

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

Синтез и свойства люминесцентных композитных наночастиц

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Подколотной Юлии Андреевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2021

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Углеродные наноструктуры (УНС) являются примером относительно новых и перспективных наноматериалов [1]. Интерес к данному типу нанообъектов связан с их малым размером (обычно не превышающим 10 нм), интенсивной и настраиваемой фотолюминесценцией (ФЛ), фотостабильностью, отсутствием токсичных компонентов, простотой модификации поверхности, а также большим разнообразием исходных материалов и множеством методов синтеза с отсутствием дорогостоящих и трудоемких этапов [2-3]. Эти достоинства обуславливают возможности их применения в различных областях исследования: в системах доставки лекарств, биомедицине, катализе, химическом анализе в качестве сенсоров и т.д. [1-3].

Стоит отметить, что использование широкого многообразия синтетических подходов к получению УНС не позволяет получить нанообъекты со схожими свойствами, и в большинстве случаев исследователи получают люминесцентный продукт, представляющий собой смесь различных структур (в том числе молекулярные флуорофоры) [4]. Известные методы очистки и фракционирования углеродных наноструктур в ряде случаев оказываются малоэффективными и не приводят к устранению существующих недостатков УНС, сильно ограничивающих их потенциальное применение.

Целью данной работы являлось получение люминесцентных композитных наночастиц, обладающих коллоидной и химической стабильностью, низкой дисперсностью, а также развитой функционализированной поверхностью с перспективой их применения в качестве меток в иммунохимическом анализе. Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**: синтез носителя – наночастиц диоксида кремния (НЧДК), модифицированных функциональными группами; получение люминесцентных композитных наночастиц гидротермальным методом; очистка полученных люминесцентных композитных наночастиц; характеристика оптических и физических свойств полученных люминесцентных наночастиц.

Краткая характеристика материалов исследования. Для решения поставленных в данной работе задач применяли комплекс физических методов исследования: флуориметрия, абсорбционная спектрофотометрия, динамическое рассеяние света. Объектами исследования стали углеродные наноструктуры, полученные гидротермальным синтезом из лимонной кислоты (ЛК) и 1,2- этилендиамина (ЭДА); наночастицы диоксида кремния, полученные методом обратной микроэмульсии; композитные люминесцентные наночастицы, полученные гидротермальным синтезом из лимонной кислоты и наночастиц диоксида кремния, поверхность которых модифицирована функциональными группами.

Описание структуры работы. Данная работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и обсуждения), выводов, инструктажа по технике безопасности и списка использованных источников. В тексте работы содержатся рисунки, таблицы и графические иллюстрации. Общий объем работы составляет 41 страницу, включая 11 рисунков и 4 таблицы. Всего проанализировано 44 литературных источника.

Научная значимость работы:

- синтезированы и исследованы углеродные наноструктуры из лимонной кислоты и 1,2 - этилендиамина;
- получены модифицированные функциональными группами наночастицы диоксида кремния, обладающие коллоидной стабильностью и узким распределением по размеру;
- разработана методика синтеза люминесцентных композитных наночастиц путем формирования органического флуорофора на поверхности НЧДК, описаны важнейшие характеристики люминесцентных композитных наночастиц;
- доказано формирование молекул флуорофора на поверхности носителей наночастиц диоксида кремния.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описана актуальность темы исследования, раскрыта научная новизна работы и определены основные цели и задачи.

В **первой главе** описаны особенности строения и свойств углеродных наноструктур, а также пути синтеза УНС. Все способы получения углеродных наноструктур можно разделить на методы «сверху-вниз» и «снизу-вверх» [5]. Методы «сверху-вниз» заключаются в следующем: углеродные материалы, такие как графит, углеродные нанотрубки, оксид графена, активированный уголь, нановолокна подвергают физическим или химическим воздействиям, которые приводят к разложению на углеродные фрагменты меньшего размера. В литературе известны метод дугового разряда, метод лазерной абляции, окисление, электрохимические методы. Методы «снизу-вверх» предполагают синтез из исходных молекулярных веществ различной природы. Наиболее популярными методами являются: гидротермальный синтез, синтез с использованием микроволнового излучения, пиролиз, метод химического окисления, синтез с использованием носителей [5].

