноточок.

2.3.5 Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих з цукрози в ДМСО.

На рис. 2.6 наведено спектри збудження фотолюмінесценції та випромінювання світла вуглецевих наноточок у DMSO, отриманих із цукрози в концентрації 200mM/ml. Наноточки отримали шляхом нагрівання розчину до температури 170-175 °С, впродовж трьох хвилин.

У порівнянні із спектром фотолюмінесценції вуглецевих наноточок, отриманих з глюкози, бачимо, що у випадку цукрози, згідно з Рис. 2.6(б), відсутнє випромінювання з максимумом при 380 нм, що говорить про те, що внесок комплексів аморфних вуглецевих агрегатів у спектри фотолюмінесценцію розчину наноточок, отриманих з цукрози, є незначним навіть без модифікацій азотовмісними групами. Через слабкий вплив комплексу аморфних вуглецевих агрегатів, у спектрі збудження фотолюмінесценції, Рис. 2.6(а), відсутній максимум при 310 нм.

Ефективна люмінесценція при збудженні 380 нм з максимумом інтенсивності випромінювання 480 нм говорить про те що наноточки сформувались. Зі збільшенням довжини хвилі збудження максимумами випромінювання зміщаються у довгохвильову область спектра, наприклад, при збудженні 360 нм спостерігаємо смугу випромінювання з максимумом при 450 нм, а при збудженні 440 нм – випромінювання з максимумом при 495 нм.

Із спектра збудження фотолюмінесценції, Рис. 2.6(а) видно, що розчин вуглецевих наночастинок отриманих з цукрози, найбільш ефективно випромінює світло з максимумом випромінювання при 460-480 нм, при збудженні 375-385нм

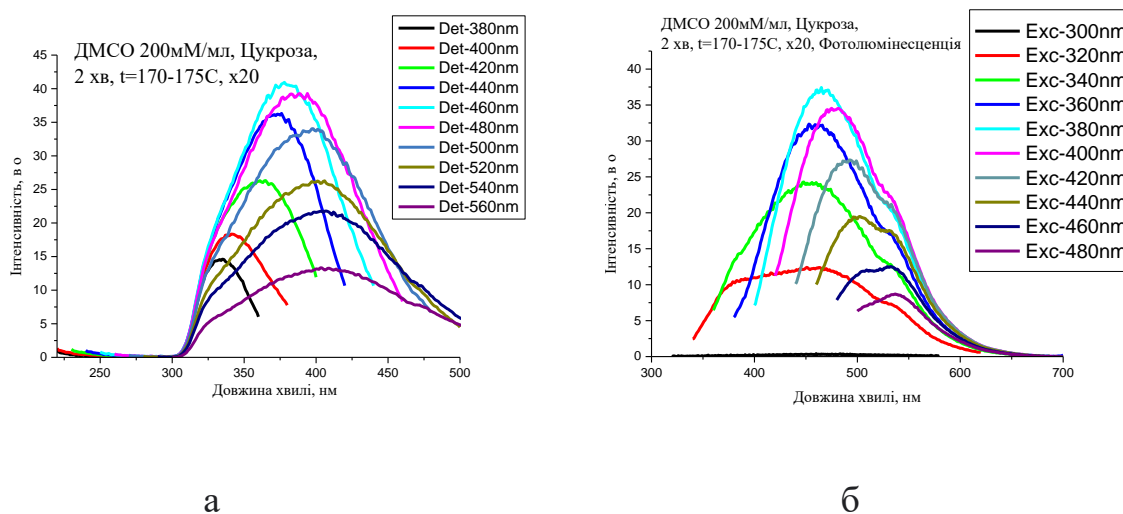


Рис.2.6 спектри збудження фотолюмінесценції (а) та спектри випромінювання (б) для розчинів вуглецевих наночастинок отриманих з цукрози.

2.3.6 Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих з цукрози з додаванням триптофану.

