

06.1;06.4;09.1;09.4

## Фотостабильность люминесценции углеродных наноточек, синтезированных плазменным методом из раствора глюкозы, под воздействием УФ-излучения

© А.А. Тютрин<sup>1,2</sup>, А.Л. Ракевич<sup>1</sup>, Е.Ф. Мартынович<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, Иркутск, Россия<sup>2</sup> Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

E-mail: tyutrin.aleks@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 21 декабря 2022 г.

Принято к публикации 29 декабря 2022 г.

Углеродные наноточки (УНТ) были синтезированы микроплазменным методом с использованием раствора глюкозы как прекурсора. Исследована фотолюминесценция УНТ до и после УФ-облучения. Спектрально-кинетические свойства синтезированных УНТ исследованы с помощью конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа MicroTime 200. Экспериментальным путем продемонстрировано, что кратковременная компонента люминесценции относится к функциональным группам С=О на поверхности УНТ. Обнаружено снижение интенсивности люминесценции после УФ-облучения за счет уменьшения количества кислородсодержащих групп на поверхности углеродных точек.

**Ключевые слова:** люминесценция, углеродные наноточки, фотостабильность, времякоррелированный счет фотонов.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.06.54807.19427

Синтез и изучение углеродных наноточек (УНТ) проводятся начиная с 2004 г. [1]. С тех пор были исследованы основные физические, химические и оптические свойства УНТ, предложены разные методы их синтеза, которые грубо можно разделить на две категории: top-down- и bottom-up-методы [2]. Было изучено влияние различных прекурсоров и химических реагентов на свойства УНТ в процессе синтеза [3–5]. Несмотря на годы исследований, интерес к УНТ только нарастает [6,7], что в первую очередь связано с их уникальными свойствами и возможностью их применения в различных отраслях науки и техники.

Одним из ключевых параметров люминесценции УНТ в оптических приложениях (биовизуализация [8,9], сенсоры [10,11], оптоэлектроника [12] и т.д.) является их фотостабильность. Поэтому перед тем, как использовать синтезированные УНТ в прикладном аспекте, необходимо провести исследование их фотостабильности под воздействием оптического излучения.

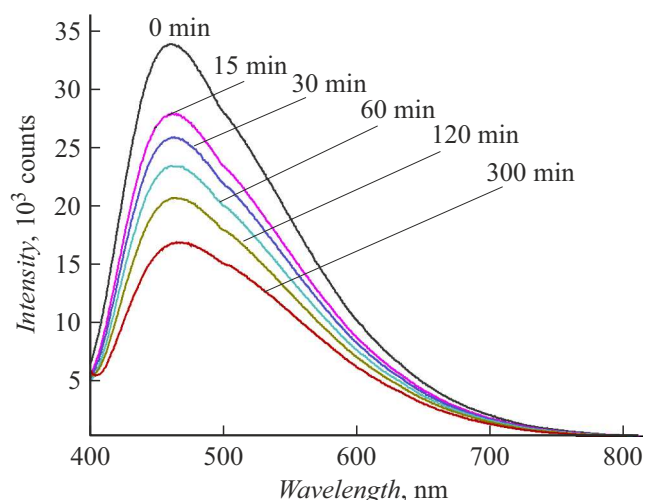
В настоящий момент работ, посвященных исследованию фотостабильности УНТ, недостаточно, нет единого объяснения механизма фотовысвечивания центров люминесценции УНТ. В первую очередь это связано с использованием исследователями разных прекурсоров и химических реагентов, а также разных методов синтеза, что усложняет сравнение работ и анализ предполагаемых механизмов фотовысвечивания УНТ. Так, например, в работе [13] показано, что после длительного УФ-облучения (365 nm) люминесценция УНТ, синтезированных методом лазерной абляции, сдвигается в более длинноволновую область. Исследователи связывают это

с увеличением количества карбоксильных групп. В другой же работе [14], где УНТ были синтезированы микроволновым методом с использованием флороглюцина как прекурсора, после длительного УФ-облучения (360 nm) наблюдается сужение спектра и снижение интенсивности люминесценции УНТ, что объясняется, наоборот, деокислением поверхности УНТ.