В качестве носителей могут быть использованы наночастицы диоксида кремния [6]. НЧДК могут быть объединены с любым желаемым флуорофором или наночастицей для образования химически и физически стабильной люминесцентной частицы. Варьируя условия синтеза наночастиц диоксида кремния, возможно контролировать размер, добиться низкой дисперсности, а также модификации поверхности различными функциональными группами [6].

Наночастицы диоксида кремния могут быть получены с помощью двух популярных подходов метода Штобера или методом обратной микроэмульсии.

Метод Штобера основан на гидролизе и конденсации алкоксидов кремния в водно-спиртовом растворе в присутствии катализатора – гидроксида аммония [7]. Хотя традиционный метод Штебера достаточно часто используется для синтеза наночастиц диоксида кремния, этот метод имеет существенный

недостаток: отсутствие контроля размера и формы образующихся частиц. Эта проблема решается при синтезе НЧДК методом обратной микроэмульсии.

Метод обратной микроэмульсии предполагает образование термодинамически стабильной дисперсии воды в неполярном растворителе, стабилизированной молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ), — то есть образование обратных мицелл. Обратные мицеллы служат нанореакторами для гидролиза и конденсации силанов с образованием наночастиц диоксида кремния [7]. Метод позволяет получать узкое распределение по размерам частиц в силу того, что мицеллы в микроэмульсии имеют близкие размеры.

Таким образом, по результатам анализа литературы был выбран метод синтеза наночастиц диоксида кремния, а также метод синтеза люминесцентных композитных наночастиц, определены основные методы исследования структуры и свойств получаемого продукта.

Во **второй главе** приведена информация об используемых реагентах, материалах и оборудовании и методики синтеза, очистки и исследования нанообъектов.

Описан гидротермальный синтез УНС из лимонной кислоты и 1,2-этилендиамина. К водному раствору лимонной кислоты добавляли 1,2-этилендиамина. Затем смесь переносили в стеклянный стакан, который помещали в тефлоновый стакан с плотной крышкой. Далее тефлоновый стакан погружали в автоклав из нержавеющей стали и нагревали в течение 3 часов при 180 °С. После окончания синтеза автоклав остужали при комнатной температуре. Полученный образец центрифугировали в течение 15 минут при 7500 оборотов в минуту. Далее отбирали надосадочную жидкость. Спектры поглощения, возбуждения и фотолюминесценции полученных УНС представлены на рисунке 1. Максимумы поглощения УНС находятся в областях 240 нм и 350 нм, что соответствует переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ или $n \rightarrow \pi^*$ в карбоксильных и аминогруппах [8]. Максимум ФЛ УНС из ЛК и ЭДА

находится в области 450 нм, оптимальные длины волн возбуждения соответствуют 240 нм и 340 нм. Относительный квантовый выход полученного образца составляет $(71 \pm 4) \%$.

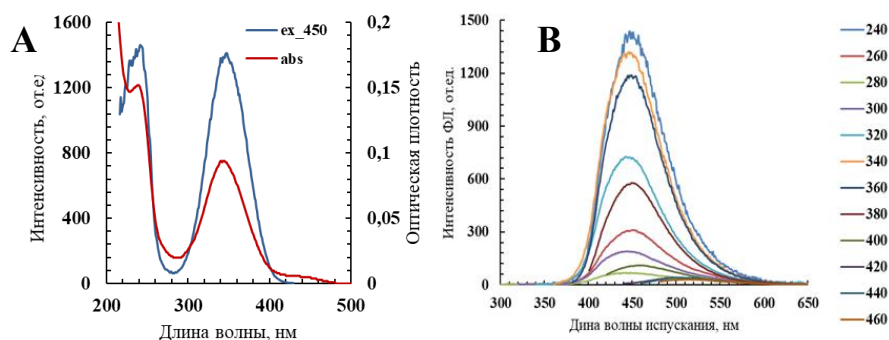


Рисунок 1 – Спектры поглощения, возбуждения (А) и фотолуминесценции (В) УНС из ЛК и ЭДА

УНС были исследованы с использованием гель-электрофоретического метода (Рис. 2): под действием электрического поля в зависимости от размера/заряда люминесцентные УНС распределяются на несколько фракций.