На Рис. 2.7 наведені спектри ЗФЛ та ФЛ вуглецевих наноточок, отриманих з цукрози та модифікованих триптофаном. Порівнюючи із не модифікованим розчином вуглецевих наноточок, ми бачимо, що при тих самих умовах синтезу, в нас відбувся зсув спектру фотолюмінесценції у більш короткохвильову область, у той час як загальна тенденція із зсувом максимумів спектру випромінювання у довгохвильову область із зростанням довжини хвилі збудження зберігається. Слід зауважити, що у спектрах випромінювання світла розчином вуглецевих наноточок, отриманих із цукрози й модифікованих триптофаном, спостерігається вклад розчинника. Зокрема смуга

випромінювання з максимумом при 360 нм при збудженні 300 нм є характерною саме для DMSO, що було продемонстровано вище.

У спектрі ЗФЛ, Рис. 2.7(а) ми спостерігаємо принаймні дві чіткі смуги з максимумами 270нм та 330нм. Присутній значний зсув випромінювання у короткохвильову область, у порівнянні із спектрами ЗФЛ для не модифікованих вуглецевих наноточок, отриманих із цукрози.

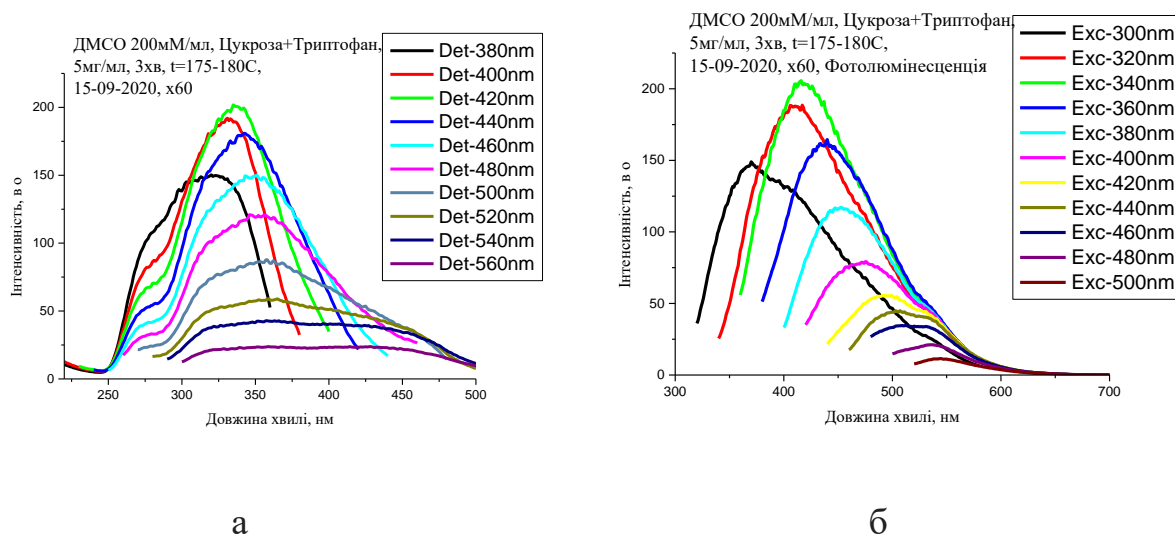


Рис.2.7 спектри збудження фотолюмінесценції (а) та спектри випромінювання (б) для розчинів вуглецевих наночастинок отриманих з цукрози, модифікованих триптофаном.

2.3.7 Дослідження фотолюмінесценції розчинів вуглецевих наночастинок, отриманих з цукрози з додаванням мочевини.

Згідно із Рис. 2.8 (б), для розчину вуглецевих наноточок, отриманих з цукрози і модифікованих мочевиною, спостерігається зменшення напівширини смуг випромінювання, що може вказувати на формування вуглецевих наноточок із меншим розкидом по розмірах. Маємо яскраво виражений максимум випромінювання при 410 нм при збудженні 340 нм. Причому спостерігається залежність фотолюмінесценції від енергії квантів збуджуючого світла, зокрема

відбувається зсув максимумів випромінювання у довгохвильову область зі збільшенням довжини хвилі збуджуючого світла.

