



UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



NANOSTRUCTURI DE CARBON CU PROPRIETĂȚI DE FOTOLUMINESCENȚĂ

-REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT-

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. ing. Daniel Mircea Sutiman

> Doctorand: Ing. Cristina Albu

 $IA \\ \\ SI-2016$

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 15.Decembrie.2016 la ora 12:00. în Sala de consiliu a Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

" NANOSTRUCTURI DE CARBON CU PROPRIETĂȚI DE FOTOLUMINESCENȚĂ"

elaborată de doamna Ing Cristina ALBU în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

Prof. univ. dr. ing. Teodor Măluţan Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi
Prof. univ. dr. ing. Daniel-Mircea Sutiman Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi
C.S.I. dr. ing. Mariana Pinteală. Institutul de Chimie Macromoleculară "P.Poni" din Iaşi
Prof. univ. dr. chim. Aurel Pui Universitatea "Al.I.Cuza" din Iaşi
Prof. univ. dr. h.c. ing. Marcel Popa Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi președinte conducător de doctorat referent oficial referent oficial referent oficial

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de

doctorat.



Secretar universitate, Juggit Ing.Cristina Nagîţ













Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului "Sistem integrat de îmbunătățire a calității cercetării doctorale și postdoctorale din România și de promovare a rolului științei în societate", POSDRU/159/1.5/S/133652 Beneficiar: Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iași.

Proiect finanțat în perioada 2 decembrie 2014- 15 decembrie 2015.

"Știința înseamnă putere" Francis Bacon

MULŢUMIRI

La finalul acestei etape de pregătire științifică dedic aceasta teză și doresc să adresez mulțumiri întregului colectiv al caterei de Chimie Anorganică și tuturor persoanelor care mi-au fost aproape.

Cu deosebită recunoștință doresc să mulțumesc coordonatorului științific al lucrarii, domnului Prof. dr. ing.Daniel –Mircea Sutiman, în primul rând pentru încrederea acordată prin faptul că m-a acceptat ca doctorand, pentru sugestiile și indicațiile prețioase fără de care această lucrare nu s-ar fi realizat, și integrarea mea în minunata sa echipă din cadrul departamentului Chimie Anorganica

Deasemenea țin să mulțumesc tuturor cadrelor didactice din cadrul departamentului, maniera prietenosă și colegială, pentru sprijinul și înțelegerea acordată pe toată perioada studiilor.

În mod special aduc multumiri domnului. dr. ing. Cornel Stan, pentru modelul de conduită pentru sfaturile și sprijinul științific acordat, îndrumarea pe toată perioada pregătirii mele din cadrul studiilor doctorale și mai ales în perioada competiției din cadrul proiectului la care am participat.

Multumesc tuturor colegilor și echipei minunate din departamentul Știinta și Ingineria Polimerilor.

Mutumesc în mod deosebit mamei mele pentru rabdare, mangâieri și încurajări.

Rolul hotarator către această orientare știintifică a fost încurajată de un om de valoare și foarte drag mie, ii multumesc, și pentru călăuza și susținerea pe acest drum minunat, Sorin Simeria.

Cuprins

Introducere	3
PARTEA a I-a. Studiu bibliografic și tehnici de investigare utilizate	
Capitolul I. Stadiul actual al cercetării științifice în domeniul abordat	5
I.1. Consideratii generale asupra nanostructurilor de carbon	5
I.2. Metode de preparare a nanostructurilor de tip Carbon Dots	6
I.3. Proprietăți și caracteristici specifice Carbon-Dots	10
I.3.1. İnfluența caracteristicilor dimensionale asupra proprietăților	
de fotoluminescență	15
I.3.2. İnfluența solventului de dispersie asupra proprietăților	
de fotoluminescență	16
1.4. Mecanisme de producere a fotoluminescenței	17
I.5. Aplicații actuale și potențiale ale Carbon Dots	21
Capitolul II. Tehnici de investigare utilizate la caracterizarea Carbon Dots	27
PARTEA a II-a Contribuții proprii	
1. Încadrarea direcțiilor de cercetare și metodologia cercetării	30
Capitolul III. Sinteza și investigarea structurală a	
nanostructurilor de tip Carbon Dots	32
III.1. Preparare Carbon Dots	32
III.1.1. Precursori de sinteză a Carbon Dots	32
III.1.2. Sinteza Carbon Dots utilizând precursorii imidici selectați	33
III.2. Caracterizarea fizico-chimică nanostructurilor de tip Carbon Dots	37
III.2.1. Analiza termogravimetrică a precursorilor de sinteză	37
III.2.2. İnvestigarea Carbon Dots preparate prin Spectroscopie Raman	40
III.2.3. İnvestigarea Carbon Dots preparate prin difracție de raze X (P-XRD)	42
III.2.4. İnvestigarea Carbon Dots preparate prin spectroscopie XPS	43
III.2.5. İnvestigarea Carbon Dots preparate prin spectroscopie FT-IR	50
III.2.6. Analiza Dimensionala a Carbon Dots preparate	60
III.2.7. İnvestigarea Carbon Dots prin Microscopie de Forța Atomică (AFM)	63
III.2.8. İnvestigarea Carbon Dots prin Microscopie Electronica	
de înaltă rezoluție (HR-TEM)	66
Capitolul IV. İnvestigarea proprietăților de fotoluminescență a	
nanostructurilor de tip Carbon Dots preparate	70
IV.1. Aspecte privind mecanismul de fotoluminescență al Carbon Dots	70

IV.2. İnvestigarea proprietăților de fotoluminescență ale Carbon Dots	
preparate din N-Hidroxisuccinimidă	73
IV.3. İnvestigarea proprietăților de fotoluminescență ale Carbon Dots	
preparate din Succinimidă	77
IV.4. İnvestigarea proprietăților de fotoluminescență ale Carbon Dots	
preparate din N-Hidroxiftalimidă	79
Capitolul V. Compozite polimerice pe bază de Carbon Dots	
și aplicații potențiale	90
V.1. Direcții și metodologie de cercetare	90
V.2. Prepararea compozitelor polimerice fotoluminescente pe	
bază de Carbon Dots	92
V.2.1. Materiale utilizate	92
V.2.2. Procedura de preparare și rezultate obținute	92
V.3. İnvestigarea compozitelor polimerice prin Microscopie de	
Forță Atomică (AFM)	95
V.4. İnvestigarea proprietăților de fotoluminescență ale compozitelor	
polimerice preparate	98
Capitolul VI. Concluzii	102
Valorificarea rezultatelor științifice obținute	107
Bibliografie	108
Anexa. Articole stiințifice publicate	

INTRODUCERE

Teza de doctorat intitulată "*Nanostructuri de Carbon cu Proprietăți De Fotoluminescență*" a vizat sinteza unor nanostructuri de tip Carbon Dots utilizând noi precursori de sinteză, caracterizarea morfo-structurală a acestora, obținerea unor noi date experimentale care să contribuie la elucidarea mecanismelor implicate în procesele radiative de fotoluminescență cât și elaborarea unor noi materiale pe bază de Carbon Dots care prezintă aplicații potențiale în domeniul dispozitivelor optoelectronice.

Obiectivul principal a urmărit studiul preparării Carbon Dots printr-o metodă pirolitică care utilizează precursori imidici, investigarea parametrilor de sinteză, optimizarea acestora în vederea obținerii unor proprietăți de emisie fotoluminescentă performante și caracterizarea morfo-structurală a nanostructurilor obținute. Un *al doilea obiectiv* a urmărit investigarea în detaliu a proprietăților de fotoluminescență a Carbon Dots și elucidarea mecanismelor de emisie fotoluminescentă implicate. *Al treilea obiectiv* a vizat obținerea unor compozite fotoluminescente prin introducerea noilor Carbon Dots sintetizate în matrici polimerice care să permită implementarea acestora cu medii de conversie fotonică în aplicații precum celule solare, surse de lumină eficiente energetic etc. *Activitățile de cercetare specifice* au vizat:

- efectuarea unui studiu de literatură detaliat privind metodele de preparare posibile şi proprietățile specifice nanostructurilor de tip Carbon Dots;
- selectarea unor noi precursori de sinteză care să prezinte o configurație chimică favorabilă obținerii unor Carbon Dots cu emisie fotoluminescentă intensă;
- studiu privind sinteza pirolitică a Carbon Dots folosind precursorii selectați și optimizarea parametrilor de lucru;
- caracterizarea morfo-structurală a Carbon Dots preparate prin tehnici de investigare specifice;
- investigarea proprietăților de fotoluminescență ale Carbon Dots și argumentarea mecansismului de fotoluminescență bazat pe tranzițiile radiative localizate la nivelul grupelor funcționale atașate la suprafață;
- prepararea şi caracterizarea unor compozite fotoluminescente obţinute prin introducerea Carbon Dots preparate în matrici polimerice;

