

06

Исследование продуктов гидротермальной обработки растворов олигохитозана

© Е.Р. Гасилова,[¶] А.О. Ситникова, Н.Н. Сапрыкина, Е.Н. Власова, Ю.А. Скорик, А.В. Якиманский

Филиал федерального государственного бюджетного учреждения „Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“ —

Институт высокомолекулярных соединений,

199004 Санкт-Петербург, Россия

[¶] e-mail: Katja.Gasilova@gmail.com

Поступило в Редакцию 18 октября 2024 г.

В окончательной редакции 18 октября 2024 г.

Принято к публикации 18 октября 2024 г.

Исследовано фазовое разделение полисахаридов при их гидротермальном синтезе на пористые углеродные сферы размером от десятков до тысяч нанометров и люминесцентные углеродные наноточки размером менее 10 nm. Фазы получены из разбавленных растворов олигомера хитозана. Исследованы спектры поглощения и люминесценции углеродных наноточек, а углеродные сферы охарактеризованы методами светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что рост продолжительности синтеза приводит к увеличению степени карбонизации обоих компонентов, а также к росту размеров углеродных сфер. Впервые показано, что квантовый выход и ширина линии люминесценции хитозанных углеродных наноточек зависят от степени заполнения автоклава исходным раствором.

Ключевые слова: углеродные наноточки, углеродные сферы, гидротермальный синтез, светорассеяние, люминесценция.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59729.232-24

Введение

Гидротермальной обработке растворов органических соединений стали уделять внимание как дешевому методу переработки органических отходов в связи с нарастающими экологическими проблемами. При гидротермальной обработке происходит ряд реакций, включающих гидролиз, изомеризацию, дегидратацию, конденсационную полимеризацию и ароматизацию [1]. Интерес представляют и образующиеся в результате карбонизации сферические пористые углеродные частицы размером от 50 nm до нескольких микрометров, так называемые углеродные сферы (УС). УС имеют перспективы применений в различных областях (в качестве суперконденсаторов, в катализе и биомедицине) [2]. Кроме того, при гидротермальной обработке растворов органических соединений также могут быть получены и люминесцентные наночастицы размером меньше 20 nm, так называемые углеродные наноточки (УНТ). УНТ — новый класс люминесцирующих наноразмерных структур, открытых в 2004 г. при анализе продуктов синтеза углеродных нанотрубок [3]. УНТ содержат взаимно упорядоченные включенные сопряженных ароматических —С=С-доменов, диспергированные в аморфной углеродной матрице. Поверхность УНТ содержит различные группы (—С=О, —СООН, —NH₂, —ОН и др.). Заряженные поверхностные группы отвечают за стабильность дисперсий С-точек в воде. Преимущество УНТ для биомедицины по сравнению с квантовыми точками из полупроводников и перовскитов, а также с органиче-

скими красителями, состоит в нетоксичности, большей стабильности и диспергируемости УНТ в воде [4]. Бурное развитие исследований люминесцентных свойств и способов получения УНТ было вызвано перспективой их применений в различных областях — биомедицине, фотокатализе и солнечной энергетике. Наличие потенциальных атомов-допантов (азота, серы, фосфора и бора) в исходных веществах приводит к включению этих атомов в состав УНТ и к изменению их спектров люминесценции. Нуклеация и рост зародышей упорядоченных кластеров УНТ в процессе обработки исходных растворов изучены менее всего [5], а разделение реакционной среды на УНТ и УС фактически не изучали. Оптические свойства УНТ достаточно сложны для интерпретации из-за сложной структуры УНТ, включающей различные поверхностные функциональные группы, атомы углерода с sp²- и sp³-гибридизацией, наличие вкраплений локально упорядоченных ароматических углеродных участков в аморфной матрице. К настоящему времени накоплено большое разнообразие УНТ, полученных из разных молекул и макромолекул различными методами. Люминесценцию УНТ трактуют по аналогии с квантовыми точками, зависящими от квантово-размерных эффектов и поверхностных дефектов, или по аналогии с люминесцентными свойствами графенов, эмиссия которых вызвана краевыми и внутренними состояниями [6]. Моделирование УНТ включением ароматических соединений в матрицу нелюминесцирующего аморфного полимера успешно воспроизвело черты люминесценции УНТ [7]. Многие придерживаются модели экситонов

Френкеля, эмиссия которых вызвана рекомбинацией пар электрон–дырка на локализованных дефектах или на поверхностных состояниях [8]. Некоторые авторы считают источником люминесценции УНТ низкомолекулярные ароматические соединения [9]. Поскольку трудно сопоставлять свойства УНТ, полученных в различных работах, использующих различные условия синтеза и исходные вещества, наиболее интересны работы, в которых изучено влияние параметров синтеза на люминесцентные свойства УНТ. Подобные фундаментальные исследования велись для УНТ, полученных из концентрированных растворов низкомолекулярных соединений. Например, для гидротермальных УНТ были исследованы: влияние объема заполнения автоклава (ΔV) на размеры УНТ, полученных из растворов сахарозы [10]; влияние времени гидротермальной обработки (Δt) на люминесцентные свойства УНТ, полученных из водных растворов глюкозы [11]; влияние температуры реакции (T) на квантовый выход УНТ, полученный из бинарных растворов лимонной кислоты и мочевины (источнике азота) [12]. Однако следует иметь в виду, что в результате синтеза УНТ из концентрированных растворов низкомолекулярных соединений большая часть вновь образовавшихся соединений уходит в осадок.

