

С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій,
Р.В. Ільницький, Б.Н. Кульчицький, Ю.Ю. Старчук

Методика отримання та дослідження оптичних властивостей вуглецевих квантових точок

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025,
Україна, e-mail: svitlana.bardashevcka@gmail.com

Запропонована методика синтезу ВКТ на основі нанопористого вуглецю отриманого із рослинної сировини. Встановлено, що у короткохвильовій області реєструється смуга, зумовлена екситонним механізмом рекомбінації, тоді як у довгохвильовій області вона пов'язана станом дефектів. Кінетика згасання ФЛ не є строго експоненційною що найбільш ймовірно свідчить про розподілений характер згасання від окремих емітерів.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, вуглецеві квантові точки, фотолюмінісценція, квантово-розмірний ефект.

Стаття постуила до редакції 06.09.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

Вступ

Вуглецеві квантові точки (ВКТ) [1] являють собою новий клас вуглецевих наноматеріалів з очевидною флуоресценцією, що складається з дискретних, квазі-сферичних вуглецевих наночастинок з розмірами менше 10 нм. ВКТ інтегрують унікальні оптичні властивості квантових точок з особливими електричними властивостями sp^2 -вуглецевих матеріалів, що робить їх відмінними від традиційних напівпровідникових квантових точок або інших вуглецевих наноматеріалів (наприклад, графенів та вуглецевих нанотрубок).

ВКТ переважно складаються з карбогенного ядра та поверхневих функціональних груп. Структура більшості ВКТ змінюється від аморфного до нанокристалічного ядра з переважно sp^2 гібридизацією вуглецю, ґраткові відстані яких узгоджуються з графітним або турбостатичним вуглецем. Одночасно ВКТ, як правило, закінчуються оксигенними фракціями (вмістом 5-50 мас.%) на їх поверхні [2, 3]. Оксигенні фракції забезпечують високу розчинність у водних розчинах і потенціал для подальшої функціоналізації у порівнянні з іншими вуглецевими наноматеріалами.

Вуглець зазвичай є чорним матеріалом, і характеризується слабкою флуоресценцією. Проте вуглецеві квантові точки привертають велику увагу через їх сильну люмінесценцію.

Розроблені різні методи синтезу ВКТ, такі як лазерна абляція, дуговий розряд, електрохімічні методи, гідротермічний метод, ультразвуковий метод, метод дегідратації кислоти та метод піролізу. ВКТ знаходять широке застосування в області оптоніки, матеріалах для сонячних елементів, які використовують барвники, органічних сонячних елементів, суперконденсаторах, а також для світлових випромінювальних пристроїв та каталізу.

"ВКТ" – це комплексний термін для різних нанорозмірних вуглецевих матеріалів. У широкому сенсі всі нанорозмірні матеріали, які складаються в основному з вуглецю, можна назвати ВКТ. Структура ВКТ складається з sp^2/sp^3 вуглецю та киснево-азотних груп або полімерних агрегатів. ВКТ в основному включають графенові квантові точки, вуглецеві наноточки та полімерні точки. Графенні квантові точки мають один або декілька шарів графена та пов'язуєчі хімічні групи на краях. Вуглецеві наночастинок завжди сферичні, і вони діляться на вуглецеві наночастинок, які не володіють далеким порядком кристалічної ґратки, і ВКТ, які мають очевидну кристалічну ґратку. Внаслідок цього центр фотолюмінісценції (ФЛ) дуже різний для різних типів вуглецевих наноточок. Полімерні точки є агрегованими або поперечно-зв'язаними полімерами, отримані з лінійних полімерів або мономерів. Крім того, вуглецевий сердечник і зв'язані полімерні ланцюги можуть самостійно

об'єднуватись у форму полімерних точок. Завдяки різноманітності вуглецевих точок існує безліч підходів до їх отримання, найбільш поширеними з яких є "зверху – вниз" різання з різних джерел вуглецю і "знизу – вверх" синтезу з органічних молекул або полімерів та модифікації поверхневої функціональності або пасивація [4].

I. Експеримент

Отримання пористого вуглецевого матеріалу

Найбільш поширеними методами отримання пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) є фізична або хімічна активація вуглецевмісної сировини. Хімічна активація зазвичай відбувається при температурах (400 – 800 С) і супроводжується використанням зневоднюючих агентів (фосфорна кислота, хлористий цинк, гідрооксид калію).