Studiile efectuate au condus la obținerea unor Carbon Dots cu proprietăți de fotoluminescență remarcabile care prezintă randamente de emisie de cca. 80% fiind printre cele mai performante raportate până în prezent. Compozitele polimerice preparate prezintă de asemenea proprietăți de fotoluminescență remarcabile păstrând toate caracteristicile specifice ale Carbon Dots introduse în matricea polimerică. Rezultatele obținute au fost valorificate prin

publicarea a **3** articole în reviste internaționale cotate ISI și **4** comunicări la manifestări științifice de profil. Teza de doctorat este structurată în șase capitole, organizate în secțiuni și paragrafe, iar bibliografia a fost realizata in urma consultarii unui numar de 206 lucrari stiintifice

Capitolul III. Sinteza și investigarea structurală a nanostructurilor de tip Carbon Dots

III.1. Preparare Carbon Dots

III.1.1. Precursori de sinteză a Carbon Dots

Cercetările preliminare au evidențiat posibilitatea utilizării unor compuși imidici ca precursori de sinteză a Carbon Dots. Investigațiile preliminare au evidențiat configurațiile chimice favorabile a acestora datorită conținutului de grupe funcționale (carbonil, aminice) care au un rol demonstrat în procesele de emisie fotoluminecentă, a conținutului de atomi de carbon configurați în cicluri permițând astfel obținerea prin procesare termică a unor miezuri grafitice cu caracteristici dimensionale situate în domeniul nanometric, decorate pe suprafață cu diverse grupe funcționale. Din clasa compușilor imidici au fost selectate: Succinimida, N-Hidroxisuccinimida și N-Hidroxiftalimida. Structurile chimice specifice ale acestora sunt prezentate în **Figura III.1**.





Este de remarcat structura chimica asemanatoare ale celor trei precursori, diferențele de structură au o influență majoră asupra proprietăților de fotoluminescență. În cazul Succinimidei și N-Hidroxisuccinimidei unde diferențele de structură sunt minime, apar totuși diferențe semnificative în ceea ce privește localizarea peak-urilor de emisie/excitare cât și a randamentelor cuantice de emisie. În cazul N-Hidroxiftalimidei existența în structură a ciclului benzenic are o influență extrem de pronunțată, aceasta având configurația cea mai favorabilă, permițând prepararea unor Carbon Dots cu emisie fotoluminescentă intensă și randamente cuantice de emisie de cca. 80%. Este de remarcat faptul că N-Hidroxiftalimida în stare nativă, neprocesată, prezintă proprietăți de emisie fluorescentă moderată la excitarea în UV-A având emisie în zona

verde a spectrului vizibil. Acest fapt se datoreaza cel mai probabil ciclului benzenic prezent în structura acesteia. N-Hidroxisuccinimida și Succinimida sunt solubile în apă, N-Hidroxiftalimida nu este solubilă în apă, dar este solubilă în diverși solvenți organici precum alcoolul etilic (EtOH), dimetilformamida (DMF), cloroform, tetrahidrofuran (THF) etc.

III.1.2. Sinteza Carbon Dots utilizând precursorii imidici selectați

Sinteza Carbon Dots poate fi abordată atât prin metode fizice cât și chimice. Una dintre cele mai avantajoase metode de preparare este prelucrarea termică a precursorilor de sinteză care prezintă o serie de avantaje precum: configurație experimentală simplă, posibilitatea optimizării calității Carbon Dots preparate prin controlul unor parametri de sinteză, calitate ridicată a Carbon Dots preparate, posibilități multiple de separare a Carbon Dots din mediul de reacție.

Metoda permite degradarea termică controlată a precursorilor de reacție conducând la formarea miezurilor grafitice cu dimensiuni situate în domeniul nanometric. Procesul de distrucție termic este atent controlat prin stabilirea unor parametri de lucru adecvați pentru a se evita descompunerea avansată a precursorului și păstrarea diverselor grupe funcționale localizate pe suprafața miezului grafitic sub forma unor grupări chimice terminale legate de atomii de carbon din miezul grafitic. Existența acestei configurații permite obținerea proprietăților de fotoluminescență, acestea depinzând esențial de interacțiile survenite între gruparile funcționale. Este remarcat intervalul îngust de temperatură a fazei principale de prelucrare termică care permite obținerea unor Carbon Dots de calitate. Temperaturile de proces situate imediat sub intervalul optim împiedică formarea miezului grafitic sau conduc la structuri grafitice incomplet formate. Peste intervalul de temperatură optim, procesul de descompunere se accelereaza, fapt care conduce la degradarea avansată, eliminarea de compuși volatili micșorându-se semnificativ conținutul de grupări funcționale inițiale, formarea miezului grafitic fiind preponderentă.

În etapa preliminară de selecție a precursorilor de sinteza au fost testați mai mulți compuși imidici, ex, N-Hidroximetilftalimida și maleimida, dar aceștia nu au condus la obținerea de Carbon Dots cu proprietăți de fotoluminescență chiar dacă investigările preliminare au indicat obținerea unor nanostructuri cu miez grafitic, argumentând suplimentar în favoarea rolului esențial al grupelor funcționale terminale atașate la atomii de carbon din miezul grafitic și a interacțiunilor dintre acestea, în obținerea unei configurații favorabile inițierii proceselor radiative responsabile implicate în emisia fotoluminiscentă a Carbon Dots.

experimental au fost si viteza de agitare a masei de reacție, pentru asigurarea unui mediu de reacție inert.

În **Figura III. 4** este prezentat schematic procesul pirolotic de preparare a Carbon Dots utilizând precusorul de N-Hidroxiftalimida.



Figura III.4. Prepararea prin procedeul pirolitic a Carbon Dots utilizând N-Hidroxiftalimida ca precursor de sinteză.

Studiul preliminar a permis elaborarea metodei experimentale optimizate de procesare pirolitică a precursorilor selectați dupa cum urmeaza: într-un balon de 50 mL de tip Schlenk cu 3 gâturi prevazut cu agitare magnetică, sondă de temperatură și racord pentru introducerea de azot, se adaugă precursorul de sinteză (Succinimida, N-Hidroxisuccinimida sau N-Hidroxiftalimida) inițiindu-se secvența de încalzire. În funcție de temperatura de topire a precursorilor se stabilește secvența de încalzire T_{top} - $T_{piroliza}$ cu o creștere de cca, 5°C/min, respectiv 8-10°C/min, în cazul N-Hidroxiftalimidei. La atingerea temperaturii de piroliză (175°C – Succinimida, 180°C - N-Hidroxisuccinimida, 245°C pentru N-Hidroxiftalimida) menținuta pentru un interval de timp de 20 min. După secvența de procesare pirolitică a precursorului, masa de reacție se transferă rapid într-un pahar Berzelius conținând apă pură. Ulterior, soluția conținând Carbon Dots și reziduuri este centrifugată cu rotații diferite cu perioade de timp diferite, pentru realizarea selecției dimensionale și eliminarea Carbon Dots cu dimensiuni mari,



Figura III.5. Aspectul Carbon Dots dispersate în apă, preparate din: (stânga) Succinimida și N-Hidroxisuccinimida; (dreapta) N-Hidroxiftalimida, după centrifugare

Se obține o soluție limpede cu un aspect galben-maroniu pentru C-Dots preparate cu Succinimidă și N-Hidroxisuccinimidă, în cazul utilizării N-Hidroxiftalimidei, culoarea fiind galben-maroniu pal. Pentru obținerea Carbon Dots în stare uscată, dispersia apoasă de Carbon Dots selectate dimensional este mai întâi înghețată la cca, 260 K și apoi liofilizată. Astfel, nanostructurile de tip Carbon Dots preparate utilizând N-Hidroxiftalimida ca precursori prezintă un randament cuantic de emisie (PLQY) de cca, 80% [170] cea mai mare valore obținuta până în prezent. Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă prezintă randamente cuantice de cca, 25-30% [62], în cazul celor preparate din Succinimidă avand PLQY cel mai mic (15-20%) [171]. În **Fig. III.6.** sunt prezentate imagini cu Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă, dispersate în cloroform și excitate în UV (stânga) și Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă, dispersate în acetonă si excitate cu laser cu lungimea de undă de 400 nm (dreapta).





Figura III.6. Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă excitate în UV și Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă excitate cu laser (400 nm)

III.2. Caracterizarea fizico-chimică a nanostructurilor de tip Carbon Dots preparate

III.21. *Analiza termogravimetrică a precursorilor de sinteză* Pregatirea probelor și echipamentul utilizat

Probele de compuși imidici utilizați ca precursori de sinteză a Carbon Dots (Succinimida, N-Hidroxisuccinimida și N-Hidroxiftalimida) au fost în prealabil uscate într-o etuvă cu vid, la o temperatură de cca, 50°C timp de 24-48 ore. Analiza termică a fost efectuată cu un derivatograf Mettler Toledo TGA-SDTA851e în azot, la un debit de 20mL/min, cu o viteză de încălzire de 10°/min, între 25 și 1000°C utilizându-se eșantioane de 2,3 -5,2 mg.