Наибольший практический интерес в виду экологичности гидротермального синтеза и дешевизны сырья представляют УНТ, полученные гидротермальной обработкой растворов природных полисахаридов. Перспективным сырьем для получения УНТ с наибольшим квантовым выходом считаются азотсодержащие природные соединения, наиболее известным представителем которых является хитозан [13,14].

В задачу настоящей работы входило исследование влияния параметров гидротермального синтеза (длительности, температуры и степени заполнения автоклава) водных растворов хитозана на люминесцентные свойства УНТ. Поскольку олигомеры в отличие от высокомолекулярных хитозанов, могут быть диспергированы даже в воде [15], для получения УНТ и УС был проведен гидротермальный синтез водных растворов олигомера хитозана (ОС). Как оказалось, водные растворы ОС не были молекулярно-дисперсными, они содержали субмикронные коллоидные частицы. Поскольку локальная концентрация в исходных субмикронных частицах ОС была высока, мы вели гидротермальный синтез УНТ при концентрациях исходного вещества на один–два порядка меньших, чем в большинстве работ по гидротермальному синтезу низкомолекулярных соединений. При этом осадка почти не было, а получающиеся дисперсии содержали две фракции — люминесцирующих УНТ и крупных УС, размер которых в растворе анализировали с помощью светорассеяния, а в высушенном состоянии — с помощью сканирующей электронной микроскопии. Задача состояла в исследовании влияния параметров гидротермального синтеза (времени выдержки Δt , температуры T и объема заполнения автоклава ΔV) водных дисперсий ОС на характеристики обеих фракций

Условия гидротермальной обработки водных растворов олигохитозана

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, \text{h}$	$\Delta V, \text{ml}$	QY, %
От времени выдержки Δt			
180	6	20	3.4
180	16	20	3.4
180	18	20	9.0
180	24	20	9.3
От объема заполнения автоклава ΔV			
180	24	5	1.8
180	24	16	5.2
180	24	35	6.6

Примечание. QY — квантовый выход люминесценции.

(УНТ и УС). С помощью ИК спектров анализировали изменение химической структуры в результате гидротермальной обработки.

1. Методика эксперимента

Использован олигомер хитозана (Bioprogress, Russia) (молекулярной массы $1.5 \cdot 10^4$, степени дезацетилирования 97%) [16]. Разбавленные растворы (концентрация $c = 0.5 \text{ mg/ml}$) обрабатывали гидротермальным синтезом в автоклаве с тефлоновым вкладышем на 50 ml. Параметры синтеза приведены в таблице. Условия синтеза далее будут обозначены в следующем порядке: $T/\Delta t/\Delta V$ (T — температура синтеза, Δt — длительность синтеза, ΔV — объем раствора олигохитозана в автоклаве).

Динамическое (ДРС) и статическое (СРС) рассеяние света исходных дисперсий ОС и продуктов гидротермального синтеза были измерены на установке Фотокор_FC. Источником света являлся гелий-неоновый лазер ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) мощностью 20 mW. Температура ванны с декалином была $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Угол рассеяния θ изменяли автоматически от 40° до 130° и затем обратно до 40° с шагом 10° . При каждом угле рассеяния сигнал накапливали в течение 80 s. Автокорреляционные функции интенсивности рассеянного (ACF) света анализировали, используя программу DynaLS, позволяющую определить гидродинамический радиус эквивалентной сферы R_h , рассчитанный по уравнению Стокса–Эйнштейна в предположении о том, что частицы представляют собой сферы. Кажущееся значение гидродинамического радиуса определяли при каждом угле $R_h(\theta) = kT/(6\pi\eta_s D)$, где k — константа Больцмана, η_s — вязкость растворителя, D — коэффициент взаимной диффузии, определяемый по скорости затухания ACF: $D = \langle \Gamma \rangle / q^2$,

где $q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$ — волновой вектор, (n — показатель преломления растворителя), $\langle \Gamma \rangle$ — скорость затухания ACF. R_h определяли, экстраполируя $R_h(\theta)$ к $\theta \rightarrow 0$.

Радиус инерции дисперсий $R_g = (\langle R_g^2 \rangle)^{1/2}$ был определен с помощью уравнения Берри [17], описывающего угловую зависимость избыточной интенсивности рассеянного света, равной интенсивности рассеяния раствора (I) минус интенсивность рассеяния растворителя (I_s):

$$\frac{1}{\sqrt{P(\theta)}} = 1 + q^2 \langle R_g^2 \rangle / 6, \quad (1)$$

где $\langle R_g^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус инерции, $P(\theta) = [I(\theta) - I_s(\theta)] / [I(0) - I_s(0)]$ — форм-фактор.

Электростатический потенциал был определен с помощью установки по электрофоретическому ДРС (ЭДРС), Фотокор-компакт-Z (лазер мощностью 25 мВт с длиной волны 638 нм). Электрофоретическая подвижность в приложенном электрическом поле определяется как $\mu_E = v/E$, где v — скорость, измеряемая методом ЭДРС. Поверхностный электростатический потенциал (ξ) определяли с помощью уравнения Смолуховского $\mu_E = \varepsilon \varepsilon_0 \xi / \eta_s$, где ε и ε_0 — диэлектрические проницаемости растворителя и вакуума соответственно.

Спектры поглощения измеряли на установках UV-1600 и UV-1800 (Shimadzu). Спектры флуоресценции — на установках RF-3600 и RF-5301 (Shimadzu), использующих ксеноновые лампы в качестве источников света. Для измерения люминесценции дисперсии УНТ разбавляли в 10 раз и фильтровали через шприцевые мембранные нейлоновые фильтры с порами 0.1 и 0.22 μm . Диализ дисперсий проводили через диализные мембраны, отсекающие молекулы с массой ≤ 1000 Da.