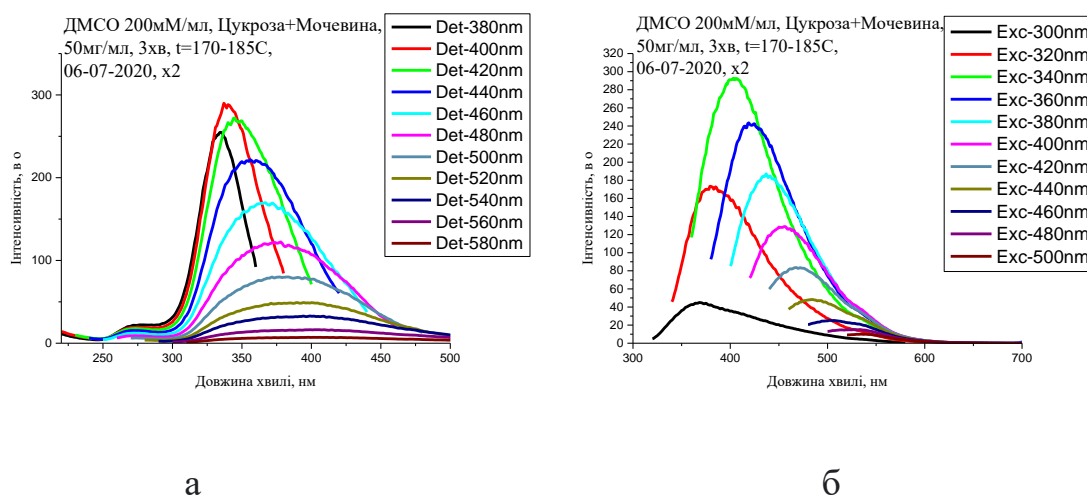


Рис.2.8 спектри збудження фотолюмінесценції (а) та спектри випромінювання (б) для розчинів вуглецевих наночастинок отриманих з цукрози, модифікованих мочевиною.

В спектрі збудження фотолюмінесценції, Рис. 2.8(а), характерним є зменшення інтенсивності випромінювання світла при збудженні 275нм, а також відсутність максимуму випромінювання при 310 нм, що говорить про незначний вплив комплексу аморфних вуглецевих агрегатів на люмінесцентні властивості розчину. Характер максимумів, зумовлених люмінесценцією вуглецевих наноточок, за своєю поведінкою співпадає із розчином, модифікованим триптофаном.

ВИСНОВКИ

Синтезовано вуглецеві наноточки новим, екологічно чистим методом – методом колоїдного синтезу. Перевагами цього методу, на відміну від більшості поширених методів синтезу, є проведення реакції при атмосферному тиску, порівняно низька температура синтезу, та екологічність прекурсорів.

Проаналізувавши дані, що були отримані в ході дослідження, було отримано наступні висновки: модифікація розчинів вуглецевих наночастинок азотовмісними групами сприяє формуванню вуглецевих наноточок із великим розкидом по розмірах, та зменшує вплив комплексів аморфних вуглецевих агрегатів на люмінесцентні властивості розчинів; введення азотистих груп у розчини вуглецевих наноточок зумовлює зсув максимуму випромінювання в довгохвильову область, та збільшення напівширини смуг ФЛ; випромінювання з максимумом при ~ 460 нм зумовлене формуванням “графітизованих” вуглецевих наноточок.