Rezultate și discuții

Analiza termogravimetrică a permis studiul preliminar a descompunerii termice specifice fiecarui precursor în vederea alegerii parametrilor de sinteză, au fost evidențiate palierele de pierdere de masă și date privind pragul de temperatură de la care începe destructurarea avansată cu eliberarea de compuși volatili. Acest prag termic indică scăderea masivă a numarului de grupe funcționale ramase în urma procesului favorabil urmărit de formare a miezului grafitic. Desfășurarea procesului pirolitic de obținere a Carbon Dots la temperaturi superioare zonei critice unde are loc destructurarea avansată a precursorilor conduce la formarea Carbon Dots cu emisie fotoluminescentă scazută sau inexistentă, experimentele preliminare au evidențiat acestă limită de temperatură, nanostructurile de tip Carbon Dots rezultate în urma procesului pirolitic desfăsurat la temperaturi mai mari de 220-230°C la utilizarea Succinimidei și N-Hidroxisuccinimidei, respectiv 250°C în cazul N-Hidroxiftalimidei, prezintă emisie fotoluminescentă extrem de scazută.

În **Tabelul III.1** sunt prezentate treptele de descompunere termică înregistrate pentru cei trei precursori de sinteză a Carbon Dots.

	Masa	Treapt	Treapta I		Treapta II		Treapta III	
Precursor	inițială (mg)	Interval temp. (°C)	masă (%)	Interval temp. (°C)	masă (%)	Interval temp. (°C)	masă (%)	finală (mg)
N-Hidroxisuccinimida	5,14	211,4 - 251,8	60,7	251,8 - 469,9	15,8	469,9 - 998,5	12,92	0,59
Succinimida	3,22	175,9 - 241,8	96,8	241,8 - 998,5	7,3	-	-	0,12
N-Hidroxiftalimida	4,28	208,0 - 254,3	93,4	254,3 - 998,5	4,8	-	-	0,12

Tabel III.1. Treptele de descompunere termică a precursorilor de sinteză utilizați

În cazul N-Hidroxisuccinimidei se remarcă existența a 3 trepte de descompunere termică, procesele de destructurare avansată având loc în primele 2 trepte de descompunere. Comparativ cu ceilalti precursori utilizați, N-Hidroxisuccinimida prezintă un palier mai larg de temperatură unde pierderile de masă sunt semnificative. În cazul Succinimidei și al N-Hidroxiftalimidei se remarcă existența a doar 2 trepte de descompunere termica, înregistrandu-se procente de peste 90% în intervalul de temperatură specific primei trepte. Rezultatele obținute permițând stabilirea precisă a temperaturii la care trebuie să se desfășoare secvența principală a procesului pirolitic.

III.2.2. Investigarea Carbon Dots preparate prin Spectroscopie Raman

Pregătirea probelor și echipamentul utilizat

Eșantioanele de Carbon Dots sub formă de pulbere au fost în prealabil uscate într-o etuvă cu vid, la o temperatură de cca, 50°C timp de 24 ore. Scanarea probelor a fost efectuată în domeniul 100 - 3200 cm⁻¹ cu un spectrometru Raman, Renishaw inVia Reflex, dotat cu un microscop confocal echipat cu o sursa laser He-Ne cu emisie la 633 nm și putere 17 mW plus un

detector CCD cuplat la un microscop Leica DM 2500M. Măsuratorile au fost efectuate în modul "backscattering" utilizând un obiectiv cu mărire 50% și apertură numerică 0,75.

Rezultate și discuții

În **Figura III.10.** este prezentat spectrul Raman înregistrat în cazul Carbon Dots preparate din precursorul de N-Hidroxisuccinimidă. Este de remarcat faptul că în cazul Carbon Dots preparate din precursorii Succinimidă și N-Hidroxiftalimidă rezultatele obținute la investigarea prin spectroscopie Raman sunt foarte asemănatoare. Investigarea Raman a Carbon Dots preparate a avut drept scop principal evidențierea miezurilor grafitice ale acestora și a prezenței anomaliilor structurale tipice, datorate legaturilor chimice dintre atomii de carbon constituienți și grupele chimice terminale rămase în urma prelucrării pirolitice a precursorilor de sinteză. Peak-urile centrate în jurul valorilor de 1365 si 1565 cm⁻¹ sunt semnături tipice ale nanostructurilor grafitice fiind în concordanță cu alte rezultate obținute [37,69]. Peak-ul localizat la 1565 cm⁻¹ (banda G) corespunde vibrației E_{2g} de întindere în plan specifică grafitului, aceasta datorându-se legăturilor dintre atomii hibridizati sp² de carbon. Peak-ul localizat la 1365 cm⁻¹ (banda D) se datorează vibrațiilor de balansare ale atomilor de carbon localizați la capătul unei rețelei grafitice cu defecte de structură. Raportul dintre intensitățile acestor peak-uri (I_D/I_G) este proporțional cu gradul de dezordine configurațională a structurilor de tip grafitic, indicând de asemenea raportul dintre atomii de carbon hibridizati sp³/sp² [55,172].



Figura III.10. Spectrul Raman înregistrat pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă

În cazul Carbon Dots preparate din precursorii menționați anterior raportul I_D/I_G este supraunitar, sugerând prezența atomilor de azot intercalați în structura grafitică și/sau prezența unor grupe funcționale reminiscente din faza de prelucrare pirolitică a precursorilor de sinteză.

III.2.3. Investigarea *Carbon Dots preparate* prin difracție de raze X (P-XRD) *Pregătirea probelor și echipamentul utilizat*

Probele destinate analizei P-XRD au fost uscate suplimentar la vid în etuvă la o temperatură de 60°C pe parcursul a cca, 24 de ore. Înregistrarea difractogramelor Carbon Dots preparate s-a efectuat în intervalul $10 - 40^{\circ} 2\theta$ cu ajutorul unui difractometru Panalytical X'Pert Pro dotat cu o sursa de radiație X având Cu-K $\alpha = 1,54060$ Å.

Rezultate și discuții

În **Figura III.11.** este prezentată difractograma înregistrată în cazul Carbon Dots preparate din precursorul de N-Hidroxisuccinimidă. Și în acest caz este de remarcat faptul că în cazul Carbon Dots preparate din precursorii Succinimidă și N-Hidroxiftalimidă difractogramele înregistrate sunt foarte asemănătoare.



Figura III.11. Difractograma inregistrată pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă

Peak-ul cu configurație largă localizat la 27,48° 20 este ușor deplasat față de peak-ul specific structurilor grafitice clasice localizat la 26,4° 20. Acest fapt se datorează unei reduceri minore în cazul Carbon Dots (de la 0,337 la 0,324 nm) a distanței dintre planurile specifice compuse din atomi de carbon. Acestă reducere se datorează cel mai probabil interacțiunilor survenite între grupele funcționale terminale atasate la atomii de carbon, ex, legături de hidrogen stabilite între grupele –OH.

III.2.4. Investigarea Carbon Dots preparate prin spectroscopie XPS

Pregatirea probelor și echipamentul utilizat

Probele de Carbon Dots destinate analizei XPS au fost în prealabil uscate la vid în etuvă la o temperatură de 60°C pe parcursul a cca. 24 de ore. Echipamentul utilizat este de tip Kratos Axis Nova prevăzut cu o sursă de radiație AlK α , parametrii de lucru fiind fixați la un curent de 20 mA și tensiune de 15kV. Fascicolul de radiație X a fost focalizat pe o suprafață de 0,7 x 0,3 mm. Spectrele XPS de bandă largă au fost înregistrate în domeniul 10 – 1200 eV, cu o rezoluție de 1 eV și o energie de trecere de 160 eV. Spectrele de înaltă rezoluție înregistrate pentru toate elementele identificate, au fost colectate utilizând o energie de trecere de 20 eV și rezoluție de 0,1 eV.

Rezultate și discuții

În **Figura III.12.** este prezentat spectrul XPS general înregistrat în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă. Spectrele de înaltă rezoluție înregistrate au evidențiat concentrația relativă de elemente constituiente ale grupelor funcționale atașate la miezul grafitic



Figura III.12. Spectrul XPS general înregistrat pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă

Concentrațiile elementale generale rezultate în urma procesării datelor furnizate de spectrul XPS general sunt prezentate în **Tabelul III.2**.

Tabel III.2. Concentrațiile C,N,O înregistrate pentru C-Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă

Element	0	Ν	С
Concentrație atomică (%)	26,44	14,12	59,44
Concentrație masică (%)	31,70	14,82	53,48

În **Figura III.13.** este prezentat spectrul de înaltă rezoluție C1s înregistrat pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă. Spectrul XPS de înaltă rezoluție C1s a evidențiat în mod clar miezul grafitic reprezentat de concentrațiile de atomi de carbon legați sp², a fost evidențiată prezența grupelor carbonilice și a altor grupe funcționale NH, -OH, în concentrație semnificativă. Concentrațiile diverselor legături chimice stabilite între atomii de carbon din miezul grafitic și/sau atomi din grupe atașate sunt prezentate în **Tabelul III.3**.