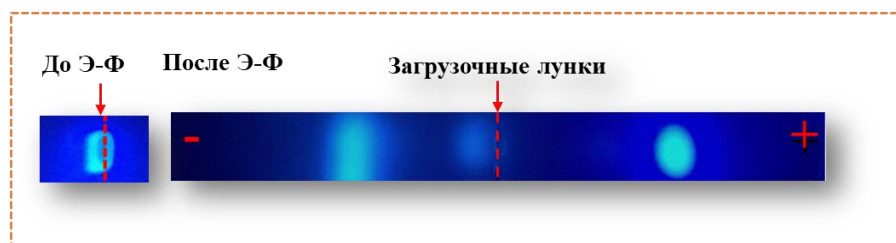


Рисунок 2 – Электрофореграмма УНС из ЛК и ЭДА под УФ- излучением

Согласно литературным данным, углеродные наноструктуры из лимонной кислоты и этилендиамина представляют собой смесь, образованную флуорофором типа (1,2,3,5-тетрагидро-5-оксо-, имидазо[1,2-а]пиридин-7-карбоновая кислота, ИПКК) (Рис. 3), а также полимерными структурами, которые формируются при поликонденсации ЛК и/или ЭДА [9]. Также известно, что наибольший вклад в ФЛ УНС данного типа вносит отрицательно заряженный флуорофор ИПКК, ФЛ которого не зависит от возбуждения [9,10]. Также установлено, что продукты реакции содержат ИПКК в молекулярной форме и в комплексах с другими продуктами. Исходя из этого, можно

предположить, что зависимость ФЛ от возбуждения обусловлена связыванием флуорофора с положительно-заряженными продуктами синтеза.

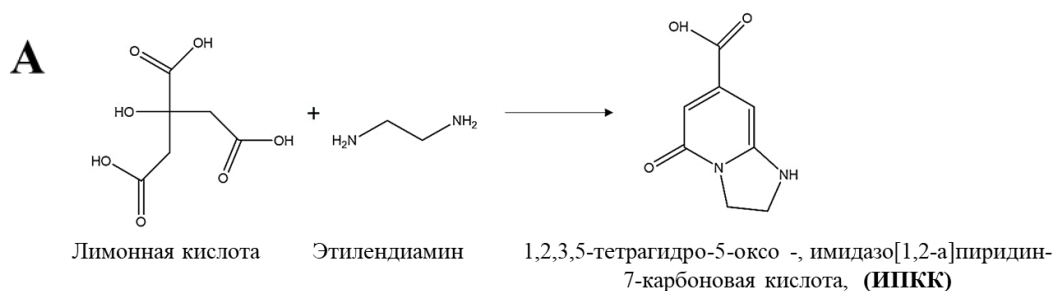


Рисунок 3 – Схема образования флуорофора типа ИПКК

Большое количество статей посвящено очистке и фракционированию УНС из ЛК и ЭДА с целью разделения продуктов реакции, но добиться близкого к 100% выделения молекулярного флуорофора в объеме, необходимом для его потенциального применения не удалось. Это обстоятельство ограничивает возможности применения высоколюминесцентного, коллоидно-стабильного в водных растворах флуорофора ИПКК в качестве люминесцентной метки.

Далее описан синтез люминесцентных композитных наноматериалов: первоначально методом обратной микроэмульсии формируются наночастицы диоксида кремния, модифицированные аминогруппами, которые в последствии гидротермально обрабатываются с лимонной кислотой, образуя люминесцентный продукт.

Синтез наночастиц диоксида кремния методом обратной микроэмульсии на первом этапе предполагает образование обратных мицелл. Для образования обратной микроэмульсии в данной работе в качестве органической фазы использовали неполярный растворитель гексан, в качестве поверхностного активного вещества — неионогенный Бридж Л4. Было установлено, что оптимальным мольным соотношением в трехкомпонентной системе гексан: Бридж Л4: вода для образования стабильной микроэмульсии является 3,75: 0,4: 1.