Квантовый выход люминесценции (QY) определяли по формуле

$$QY = 0.54 \frac{L_x A_{st} n_x^2}{A_x L_{st} n_{st}^2}, \quad (2)$$

где 0.54 — квантовый выход люминесценции сульфата хинина в 0.1 N H_2SO_4 ; A — амплитуда абсорбции на длине волны возбуждения; L — интеграл под максимумом люминесценции в области перекрывания спектров люминесценции эталона и исследуемого вещества. Индексы st и x относятся к эталону (раствору хинин сульфата) и исследуемому раствору соответственно.

ИК спектры были получены с помощью спектрометра Vertex-70 (Bruker), оснащенного сменным Zn-Se кристаллом с фиксированным углом отражения (PIKE Technologies).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) была выполнена на микроскопе Jeol GSM-35CF. Использовали напряжение 5 kV, детектор SE2. Исследовали высушенные на алюминиевой подложке при комнатной температуре разбавленные водные диализованные растворы исходного OCS и его дисперсий, полученные в ходе гидротермального синтеза.

2. Результаты

2.1. Оценка размеров наночастиц олигохитозана

На рис. 1 приведена микрофотография высушенных образцов OCS, полученная методом электронной микроскопии.

OCS образует сферические наночастицы среднего диаметра 90 нм, морфология которых напоминает сферолиты. Методами динамического и статического рассеяния света были определены радиус инерции и гидродинамический радиус OCS в водных растворах $R_g \approx 200$ нм, $R_h = 159$ нм (растворы были центрифугированы 10 мин при 8000 rpm). Отличие размеров сферических наночастиц в растворе и в твердом состоянии свидетельствует о существенном набухании частиц OCS в растворе. ξ -потенциал OCS в водном растворе был положителен $\xi = 23$ мВ, что указывало на присутствие положительно заряженных NH_3^+ -групп на поверхности наночастиц [18].

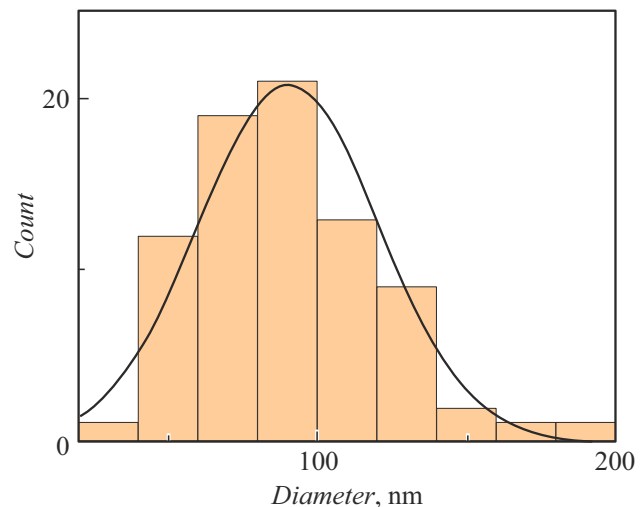
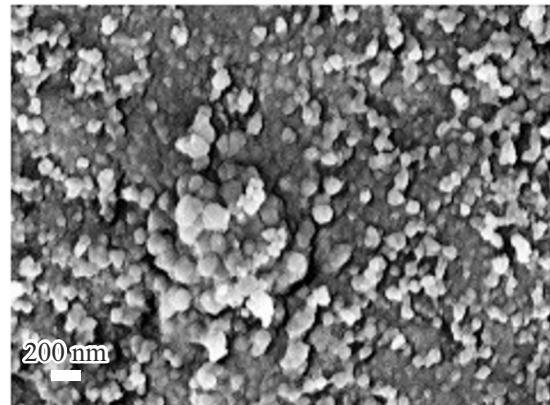


Рис. 1. Микрофотография СЭМ частиц OCS, (масштаб 200 nm), и гистограмма распределения их диаметров.