Figura III.13. Spectrul XPS de înaltă rezoluție C1s înregistrat pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă

Tabel III.3. Concentrații și atribuire legaturi chimice conform spectrului de înaltă
rezoluție C1s înregistrat pentru C-Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă

Atribuire	C=C	С-С/С-Н	C-N/C-OH	C=O
Energie legatură	284,3	285	286,1	287,8
Concentrație (%)	44,64	15,76	8,09	31,51

Grupele carbonil se regăsesc într-o concentrație semnificativă. În **Tabelul III.4** sunt prezentate concentrațiile specifice diverselor tipuri de grupe funcționale atașate la miezul grafitic, este de remarcat concentrația relativ ridicată de grupe funcționale (N-H, N-OH), cel mai probabil localizate la suprafața miezului grafitic, prezentate in spectrul de înaltă rezoluție N1s.

Tabel III.4. Concentrații și atribuire legaturi chimice conform spectrului de înaltă rezoluțieN1s înregistrat pentru C-Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă

Atribuire	N-OH	N-C	N-H
Energie legatură	398,6	399,7	400,8
Concentrație (%)	24,89	48,47	26,64

În **Tabelul III.5.** concentrațiile specifice diverselor tipuri de grupe funcționale atașate la miezul grafitic prezentat în spectrul de înaltă rezoluție O1s.

Tabel III.5. Concentrații și atribuire legături chimice conform spectrului de înaltă rezoluțieO1s înregistrat pentru C-Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă

Atribuire	O=C	но-с	HO-N
Energie legatură	531,1	532,6	533,7
Concentrație (%)	57,58	27,17	15,25

Se remarcă concentrația semnificativă de grupe carbonilice (CO), grupele hidroxi (OH) legate la carbon sau azot având și ele o pondere importantă..

În cazul Carbon Dots preparate din precursorul N-Hidroxiftalimidă se constată o situație asemănătoare. În cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă sunt de remarcat diferențele dintre raportul atomilor de carbon și cei de oxigen respectiv azot față de cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă. Acest fapt se datorează în primul rând diferențelor structurale, N-Hidroxiftalimida continând un ciclu benzenic în structură. Acest fapt poate explica diferența semnificativă a eficienței proceselor radiative (PLQY 80% comparativ cu 30%) deoarece în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă se obține cel mai probabil o configurație favorabilă cu o densitate optimă de grupe funcționale atașate la miezul grafitic.

În spectrul de înaltă rezoluție C1s înregistrat pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă este clar evidențiat miezul grafitic reprezentat de concentrațiile de atomi de carbon hibridizati sp² fiind de asemenea evidențiate prezența grupelor carbonilice și a altor grupe funcționale.

Tabel III.7. Concentrații și atribuire legaturi chimice conform spectrului de înaltărezoluție C1s înregistrat pentru C-Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă

Atribuire	C=C	С-С/С-Н	C-N	C=0
Energie legătură	284,6	285	285,6	288,8
Concentrație (%)	45,58	24,15	13,14	17,13

În cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă se remarcă raportul mai mic (1,88) dintre atomii de carbon dublu legați C=C (sp²) și cei simplu legați C-C/C-H față de cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă unde acesta este de 2,83, indicând un grad mai ridicat de defecte structurale a miezului grafitic. Pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă, este înregistrat spectrul de înaltă rezoluție N1s, iar din **Tabelul III.8.** concentrațiile specifice diverselor tipuri de grupe funcționale atașate la miezul grafitic este de remarcat concentrația ridicată de legături N-C comparativ cu N-OH ceea ce susține observația

facută anterior în cazul spectrului C1s și anume prezența mare a defectelor în miezul grafitic datorată intercalării de atomi de azot în structura acestuia.

Tabel III.8. Concentrații și atribuire legaturi chimice conform spectrului de înaltă rezoluțieN1s înregistrat pentru C-Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă

Atribuire	N-OH	N-C
Energie legatură	399,7	400,4
Concentrație (%)	31,95	68,05

Si pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă este inregistrat spectrul de înaltă rezoluție O1s, iar în **Tabelul III.9.** sunt prezentate concentrațiile specifice diverselor tipuri de grupe funcționale atașate la miezul grafitic. Se remarcă concentrația ridicată de grupe carbonil, cel mai probabil localizate terminal, pe suprafața miezului grafitic. Spre deosebire de Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă, în spectrul O1s nu apar legături de tip C-OH.

Tabel III.9. Concentrații și atribuire legături chimice conform spectrului de înaltă rezoluțieO1s înregistrat pentru C-Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă

Atribuire	O=C	HO-N
Energie legatură	531,8	533,3
Concentrație (%)	67,97	32,03

Investigarea XPS a Carbon Dots preparate a evidențiat prezența miezului grafitic și a grupelor funcționale terminale atașate la acesta. Miezul grafitic compus din atomi de carbon sp² este caracterizat prin existența unui procent semnificativ de defecte structurale datorate intercalării diverselor specii atomice în rețeaua grafitică.

III.2.5. Investigarea Carbon Dots preparate prin spectroscopie FT-IR

Pregatirea probelor și echipamentul utilizat

Spectrele de absorbție IR ale precursorilor de sinteză și Carbon Dots preparate au fost înregistrate cu un spectrometru Digilab FTS-2000 FT-IR, în intervalul 4000-400 cm⁻¹, utilizând tehnica pastilării în KBr. Probele supuse investigării au fost în prealabil uscate la vid în etuvă, la o temperatură de cca, 60⁰ C, timp de 24 ore. Spectrele de absorbție IR înregistrate au fost interpretate și discutate pe baza datelor existente în literatura de specialitate, pentru prelucrarea spectrelor a fost utilizat un software specializat – Biorad - KnowItAll ATR/IR ID Expert și bazele de date asociate.

Rezultate și discuții

Pentru urmărirea modificărilor structurale survenite în urma procesării pirolitice în condiții controlate a precursorilor de sinteză au fost înregistrate și analizate spectrele IR specifice celor trei compuși imidici N-Hidroxisuccinimida, Succinimida și N-Hidroxiftalimida. Datorită

similitudinilor structurale ale celor trei precurosori imidici, au fost identificate peak-urile caracteristice unor grupări specifice precum N-OH, N-H, C-N, C=O, C-H, C-C, C=C etc.

Gruparea carbonil C=O este foarte importantă în configurația Carbon Dots, acestea având un rol esențial în apariția tranzițiilor radiative, benzile de absorbție specifice acestei grupări nu numai că sunt foarte caracteristice, dar prezintă peak-urile cele mai intense din tot spectrul IR specific compusului investigat. Vibrațiile de întindere ale grupei carbonil prezintă o bandă caracteristică intensă cu maximul situat în intervalul 1850-1650 cm⁻¹

Structurile chimice ale N-Hidroxisuccinimidei și Succinimidei sunt foarte asemănătoare, singura diferență notabilă fiind grupa aminică (-NH) în locul grupei hidroxi legate la atomul de azot (-N-OH). Cu toate acestea, cei doi precursori conduc prin procesarea pirolitică descrisă anterior la Carbon Dots cu proprietăți de fotoluminescență diferite, cel mai notabil fiind randamentul cuantic al proceselor radiative care este inferior în cazul Carbon Dots obținute din Succinimidă. Acest fapt se datorează cel mai probabil diferențelor specifice de descompunere termică dintre cei doi precursori fiind mai puțin influențat de diferențele structurale. Totuși, este posibil ca lipsa grupelor –OH localizate la suprafața miezului grafitic să influențeze pe de o parte modul de interacțiune cu solvenții în care se face redispersarea Carbon Dots, iar pe de altă parte să conducă la lipsa unor interacțiuni necesare între grupele funcționale care decorează miezului grafitic, fapt care influențeză suplimentar procesele radiative. Acești doi parametri (interacțiunile cu solventul de dispersie și interacțiunile dintre grupele localizate la suprafața miezului grafitic) au un rol preponderent în mecanismul proceselor radiative.

Benzile și peak-urile de absorbție obținute experimental pentru precursorul Succinimidă precum si datele experimentale înregistrate sunt în foarte bună concordanță cu referințele de literatură [174,175,176].