На стадии образования мицелл использовали 3% водный раствор аммиака, поскольку гидроксид аммония действует как катализатор.

После формирования обратной микроэмульсии в систему вводили тетраэтоксисилан, который диффундировал внутрь мицелл. На границе раздела фаз ПАВ/вода ТЭОС подвергался реакции гидролиза до ортокремниевой кислоты. Ортокремниевая кислота вступала в реакции поликонденсации с образованием наночастиц диоксида кремния, ограниченных размерами мицелл. При введении в систему 60 мкл ТЭОС размер полученных частиц составил (62 ± 1) нм, индекс полидисперсности – $0,16 \pm 0,04$.

Наночастицы диоксида кремния, полученные в результате гидролиза и конденсации ТЭОС, на поверхности имеют гидроксильные группы. При добавлении силанов, содержащих необходимые функциональные группы, происходит модификация поверхностного слоя наночастиц диоксида кремния.

Однако после модификации наночастиц диоксида кремния аминосодержащими органосилановыми соединениями (в данной работе N¹-(3-метоксисилилпропил)диэтилентриамином (ДЭТАС)) происходит сильная агрегация частиц в водной среде (Таблица 1). Для решения этой задачи необходимо введение отрицательно заряженных органосилановых соединений, в данной работе использовали натриевую соль карбоксиэтилсилантриола (КЭСТ).

Таблица 1 – Значения среднего размера, индекса полидисперсности и дзета-потенциала модифицированных НЧДК

№	Функционализация поверхности		Средний размер, нм	Индекс полидисперсности	Дзета-потенциал, мВ
	ДЭТАС, %	КЭСТ, %			
1	100	0	2800 ± 200	$4,0 \pm 0,4$	-11 ± 2
2	50	50	165 ± 4	$0,16 \pm 0,02$	-39 ± 3
3	40	60	108 ± 2	$0,15 \pm 0,01$	-43 ± 3
4	20	80	96 ± 2	$0,13 \pm 0,01$	-43 ± 4

5	0	100	66±1	0,12±0,01	-52±4
---	---	-----	------	-----------	-------

При введении в систему стабилизатора КЭСТ и увеличении его процентного содержания наблюдается заметное уменьшение среднего размера и индекса полидисперсности полученных частиц, а также увеличение их коллоидной стабильности.

Далее проводили гидротермальную обработку лимонной кислоты и аминомодифицированных наночастиц диоксида кремния. Использовали наночастицы диоксида кремния, поверхность которых модифицирована ДЭТАС и КЭПТ в разных соотношениях: 50:50, 40:60, 20:80 процентов соответственно. Для синтеза было выбрано соотношение ЛК и наночастиц диоксида кремния 1:1 по объему (общий объем автоклавирования 2 мл), синтез проводили при 180 °С в течение 3 часов.

Предполагается, что при гидротермальном синтезе на поверхности наночастиц диоксида кремния формируются флуорофоры типа ИПКК (Рисунок 4).

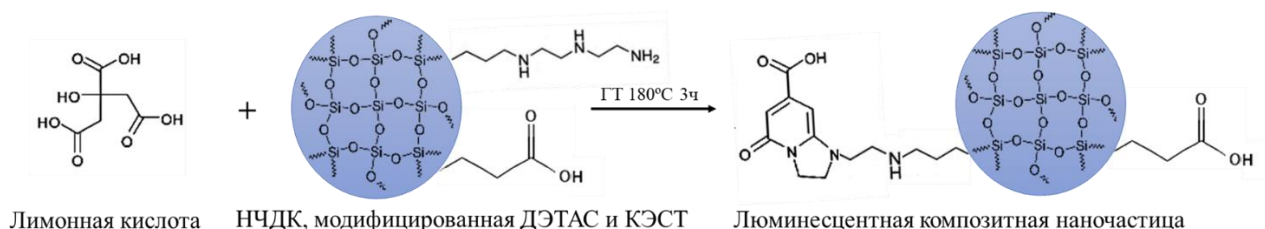


Рисунок 4 – Предположительная схема образования люминесцентных композитных наночастиц при гидротермальном синтезе из ЛК и НЧДК, модифицированной ДЭТАС

