

Исследование фотокаталитических свойств аминированных графитных углеродных точек на основе лимонной кислоты

© А.М. Митрошин^{1,2}, И.В. Маргарян¹, Н.Б. Викторов³, И.Г. Спиридонов¹,
А.Ю. Дубовик¹, С.А. Курносенко⁴, О.И. Силуков⁴, Е.В. Кунделев¹

¹Международный научно-образовательный центр Физики наноструктур, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kundelelev.evg@gmail.com

Поступила в редакцию 24.04.2024 г.

В окончательной редакции 27.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

При создании эффективных составных фотокаталитических систем генерации водорода критически важным является эффективное связывание фотопоглотителя и катализатора. При использовании углеродных точек в качестве фотопоглотителей эффективность такого связывания может легко контролироваться путем варьирования их поверхностных групп. В настоящей работе были получены и исследованы структурные и оптические свойства графитных, а также аминированных графитных углеродных точек на основе лимонной кислоты. Аминированные углеродные точки были получены из исходных путем присоединения молекул диметилэтилендиамина и диметиламинопропиламина. Использование полученных углеродных точек в качестве фотопоглотителей в фотокаталитических системах позволило установить зависимость генерации водорода от заряда и размера их поверхностных групп. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что применение молекул диметилэтилендиамина для аминирования поверхности углеродных точек позволяет усилить генерацию водорода в 2.7 раза.

Ключевые слова: углеродные точки, фотолюминесценция, кинетика затухания люминесценции, атомно-силовая микроскопия, инфракрасная спектроскопия поглощения, фотокатализ, генерация водорода.

DOI: 10.61011/OS.2024.05.58463.6389-24

Введение

Углеродные точки (УТ) представляют класс углеродных наноматериалов с довольно сложной внутренней структурой, которая может существенно меняться в зависимости от используемых прекурсоров и условий синтеза [1–5]. Принято считать, что в структуре УТ присутствует множество оптических центров молекулярного типа [4,6–11]. Наличие таких молекулярных центров, а также конкуренция между ними и определяют их основные оптические свойства. Яркая и стабильная люминесценция УТ в видимом диапазоне света позволяет их применять в сенсорике и оптоэлектронных устройствах [12–15].

Наличие способности поглощать солнечное излучение в широком спектральном диапазоне видимого света позволяет использовать УТ в качестве фотопоглотителей в фотокаталитических системах генерации водорода [16,17]. Исключительно важным является осуществление модификации поверхности УТ для их эффективного связывания с катализатором. На настоящий момент использовавшиеся в фотокаталитических

системах генерации водорода фотопоглотители в виде УТ имеют отрицательно заряженные карбоксилатные группы [16,17], тогда как наиболее эффективные водорастворимые молекулярные катализаторы типа Дюбуа имеют как правило отрицательно заряженные фосфонатные группы в нейтральной водной среде. Таким образом, модификация поверхности УТ с получением их положительно заряженных аналогов представляется крайне перспективной для эффективного связывания фотопоглотителя в виде УТ и катализаторов типа Дюбуа с фосфонатными окончаниями и соответственно усиления генерации водорода. Такая модификация поверхности УТ позволит не только улучшить связывание компонентов в фотокаталитической системе генерации водорода, но и изучить вклад различных поверхностных групп УТ на общую функциональность фотокаталитической системы генерации водорода.

В настоящей работе были получены и исследованы структурные и оптические свойства аминированных графитных УТ. На первом этапе пиролизом лимонной кислоты были получены графитные УТ с карбоксильными группами на поверхности. Далее проводилось

аминирование поверхности УТ с присоединением молекул диметилэтилендиамина (*DMEN*) и диметиламинопропиламина (*DMAPA*). Использование полученных УТ в качестве светопоглотителей в фотокаталитических системах генерации водорода позволило выявить влияние заряда поверхностных групп УТ и их размера на генерацию водорода. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что применение молекул минимальных размеров (*DMEN*) для аминирования УТ позволяет максимально усилить генерацию водорода до 2.7 раз по сравнению с исходными УТ.