Si în cazul spectrul IR înregistrat pentru Carbon Dots preparate din Succinimidă, o serie de peak-uri specifice diverselor grupe funcționale apar deplasate față de cele înregistrate în cazul precursorului. Vibrația asociată întinderii asimetrice a grupei carbonil –C=O este deplasată de la 1715 la 1700 cm⁻¹, cea simetrică de la 1773 la 1780 cm⁻¹, iar în cazul grupei O=C-N vibrația asociată deformării simetrice în afara planului se deplaseaza de la 640 la 647 cm⁻¹. Alte modificări semnificative apar la nivelul vibrațiilor scheletale ale grupei –CH₂ unde vibrația specifică deformarii simetrice se regăsește deplasată de la 1295 la 1300 cm⁻¹. Deplasarea semnificativa a unor vibrații cum este cazul celei asociate întinderii simetrice a legaturii –C-N-C- (de la 851 la 822 cm⁻¹) sugerează reconfigurarea acestora în miezul grafitic format la piroliza precursorului prin apariția unor defecte specifice unde atomi de azot rămân intercalați în rețeaua

formată din atomii de carbon. Comparând cele două spectre (precursor și Carbon Dots) se constată menținerea vibrațiilor specifice grupelor funcționale ceea ce indică alegerea corespunzătoare a temperaturii de desfasurare a procesului pirolitic.

Atribuirea peak-urilor specifice diverselor grupe funcționale sunt în deplin acord cu alte studii sistematice privind structura N-Hidroxiftalimidei [178]. Structurile chimice ale precursorilor N-Hidroxisuccinimidă și N-Hidroxiftalimidă sunt asemănătoare, diferența notabilă fiind existentă în structura celui din urmă a unui ciclu benzenic.

Particularitățile datorate existenței ciclului benzenic în structura precursorului se regăsesc în regiunea spectrală 3100-3000 cm⁻¹ sub forma unor benzi de absorbție multiple și intensitate scazută unde apar vibrații datorate întinderii legăturii aromatice C-H. Legăturile C-C apar în domeniul spectral 1860-1380 cm⁻¹ fiind specifice vibrațiilor de întindere de schelet.

Legătura OH din gruparea hidroxi atașată la atomul de azot a fost identificată în zona superioară a spectrului de absorbție, fiind situată la 3478 cm⁻¹, această localizare fiind atribuită vibrației de întindere a acestei legături, iar vibrația legăturii atomului de oxigen al acestei grupări cu atomul de azot fiind identificată la 1462 cm⁻¹. Vibrațiile specifice grupei carbonil (-C=O) se regăsesc la 1788 cm⁻¹ (întindere simetrică) respectiv 1711 cm⁻¹ (întindere asimetrică). sunt înregistrate o serie de vibrații specifice diverselor grupe funcționale sau de schelet aromatic din structura precursorului N-Hidroxiftalimidă in tabele cu poziții spectrale specifice legaturilor

În Figura III.25 este prezentat spectrul IR înregistrat pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă. În cazul acestor Carbon Dots se remarcă o serie de particularități interesante survenite prin procesarea pirolitică a precursorului, apar atât deplasări semnificative a peakurilor cât și dispariția unor peak-uri existente inițial în structura precursorului. Dupa cum a fost prezentat anterior, în regiunea spectrală superioară (3200 -2200 cm⁻¹), precursorul prezintă un peak de bandă largă constituit dintr-o serie de vibrații datorate prezenței grupelor -OH cât și ca urmare a prezentei simultane a unor benzi multiple de vibratie de mică intensitate atribuite întinderii legăturilor -CH (2932 cm⁻¹) din ciclul benzenic. În cazul Carbon Dots preparate din acest precursor situația este usor diferită, peak-ul fiind de asemenea prezent, dar deplasat la 3100 cm⁻¹, acesta fiind însoțit de o serie de peak-uri evidente localizate în intervalul 2700-2200 cm⁻¹. Acest fapt se datoreaza cel mai probabil reconfigurărilor legăturilor C=C, C-H în urma procesului de piroliză. Grupele carbonil sunt prezente în ambele spectre înregistrate (precursor, Carbon Dots), dar peak-ul specific vibratiei de întindere asimetrică apare usor deplasat de la 1709 la 1705 cm⁻¹. În cazul precursorului, peak-ul specific vibratiei de întindere simetrică a grupei carbonil este clar obervabil la 1788 cm⁻¹, nemaifiind prezent în spectrul înregistrat al Carbon Dots. Peak-urile de intensitate scazută situate la 1383, 1288 cm⁻¹, greu decelabile în spectrul înregistrat în cazul precursorului, datorate vibrațiilor de întindere specifice legăturilor

C-C apar deplasate la 1400 cm⁻¹, respectiv 1279 cm⁻¹ cu o intensitate crescută semnificativ. Acest fapt sugereaza reconfigurarea acestora survenită prin formarea miezului grafitic.



Figura III.25. Spectrul IR specific Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă

Vibrațiile specifice grupelor cu conținut de azot apar în zona spectrală 1200-1100 cm⁻¹. Astfel, vibrația datorată întinderii și deformarii legăturii C-N (v_{CN}) respectiv NO (b_{NO}) care apare la 1130 cm⁻¹ în cazul precursorului, se regăsește în spectrul Carbon Dots cu o intensitate mai mică și deplasată la 1146 cm⁻¹.

În zona inferioară a spectrului înregistrat sunt observabile o serie de modificări importante. Cea mai evidentă este dispariția din spectrul IR al Carbon Dots cel al peak-ului localizat la 698 cm⁻¹. Acest peak este atribuit vibrațiilor de deformare al inelului succinic și a vibrațiilor de întindere a legăturilor C-C constituiente. De asemenea, peak-ul de medie intensitate înregistrat în spectrul precursorului la 519 cm⁻¹ atribuit vibrațiilor combinate de tip scheletal ale ciclurilor aromatic și succinic este semnificativ deplasat la 555 cm⁻¹, intensitatea acestuia fiind puternic redusa în configurația spectrală specifică Carbon Dots preparate din acest precursor.

Sunt înregistrate și prezentate în tabele o serie de peak-uri specifice Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă și atribuirea acestora cu modificările survenite în vibrațiile specifice unor grupe funcționale după procesarea pirolitică. Aceste modificări structurale semnificative conduc la obținerea unor Carbon Dots cu proprietăți de emisie fotoluminescentă.

III.2.6. Analiza Dimensionala a Carbon Dots preparate

Pregatirea probelor și echipamentul utilizat

Probele de Carbon Dots provenite de la fiecare precursor selectate dimensional conform procedurii descrise în **Cap. III.1.2.** au fost dispersate în apă (în cazul Carbon Dots preparate din

N-Hidroxisuccinimidă și Succinimidă) respectiv în cloroform și tetrahidrofuran (THF) în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă, la o diluție de 1 mg/mL. Înainte de efectuarea investigațiilor, probele au fost suplimentar centrifugate timp de cca, 5 min, la 5000 rotații/min. Investigarea probelor a fost efectuată cu un analizor cu difracție laser Shimadzu SALD-7001.

Rezultate și discuții

Dimensiunea medie a Carbon Dots investigate din precursorul N-Hidroxisuccinimidă se încadreaza în intervalul 20-30 nm. Este semnificativ faptul ca s-a observat o tendință ridicată de aglomerare, aceasta fiind remarcată și în alte studii de specialitate [12]. Ceea ce evidențiază analiza dimensională, fapt cu precadere vizibil la investigarea HR-TEM (**Cap. III.2.7.**) sunt clustere compuse din nanostructuri cu dimensiuni nanometrice care au tendința de a se aglomera. Tendința de aglomerare depinde de natura solventului în care se face dispersia Carbon Dots. Această tendință se pastreză indiferent de natura mediului de dispersie, existând totuși diferențe în viteza de aglomerare urmată de sedimentare, explicat de prezența grupelor funcționale localizate la suprafața Carbon Dots care permit interacțiuni între nanostrucurile individuale și organizarea acestora în clustere.

În **Figura III.27** sunt prezentate rezultatele obținute la investigarea dimensională a Carbon Dots preparate din Succinimidă. Dupa cum se poate constata, distribuția dimensională înregistrată este întru totul asemanatoare celei înregistrate în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă, dimensiunile medii ale acestora încadrandu-se în intervalul 19 – 30 nm.



Figura III.27. Distribuția dimensională a Carbon Dots preparate din precursorul Succinimidă

Deși structura chimică a precursorilor este asemănatoare, lipsa grupelor -OH localizate la suprafața miezului grafitic poate fi o cauza a tendinței de aglomerare mai puțin evidente, mai

ales atunci când dispersia este preparată în apă. Dispersiile de Carbon Dots preparate la concentrații mai mari 4-5 mg/mL prezintă o tendință ușor accentuată de aglomerare fapt care susține ipoteza interacțiunilor dintre grupele funcționale care conduc la formarea de clustere.