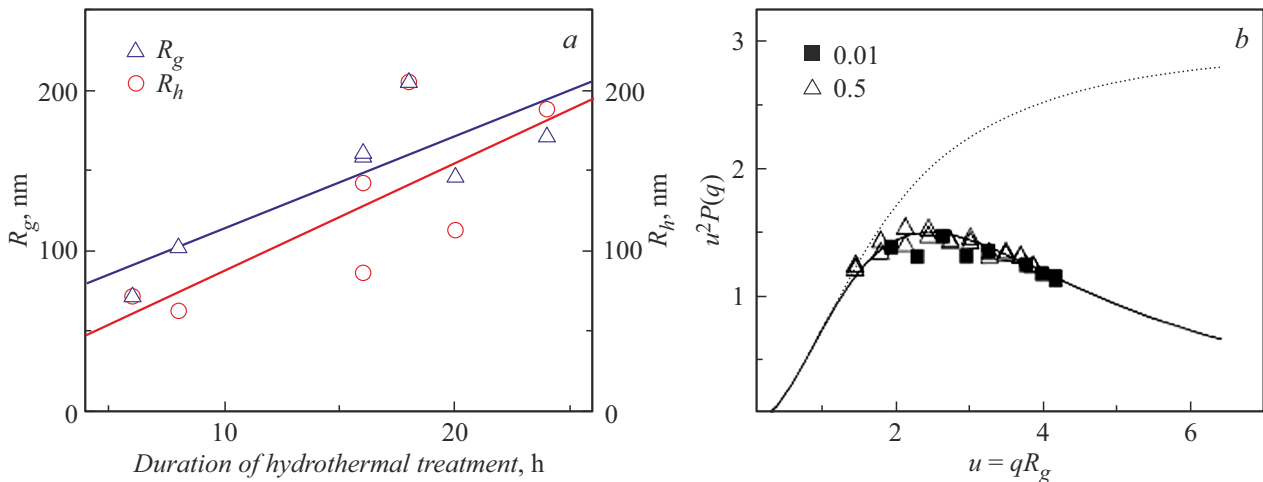


Рис. 2. *a* — зависимость размеров субмикронных частиц в дисперсиях, полученных гидротермальным синтезом растворов OCS, от Δt для серии 180/ Δt /20; *b* — безразмерная угловая зависимость приведенного форм-фактора от приведенного радиуса инерции для дисперсии 180/16/20. Пунктирная кривая рассчитана по уравнению (3) для линейных макромолекул, сплошная кривая — для наногелей. Точки соответствуют приведенным значениям концентрации в г/л.

2.2. Бимодальное распределение размеров продуктов гидротермального синтеза

В нефитрированных образцах светорассеяние было обусловлено существованием субмикронных коллоидов, размер которых повышался с ростом продолжительности синтеза (рис. 2, *a*).

Близость значений R_g и R_h указывает на сферическую форму субмикронных частиц. Субмикронные частицы представляют собой наногели, как следует из сопоставления угловой зависимости интенсивности рассеянного света в координатах Кратки (рис. 2, *b*) с аналитическими кривыми, рассчитанными для форм-фактора линейных полимеров ($C=1$) и наногелей ($C=0$) [19]:

$$P(q) = \frac{1 + Cu^2/3}{\left(1 + \frac{(1+C)u^2}{6}\right)^2}. \quad (3)$$

Субмикронные наногели эффективно удалялись фильтрацией дисперсий через фильтр с порами 0.1 и 0.22 μm , о чем свидетельствовало резкое уменьшение интенсивности рассеяния до уровня, превышающего интенсивности рассеяния растворителя (воды) в 3–4 раза. R_h мелкой фракции не удалось оценить, поскольку он был меньше 2 nm, однако мелкая фракция давала существенный вклад в люминесценцию (рис. 3, *a*). В результате диализа через поры с диаметром 1000 Da субмикронные наногели оставались в растворе (по данным светорассеяния), однако они слабо люминесцировали (рис. 3, *a*). При фильтрации люминесцирующие частицы остались в растворе.

На рис. 3, *b* продемонстрированы типичные спектры поглощения исходной, диализованной и фильтрованной дисперсии 180/6/20. На спектре поглощения нефитрированной исходной дисперсии наблюдается плечо при 200 nm, отнесенное к sp^2 -гибридизации угле-

родных атомов $-C=C-$, и максимум поглощения в районе 280 nm, вызванный sp^3 -гибридизацией связей C–O, C–N [18].

Кроме того, наблюдается монотонно спадающий вплоть до видимой области хвост поглощения слабой интенсивности. Для диализованного образца видна в основном спадающая часть, свидетельствующая о вкладе рассеяния от субмикронных сфер в спектры экстинкции. При фильтрации субмикронные наногели были удалены и соответственно исчезла часть хвоста, ответственная за их вклад в экстинкцию. Оставшийся хвост поглощения, по-видимому, связан с поверхностными группами или дефектами УНТ, в то время как коротковолновое плечо и максимум поглощения следует отнести к сопряженным ароматическим фрагментам в ядре УНТ. Необходимо отметить, что данная картина характерна для большинства спектров поглощения УНТ, причем именно в области хвоста поглощения и возбуждается максимальная люминесценция УНТ.

Таким образом, в результате гидротермальной обработки разбавленных растворов OCS произошло фазовое разделение на нелюминесцирующие сферические субмикронные коллоидные наногели (УС) и низкомолекулярную люминесцирующую фазу УНТ.

2.3. Микрофотографии высушенных диализованных дисперсий УНТ

На рис. 4 приведены микрофотографии диализованных высушенных дисперсий 180/6/20 (слева) и 180/16/20 (справа).

При шестичасовом синтезе, по-видимому, остались линейные фрагменты олигомерных молекул, которые образовали игольчатые кристаллы. Кроме того, видны сферические УС (их средний диаметр 30 nm), вкраплен-