Спектры поглощения, возбуждения и фотолюминесценции, значения квантового выхода, данные о среднем размере, индексе полидисперсности и дзета- потенциале полученных композитных наноматериалов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеризация свойств люминесцентных композитных наночастиц

	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Спектр поглощения/ возбуждения			
Спектр ФЛ			
КВ, %	66±2	43±1	37±3
Средний размер, нм	43±2	38±4	34±5
ИП	0,17±0,01	0,27±0,02	0,56±0,04
Дзета-потенциал, мВ	-27±2	-21±3	-20±2

Полученные люминесцентные композитные наноматериалы имеют схожий профиль спектров поглощения, возбуждения и флуоресценции. При этом максимум поглощения находится в области 360 нм, что, вероятно, соответствует переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ или $n \rightarrow \pi^*$ [9]. Максимум ФЛ находится в области 450 нм, при возбуждении длинами волн 340- 360 нм наблюдается наибольшая интенсивность люминесценции. Полученные люминесцентные композитные наноматериалы имеют отрицательный дзета-потенциал и классифицируются как умеренно-стабильные [11].

Наиболее перспективным является образец №1, поскольку он обладает наибольшим значением квантового выхода ($66 \pm 2\%$), и согласно значению дзета-потенциала, этот образец обладает наибольшей коллоидной стабильностью (дзета- потенциал = (-27 ± 2) мВ). Поэтому в дальнейших исследованиях использовали только этот образец.

Для очистки люминесцентных композитных наночастиц от непрореагировавших компонентов и доказательства формирования флуорофора на поверхности носителя использовали диализ. На рисунке 5 представлены спектры поглощения и ФЛ после диализа. Максимум поглощения сохранялся в области 360 нм, максимум ФЛ находился в области 450 нм. Зависимость смещения максимума ФЛ от длины волны возбуждения не наблюдается, это может быть доказательством того, что на поверхности наночастиц диоксида кремния сформировался флуорофор типа ИПКК. Квантовый выход образца после диализа составил $(53 \pm 4)\%$.

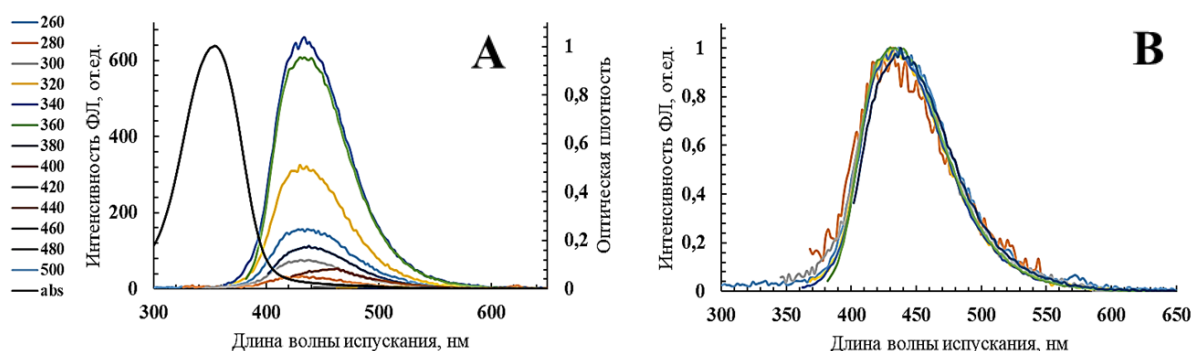


Рисунок 5 – Спектр поглощения, ФЛ (А) и нормированный спектр ФЛ (В) люминесцентных композитных наночастиц после диализа

