

PACS numbers: 68.37.Lp, 78.40.Ri, 78.67.Ch, 81.07.Nb

## Взаємодія поліметинових барвників різної йонності і нановуглецевих структур

Н. О. Дерев'янку<sup>1</sup>, О. О. Іщенко<sup>1</sup>, А. В. Кулініч<sup>1</sup>, Л. Ф. Шаранда<sup>2</sup>,  
С. В. Шульга<sup>2</sup>, В. М. Огенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут органічної хімії НАН України,  
вул. Мурманська, 5,  
02094 Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського  
НАН України,  
просп. Акад. Палладіна, 32/34,  
03142 Київ, Україна

Відпрацьовано синтез препаративних кількостей стабільних дисперсій наноструктур графіту, частково окисненого графіту та окисненого графіту, модифікованого етилендіаміном в органічних розчинниках (спиртах і діоксані). Досліджено взаємодію поліметинових (аніонного і катіонного) барвників з вуглецевими наноструктурами різних типів у спиртових розчинах. Знайдено, що спектри поглинання барвників у дисперсіях нанографітів є суперпозицією спектральних кривих окремих компонентів, що свідчить про відсутність сильних специфічних взаємодій між ними. Навпаки, у спиртових дисперсіях нанотрубок спостерігається швидке зменшення інтенсивності смуги поглинання барвників у часі до досягнення рівноваги насичення. Показано, що з дво- та багатостінними нанотрубками зв'язується більша кількість барвника на одиницю маси, ніж з одностінними. Вірогідно, це зумовлено інтеркаляцією молекул барвників у багатостінних нанотрубках. При цьому спостерігається стабілізація суспензії нанотрубок у присутності барвників, тобто зменшення швидкості осідання їх.

Synthesis of preparative amounts of stable dispersions of graphite, partially oxidized graphite, and oxidized graphite modified with ethylenediamine nanostructures in organic solvents (ethanol and dioxane) is worked through. The interaction of polymethine (anionic and cationic) dyes with different types of carbon nanostructures in ethanol solutions is investigated. As found, the absorption spectra of dyes in dispersions of nanographite are a superposition of the spectral curves of the individual components that indicates the absence of strong specific interactions between them. In contrast, in dispersions of nanotubes, a rapid decrease in the absorption-band intensity of dyes is observed in the course of time to reach some saturation equilibrium. As shown, the two-

and multiwalled carbon nanotubes absorb greater amount of dye per unit weight than single-walled ones. This is probably due to the intercalation of dye molecules into two/multiwalled nanotubes. Moreover, there is stabilization of the suspension of nanotubes in the presence of dyes, i.e. a decrease in the sedimentation rate.

Отрабoтан синтез препаративних количеств стабільних дисперсій наноструктур графiта, частично окислєнного графiта и окислєнного графiта, модифiцированного етилендиамином в органических растворителях (спиртах и диоксане). Исследовано взаимодействие полиметиновых (анионного и катионного) красителей с углеродными наноструктурами различных типов в спиртовых растворах. Найдено, что спектры поглощения красителей в дисперсиях нанографитов являются суперпозицией спектральных кривых отдельных компонентов, что свидетельствует об отсутствии сильных специфических взаимодействий между ними. Напротив, в дисперсиях нанотрубок наблюдается быстрое уменьшение интенсивности полосы поглощения красителей во времени до достижения равновесия насыщения. Показано, что с дву- и многослойными нанотрубками связывается большее количество красителя на единицу массы, чем с одностенными. Вероятно, это обусловлено интеркаляцией молекул красителей в многостенных нанотрубках. При этом наблюдается стабилизация суспензии нанотрубок при наличии красителей, то есть уменьшение скорости их оседания.