Материалы и методы исследования

Графитные УТ (*g-CDots-D*) были получены по стандартной методике путем пиролиза в два этапа [16]. На первом этапе 2 г лимонной кислоты (CA) были подвергнуты пиролизу при температуре 180 °С в открытом тигле в течение 40 h. Далее следовало дополнительное нагревание образовавшегося продукта при 320 °С в течение 100 h. Полученный вязкий продукт растворялся в воде с добавлением водного раствора NaOH для получения УТ, покрытых карбоксилатами натрия. Полученные УТ были очищены от низкомолекулярной органики диализом в течение 7 суток (размер мембраны 3.5 kDa). Водную суспензию *g-CDot-D* после диализа сушили в сублимационной сушилке и получали порошок коричневого цвета. Для модификации поверхности УТ 200 mg *g-CDots-D* растворялось в 15 mL тионил хлорида и нагревалось при кипении в течение 3 h. Тионил хлорид отгоняли на роторном испарителе, затем в реакционную смесь добавляли 10 mL соответствующего амина *DMEN* или *DMAPA* и нагревали с перемешиванием при 50 °С в течение 5 h. Избыток амина отгоняли на роторе и затем очищали модифицированные УТ диализом в течение 3 суток (размер мембраны 3.5 kDa). Водную суспензию после диализа сушили в сублимационной сушилке и получали УТ *g-CDots-DMEN* и *g-CDots-DMAPA* в виде порошка по 150 mg.

Синтез катализатора типа Дюбуа (NiP), содержащего электро-активное ядро $[\text{Ni}(\text{P}-2\text{N}_2)^2]^{2+}$ с внешней координационной сферой в виде фрагментов фосфоновой кислоты, был выполнен согласно методике, представленной в работе [18].

Регистрация спектров поглощения УТ проводилась на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции УТ были получены с использованием спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian, Австралия). ИК фурье-спектры поглощения УТ регистрировались с помощью ИК фурье-спектрофотометра Tensor II (Bruker, США) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Высота (размер) УТ была получена с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Pro-M (NT-MDT). Для этого 70 μL раствора УТ наносилось на поверхность слюды методом центрифугирования со

следующими параметрами: 5 s при 500 r/min и 25 s при 2000 r/min. Далее нанесенные на слюду УТ отжигались в течение 15 min при 130 °С и после этого использовались для измерения размеров УТ.

Кривые затухания ФЛ УТ, полученные с помощью сканирующего лазерного микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant, Германия), были аппроксимированы биэкспоненциальной функцией

$$I = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}. \quad (1)$$

Среднее время затухания ФЛ УТ рассчитывалось по формуле

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

где A_i и τ_i — амплитуда и время затухания i -й компоненты соответственно.

Для проведения фотокаталитических экспериментов производилось смешивание 4.175 mg (10 nmol) УТ и 0.27 mg (10 nmol) катализатора NiP в 50 ml 0.1 M водного раствора ЭДТА (донор электронов) с pH ~ 6 и взбалтывание на вортексе в течение 1 min. Далее смесь загружалась в реакционную ячейку и включалось термостатирование (20 °С). Для фотовозбуждения использовались лампа Osram XBO-150 и светофильтрующий раствор смеси NaBr и KCl для получения возбуждающего света от 220 nm. Далее система продувалась аргоном в течение 30 min и запускался хроматографический анализ газовой фазы общей длительностью 4 h с отбором пробы каждые 15 min.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены изображения для графитных УТ *g-CDots-D* (a) и аминированных графитных *g-CDots-DMEN* (b), *g-CDots-DMAPA* (c) и соответствующие им гистограммы распределения размеров, полученные с атомно-силового микроскопа (АСМ). Исходные УТ до обработки имеют средний размер 1.8 ± 0.8 nm. Аминирование поверхности УТ молекулами *DMEN* и *DMAPA* приводит к увеличению их размера до 2.6 ± 1.2 nm, что косвенно подтверждает связывание аминов с поверхностью УТ. Аминированные графитные УТ *g-CDots-DMEN* и *g-CDots-DMAPA* имеют равные размеры, так как молекула *DMAPA* длиннее молекулы *DMEN* только на одну метиленовую группу. При этом распределение УТ *g-CDots-DMEN* и *g-CDots-DMAPA* по размеру становится более широким по сравнению с исходными УТ, что может быть обусловлено незначительной модификацией части УТ в процессе аминирования их поверхности.