Хімічну активацію розглядають як реакцію між твердим прекурсором (відходи кавової гущи) та хімічним реагентом (ортофосфорною кислотою). Маса кінцевого продукту та його структура залежать від концентрації і співвідношення вихідних компонентів, температури та часу активації. Необхідною умовою при хімічній активації є видалення залишкових активаційних реагентів та неорганічного залишку, які містяться у вихідному карбонізованому матеріалі [5].

Ортофосфорна кислота виступає в ролі активуючого агента і сприяє зневодненню первинного матеріалу, що призводить до зменшення температури деградації матеріалу, збільшення маси отриманого карбонізованого вуглецевого матеріалу та сприяє утворенню його пористої структури.

При отриманні активованого вуглецю шляхом хімічної активації вихідної сировини ортофосфорною кислотою важливим є співвідношення між кількістю кислоти та вихідної сировини: $Y = m(\text{H}_3\text{PO}_4)/m(\text{BC})$, яке становило у нашому випадку 1,25:1; 1,00:1; 2,00:1.

Етапи активації проводили відповідно до методики отримання кислотноактивованих вуглецевих матеріалів [6]. Спочатку кавову гущу висушували та подрібнювали до фракції 2,5 - 4 мм, отриманий матеріал ділили на порції і змішували з ортофосфорною кислотою концентраціями від 4 до 32 %, з кроком 4 %. Отриману суміш ретельно перемішували протягом 1 - 2 годин, після чого зразки висушували при 100 °С впродовж 24 годин до досягнення сталої маси. Отриманий таким чином карбонізований вуглецевий матеріал поміщали у вертикальну циліндричну піч та нагрівали до 450 °С, 500 °С і 550 °С відповідно, при швидкості нагріву 10 °С/хв. в аргоновій атмосфері при швидкості потоку газу 30 мл/хв. При досягненні заданої температури проводили ізотермічну витримку протягом 60 хв. Після охолодження отриманого матеріалу до кімнатної температури проводили відмивання гарячою дистильованою водою до нейтрального рН та висушували при 80 °С до досягнення постійної маси.

Отримані вуглецеві матеріали позначали

Таблиця 1

Відношення маси кислоти до маси вихідної сировини та температури термообробки

$Y = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m(\text{BC})}$	1,25	1,00	2,00
Зразок	C ₁	C ₂	C ₃

відповідно до співвідношення маси ортофосфорної кислоти та вихідної сировини (табл. 1). В отриманих зразках змінюючи відношення $Y = (m(\text{H}_3\text{PO}_4))/m(\text{BC})$, можна контролювати розподіл пор за розміром в межах 0,5 – 20 нм та питому площу поверхні в діапазоні 900 – 1850 м²/г. Зокрема у зразках C₁ та C₂ формується мікропориста структура з сумарним об'ємом пор до 0,8 см³/г, зразок C₃ є мезопористим з розміром пор 5 - 50 нм, що становить 75% загального об'єму пор. Для синтезу ВКТ, використовувався мікропористий вуглецевий матеріал з питомою площею поверхні 1600 м²/г, мікропори в якому становлять 90 %.

Синтез домінованих вуглецевих точок включає в себе один молекулярний прекурсор, який забезпечує основну структуру вуглецю, тоді як інший молекулярний прекурсор вводить в структуру інші елементи. Найбільш поширеним поєднанням у цьому відношенні є лимонна кислота як джерело вуглецю в поєднанні з молекулами, що містять азот, наприклад, етилендіамін або сечовина.

Зразок 1 (VKT 1)

0,8 г вуглець C₁, 1,6 г лимонної кислоти (C₆H₈O₇), 50 мл. води та 30 мл C₂H₅OH змішували та нагрівали до температури t = 170 °С протягом 4,5 год. Після охолодження в режимі виключеної печі до кімнатної температури отриманий розчин екстрагували дихлорметаном (CH₂Cl₂), після чого сушили протягом 12 год.

Зразок 2 (VKT 2)

0,8 г вуглець C₁, 0,8 г лимонної кислоти (C₆H₈O₇), 50 мл. води та 30 мл C₂H₅OH змішували та нагрівали до температури t = 170 °С протягом 4,5 год. Після охолодження в режимі виключеної печі до кімнатної температури отриманий розчин екстрагували дихлорметаном (CH₂Cl₂), після чого сушили протягом 12 год.

II. Результати і обговорення

Спектри ФЛ (рис. 1), її збудження та кінетику загасання люмінесценції досліджували в неполяризованому світлі при кімнатній температурі.