**Ключові слова:** графєноподібні структури, нанотрубки, поліметинові барвники, спектри поглинання.

**Key words:** graphene-type structures, nanotubes, polymethine dyes, UV/Vis spectra.

**Ключевые слова:** графєноподобные структуры, нанотрубки, полиметиновые красители, спектры поглощения.

*(Отримано 30 листопада 2016 р.; після доопрацювання — 20 грудня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Наноматеріали на основі вуглецевих структур є предметом інтенсивних досліджень, як фундаментальних так і прикладних, фундамент яких був закладений з відкриттям фуллеренів та вуглецевих нанотрубок. Виявлення особливих властивостей графєну у 2004 р. [1], а також вдосконалення методів одержання та модифікації фуллеренів та нанотрубок [2, 3] сприяли подальшому зростанню інтересу до цього класу структур. Гібридні матеріали з електропровідних полімерів, вуглецевих трубок і оксидів графєнів є перспективними для фотовольтаїки та для створення фотоконденсаторів великої ємності [4, 5]. Однак найбільш доступними на сьогодні вуглецевими структурами нанорозміру є нанографіти (НГ), що являють собою багаточислові графєнові кластери.

Порівняна дешевизна та можливості для хімічної модифікації роблять їх потенційними матрицями для створення матеріалів з незвичайними оптичними, електричними та магнітними властивостями [6]. А розвинена поверхня НГ уможлиблює модифікувати їх властивості не лише за рахунок їх хімічної модифікації функціональними молекулами, а й шляхом сорбції останніх на поверхні НГ за рахунок Ван дер Ваальсових взаємодій.

Особливе місце серед наноматеріалів займають світлочутливі композити, оскільки світло не тільки забезпечує максимальну швидкість передачі інформації, а й є у вигляді сонячної радіації найбільшим джерелом енергії на планеті. Унікальними перетворювачами світлової енергії є поліметинові барвники. Вони характеризуються найвищими відомими значеннями молекулярних екстинкцій, а їх спектральні властивості можуть варіюватися в найширшому діапазоні [7, 8]. Відомі різноманітні наноккомпозити на основі органічних барвників: агрегати барвників, перш за все J-агрегати [9], що утворюються як у розчинах, так і на поверхнях неорганічних підкладок, наприклад, галогенідів срібла; квантові точки з неорганічними ядрами і молекулами барвників на поверхні [10], тощо. Поєднання в гібридному наноккомпозиті кращих характеристик барвників і вуглецевих структур обіцяє нові перспективи їх застосування.

## 2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для одержання препаративних кількостей нанографітових структур в нашій роботі був застосований електрохімічний спосіб спінування терморозширеного графіту (рис. 1) в кислому середовищі, з наступним перенесенням відфільтрованого і промитого водою і етанолом матеріалу в органічні розчинники з подальшою обробкою їх ультразвуком (20 кГц) до утворення однорідної дисперсії. Це один з найбільш перспективних способів одержання матеріалів на основі графенів та нанографіту [11, 12]. В сучасних роботах повідомляється про одержання дисперсій графенів у 40 різних розчинниках, причому якість диспергування відповідає параметрам розчинності Хансена та Гідельбранда для відповідних розчинників.

Нами одержано дисперсії наноструктурованих графітових речовин у воді етанолі та діоксані, стабільні в діапазоні концентрацій 0–8 г/л. Встановлено, що середній розмір одержаних таким чином багатошарових графенових часток (FLG або few-layer graphene) складає 5×5 μm з товщиною 50 нм (рис. 2).

На просвітлювальному мікроскопі високої роздільної здатності (JEOL 200) центру колективного користування ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України досліджена наноструктура одержаних зразків. При цьому спостерігалися окремі «стопки» графенових

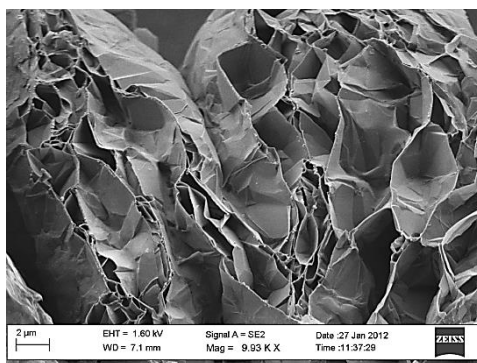


Рис. 1. Електронна фотографія вихідного матеріалу для одержання дисперсного нанографіту.<sup>1</sup>