Поверхностная структура исходных графитных УТ *g-CDots-D*, а также аминированных графитных *g-CDots-DMEN* и *g-CDots-DMAPA* идентифицировалась и отслеживалась с помощью ИК фурье-спектроскопии поглощения. На рис. 2 представлены ИК

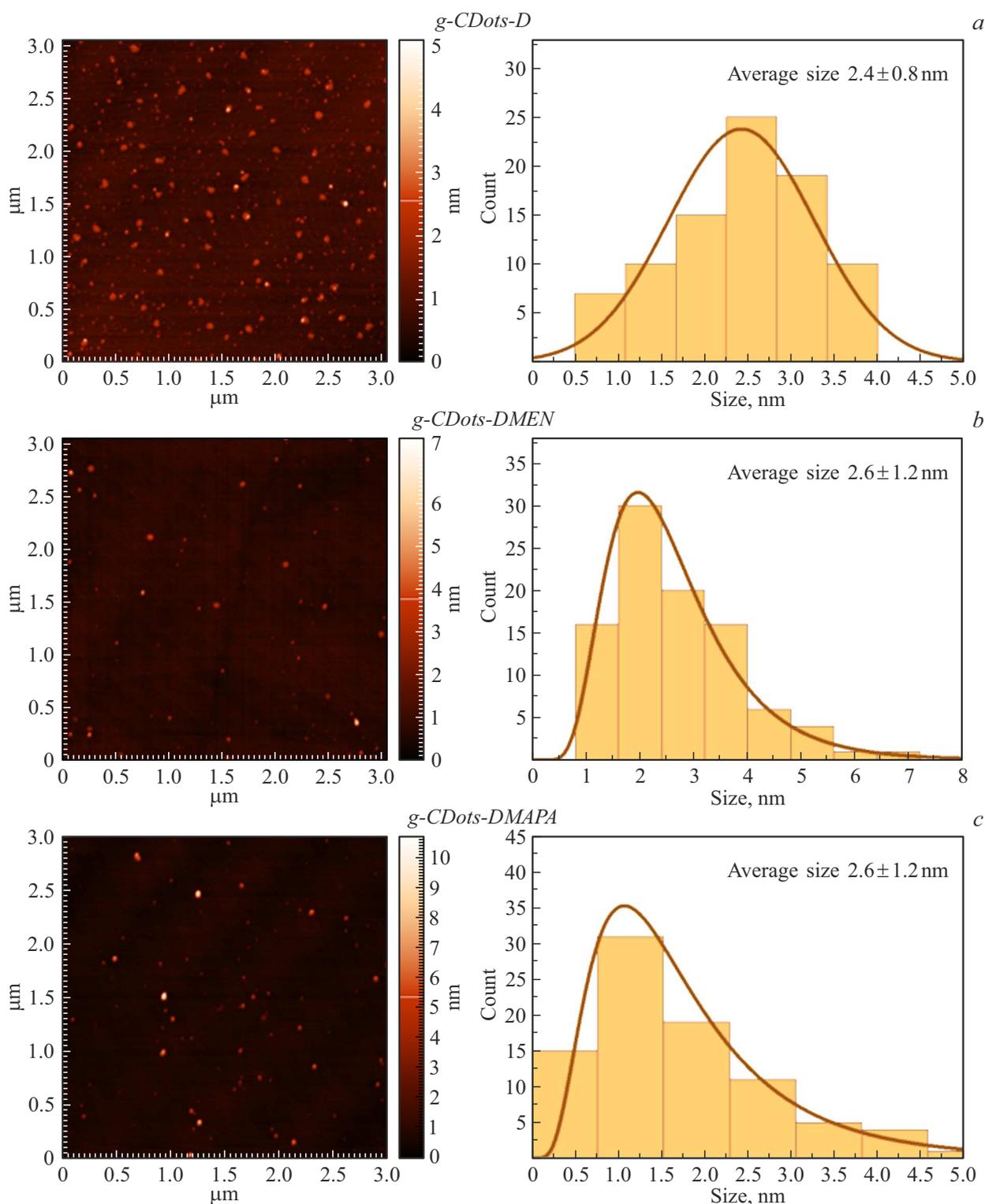


Рис. 1. Изображения с АСМ для УТ *g-CDots-D*, *g-CDots-DMAPA* и *g-CDots-DMEN* и соответствующие гистограммы распределения их размеров.