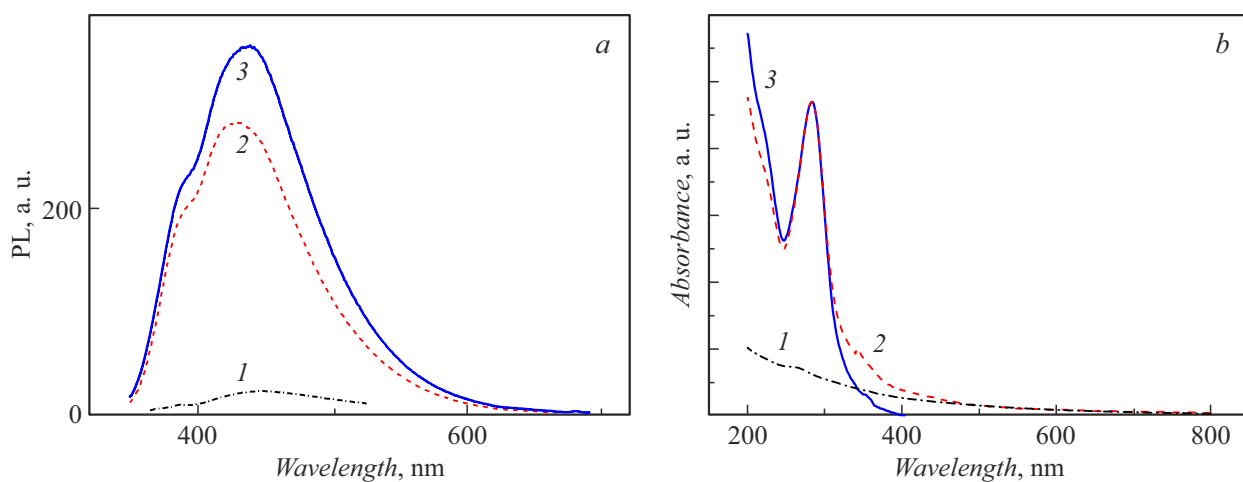


Рис. 3. Спектры люминесценции (a) и поглощения (b) дисперсии 180/6/20. Обозначения кривых: диализованный (1), исходный (2) и фильтрованный (3). Длина волны возбуждения — 340 nm. Спектры поглощения исходного и фильтрованного растворов нормированы на амплитуду максимума. Спектр поглощения диализованного раствора совмещен с хвостом спектра исходной дисперсии.

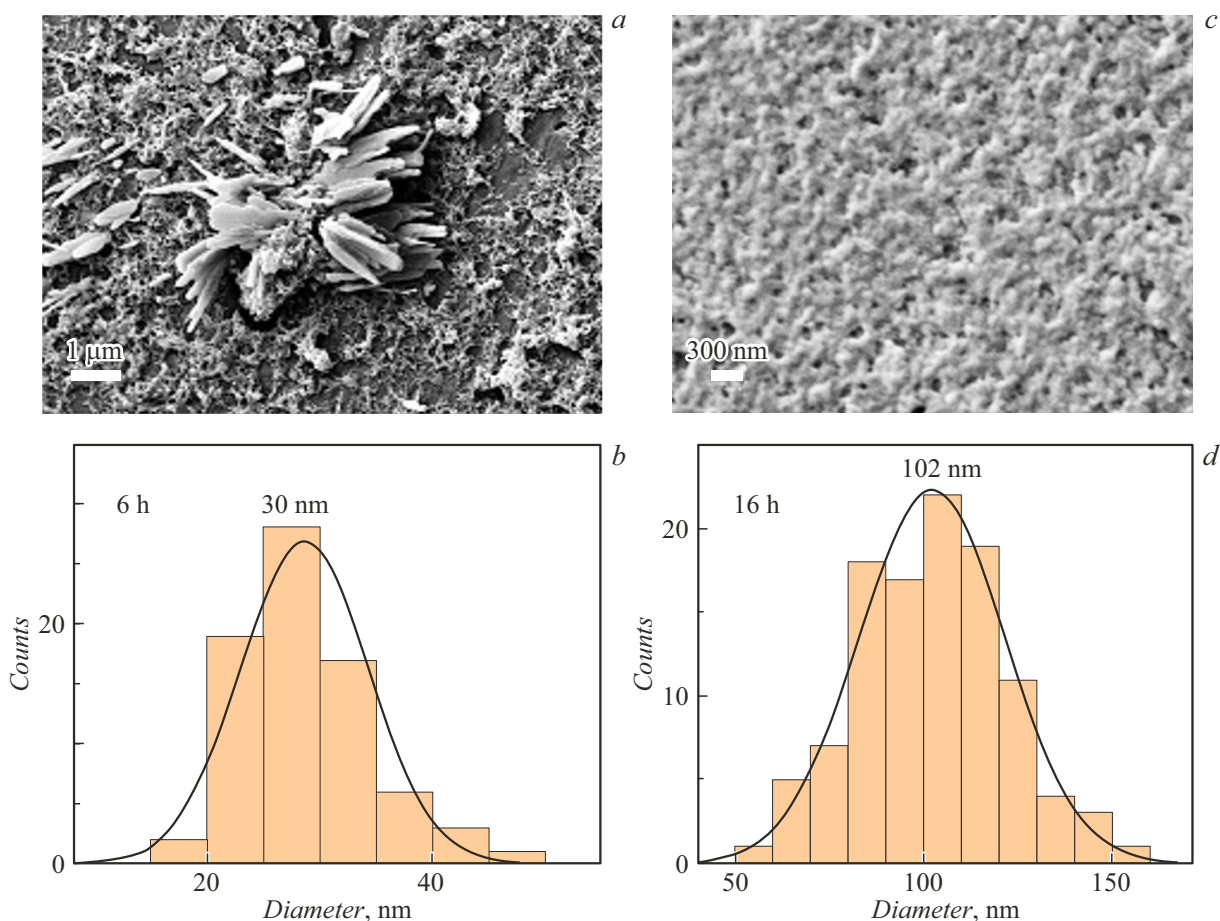


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ высушенных диализованных дисперсий: 180/6/20 (масштаб 1 μm) (a) и 180/16/20 (масштаб 300 nm) (c). Гистограммы диаметров УС 180/6/20 (b) и 180/16/20 (d).

ные в аморфную гелеобразную матрицу. При шестнадцатичасовом синтезе линейных фрагментов не оста-

лось, размер УС вырос до 100 nm, они по-прежнему вкраплены в аморфную матрицу, напоминающую гель.