Можно заключить, что проблема фотостабильности люминесценции УНТ актуальная, комплексная и требует дополнительного исследования. Поэтому целью настоящей работы является исследование фотостабильности люминесценции углеродных наноточек, полученных из раствора глюкозы микроплазменным методом, после воздействия УФ-излучения. Выбор такого прекурсора объясняется тем, что он экологичен, нетоксичен и биосовместим с тканями живых организмов.

Синтез углеродных наноточек производился плазменным методом. Более детальное описание и объяснение синтеза УНТ плазменным методом представлены в работе [15]. Синтезированные УНТ в растворах подвергались УФ-облучению сфокусированным излучением светодиодной сборки на длине волны 365 nm с интенсивностью  $\sim 20 \text{ mW/cm}^2$ . Контроль агрегации УНТ проводился спектрально-кинетическим способом. Были измерены спектры и кинетика затухания люминесценции непосредственно после синтеза и по прошествии времени (несколько суток). Сопоставление полученных данных не выявило каких-либо изменений, что является свидетельством низкой скорости агрегации УНТ.

Растворы с синтезированными УНТ до и после УФ-облучения исследовались с помощью конфокально-



**Рис. 1.** Спектры люминесценции УНТ в зависимости от времени УФ-облучения (365 нм).

го сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime 200 (PicoQuant GmbH), оснащенного спектрометром Ocean Optics QE65000.

После продолжительного УФ-облучения (5 h) углеродных наноточек наблюдается снижение интенсивности люминесценции (рис. 1). Сначала происходит быстрый спад интенсивности люминесценции (примерно за 15–30 min), но затем он не останавливается, а продолжается, хотя уже более медленно.

На рис. 2 представлены нормированные спектры люминесценции УНТ до и после продолжительного УФ-облучения при разных длинах волн возбуждения. Небольшой спектральный сдвиг присутствует при возбуждении на длине волны 375 nm (рис. 2, а). Каких-либо явных изменений (смещения, сужения и т. д.) в спектрах люминесценции после УФ-облучения не наблюдается.