În cazul acestor Carbon Dots din N-Hidroxiftalimidă s-a utilizat tetrahidrofuranul (THF) și cloroformul ca medii de dispersie deoarece prezintă avantaje din perspectiva aplicațiilor potențiale și a celor studiate pe parcursul elaborarii tezei de doctorat. Pentru realizarea compozitelor polimerice studiate, ambele medii de dispersie sunt solvenți pentru polimerii utilizati, în plus randamentele cuantice de emisie fotoluminescentă sunt ridicate în acești solvenți. Dimensiunea medie a Carbon Dots se situează în intervalul 18-30 nm, asemănător cazurilor prezentate anterior. Se observa o tendință mai pronunțată de organizare în clustere, datele înregistrate evidențiind procente semnificative și în intervalul 50 – 100 nm. Datele înregistrate experimental indică o tendință de aglomerare mai pronunțată în cazul Carbon Dots dispersate în cloroform față de cele dispersate în THF. Acest fapt poate fi datorat naturii diferite a celor doi solvenți, cloroformul fiind un solvent non-polar cu un indice de polaritate de 4,1, iar THF este un solvent polar aprotic cu un indice de polaritate de 4,0.

III.2.7. Investigarea Carbon Dots preparate prin Microscopie de Forță Atomică (AFM)

Pregatirea probelor și echipamentul utilizat

Prepararea probelor de Carbon Dots destinate acestui tip de investigare a fost efectuată ținând cont de tendința acestora de aglomerare. După evaporarea solventului probele au fost analizate, dar rezultatele nu au fost concludente tocmai datorită tendințelor pronunțate de aglomerare. Problema a fost rezolvată prin depunerea probelor pe substraturi de sticlă prin spin coating utilizând un echipament Laurell WS-400-6NPP, turația de depunere fiind stabilită la 1300 de rotații/min. Învestigarea AFM a fost efectuată cu un echipament Ntegra Spectra – NT-MDT –Russia, operat în mod contact, vârful de explorare (NSG10) având diametrul de 10 nm și o frecvență de rezonanță de 140-390 KHz.

Rezultate și discuții

Imaginea AFM evidențiază nanostructuri cu dimensiuni cuprinse între 20 – 200 nm, fiind însă vizibile și entitați nanostructurate cu dimensiuni mai mici. Este clara aglomerarea în clustere a nanostructurilor de mici dimensiuni aceasta fiind în concordanță cu rezultatele furnizate de investigarea dimensionala DLS. Clusterele vizibile au și ele tendinta de aglomerare în agregate cu forma alungită, cel mai probabil datorită uscării rapide și a orientării preferențiale pe o direcție în condițiile specifice de depunere prin spin coating.

O situație asemanatoare s-a remarcat și în cazul Carbon Dots preparate din Succinimidă, Și în acest caz dimensiunile diverselor entități nanostructurate variază între 20 – 100 nm, în imagine fiind vizibile și nanostructuri de dimensiuni mai mici. Clusterele au aceeași tendință de aglomerare în agregate, forma acestora fiind mai puțin alungită decât în cazul imaginii AFM înregistrate pentru Carbon Dots din N-hidroxisuccinimidă.

În cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă imaginile AFM înregistrate (**Figura III.33.**) sugerează o situație oarecum diferită, se remarcă o organizare în clustere cu formă regulată și cu o tendință de agregare mult mai mica, acestea prezentându-se ca entități izolate, dimensiunile acestor clustere sunt semnificativ mai mari, situându-se în domeniul micrometric. În imaginea inregistrată se pot decela și clustere cu dimensiuni situate în domeniul sutelor de nanometri.



Figura III.33. Imagine AFM înregistrată pentru Carbon Dots din N-Hidroxiftalimidă În **Figura III.34.** este prezentată proiecția 3D a zonei din proba scanată AFM, fiind vizibile atât forma regulată a clusterelor cât și tendința de agregare mult mai mica a acestora comparativ cu situația remarcată în cazul Carbon Dots preparate din ceilalți doi precursori.



Figura III.34. Proiecția 3D a imaginii AFM înregistrate pentru Carbon Dots preparate din N-Nidroxiftalimidă

Rezultatele obținute la investigarea AFM sunt în concordanță foarte bună cu cele obținute la analiza dimensională DLS, confirmând atât organizarea în clustere a Carbon Dots preparate cât și caracteristicile dimensionale ale acestora.

III.2.8. Investigarea Carbon Dots preparate prin Microscopie Electronică de înaltă rezoluție (HR-TEM)

Pregatirea probelor și echipamentul utilizat

Probele de Carbon Dots destinate investigării HR-TEM au fost mai întâi dispersate în alcool etilic (Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă și Succinimidă) și cloroform (Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă), fiind apoi depuse pe grile de cupru acoperite cu carbon (300 mesh). Pentru obținerea microfotografiilor de înaltă rezoluție a fost utilizat un echipament Hitachi HT-7700 (operat în modul HR) la o tensiune de accelerare de 100 kV.

Rezultate și discuții

În **Figurile III.35.** și **III.36**. sunt prezentate microfotografiile obținute la două rezoluții diferite în cazul Carbon Dots preparate din precursorul N-Hidroxisuccinimidă,



Figura III.35. Microfotografie HR-TEM obținută la rezoluție x35k pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă

În microfotografia înregistrată la rezoluție mai mică (**Figura III.35**) pot fi clar observate clustere cu forma regulată, bine delimitate, având dimensiuni variind între 100 si 200 nm. În microfotografia de înaltă rezoluție înregistrată (**Figura III.36**) unde se poate clar distinge aspectul granular al unui cluster, aduce un argument clar în favoarea existenței nanostructurilor nanometrice care formeaza clusterul. În acest mod ar fi armonizate cele doua abordări actuale privind mecanismul de luminescență, una bazată pe influența preponderentă a dimensiunilor miezului grafitic, iar cealaltă bazată pe rolul interacțiunilor dintre/între grupele funcționale localizate la suprafața. (detalii în **Capitolul IV**).



Figura III.36. Microfotografie HR-TEM obținută la rezolutie x700k pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă

Din Microfotografia de înaltă rezoluție obținută în cazul Carbon Dots preparate din precursorul Succinimidă este clar vizibil un cluster cu dimensiuni de cca, 300 nm compus dintr-o serie de entități structurale de dimensiuni mai mici.

În cazul Carbon Dots preparate din precursorul N-Hidroxiftalimidă, Microfotografie HR-TEM inregistrate la rexolutie mica x50k este foarte vizibilă structura granulară a unui cluster cu dimensiuni de cca, 500x200 nm. Clusterul este constituit din entități cu dimensiuni medii de cca, 25-30 nm. Chiar la aceste dimensiuni, acestea par a fi subdiviziuni având de asemenea un aspect de cluster. Dupa cum se poate remarca, structura granulară este bine împachetată,

Microfotografia realizată la rezoluție x200k surprinde în mod remarcabil o porțiune de cluster unde pot fi decelate vizual entități nanostructurate cu dimensiuni de câțiva nanometri (2-5 nm). Acestea pot fi Carbon Dots individuale, dar nu este exclusă și ipoteza unor entitați de tip cluster care să conțină unități individuale de Carbon Dots cu dimensiuni și mai mici. Dupa cum a fost subliniat anterior, o astfel de configurație ar permite armonizarea celor două propuneri privind mecanismul implicat în procesele radiative, dupa cum va fi prezentat în următorul capitol.

Capitolul IV. İnvestigarea proprietăților de fotoluminescență a nanostructurilor de tip Carbon Dots preparate

Pregatirea probelor și echipamentul utilizat

Pentru obținerea spectrelor de excitare/emisie (steady state), randamente cuantice de emisie (PLQY) și timpi de viață a stărilor excitate (lifetime) probele de Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă și Succinimidă destinate investigării au fost dispersate în apa, EtOH și acetonă. În cazul carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă numarul solvenților de dispersie a fost extins (cloroform, THF, DMSO, eter etilic, benzen și n-hexan). Echipamentul utilizat pentru investigare a fost un spectrofluorometru Horiba Fluoromax 4P prevăzut cu o sferă de integrare Quanta- ϕ pentru înregistrarea randamentelor cuantice de emisie absolute și modul "Lifetime" pentru măsurarea timpilor de viață a stărilor excitate.

Rezultate și discuții

IV.1. Aspecte privind mecanismul de fotoluminescență al Carbon Dots

Una dintre cele mai interesante proprietăți ale Carbon Dots este dependența peak-urilor de emisie de lungimea de undă utilizată la excitarea acestora. Spre deosebire de materialele și compușii fluorescenți clasici, la utilizarea unor radiații de excitare cu lungimi de undă diferite Carbon Dots prezintă o emisie diferită. Astfel, în anumite limite, emisia variază de la albastru la verde atunci când se utilizează surse de excitare în UV (sau chiar în vizibil) cu lungimi de undă diferite. Un astfel de comportament a fost sesizat și în cazul Carbon Dots prezentate în această lucrare (**Figura 3.6.**). În cazul fluoroforilor clasici (ex. compuși organici, Quantum Dots de tip II-VII etc) lungimea de undă de emisie rămâne aceeași la schimbarea lungimii de undă de excitație, variind doar intensitatea peak-urilor de emisie. În cazul Carbon Dots, mecanismele care permit acest comportament nu sunt pe deplin elucidate, existând mai multe propuneri bazate pe abordări diferite.