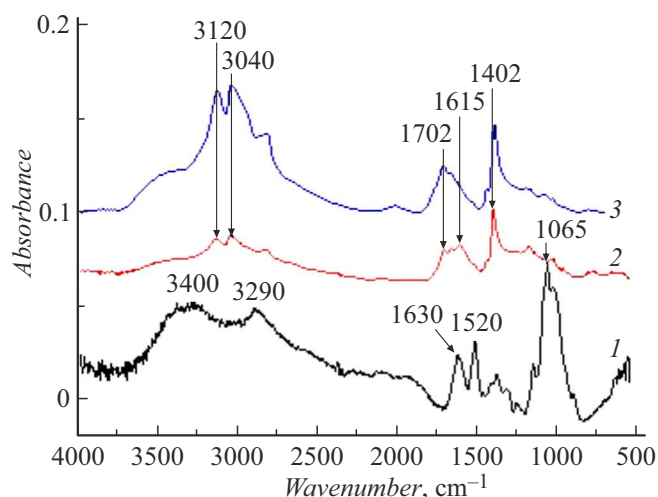


Рис. 5. ИК спектры исходного OCS (№ 1) и лиофилизованных дисперсий 180/6/20 (№ 2) и 180/16/20 (№ 3).

Таким образом, размер высохших УС увеличивается с ростом Δt аналогично росту размеров коллоидов УС. При высушивании размер УС сильно уменьшается по сравнению с размером набухших коллоидных сферических наногелей. Самоорганизующаяся при высыхании на подложке аморфная часть явно принадлежит низкомолекулярным фрагментам, молекулярный вес которых превышал размер пор диализной мембраны (1000 Da).

2.4. ИК спектры олигохитозана до и после гидротермальной обработки

ИК спектры до и после гидротермальной обработки представлены на рис. 5. В результате гидротермальной обработки в спектре появляются полосы 3120, 3040 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к колебаниям различных соединений, содержащих $\text{CR}^1\text{R}^2=\text{CHR}^3$ группы. Полоса 1402 cm^{-1} в гидротермально обработанных образцах может быть связана с третичными спиртами. Возникшая в результате гидротермальной обработки полоса 1615 cm^{-1} свидетельствует об образовании $\text{C}=\text{C}$ -связей. Полоса 1702 cm^{-1} в образцах, прошедших гидротермальную обработку, свидетельствует о появлении колебаний $\text{C}=\text{O}$ -групп карбоновых кислот. Образование $-\text{COO}^-$ -групп в процессе синтеза УНТ подтверждается также изменением знака ξ -потенциала с положительного для растворов OCS (+20 mV) до отрицательного (-9 mV) для образца 180/6/20. По мере увеличения Δt интенсивность полосы 1702 cm^{-1} возрастает, что указывает на увеличение содержания кислотных остатков. Одновременно с этим происходит дальнейшее разрушение гликозидных связей, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности поглощения в области 1100–1000 cm^{-1} . Вместо полосы OH -групп OCS (3400 cm^{-1}) возникают полосы 3120, 3040 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к возникновению более сильных водородных связей кислотных групп.

2.5. Влияние продолжительности гидротермального синтеза на спектры поглощения продуктов гидротермального синтеза

На рис. 6 приведены спектры поглощения нефилтрованных продуктов гидротермального синтеза (серия 180/ Δt /20 при $\Delta t = 6, 16$ и 24 h). Для всех спектров характерно плечо в районе ~ 220 nm (sp^2 -гибридизация), максимум в районе ~ 280 nm (sp^3 -гибридизация) и медленно спадающий малоинтенсивный хвост поглощения, который тянется вплоть до видимой области. Спектры нормированы на высоту sp^3 -максимума. Видно, что увеличение Δt приводит к относительному возрастанию интенсивности плеча поглощения, т.е. к росту доли двойных связей. Спадающие хвосты поглощения становятся более протяженными и вносят большой вклад в поглощение с увеличением Δt . Видно, что при $6 \leq \Delta t \leq 18$ основной максимум люминесценции расположен при 423 nm, и лишь при наибольшем $\Delta t = 24$ h наблюдается батохромный сдвиг до 433 nm. При температуре 200°C батохромный сдвиг наблюдался уже при $\Delta t = 12$ h. У всех кривых есть дополнительный максимум при 386 nm. Ширина линии на половине высоты (FWHM) растет с Δt .

2.6. Зависимость люминесценции от объема заполнения автоклава и продолжительности гидротермальной обработки

На рис. 7 слева представлены зависимости от ΔV спектров люминесценции, нормированных на амплитуду поглощения при длине волны возбуждения. Видно, что амплитуда спектров существенно увеличивается с ΔV . В средней части рис. 7 представлены зависимости ширины линии на половине высоты (FWHM) от ΔV . Эта зависимость имеет минимум.

Из-за того что зависимости амплитуды спектров и FWHM от ΔV в основном разнонаправлены, зависимость QY (площади поглощения) от ΔV менее ярко выражена. Тем не менее максимальный QY соответствует приблизительно наполовину заполненному автоклаву. Влияние Δt на QY можно оценить из данных, приведенных в таблице. При $T = 180^\circ\text{C}$ QY растет с Δt , однако дальнейшая карбонизация при повышении температуры до 200°C понижает QY .

Выводы

Исследованы исходные дисперсии водорастворимого олигомера хитозана и продукты его гидротермального синтеза методами светорассеяния, сканирующей электронной микроскопии и ИК спектроскопии. Изучены зависимости спектров люминесценции и поглощения от продолжительности и температуры гидротермального синтеза, а также от степени заполнения автоклава.