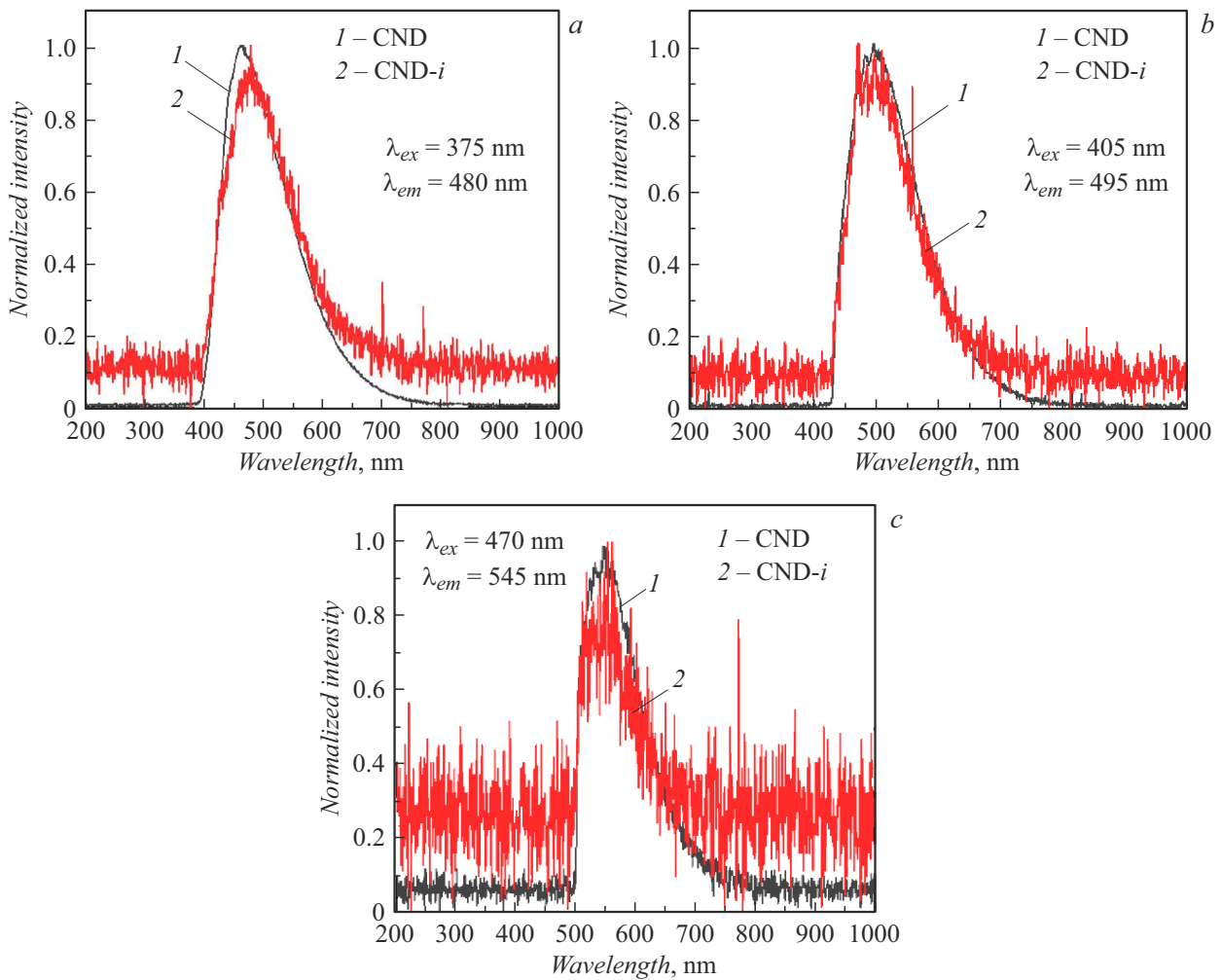
Другим важным параметром исследования оптических свойств синтезированных УНТ является кинетика затухания люминесценции. Времени коррелированный счет одиночных фотонов — полезный инструмент исследования люминесценции, который позволяет идентифицировать и разложить люминесценцию по временным компонентам с учетом вклада фотонов в каждой компоненте. В табл. 1 представлены данные по процентному соотношению интенсивностей, а также приведены постоянные времени затухания люминесценции до и после УФ-облучения. Можно видеть, что люминесценция имеет три экспоненциальных временных компонента. Кинетика люминесценции УНТ до и после УФ-облучения различается. Примечателен тот факт, что во всех случаях наблюдается уменьшение доли центров люминесценции с кратковременной компонентой люминесценции ( $\tau_1$ ) и, наоборот, увеличение доли центров для оставшихся двух компонент ( $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ) после продолжительного УФ-облучения. Это свидетельствует о том, что происходит преобразование и/или разрушение существующих

поверхностных центров люминесценции на УНТ. Следует отметить, что УФ-облучение приводит к разрушению поверхностных центров люминесценции по всем трем компонентам (табл. 2), т. е. снижение интенсивности люминесценции УНТ после длительного УФ-облучения обусловлено уменьшением вкладов фотонов в каждой из трех компонент люминесценции.

Известно, что УНТ в большинстве случаев функционализированы кислородсодержащими группами (C=O, C–O, COOH, OH и т. д.) [16], которые играют важную роль в процессах люминесценции, по сути являясь поверхностными центрами свечения. Используя программную декомпозицию (SymPhoTime, TimeNarp 200), мы обнаружили, что люминесценция УНТ при возбуждении лазерами с длинами волн 375, 405, 470, 532 nm имеет три экспоненциальных временных компонента, что, например, может указывать на присутствие нескольких типов центров люминесценции. Такие центры люминесценции могут быть сформированы за счет кислородсодержащих групп на поверхности УНТ.

Одной из важных задач исследования свойств и механизмов люминесценции УНТ являются идентификация и сопоставление центров люминесценции и временных параметров затухания люминесценции УНТ. Это задача нетривиальная. Так, например, в [17,18] предприняты попытки такого сопоставления. Однако результаты этих работ в настоящий момент не позволяют с хорошей точностью провести идентификацию центров люминесценции по временному параметру.