фурье-спектры поглощения графитных УТ *g-CDots-D*, а также графитных аминированных *g-CDots-DMEN* и *g-CDots-DMAPA* и прекурсора (лимонная кислота, СА), нейтрализованного с помощью NaOH для сопоставле-

ния. Для ИК фурье-спектра поглощения УТ *g-CDots-D* характерно наличие двух характеристических полос на 1396 и 1566 cm^{-1} , соответствующих симметричным и асимметричным валентным колебаниям нейтрализован-

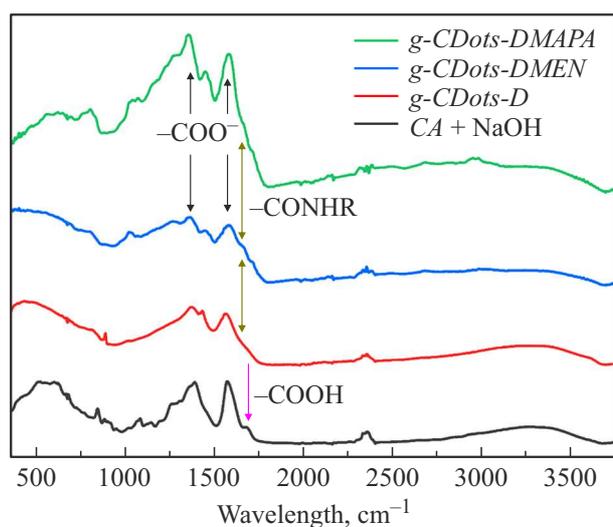


Рис. 2. ИК фурье-спектры поглощения УТ *g-CDots-D*, *g-CDots-DMAPA*, *g-CDots-DMEN* и молекул СА, нейтрализованных с помощью NaOH. Характеристические частоты отмечены стрелками.

ных карбоксильных групп на поверхности УТ. Сдвиг в положении полос УТ относительно молекулярного прекурсора СА (1385 и 1566 cm^{-1}) обусловлен их формированием остатками карбоксильных групп молекул СА на поверхности УТ. Для ИК фурье-спектра поглощения графитных УТ *g-CDots-DMEN* и *g-CDots-DMAPA* характерно, кроме полос на 1350 и 1574 cm^{-1} , соответствующих симметричным и асимметричным валентным колебаниям карбоксильных групп, также наличие еще одной характеристической полосы на 1662 cm^{-1} , что соответствует валентным колебаниям вторичного амида ($-\text{CONHR}$). Присутствие данной полосы вторичного амида является следствием ковалентного связывания карбоксильных групп УТ с аминогруппами молекул *DMEN* (для *g-CDots-DMEN*) или *DMAPA* (для *g-CDots-DMAPA*).

На рис. 3 представлены спектры поглощения и люминесценции графитных УТ *g-CDots-D* (а), *g-CDots-DMEN* (б), *g-CDots-DMAPA* (с). Для исходных графитных УТ *g-CDots-D* характерно поглощение от УФ до ближней видимой области спектра с характерным плечом на 290 nm . Спектры поглощения аминированных графитных УТ *g-CDots-DMEN* и *g-CDots-DMAPA* имеют аналогичный вид с более выраженным плечом для УТ *CDots-DMEN* и менее выраженным для УТ *g-CDots-DMAPA*.

Наблюдаемые особенности в спектрах поглощения полностью согласуются с данными, полученными ранее для аналогичных графитных УТ [16,17]. Из рис. 3, а видно, что для графитных УТ *g-CDots-D* характерна широкая ФЛ в диапазоне $400\text{--}700\text{ nm}$, вид которой практически не изменяется при изменении длины волны возбуждения от 300 до 420 nm с шагом 40 nm . Тогда как для аминированных графитных УТ *g-CDots-DMEN*

в спектре ФЛ наблюдаются два пика на длинах волн 388 и 468 nm . Для аминированных графитных УТ *g-CDots-DMAPA* в спектре ФЛ наблюдаются три пика на длинах волн 440 , 489 и 531 nm с максимальной интенсивностью центрального пика. Наблюдаемые особенности в спектрах ФЛ аминированных графитных УТ могут свидетельствовать о молекулярной природе их люминесцирующих центров, что согласуется с ранее полученными данными для аналогичных УТ [19].