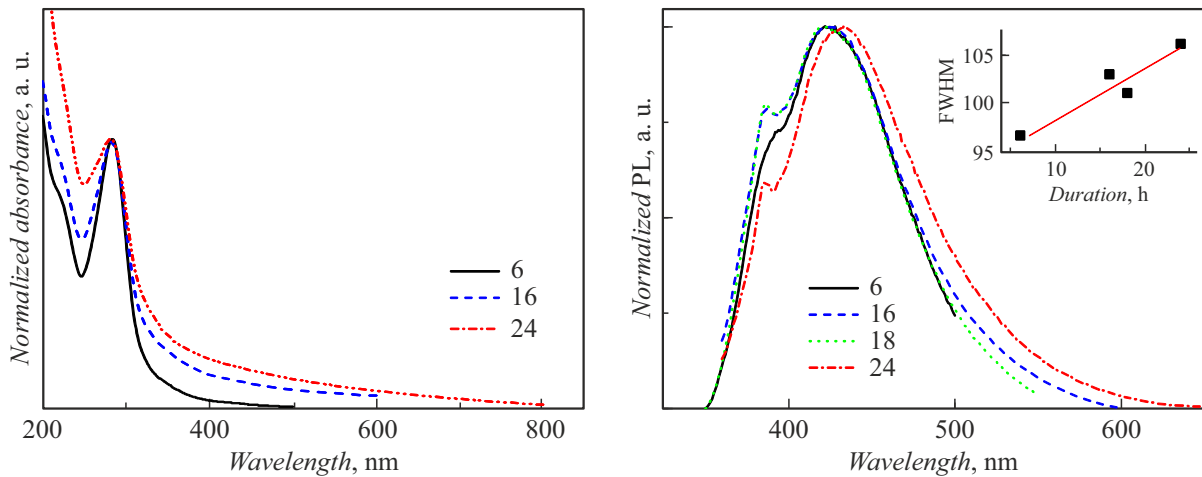


Рис. 6. Влияние продолжительности синтеза на спектры поглощения (слева) и ширину линии люминесценции на половине высоты (справа) серии УНТ_180/Δt/20. Вставка показывает зависимость ширины линии на половине высоты (FWHM) от времени синтеза. Кривые обозначены временем синтеза в часах. Дисперсии УНТ разбавлены в 10 раз.

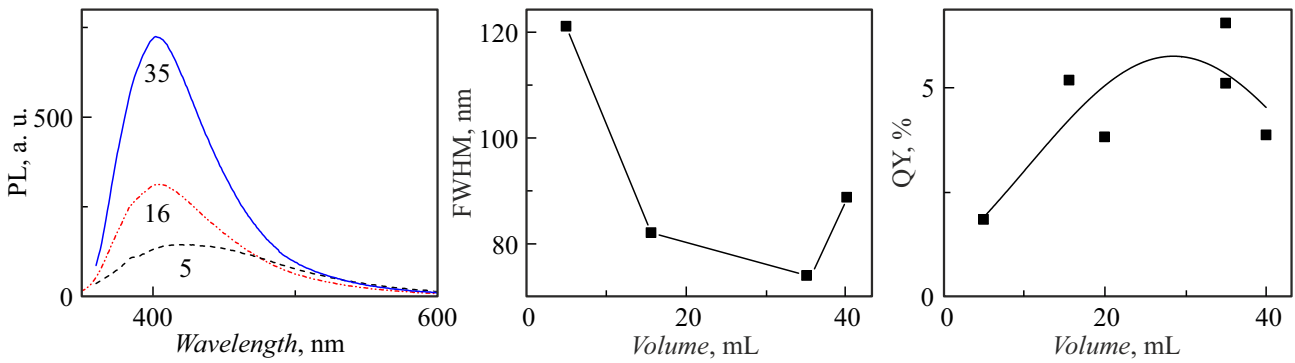


Рис. 7. Спектры люминесценции серии УНТ_180/24/ΔV, нормированные на амплитуду поглощения при длине волны возбуждения (слева); зависимости FWHM (в центре) и QY (справа) от ΔV. Кривые обозначены объемом заполнения автоклава в миллилитрах.

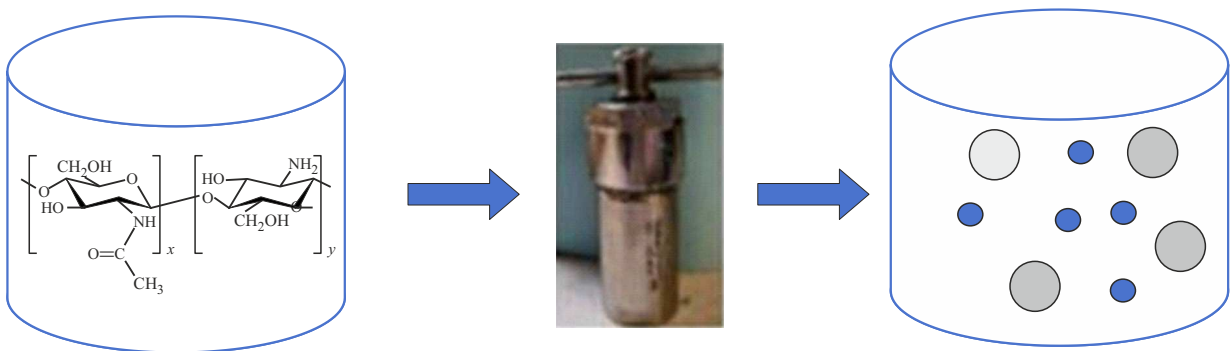


Рис. 8. Схема синтеза.