Pe parcursul studiilor efectuate asupra Carbon Dots preparate prin metoda pirolitică utilizând precusorii N-Hidroxisuccinimida, Succinimida și N-Hidroxiftalimida a fost evidențiate o serie de concluzii care susțin rolul esențial al grupelor funcționale în mecanismele de fotoluminescență. Caracteristicile dimensionale ale Carbon Dots pot fi importante până la un anumit punct, dar nu exista o evidență clară a influenței semnificative a acestora. Totuși, un argument care ar putea aduce un sprijin suplimentar în favoarea influenței dimensiunilor miezului grafitic și existența unor fenomene specifice confinării cuantice care apar în entitațile nanometrice (asemănător cu Quantum Dots) ar fi organizarea în clustere. Dimensiunea reală a Carbon Dots singulare s-ar putea situa în domeniul 1-3 nm unde procesele de confinare cuantică ar putea să se manifeste semnificativ.

Una din observațiile care oferă suport mecanismlui bazat pe grupe funcționale este dependența semnificativă a acestor proprietăți (localizare peak-uri excitare/emisie, randamente cuantice) de mediul în care se face dispersia Carbon Dots. La creșterea polarității solventului (ex, acetona \rightarrow EtOH \rightarrow H₂O), intensitatea emisiei și randamentul cuantic scad [62]. Acest comportament indică interacțiuni survenite între solvent și grupele funcționale de suprafață. Întervalul de localizare a peak-urilor de emisie este de asemenea puternic dependent de polaritate, în cazul H₂O, vecinătatea oscilatorilor –OH prezintă o influență nefavorabilă asupra proceselor radiative prin cuplarea vibronică conducând la micșorarea eficienței transferului energetic către stările excitate. În cazul utilizării acetonei ca mediu de dispersie se constată cea mai favorabilă situație, grupele funcționale fiind mai puțin afectate de interacțiuni cu solventul, căile de dezactivare non-radiative fiind mult diminuate comparativ cu apa sau EtOH.

În continuare vor fi detaliate rezultatele obținute la investigarea Carbon Dots preparate din precursorii N-Hidroxisuccinimida, Succinimida și N-Hidroxiftalimida

IV.2. Investigarea proprietăților de fotoluminescență ale Carbon Dots preparate din *N*-Hidroxisuccinimidă

Probele de Carbon Dots preparate din N-Hihidroxisuccinimidă au fost dispersate în apă, alcool etilic (EtOH) și acetonă și analizate conform descrierii. Toate probele au fost investigate într-un interval de excitare cuprins între 350 – 450 nm (trepte de 10 nm). Sunt înregistrate spectrele de emisie pentru Carbon Dots dispersate în apă. În intervalul de excitare, peak-urile de emisie se regasesc în zona albastră și verde a spectrului vizibil între 437 - 516 nm. Peak-ul de emisie cel mai intens este localizat la 502 nm (excitare 410 nm). În intervalul de excitare, deviația Stockes prezintă o valoare medie de cca, 85-100 nm. În cazul Carbon Dots dispersate în EtOH spectrele de emisie sunt înregistrate în aceleași condiții de excitare si prezintă o configurație asemănătoare, în acest caz peak-urile de emisie regăsindu-se într-un interval de 442 – 505 nm. În acest caz se obțin două peak-uri cu intensitate maximă localizat la 485 respectiv 489 nm (excitare la 400 respectiv 410 nm). Deviatia Stokes medie este de cca. 70 -80 nm) si se constată că peak-urile de emisie se regăsesc într-un interval mai restrâns decât în cazul Carbon Dots dispersate în apă. Spectrele de emisie pentru Carbon Dots dispersate în acetonă sunt prezentate în Figura IV.3. Pek-urile de emisie se situează în intervalul 447 – 493 nm, cele mai intense fiind localizate la 468 si 470 nm (excitare la 400 respectiv 410 nm). În acest caz deviația Stockes tinde să scadă în intervalul de excitație de la cca, 100 nm la 43 nm.



Figura IV.3. Spectrele de emisie înregistrate în intervalul de excitare 350-450 nm înregistrate pentru Carbon Dots din N-Hidroxisuccinimidă dispersate în acetonă`

O primă comparație între datele înregistrate în cele trei cazuri evidențiază diferențe semnificative între valorile intensităților peak-urilor. Cele mai mari intensități se obțin în cazul Carbon Dots dispersate în acetonă, cele mai mici remarcându-se pentru cele dispersate în apă, în cazul EtOH evidențiindu-se o situație intermediară. Observație valabilă și pentru deviației Stockes, în cazul apei datorită interacțiunilor cu solventul apar procese de dezactivare non-radiativă care conduc la emisia de fotoni de energie mai joasă. Situația cea mai favorabilă se remarcă în cazul Carbon Dots dispersate în acetonă unde intensitățile de emisie sunt cele mai ridicate, iar deviația Stockes cea mai mică, ca urmare a eficienței crescute a proceselor radiative, căile de dezactivare prin cuplare vibrațională fiind mult reduse. În toate cazurile se observă dependența peak-urilor de emisie de lungimea de undă de excitare. Intervalul cromatic de emisie a Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă este cuprins între zona albastru intens și verde-albastru. În **Figura IV.4(a,b)** sunt prezentați parametrii cromatici conform spațiului de culoare standard CIE 1931 înregistrați pentru Carbon Dots dispersate în acetonă și excitate la 360 respectiv 420 nm. Este vizibilă deplasarea culorii emise de la o nuanță albastru intens către o nuanță albastru-verzuie



Figura IV.4. Parametrii cromatici conform CIE 1931 înregistrați pentru

Carbon Dots dispersați în acetonă la 360 nm (stânga) respectiv 420 nm (dreapta) excitație.

Datele furnizate de spectrele de excitare/emisie sunt în deplină concordanță cu investigarea randamentelor cuantice (PLQY) absolute efectuată pentru Carbon Dots dispersate în cei trei solvenți selectați. În **Tabelul IV.1.** sunt prezentate valorile randamentelor cuantice obținute la excitarea cu diverse lungimi de undă. În toate cazurile, cel mai mare randament cuantic de emisie este obținut la o excitare situată la limita superioară a spectrului vizibil la 420 nm. Cea mai favorabilă situație se remarcă în cazul Carbon Dots dispersate în acetonă unde se obține un PLQY de aprox, 32%. În acest caz, eficiența proceselor radiative este semnificativ mai mare, fapt susținut și de valorile deviației Stockes înregistrate.

Carbon Dots/			PLQY al	osolut (%)	
solvent	Lungime de unda de excitație (nm)					
sorvent	370	380	390	400	410	420
C-Dots /H ₂ O	14,22	16,45	18,60	20,57	22,93	23,62
C-Dots /EtOH	14,23	16,86	19,08	21,53	24,38	24,96
C-Dots /acetonă	17,59	21,07	23,77	25,37	30,59	31,74

Tabel IV.1. Valorile PLQY înregistrate pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă

Dupa cum a fost precizat anterior, Carbon Dots pot prezenta și proprietăți de emisie anti-Stockes. Rezultatele obținute în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă și dispersate în aceeeași solvenți (apă, EtOH și acetonă) sunt prezentate în **Figura IV.5.** În toate cazurile peakurile de excitare sunt situate în zona NIR la 838-840 nm. Spectrele de emisie înregistrate nu prezintă aceeași dependență a peak-urilor de excitare, înregistrandu-se peak-uri localizate la 502 nm în cazul Carbon Dots dispersate în apă respectiv 489 nm pentru cele dispersate în EtOH și 471 nm pentru acetonă.



Figura IV.5. Spectrele de excitare/emisie anti-Stockes înregistrate pentru Carbon Dots din N-Hidroxisuccinimidă dispersate în apă, EtOH și acetonă

Deși mecanismul de emisie anti-Stockes la Carbon Dots nu este pe deplin elucidat, se presupune și se acceptă existența unor procese de tip multi-fotonic [182,193], Emisia de tip anti-Stockes în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă poate fi constată și vizual, așa cum este ilustrat în imaginea suprapusă în **Figura IV.5**.