В ходе анализа результатов измерения кинетики люминесценции УНТ было сделано предположение, что кратковременная компонента люминесценции ( $\tau_1$ ) связана с функциональной группой C=O, поскольку в процентном соотношении (табл. 1) для доли вклада интенсивности кратковременной компоненты ( $A_1$ ) всегда наблюдается снижение после УФ-облучения. Чтобы подтвердить или опровергнуть принадлежность кратковременной компоненты к группе C=O на поверхности УНТ, был проведен следующий эксперимент. В раствор с УНТ был добавлен борогидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ ), который избирательно преобразует карбонильную группу в гидроксильную на поверхности УНТ без преобразования других функциональных групп (C=C, COOH) [19,20]. Результаты измерения кинетики затухания люминесценции УНТ с борогидридом натрия представлены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что добавление борогидрида натрия в раствор с УНТ приводит к избирательному снижению вклада интенсивности  $A_1$  именно первой компоненты люминесценции ( $\tau_1$ ), а также к небольшому увеличению вклада интенсивности люминесценции для длительной компоненты ( $\tau_3$ ). Отсюда следует, что кратковременная компонента люминесценции ( $\tau_1$ ) относится к функциональной группе C=O на поверхности УНТ. Далее можно предположить, что длительная компонента ( $\tau_3$ ) относится к гидроксильной группе (OH), но пока это утверждение остается дискуссионным.



**Рис. 2.** Нормированные спектры люминесценции УНТ до (CND) (кривые 1) и после УФ-облучения в течение 5 h (CND-*i*) (кривые 2) при возбуждении лазерным излучением на длинах волн 375 (а), 405 (b) и 470 nm (с).  $\lambda_{ex}$  — длина волны возбуждения люминесценции,  $\lambda_{em}$  — длина волны излучения, соответствующая максимуму спектра люминесценции УНТ.

**Таблица 1.** Процентное соотношение интегральных во времени интенсивностей компонент люминесценции (A) и постоянные времени их затухания ( $\tau$ ) для УНТ до и после УФ-облучения при лазерном возбуждении на различных длинах волн

Параметр	$\lambda_{ex}, \text{nm}$							
	375		405		470		532	
	до	после	до	после	до	после	до	после
$\tau_1, \text{ns}$	0.7	0.78	0.76	0.97	0.71	0.55	0.56	0.5
$A_1, \%$	53	44	50	38	54	40	51	44
$\tau_2, \text{ns}$	2.6	3.4	2.8	3.58	2.8	2.33	2.2	2.2
$A_2, \%$	42	47	43	53	39	44	38	42
$\tau_3, \text{ns}$	8.4	10	8.1	9.89	7.95	6.75	6.1	5.46
$A_3, \%$	5	9	7	9	7	16	11	14

Таким образом, исследована фотостабильность УНТ, синтезированных микроплазменным методом с использованием в качестве прекурсора глюкозы, под действием продолжительного УФ-облучения на длине волны 365 nm. Были получены спектры и кинетика затухания

люминесценции до и после УФ-облучения. С помощью метода времякоррелированного счета фотонов было показано, что наблюдаемая люминесценция содержит три временных компонента. Экспериментальным путем продемонстрировано, что кратковременная компонен-

**Таблица 2.** Соотношение интегральных интенсивностей ( $A$ ) отдельных временных компонент люминесценции для необлученного раствора (УНТ), облученного ультрафиолетом (УНТ-УФ) и необлученного раствора с добавлением борогидрида натрия (УНТ+NaBH<sub>4</sub>) при лазерном возбуждении 375 nm

Образец	$A_1$ , rel. un.	$A_2$ , rel. un.	$A_3$ , rel. un.
УНТ	834 (47%)	811 (46%)	133 (7%)
УНТ-УФ (> 5 h)	303 (44%)	312 (46%)	67 (10%)
УНТ+NaBH <sub>4</sub>	458 (31%)	810 (55%)	204 (14%)

та ( $\tau_1$ ) люминесценции относится к функциональной группе С=О на поверхности УНТ. В процессе продолжительного УФ-облучения происходит разрушение кислородсодержащих групп на поверхности УНТ, что приводит к снижению интенсивности люминесценции.