На рис. 4 представлена кинетика затухания ФЛ УТ *g-CDots-D* (а), *g-CDots-DMEN* (б), *g-CDots-DMAPA* (с) при возбуждении на 410 nm . При аппроксимации биэкспоненциальной функцией (1) кривых затухания ФЛ были получены средние значения времен затухания 4.2 (*g-CDots-D*), 7.4 (*g-CDots-DMEN*) и 5.5 ns (*g-CDots-DMAPA*). Полученные данные согласуются с типичными временами затухания ФЛ УТ [16,17,19].

Для проведения фотокаталитических экспериментов по генерации водорода производилось смешивание УТ и катализатора NiP в молярном соотношении 1:1 в водном растворе при pH 6 в присутствии донора электронов в виде ЭДТА. На рис. 5 представлены контуры генерации водорода при использовании фотопоглотителей в виде графитных (*g-CDots-D*) и аминированных графитных (*g-CDots-DMEN* и *g-CDots-DMAPA*) УТ. Использование исходных графитных УТ *g-CDots-D* позволяет получить $16.8\text{ }\mu\text{L}$ сгенерированного водорода в течение 4 h. Аминирование поверхности УТ приводит к увеличению получаемого водорода за аналогичное время до 36.7 и $45.4\text{ }\mu\text{L}$ для УТ *g-CDots-DMAPA* и *g-CDots-DMEN*. Большее количество сгенерированного водорода для УТ *g-CDots-DMEN* по отношению к УТ *g-CDots-DMAPA* может быть обусловлено более эффективным переносом заряда от УТ к катализатору за счет более короткой длины молекулы *DMEN* по отношению к *DMAPA*. Таким образом, аминирование поверхности УТ позволяет в 2.7 раза усилить генерацию водорода в данных фотокаталитических системах.

Заключение

В настоящей работе были получены и исследованы структурные и оптические свойства графитных и аминированных графитных УТ на основе СА. Применение ИК фурье-спектроскопии поглощения позволило установить наличие на поверхности УТ карбоксильных групп. Данные поверхностные группы были использованы для аминирования УТ молекулами *DMEN* и *DMAPA*. Оптические свойства полученных УТ были изучены с помощью спектроскопии UV-VIS поглощения и люминесцентной спектроскопии. Предположено, что графитные и аминированные графитные УТ обладают молекулярными центрами. Применение полученных УТ в качестве светопоглотителей с молекулярным катализатором типа Дюбуа $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{N}_2)_2]^{2+}$, содержащим внешнею координаци-