У процесі фотолюмінесценції відбувається перетворення поглинутої світлової енергії в енергію люмінесцентного випромінювання. Поглинаюча здатність речовини характеризується спектром поглинання. Хвилі, при поглинанні яких виникає люмінесценція, утворюють смугу збудження. Таких смуг може бути декілька. Сукупність усіх смуг збудження утворює спектр збудження. В даній роботі обох випадках спектр збудження представлений тільки однією смугою із вузьким максимумом у

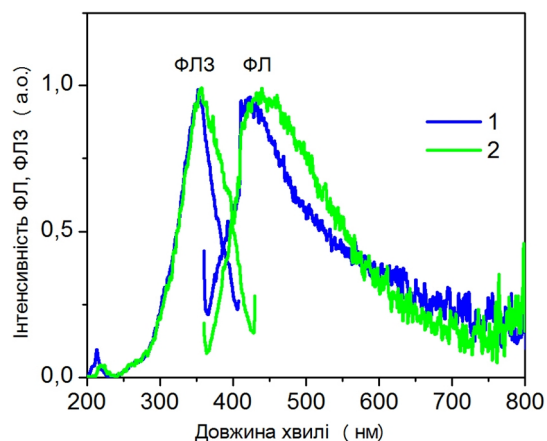


Рис. 1. Спектри випромінювання ФЛ C_1-1 , C_2-2 .

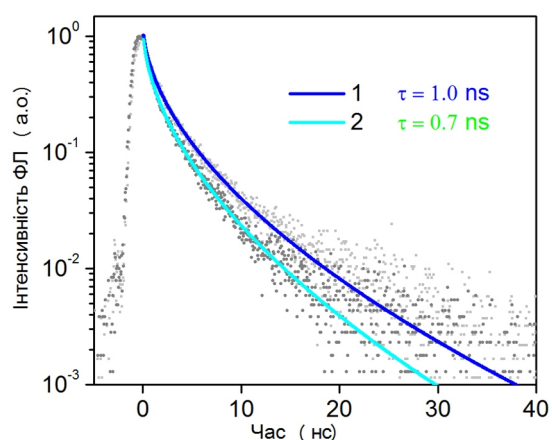


Рис. 2. Флуоресцентна кінетика згасання ВКТ C_1-1 , C_2-2 .

видимому діапазоні спектру з $\lambda_m = 351$ нм (зразок 1) та $\lambda_m = 355$ нм (зразок 2).

Спектр ФЛ обох зразків є суперпозицією двох каналів випромінювальної рекомбінації, зумовлених анігіляцією екситонів та рекомбінацією через поверхневі рівні, створені дефектами. Спектр ФЛ являє собою смугу, яка виникає в результаті перекривання двох індивідуальних смуг свічення, локалізованих у двох областях видимого діапазону. У короткохвильовій області реєструється смуга, зумовлена екситонним механізмом рекомбінації, а в довгохвильовій – смуга, пов'язана із дефектними станами. Зразки містять велику кількість частинок різного розміру, в результаті чого розмірний зсув лінії є неоднорідно уширеним.

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок, що в обох випадках утворюються одногипні структури, проте другий зразок характеризується ширшим розподілом частинок за розмірами та більшим розміром частинок основної фракції.

Флуоресцентне згасання ідентичних флуорофорів у системі повинно бути строго експоненціальним при умові, що вони взаємодіють однаково з навколишнім середовищем та не беруть участі у реакціях збуджених станів. Отримані нами результати

демонструють кінетику згасання, що є строго не експоненційною (рис. 2). Відсутність помітної залежності кінетики згасання від довжини хвилі збудження не пояснюють раніше отримані результати. Така поведінка свідчить про «розподілений» характер згасання з окремих емітерів, що пов'язано з їх безперервним розподілом, який демонструє зміну у швидкості згасання.

Відомо, що неекспоненційна поведінка згасання флуоресценції з'являється також тоді, коли флуорофор демонструє будь які збуджені стани реакцій, такі як перенесення заряду або FRET (з англ. Förster resonance energy transfer). Ці реакції відбуваються зі зменшенням енергії донора та її частковим поглинанням акцептором у більш довгохвильовому діапазоні спектру. Якщо ці ефекти присутні, то вони повинні зникати при збудженні у червоній області. Таким чином, лише FRET акцептор повинен збуджуватися у цьому випадку та кінетика згасання повинна відрізнятися від тієї, що спостерігалася б у максимумі збудження флуорофора або у синьому діапазоні. Однак, таких результатів нами не спостерігалось. Отже, це свідчить про відсутність FRET або інших збуджених станів.