На рисунке 6 представлены инфракрасные спектры (ИК-спектры) наночастиц диоксида кремния, выступающих в роли носителя, молекулярного флуорофора, полученного гидротермальным методом из ЛК и ЭДА и очищенного диализом, и люминесцентных композитных наночастиц, очищенных диализом. Полоса при 800 см^{-1} на ИК-спектре наночастиц диоксида кремния обусловлена симметричными валентными колебаниями Si–O–Si, а широкая полоса при $1080\text{--}1120\text{ см}^{-1}$ соответствует асимметричным валентным колебаниям Si–O–Si. Эта же полоса хорошо заметна на ИК-спектре композитных наночастиц. ИК-спектры молекулярного флуорофора, полученного гидротермальным методом из ЛК и ЭДА и очищенного диализом, и люминесцентных композитных наночастиц, очищенных диализом, имеют схожий профиль. Предполагается, что широкая интенсивная полоса в области $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям O–H и N–H групп; в области 1680 см^{-1} наблюдается полоса, которая, вероятно, отвечает валентным колебаниям карбонильной группы; две полосы в области 1650 см^{-1} и 1540 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям N–H группы; а полоса в области 1180 см^{-1} предположительно относится к валентным колебаниям C–N группы или деформационным колебаниям N–H группы. Это может являться еще одним доказательством формирования молекулярного флуорофора на поверхности носителя [9].