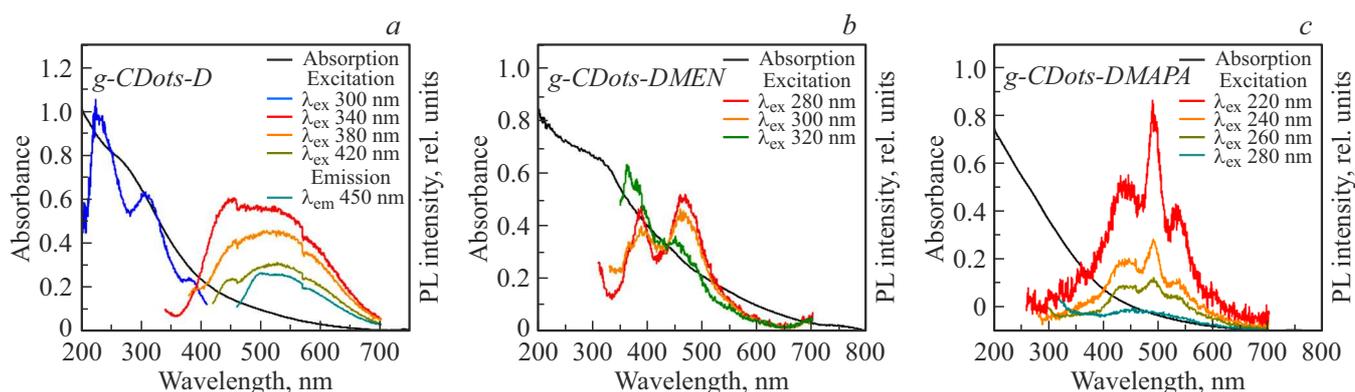


Рис. 3. Спектры поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ УТ *g-CDots-D* (a), *g-CDots-DMEN* (b) и *g-CDots-DMAPA* (c) при различных длинах волн возбуждения и регистрации, как показано на легенде рисунка.

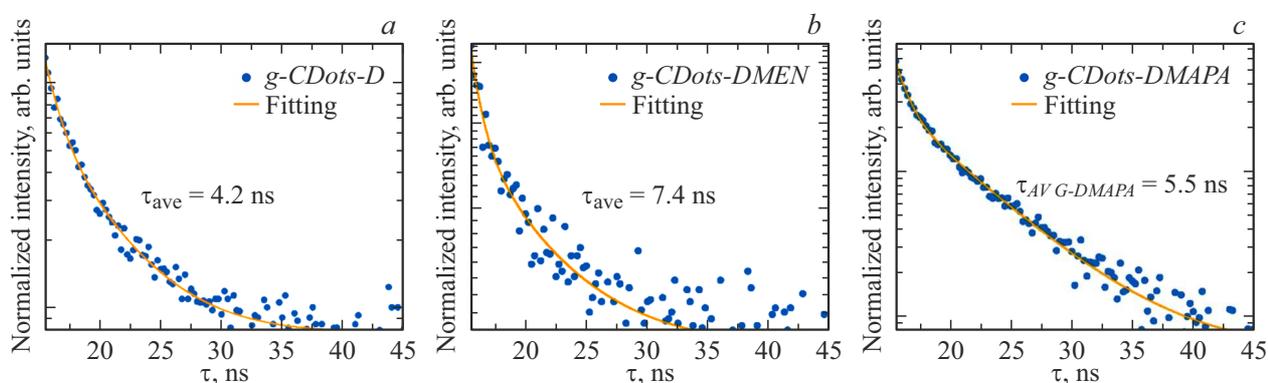


Рис. 4. Кривые затухания ФЛ УТ *g-CDots-D* (a), *g-CDots-DMEN* (b) и *g-CDots-DMAPA* (c) при возбуждении на 410 nm.

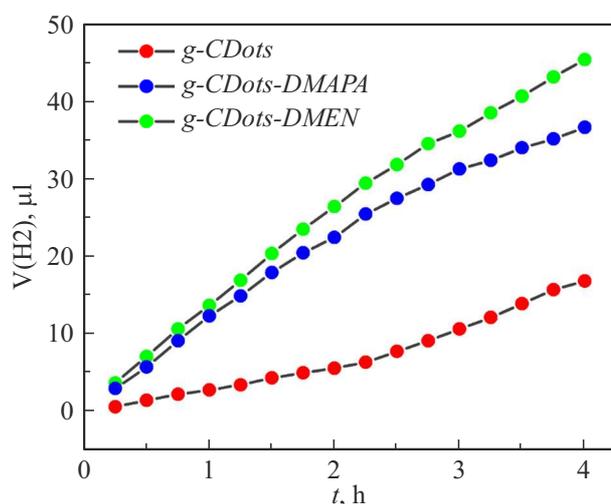


Рис. 5. Контуры генерации водорода фотокаталитических систем УТ/NiP (УТ: *g-CDots*, *g-CDots-DMAPA*, *g-CDots-DMEN*) в воде при pH 7 с использованием ЭДТА в качестве донора электронов.

онную сферу с фосфоновыми группами, позволило установить влияние аминирования поверхности УТ, а также

длины используемого амина на генерацию водорода. Показано, что использование процедуры аминирования поверхности УТ молекулами *DMEN* позволяет в 2.7 раза усилить генерацию водорода. Также установлено, что эффективность генерации водорода зависит от длины алифатической цепи используемого амина — более короткая цепь оказывается более эффективной для задач фотокаталитической

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФНФ в рамках научного проекта № 22-73-00141.