Тому можна припустити, що швидка та повільна компоненти кінетики ФЛ відповідають затуханню ФЛ вуглеців з більшим та меншим числом поверхневих дефектів. Відтак швидка компонента кінетики ФЛ відповідає безвипромінювальному захопленню носіїв заряду на поверхневі дефекти, а повільна – випромінювальної рекомбінації екситонів (дану гіпотезу в літературі підтверджують результати, отримані з аналізу кінетики при інших енергіях фотона в межах спектру ФЛ).

В обох випадках спостерігається швидка анізотропія згасання флуоресценції. Висока початкова анізотропія дещо зменшується з часом через втрату вихідної орієнтації частки в результаті обертальної дифузії або передачі енергії до інших випромінювачів. Отримані результати показують, що для всіх досліджених систем притаманна швидка анізотропія згасання.

Значення часів життя флуоресценції є однією з основних характеристик флуорофора, що вказує на його стабільність та перспективність у застосуванні. Аналіз отриманих результатів продемонстрував розбіг від 0,7 до 1 нс, що корелює з раніше одержаними даними. Встановлено відсутність залежності інтенсивності емісії від часу життя флуорофора.

Висновки

Встановлені технологічні умови отримання ВКТ при яких спектр ФЛ є суперпозицією двох каналів випромінювальної рекомбінації. Перебудована флуоресцентна емісія вуглецевих квантових точок може бути досягнута або шляхом контролю розміру домену sp^2 кон'югації або модифікації хімічних груп, утворених на поверхні ВКТ.

Показано, що у короткохвильовій області реєструється смуга, зумовлена екситонним

механізмом рекомбінації, тоді як у довгохвильовій області вона пов'язана станом дефектів.

Кінетика згасання ФЛ не є строго експоненційною що найбільш ймовірно свідчить про розподілений характер згасання від окремих емітерів.

При одержанні ВКТ утворюються невеликі молекули флюорофор при низьких температурах реакції. Оскільки температура карбонізації зростає, серцевина вуглецю утворюється шляхом дегідратації вихідних молекул або споживання утворених флюорофорів. Ці вуглецеві наночастинки демонструють сильні викиди ФЛ з високим квантовим виходом, у той час як стан вуглецю - серцевини володіє слабкою поведінкою ФЛ із високою фотостабільністю.

Бардашевська С.Д. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Будзуляк С.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання;
Рачій Б.І. – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Льницький Р.В. – доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу аспірантури і доктрантури,
Кульчицький Б.Н. – молодший науковий співробітник відділу н/п нанофотоніки;
Старчук Ю.Ю. – магістр.

- [1] W. Liu, C. Li, Y. Ren, X. Sun, W. Pan, Y. Li, J. Wangand, W.Wang, J. Mater. Chem. 4, 5772 (2016).
- [2] S.-T. Yang, X. Wang, H. Wang, F. Lu, P. G. Luo, L. Cao, M. J. Meziani, J.-H.Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Huang and Y.-P.Sun, J. Phys. Chem. 113(24), 18110.24 (2009).
- [3] S.-T. Yang, L. Cao, P. G. Luo, F. Lu, X. Wang, H. Wang, M. J. Meziani, Y. Liu, G. Qi and Y.-P. Sun, J. Am. Chem. Soc., 131, 11308 (2009).
- [4] X Yan,; X Cui.; L.-S Li., J. Am. Chem. Soc. 132, 5944 (2010).
- [5] W.C. Lim, C. Srinivasakannan, N. Balasubramanian, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88, 181 (2010).
- [6] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, М.М. Кузишин, В.М. Ващинський, П.М. Микитейчук, Н.Я. Іванічок, Р.І. Мерена, Хімія, фізика та технологія поверхні 5(2), 204 (2014).

S.D. Bardasevska, I.M. Budzulyak, S.I. Budzulyak, B.I. Rachiy
R.V. Pnytskyi, B.N. Kulchytskyi, Yu.Yu. Starchuk

Method of Obtaining and Studying the Optical Properties of Carbon Quantum Dots

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, ShevchenkoStr., 57, Ivano-Frankivsk, 76025,
Ukraine, e-mail: svitlana.bardashevcka@gmail.com

The proposed method of synthesis of CQDs on the basis of nanoporous carbon obtained from plant raw materials. It is established that in the short-wave region a band is registered, which is due to the exciton mechanism of recombination, whereas in the long-wavelength region it is related to the state of defects. The kinetics of PL extinction is not strictly exponential, which most likely indicates the distributed nature of fading from individual emitters..

Keywords: porous carbon material, carbon quantum dots, photoluminescence, quantum-dimensional effect.