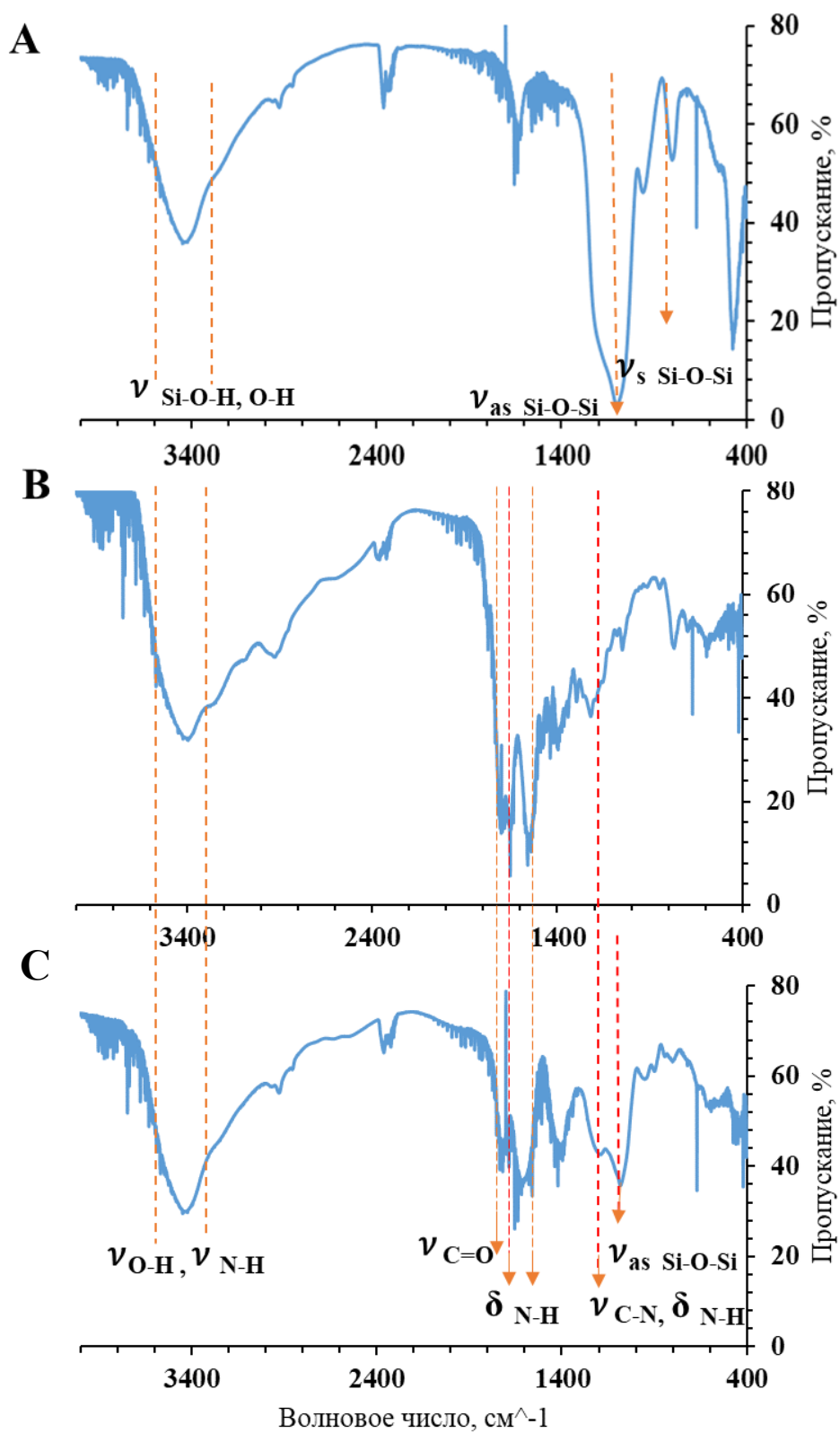


Рисунок 6 – ИК-спектры наночастиц диоксида кремния (А), молекулярного флуорофора ИПКК (В) и люминесцентных композитных наночастиц (С)

Заключение

1. Получены углеродные наноструктуры из лимонной кислоты и 1,2 - этилендиамина гидротермальным методом. Методами флуориметрии и гель-электрофореза показано, что люминесцентный продукт представляет собой смесь различных полимерных структур и флуорофора типа 1,2,3,5-тетрагидро-5-оксо-имидазо[1,2-а]пиридин-7-карбоновая кислота.

2. Получены модифицированные функциональными группами наночастицы диоксида кремния. НЧДК обладают коллоидной стабильностью (значение дзета-потенциала $\sim |40| \text{ мВ}$) и узким распределением по размеру (значение ИП не превышает величину $0,16 \pm 0,03$).

3. Разработана методика синтеза люминесцентных композитных наночастиц путем формирования органического флуорофора на поверхности НЧДК. Формирование молекул флуорофора на поверхности носителей НЧДК подтверждали методами диализа и ИК- спектроскопии.

4. Современными методами исследовали важнейшие характеристики полученных люминесцентных композитных наночастиц: квантовый выход люминесцентных композитных наночастиц после очистки составляет $(53 \pm 4) \%$. Средний размер люминесцентных композитных наночастиц имеет значение $(43 \pm 2) \text{ нм}$, ИП $(0,17 \pm 0,01)$, дзета-потенциал $(-27 \pm 2) \text{ мВ}$.

Список использованной литературы

- 1 Xu X. et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments //Journal of the American Chemical Society. – 2004. – Т. 126. – №. 40. – С. 12736-12737.
- 2 Tripathi K. M. et al. Water soluble fluorescent carbon nanodots from biosource for cells imaging //Journal of Nanomaterials. – 2017. – Т. 2017.
- 3 Miao X. et al. Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization //Advanced materials. – 2018. – Т. 30. – №. 1. – С. 1704740.
- 4 Kokorina A. A. et al. Luminescent carbon nanoparticles separation and purification //Advances in colloid and interface science. – 2019. – С. 102043.
- 5 Goryacheva I. Y., Sapelkin A. V., Sukhorukov G. B. Carbon nanodots: mechanisms of photoluminescence and principles of application //TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2017. – Т. 90. – С. 27-37.
- 6 Li L. et al. Classification, synthesis, and application of luminescent silica nanoparticles: a review //Nanoscale research letters. – 2019. – Т. 14. – №. 1. – С. 1-23.
- 7 Ren G., Su H., Wang S. The combined method to synthesis silica nanoparticle by Stöber process //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2020. – Т. 96. – №. 1. – С. 108-120.
- 8 Xu Q. et al. Heteroatom-doped carbon dots: synthesis, characterization, properties, photoluminescence mechanism and biological applications //Journal of Materials Chemistry B. – 2016. – Т. 4. – №. 45. – С. 7204-7219.
- 9 Song Y. et al. Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: a type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine //Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – Т. 3. – №. 23. – С. 5976-5984.
- 10 Kokorina A. A. et al. Gel electrophoresis separation and origins of light emission in fluorophores prepared from citric acid and ethylenediamine //Scientific reports. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-8.

- 11 Bhattacharjee S. DLS and zeta potential—what they are and what they are not?
//Journal of controlled release. – 2016. – T. 235. – C. 337-351.