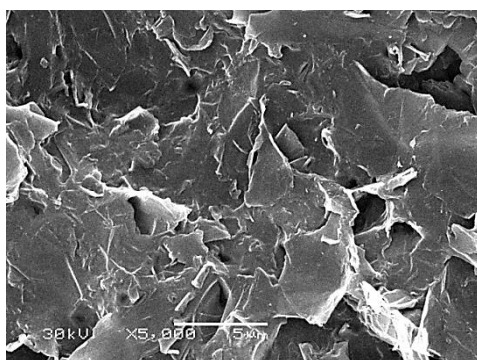


Рис. 2. Електронне зображення одержаного дисперсного нанографіту.<sup>2</sup>

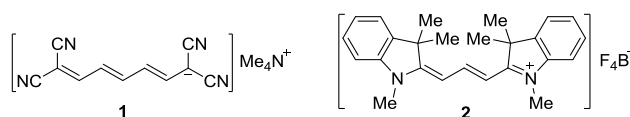
шарів, що мають лінійні розміри 5–20 нм, що являють собою по суті квантові точки.

Частина одержаних нанографітів піддавалася подальшій хімічній модифікації з метою збільшення кількості активних функціональних груп на їх поверхні, здатних до подальшого зв'язування з функціональними молекулами. Так, суспензію 4 г НГ у 100 мл 98% сульфатної кислоти обробили нітратом (2 г), персульфатом (4 г) та перманганатом (8 г) калію. Через 2 год. нагріту до 50°C реакційну суміш піддали ультразвуковій обробці (30 хв., 20 кГц), а тоді вилили у 900 мл води. З літературних даних відомо [13], що оброблення персульфатами призводить не тільки до часткового окиснення НГ, а й до інтеркаляції персульфату у графітову структуру. Тому для відмивання продукту реакції від надлишку персульфату та інших реагентів відфільтровану світло-коричневу колоїдну масу продукту промили тричі дистильованою водою, тричі по 30 мл 0,5%-м розчином пероксиду

водню, а тоді знову водою до нейтральної реакції. До одержаного окисленого нанографіту у воді додали 100 г катіонообмінної смоли КУ-2-8. Осад відділили від катіонообмінної смоли і промили водою до нейтральної реакції. Вихід 2.8 г. Часткове руйнування спряженої  $\pi$ -системи НГ при окисненні було підтверджено електронними спектрами поглинання: зменшенням інтенсивності смуги поглинання при 270 нм, характеристичної для графенів [14].

Окиснений нанографіт, що має активні епоксигрупи на поверхні, далі модифікувався шляхом оброблення його діоксановою суспензією діетиламіном. Для очистки продукту від надлишку органічного реагенту його багаторазово промивали діоксаном, а тоді етанолом.

Для вивчення взаємодії поліметинових барвників вуглецевими наноструктурами різних типів було вибрано два модельні барвники різної йонності — аніонний (**1**) та катіонний (**2**) (синтезовані і очищені відповідно до літературних процедур [15]).

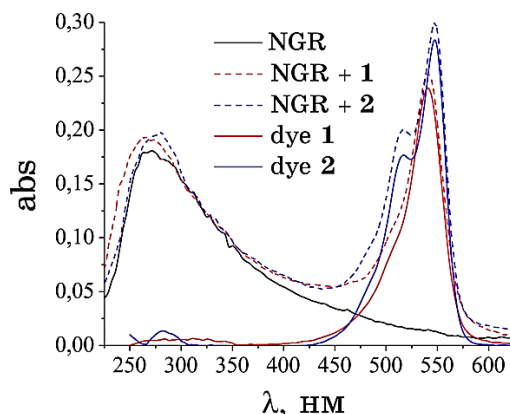


Ці сполуки характеризуються інтенсивним поглинанням у близькій спектральній області і флуоресценцією з невеликим Стоксовим зсувом, причому для барвника **2** квантовий вихід флуоресценції сильно залежить від в'язкості середовища, зростаючи у десятки разів у жорстких матрицях [7], до яких можна віднести і поверхню наноструктур. Дослідження проводилися в етанольних розчинах при концентраціях НГ у суспензії 0,1–0,5 г/л, а барвників —  $(1-2) \cdot 10^{-6}$  моль/л. Безпосередньо перед додаванням барвників, суспензії НГ оброблялися 10 хв. в ультразвуковій бані. Спектри поглинання реєструвалися на спектрофотометрі Shimadzu UV-3100 у 1 см кюветах, а спектри флуоресценції — на спектрофлуориметрі Solar CM2203 (Білорусь).