Показано, что высушенные растворы исходного олигохитозана представляют собой сферолиты, которые сильно набухают в водных растворах. Дисперсии, получившиеся в результате гидротермального синтеза разбавленных растворов олигохитозана, двухфазны (рис. 8).

Дисперсии содержат мелкую люминесцирующую фракцию УНТ размером меньше 2nm и слаболюми-

несцирующие УС субмикронных размеров. С помощью анализа угловых зависимостей светорассеяния показано, что УС представляют собой наногели. Квантовый выход люминесценции мелкой фракции меняется от 2 до 9% при увеличении времени обработки при 180°C. Минимальное время (шестичасовая обработка) недостаточно для разрушения всех гликозидных связей хитозана, и

оставшиеся линейные фрагменты макромолекул хитозана кристаллизуются, как видно на микрофотографиях СЭМ. ИК спектры также показывают неполное уничтожение областей поглощения гликозидных связей при минимальном времени $\Delta t = 6$ h. При увеличении времени гидротермальной обработки происходит дальнейшая карбонизация, которую демонстрирует рост вклада двойных связей в спектрах поглощения, а также изменения в ИК спектрах. С помощью светорассеяния установлено, что размер коллоидных УС растет с карбонизацией. Коллоидную устойчивость УС обеспечивают отрицательные заряды карбоксильных групп, появившихся в результате гидролиза хитозана. Квантовый выход УНТ растет с продолжительностью синтеза от 6 до 24 h в серии $180/\Delta t/20$. Впервые обнаружен экстремальный характер зависимости люминесценции УНТ от степени заполнения автоклава раствором хитозана. При наполовину заполненном автоклаве ширина спектров люминесценции УНТ минимальна, а квантовый выход люминесценции максимален.

Благодарности

Благодарим Д.Н. Пошину и Т.Г. Чулкову (ИВС РАН) за помощь в работе.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом РФФИ и СПбНФ № 23-23-10005.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.H. Marzbali, S. Kundu, P. Halder, S. Patel, I.G. Hakeem, J. Paz-Ferreiro, S. Madapusi, A. Surapaneni, K. Shah. *Chemosphere*, **279**, 130557 (2021). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130557
- [2] K.L.A. Cao, F. Iskandar, E. Tanabe, T. Ogi. *KONA Powder Part. J.*, **2023**, 197 (2023). DOI: 10.14356/kona.2023016
- [3] 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
- [4] B. Wang, S. Lu. *Matter*, **5**, 110 (2022). DOI: 10.1016/j.matt.2021.10.016
- [5] C. Xia, S. Zhu, T. Feng, M. Yang, B. Yang. *Adv. Sci.*, **6** (23), 1901316 (2019). DOI: 10.1002/advs.201901316
- [6] C. Kang, S. Tao, F. Yang, B. Yang. *Aggregate*, **3**, 1 (2022). DOI: 10.1002/agt2.169
- [7] M. Fu, F. Ehrat, Y. Wang, K.Z. Milowska, C. Reckmeier, A.L. Rogach, J.K. Stolarczyk, A.S. Urban, J. Feldmann. *Nano Lett.*, **15** (9), 6030 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02215
- [8] A. Demchenko. *J. Carbon Res.*, **5**, 71 (2019). DOI: 10.3390/c5040071
- [9] M. Righetto, F. Carraro, A. Privitera, G. Marafon, A. Moretto, C. Ferrante. *J. Phys. Chem. C*, **124**, 22314 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06996
- [10] N. Nammahachak, K.K. Aup-Ngoen, P. Asanithi, M. Horpratum, S. Chuangchote, S. Ratanaphan, W. Surareungchai. *RSC Adv.*, **12**, 31729 (2022). DOI: 10.1039/d2ra05989d
- [11] Z. Gan, X. Wu, Y. Hao. *Cryst. Eng. Com.*, **16** (23), 4981 (2014). DOI: 10.1039/c4ce00200h
- [12] Y. Zhang, Y. Wang, X. Feng, F. Zhang, Y. Yang, X. Liu. *Appl. Surf. Sci.*, **387**, 1236 (2016). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.07.048
- [13] H. Ababneh, B.H. Hameed. *Int. J. Biol. Macromol.*, **186**, 314 (2021). DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.06.161
- [14] A.M. Villalba-Rodríguez, R.B. González-González, M. Martínez-Ruiz, E.A. Flores-Contreras, M.F. Cárdenas-Alcaide, H.M.N. Iqbal, R. Parra-Saldívar. *Mar. Drugs*, **20**, 1 (2022). DOI: 10.3390/md20120782
- [15] M. Tian, H. Tan, H. Li, C. You. *RSC Adv.*, **5**, 69445 (2015). DOI: 10.1039/c5ra08358c
- [16] E.R. Gasilova, D.N. Poshina, A.O. Sitnikova, N.N. Saprykina, Y.A. Skorik. *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)*, **42**, 468 (2024). DOI: 10.1007/s10118-024-3069-9
- [17] В.Е. Эскин. *Рассеяние света растворами полимеров* (Наука, Л., 1986)
- [18] E.R. Gasilova, D.N. Poshina, A.O. Sitnikova, Y.A. Skorik. *Proceedings of International Conference on electrical engineering and photonics EExPolytech* (Saint Petersburg, Russia, 2023), p. 19–20. DOI: 10.1109/EExPolytech58658.2023.10318796
- [19] W. Burchard. *Macromolecules*, **10**, 919 (1977). DOI: 10.1021/ma60059a008