Збільшення напівширини смуг ФЛ – цінний результат, оскільки він відкриває перспективи створення вуглецевих наноточок, що будуть випромінювати біле світло, що позитивно вплине на розвиток електроніки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Junjun Liu, Rui Li, and Bai Yang. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Cent. Sci.* 2020, 6, 2179–2195
2. Lin Cui, Xin Ren, Mengtao Sun, Haiyan Liu, and Lixin Xia. Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications. *Nanomaterials (Basel)*. 2021 Dec; 11(12): 3419
3. Yunpu Zhai, Baowei Zhang, Run Shi, Shuaiyang Zhang, Yuan Liu, Boyang Wang, Kan Zhang, Geoffrey I. N. Waterhouse, Tierui Zhang, and Siyu Lu. Carbon Dots as New Building Blocks for Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis. *Advanced Energy Materials* · December 2021 DOI: 10.1002/aenm.202103426
4. Barman MK, Patra A, Current Status and Prospects on Chemical Structure Driven Photoluminescence behaviour of Carbon Dots, *Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, C: Photochemistry Reviews* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.08.001>
5. Luka Đorđević ¹ , Francesca Arcudi ¹ , Alessandro D’Urso ², Michele Cacioppo¹. Design principles of chiral carbon nanodots help convey chirality from molecular to nanoscale level. *NATURE COMMUNICATIONS* | DOI: 10.1038/s41467-018-05561-2
6. Florence Victoria, John Manioudakis, Liana Zaroubi, Brandon Findlaya and Rafik Naccache. Tuning residual chirality in carbon dots with antimicrobial properties. *RSC Adv.*, 2020, 10, 32202
7. Shawninder Chahal, Jun-Ray Macairan, Nariman Yousefi, Nathalie Tufenkji and Rafik Naccache. Green synthesis of carbon dots and their applications. *RSC Adv.*, 2021, 11, 25354
8. M. Xue, Z. Zhan, M. Zou, L. Zhang and S. Zhao, *New J. Chem.*, 2016, 40, 1698–1703.

9. Z. Wei, B. Wang, Y. Liu, Z. Liu, H. Zhang, S. Zhang, J. Chang and S. Lu, *New J. Chem.*, 2019, 43, 718–723
10. J. Zhou, Z. Sheng, H. Han, M. Zou and C. Li, *Mater. Lett.*, 2012, 66, 222–224.
11. M. Shahshahanipour, B. Rezaei, A. A. Ensa^{II} and Z. Etemadifar, *Mater. Sci. Eng., C*, 2019, 98, 826–833.
12. L. Zhu, Y. Yin, C.-F. Wang and S. Chen, *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1, 4925–4932.
13. J. Wang, F. Peng, Y. Lu, Y. Zhong, S. Wang, M. Xu, X. Ji, Y. Su, L. Liao and Y. He, *Adv. Opt. Mater.*, 2015, 3, 103–111.
14. S. Bhatt, M. Bhatt, A. Kumar, G. Vyas, T. Gajaria and P. Paul, *Colloids Surf., B*, 2018, 167, 126–133.
15. Ahmed Al-Jumaili¹, Surjith Alancherry¹, Kateryna Bazaka^{1,2} and Mohan V. Jacob. Review on the Antimicrobial Properties of Carbon Nanostructures. *Materials* 2017, 10, 1066; doi:10.3390/ma10091066.
16. A. V. Vasin, D. V. Kysil, L. Lajaunie, G. Yu. Rudko, V. S. Lysenko. Multiband light emission and nanoscale chemical analyses of carbonized fumed silica. *Journal of Applied Physics* 124, 105108 (2018); doi: 10.1063/1.5042671
17. A.V. Vasin, S. Muto, Y. Ishikawa, D.V. Kysil, S.V. Sevostianov, O.F. Isaieva, G. Yu. Rudko, R. Yatskiv, S. Starik, V.A. Tertykh, A.N. Nazarov, V.S. Lysenko. Evolution from UV emission of phenyl groups to visible emission of pyrolytic nanocarbons dispersed in fumed silica: Alternative insight into photoluminescence of carbon nanodots. *Journal of Luminescence* 219 (2020) 116926; doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116926