Виявилося що з нанографітом, як немодифікованим, так і окисненим і модифікованим за допомогою діетиламіну, результуючі спектри поглинання є суперпозицією спектральних кривих окремих компонентів (рис. 3). Цей результат свідчить про відсутність сильних взаємодій між барвниками і НГ у досліджуваних системах.

Спектри флуоресценції є більш чутливими, ніж поглинання, тому ми сподівалися, що вони дозволять зареєструвати навіть слабку сорбцію барвників на поверхні нанографітів. Однак виявилося, що інтенсивне розсіювання збуджуючого світла наночастинками перешкоджає реєстрації флуоресценції барвників навіть при застосуванні поляризаційних фільтрів.

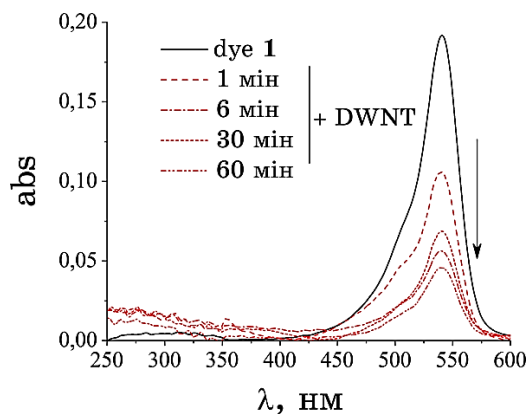
Вуглецеві нанотрубки мають набагато більшу питому поверхню, ніж нанографіт. Окрім того, завдяки деформації  $\pi$ -систем у них є електронозбагачені і електронозбіднені області. Це мало б



**Рис. 3.** Спектри поглинання НГ (0,1 г/л), барвників 1 та 2, а також їхніх сумішей у етанолі.<sup>4</sup>

сприяти посиленню взаємодій між ними та йонними поліметино-вими барвниками. Тому аналогічні експерименти були виконані і з цими наноструктурами. Виявилось, що з нанотрубками, як одно- (SWNT), так і дво- (DWNT) та багатостінними (MWNT), спостерігається швидке зменшення інтенсивності смуг поглинання барвників 1 і 2 в часі, аж до досягнення протягом 60–120 хвилин рівноваги насичення (рис. 4).

Причому з дво- та багатостінними нанотрубками зв'язується більша кількість барвника на одиницю маси, ніж з одностінними. Даний ефект не може бути пояснений виключно сорбцією барвників на поверхні наноматеріалу. Імовірно, відбувається також інтеркаляція їх молекул між вуглецевими шарами у багатостін-



**Рис. 4.** Спектр поглинання барвника 1 у етанолі та його зміна в часі після додавання DWNT (0,1 г/л).<sup>3</sup>

них нанотрубках.

Окрім зменшення інтенсивності поглинання барвників, спостерігається також стабілізація суспензії нанотрубок (зменшення швидкості осідання) у їх присутності. Імовірно, іони барвників, зв'язуючись з нанотрубками, надають їм однойменного заряду, підвищуючи таким чином їх розчинність у полярному середовищі та упереджуючи їх «злипання».

### 3. ВИСНОВКИ

Розроблена проста методика одержання макроскопічних кількостей нанографіту (десятки грамів) з доступного матеріалу. Одержано стабільні суспензії НГ у воді та органічних розчинниках та проведено його хімічна функціоналізація з метою подальшого зв'язування з ним органічних молекул.

Показано, що як катіонні, так і аніонні поліметинові барвники не сорбуються ефективно на поверхню досліджуваних нанографітів. Однак їх модифікація барвниками можлива як за рахунок хімічного зв'язування, так і за рахунок утворення різномірних асоціатів барвників у розчинах у присутності нанографітів.

Показано, що вуглецеві нанотрубки різних типів за тих же умов утворюють стійкі асоціати з поліметиновими барвниками, що спостерігається у зменшенні інтенсивності поглинання барвників в часі, а також додаткові стабілізації суспензій нанотрубок.

### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Science*, **306**, No. 5696: 666 (2004).
2. M. Arikawa, *Nanotechnology Perceptions*, **2**, No. 3: 121 (2006).
3. M. C. Hersam, *Nature Nanotechnology*, **3**, No. 7: 387 (2008).
4. А. М. Зинатдинов, *Известия высших учебных заведений. Хим. хим. технол.*, **56**, № 7: 3 (2013).
5. G. Ning, T. Li, J. Yan, C. Xu, T. Wei, and Z. Fan, *Carbon*, **54**: 241 (2013).
6. K. Kusakabe and M. Maruyama, *Phys. Rev. B*, **67**: 092406 (2003).
7. А. А. Ищенко, *Успехи химии*, **60**, № 8: 1708 (1991).
8. A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, and G. B. Behera, *Chem. Rev.*, **100**, No. 6: 1973 (2000).
9. F. Würthner, T. E. Kaiser, and C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, No. 15: 3376 (2011).
10. N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, V. A. Shchukin, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, *Semiconductors*, **32**: 343 (1998).
11. В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко, О. А. Хазеева, О. Ю. Посудієвський, *Спосіб одержання графену* (Патент України № 77611. Опубл. 25.02.2013. Бюл. № 4).
12. Z. Y. Xia, S. Pezzini, E. Treossi, G. Giambastiani, F. Corticelli, V. Morandi, A. Zanelli, V. Bellani, and V. Palermo, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, No. 37: 4684

- (2013).
13. A. V. Melezhyk and A. G. Tkachev, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **5**, No. 2: 294 (2014).
  14. K. F. Mak, L. Ju, F. Wang, and T. F. Heinz, *Solid State Communications*, **152**: 1341 (2012).
  15. F. M. Hamer, *Chemistry of Heterocyclic Compounds: The Cyanine Dyes and Related Compounds*, **18**: 790 (1964).

## REFERENCES

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Science*, **306**, No. 5696: 666 (2004).
2. M. Arikawa, *Nanotechnology Perceptions*, **2**, No. 3: 121 (2006).
3. M. C. Hersam, *Nature Nanotechnology*, **3**, No. 7: 387 (2008).
4. A. M. Zinatdinov, *Izv. VUZov. Khimiya i Khimich. Tekhnol.*, **56**, No. 7: 3 (2013) (in Russian).
5. G. Ning, T. Li, J. Yan, C. Xu, T. Wei, and Z. Fan, *Carbon*, **54**: 241 (2013).
6. K. Kusakabe and M. Maruyama, *Phys. Rev. B*, **67**: 092406 (2003).
7. A. A. Ishchenko, *Russian Chemical Reviews*, **60**, No. 8: 865 (1991).
8. A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, and G. B. Behera, *Chem. Rev.*, **100**, No. 6: 1973 (2000).
9. F. Würthner, T. E. Kaiser, and C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, No. 15: 3376 (2011).
10. N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, V. A. Shchukin, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, *Semiconductors*, **32**: 343 (1998).
11. V. D. Pokhodenko, O. A. Khazeyeva, O. Y. Posudiyevskiy, and V. H. Koshechko, *Process for the Preparation of Graphene* (UA Patent No. 77611. Published 25-02-2013) (in Ukrainian).
12. Z. Y. Xia, S. Pezzini, E. Treossi, G. Giambastiani, F. Corticelli, V. Morandi, A. Zanelli, V. Bellani, and V. Palermo, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, No. 37: 4684 (2013).
13. A. V. Melezhyk and A. G. Tkachev, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **5**, No. 2: 294 (2014).
14. K. F. Mak, L. Ju, F. Wang, and T. F. Heinz, *Solid State Communications*, **152**: 1341 (2012).
15. F. M. Hamer, *Chemistry of Heterocyclic Compounds: The Cyanine Dyes and Related Compounds*, **18**: 790 (1964).

<sup>1</sup>*Institute of Organic Chemistry, N.A.S of Ukraine,  
5, Murmanska Str.,  
02094 Kyiv, Ukraine,*

<sup>2</sup>*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
32/34, Academician Palladin Ave.,  
03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. Electronic microphotography of starting material for the nanographite obtaining.

<sup>2</sup> Fig. 2. Electronic microphotography of the dispersed nanographite.

<sup>3</sup> Fig. 4. UV/Vis absorption spectrum of dye 1 in ethanol and its change in course of the time after addition of DWNT (0.1 g/l).

<sup>4</sup> Fig. 3. UV/Vis absorption spectra of nanographite (0.1 g/l), dyes 1 and 2, and their mixtures in ethanol.