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** (40), 12736–12737 (2004). DOI: 10.1021/ja040082h
- [2] S.N. Baker, G.A. Baker. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **49** (38), 6726–6744 (2010). DOI: 10.1002/anie.200906623

- [3] L. Xiao, H. Sun. *Nanoscale Horiz*, **3** (6), 565–597 (2018). DOI: 10.1039/c8nh00106e
- [4] S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **52** (14), 3953–3957 (2013). DOI: 10.1002/anie.201300519
- [5] F. Yuan, Z. Wang, X. Li, Y. Li, Z. Tan, L. Fan, S. Yang. *Adv. Mater.*, **29** (3), 1604436 (2017). DOI: 10.1002/adma.201604436
- [6] N.V. Tepliakov, E.V. Kundelev, P.D. Khavlyuk, Y. Xiong, M.Y. Leonov, W. Zhu, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, A.L. Rogach, I.D. Rukhlenko. *ACS Nano*, **13** (9), 10737–10744 (2019). DOI: 10.1021/acs.nano.9b05444
- [7] Y.F. Kang, Y.H. Li, Y.W. Fang, Y. Xu, X.M. Wei, X.B. Yin. *Sci. Rep.*, **5**, 11835 (2015). DOI: 10.1038/srep11835
- [8] E.A. Stepanidenko, I.A. Arefina, P.D. Khavlyuk, A. Dubavik, K.V. Bogdanov, D.P. Bondarenko, S.A. Cherevko, E.V. Kundelev, A.V. Fedorov, A.V. Baranov, V.G. Maslov, E.V. Ushakova, A.L. Rogach. *Nanoscale*, **12** (2), 602–609 (2020). DOI: 10.1039/c9nr08663c
- [9] E.V. Kundelev, N.V. Tepliakov, M.Y. Leonov, V.G. Maslov, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (19), 8121–8127 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c02373
- [10] E.V. Kundelev, N.V. Tepliakov, M.Y. Leonov, V.G. Maslov, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10** (17), 5111–5116 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b01724
- [11] E.V. Kundelev, E.D. Strievich, N.V. Tepliakov, A.D. Murkina, A.Y. Dubavik, E.V. Ushakova, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, I.D. Rukhlenko, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. C*, **126** (42), 18170–18176 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c05926
- [12] X. Shan, L. Chai, J. Ma, Z. Qian, J. Chen, H. Feng. *Analyst*, **139** (10), 2322–2325 (2014). DOI: 10.1039/c3an02222f
- [13] A.H. Loo, Z. Sofer, D. Bouša, P. Ulbrich, A. Bonanni, M. Pumera. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (3), 1951–1957 (2016). DOI: 10.1021/acsami.5b10160
- [14] H. Yu, Y. Zhao, C. Zhou, L. Shang, Y. Peng, Y. Cao, L.Z. Wu, C.H. Tung, T. Zhang. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3344–3351 (2014). DOI: 10.1002/cssc.201700943
- [15] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Kalytchuk, S.V. Kershaw, Y. Wang, P. Wang, T. Zhang, Y. Zhao, H. Zhang. *ACS Nano*, **7** (12), 11234–11241 (2013). DOI: 10.1021/nn405017q
- [16] B.C.M. Martindale, G.A.M. Hutton, C.A. Caputo, E. Reisner. *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (18), 6018–6025 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b01650
- [17] B.C.M. Martindale, G.A.M. Hutton, C.A. Caputo, S. Prantl, R. Godin, J.R. Durrant, E. Reisner. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **129** (23), 6559–6463 (2017). DOI: 10.1002/anie.201700949
- [18] M.A. Gross, A. Reynal, J.R. Durrant, E. Reisner. *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (1), 356–366 (2014). DOI: 10.1021/ja410592d
- [19] И.В. Маргарян, А.М. Митрошин, А.Ю. Дубовик, Е.В. Кунделев. *Опт. и спектр.*, **131** (7), 985 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.07.56135.4977-23