### Финансирование работы

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования РФ в рамках Плана фундаментальных исследований РАН (проект № 0243-2021-0004) и государственного задания (проект № FZZE-2020-0024).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W.A. Scrivens, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12736 (2004). DOI: 10.1021/ja040082h
- [2] X. Wang, Y. Feng, P. Dong, J. Huang, *Front. Chem.*, **7**, 671 (2019). DOI: 10.3389/fchem.2019.00671
- [3] S. Cailotto, E. Amadio, M. Facchin, M. Selva, E. Pontoglio, F. Rizzolio, P. Riello, G. Toffoli, A. Benedetti, A. Perosa, *ACS Med. Chem. Lett.*, **9**, 832 (2018). DOI: 10.1021/acsmchemlett.8b00240
- [4] N. Ullal, K. Muthamma, D. Sunil, *Chem. Pap.*, **76**, 6097 (2022). DOI: 10.1007/s11696-022-02353-3
- [5] M. Zulfajri, S. Sudewi, S. Ismulyati, A. Rasool, M. Adlim, G.G. Huang, *Coatings*, **11**, 1100 (2021). DOI: 10.3390/coatings11091100
- [6] P. Kumar, S. Dua, R. Kaur, M. Kumar, G. Bhatt, *RSC Adv.*, **12**, 4714 (2022). DOI: 10.1039/D1RA08452F
- [7] D. Ghosh, K. Sarkar, P. Devi, K.-H. Kim, P. Kumar, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **135**, 110391 (2021). DOI: 10.1016/j.rser.2020.110391
- [8] S. Anwar, H. Ding, M. Xu, X. Hu, Z. Li, J. Wang, L. Liu, L. Jiang, D. Wang, C. Dong, M. Yan, Q. Wang, H. Bi, *ACS Appl. Bio Mater.*, **2**, 2317 (2019). DOI: 10.1021/acsabm.9b00112
- [9] M.J. Molaci, *RSC Adv.*, **9**, 6460 (2019). DOI: 10.1039/C8RA08088G
- [10] F.R. Baptista, S.A. Belhout, S. Giordani, S.J. Quinn, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 4433 (2015). DOI: 10.1039/C4CS00379A
- [11] W. Jiang, Y. Zhao, X. Zhu, H. Liu, B. Sun, *Adv. NanoBiomedRes.*, **1**, 2000042 (2021). DOI: 10.1002/anbr.202000042
- [12] E.A. Stepanidenko, E.V. Ushakova, A.V. Fedorov, A.L. Rogach, *Nanomaterials*, **11**, 364 (2021). DOI: 10.3390/nano11020364
- [13] D. Tan, S. Zhou, Y. Shimotsuma, K. Miura, J. Qiu, *Opt. Mater. Express*, **4**, 213 (2014). DOI: 10.1364/OME.4.000213
- [14] M. Sun, C. Liang, Z. Tian, E.V. Ushakova, D. Li, G. Xing, S. Qu, A.L. Rogach, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 3094 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b00842
- [15] A.A. Tyutrin, R. Wang, E.F. Martynovich, *J. Lumin.*, **246**, 118806 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.118806
- [16] A.M. El-Shafey, *Green Process. Synth.*, **10**, 134 (2021). DOI: 10.1515/gps-2021-0006
- [17] L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K.S. Teng, C.M. Luk, S. Zeng, J. Hao, S.P. Lau, *ACS Nano*, **6**, 5102 (2012). DOI: 10.1021/nn300760g
- [18] C.D. Stachurski, S.M. Click, K.D. Wolfe, D. Dervishogullari, S.J. Rosenthal, G.K. Jennings, D.E. Cliffler, *Nanoscale Adv.*, **2**, 3375 (2020). DOI: 10.1039/D0NA00264J
- [19] H. Zheng, Q. Wang, Y. Long, H. Zhang, X. Huang, R. Zhu, *Chem. Commun.*, **47**, 10650 (2011). DOI: 10.1039/c1cc14741b
- [20] J.E. McMurry, *Fundamentals of organic chemistry* (Thomson Brooks Cole, 2008).