IV.3. Investigarea proprietăților de fotoluminescență ale Carbon Dots preparate din Succinimidă

În cazul Carbon Dots preparate din Succinimidă se constată aceeași dependență a peakurilor de emisie de lungimea de undă de excitație. Sunt înregistrate spectrele de emisie la diferite lungimi de unda de excitație. În acest caz, au fost înregitrate spectrele doar pentru Carbon Dots dispersate în acetonă, deoarece s-a urmarit cu precădere investigarea celei mai favorabile situații pentru obținerea unor randamente de emisie cât mai mari. Peak-urile de emisie se situeaza în intervalul 476 – 535 nm, cel mai intens fiind localizat la 491 nm (excitare 360 nm). Și în acest caz deviația Stockes tinde să scadă în intervalul de excitație de la cca, 125 nm la 85 nm. Comparativ cu Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă dispersate în același solvent se constată o deviație Stockes semnificativ mai mare (93/43 nm) comparativ cu 125/85 nm fapt datorat cel mai probabil unei eficiențe mai scăzute a proceselor radiative, fotonii emiși având energie mai joasă. În cazul Carbon Dots preparate din Succinimidă peak-ul maxim este obținut la o excitare fotonica la 360 nm în timp ce pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă peak-ul maxim este obținut la 400 nm. Randamentele cuantice de emisie înregistrate pentru carbon Dots preparate din Succinimidă și dispersate în acetonă sunt prezentate în **Tabelul IV.2**.

Carbon Dots/ solvent	PLQY absolut (%)							
	Lungime de undă de excitație (nm)							
	350	360	380	390	400			
C-Dots /acetonă	11,23	14,45	16,68	20,88	23,45			

Tabel IV.2. Valorile PLQY înregistrate pentru Carbon Dots preparate din Succinimidă

Valorile înregistrate susțin observațiile furnizate de spectrele de emisie înregistrate. Cel mai mare randament cuantic (23,45%) se obține la o excitare de 400 nm fiind semnificativ mai mic decat în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă, valoarea obținută fiind aproximativ aceeași cu cea obțtinută în cazul utilizării EtOH ca mediu de dispersie. Unul din avantajele posibile este existența peak-ului de emisie localizat la 535 nm (excitare 450 nm) situat în zona verde a spectrului vizibil.

Au fost studiați și Timpii de Viață a starilor excitate, care oferă indicii legate de mecanismele implicate în tranzițiile radiative. În cazul Carbon Dots preparate din ambii precursori s-a înregistrat o curbă tipică de stingere a fluorescentei. Timpii de viață a stărilor excitate se situează în intervalul 3-5 ns. Valoarea înregistrată indică existența unor stări excitate cu Timp de Viață foarte scazut implicate în procesele radiative ale Carbon Dots. Timpii de Viață a stărilor excitate situați în domeniul nanosecundelor prezintă avantaje în aplicații potențiale din domeniul optoelectronicii sau imagisticii medicale.

IV.4. İnvestigarea proprietăților de fotoluminescență ale Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă

Cele mai semnificative proprietăți de fotolumiescență a fost obținute în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă. În acest caz s-au obținut cele mai mari randamente cuantice de emisie și a fost evidențiată dependența semnificativă a configurațiilor spectrelor de emisie de solventul în care sunt dispersate Carbon Dots. Investigatiile detaliate asupra proprietăților de fotoluminescență au permis stabilirea parametrilor optimi de procesare pirolitică a precursorului. Dupa cum a fost menționat anterior, în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă s-a observat influența deosebit de mare a acestor parametri asupra eficienței de emisie, modificarea în limite mici a acestora conducând la Carbon Dots cu emisie mult diminuată. Acest fapt susține ipoteza unei configurații speciale atât a miezului grafitic cât mai ales a grupelor fncționale localizate la suprafață, care este realizabilă numai în anumite condiții de degradare termică a precursorului. În cazul acestor Carbon Dots a fost extinsă investigarea influenței solventului de dispersie asupra eficienței proceselor radiative datele obținute fiind semnificative din perspectiva argumentării mecanismului implicat în aceste procese.

Peak-urile de emisie se situează în intervalul 415 – 496 nm, cel mai intens fiind localizat la 415 nm (excitare 330 nm), Este de remarcat faptul că la o excitare de 370 nm apar doua peak-uri distincte de emisie localizate la 426 respectiv 487 nm. O situație asemanatoare se remarcă și în cazul excitării la 330 nm unde spectrul de emisie prezintă un umar la cca, 365 nm, cele două peak-uri nefiind totuși clar diferențiate. Deviația Stockes medie este de cca, 85-90 nm. Toate peak-urile prezintă o configurație de bandă largă, asemanatoare celor înregistrate pentru Carbon Dots preparate din ceilalți doi precursori utilizați la sinteză.

Sunt înregistrate si spectrele de emisie la diferite lungimi de undă de excitație pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă dispersate în EtOH. Peak-urile de emisie se situează în intervalul 411 – 477 nm, cel mai intens fiind localizat la 414 nm (excitare 340 nm). În acest caz nu se mai remarcă existența a doua peak-uri în spectrele înregistrate. Deși configurația peak-urilor este de bandă largă se remarcă totuși o restrângere a domeniului spectral față de cazul precedent, cel mai probabil datorită creșterii eficienței proceselor fotonice care conduc la intensitați de emisie semnificativ mai ridicate. Deviația Stockes medie este de cca, 75 nm, mai mică decat în cazul Carbon Dots dispersate în apă. Acest fapt indică o creștere a eficienței proceselor radiative cel mai probabil datorită reducerii căilor de dezactivare non-radiativă favorizate de vecinatatea oscilatorilor –OH care în acest caz au o influență mai mica decât în cazul precendent.

Sunt înregistrate si spectrele de emisie înregistrate la diferite lungimi de undă de excitație pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă dispersate în acetonă. Peak-urile de emisie se situează în intervalul 402 – 452 nm, cel mai intens fiind localizat la 402 nm (excitare 340 nm). Este notabilă deplasarea peak-ului maxim de emisie la lungimi de undă mai mici (de la 414 la 402 nm) la aceeași lungime de undă de excitație comparativ cu Carbon Dots dispersate în EtOH. În acest caz se remarcă existența a două peak-uri în spectrele înregistrate la excitații de 360, 370 si 380 nm. Deviația Stockes medie este de cca, 50-60 nm, mai mică decât în cazul Carbon Dots dispersate în EtOH sau apă. Comparativ cu Carbon Dots preparate din N-Hidroxisuccinimidă și Succinimidă dispersate în aceeași solvenți se remarcă aceeași dependență a peak-urilor de emisie, procesele radiative devenind din ce în ce mai eficiente odată cu scăderea influenței exercitate de grupele –OH prezente în vecinatate și care favorizează procesele de dezactivare energetică neradiative. Configurația de bandă largă a peak-urilor înregistrate se regasește în toate cazurile, fiind o caracteristică de emisie a Carbon Dots indiferent de precursorul de sinteză sau mediul de dispersie. În aceleași condiții de măsurare, cea mai favorabilă situație din perspectiva intensității emisiei fotoluminescente se înregistreaza pentru Carbon Dots dispersate în acetonă,

Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă având cea mai mare eficiență a proceselor radiative.

Dupa cum a fost menționat anterior, studiul influenței solvenților asupra emisiei fotoluminescente a Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă a fost extins și la alți solvenți atât pentru elucidarea unor aspecte legate de mecanismele implicate în procesele radiative cât și pentru studiul privind introducerea acestora în matrici polimerice, prepararea compozitelor necesitând o serie de solvenți specifici.

Sunt înregistrate spectrele de emisie la diferite lungimi de unda de excitație pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă dispersate în cloroform. Peak-urile de emisie se situeaza în intervalul 402 – 461 nm, cele mai intens fiind localizat la 402 nm (excitare 340 nm). Și în acest caz se remarcă o configurație deosebită a spectrului de emisie înregistrat la o excitare de 360 nm, unde sunt decelabile doua peak-uri localizate la 409 respectiv 445 nm. Deviația Stockes medie este de cca, 65-70 nm, situație comparabilă cu cea înregistrată în cazul Carbon Dots dispersate în acetonă. Deși configurația generală a spectrelor de emisie și valorile peakurilor înregistrate nu diferă semnificativ față de cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă dispersate în acetonă, în cazul celor disperstate în cloroform a fost înregistrat cel mai mare randament cuantic de emisie, acesta atingând valori de aprox, 80%. Comparativ cu alte studii care raportează obținerea de Carbon Dots prin diverse metode, această valoare a PLQY este printre cele mai ridicate, deschizând posibilități semnificative de aplicare.



Figura IV.12. Spectrele de emisie înregistrate în intervalul de excitare 330-410 nm înregistrate pentru Carbon Dots din N-Hidroxiftalimidă dispersate în THF

În **Figura IV.12.** sunt prezentate spectrele de emisie înregistrate la diferite lungimi de undă de excitație pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă dispersate în tetrahidrofuran (THF). Peak-urile de emisie se situeaza în intervalul 413 – 472 nm, cele mai intens fiind localizat la 413 nm (excitare 340 nm), Deviația Stockes medie este de cca, 75 nm dar, randamentul cuantic de emisie are o valoare de cca, 45%, fiind de aprox, două ori mai mic decât în cazul Carbon Dots dispersate în cloroform.

Studiul privind influența mediului de dispersie asupra randamentelor cuantice de conversie fotonica (PLQY) a Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă a fost efectuat în nouă solvenți uzuali, rezultatele obținute sunt prezentate în **Tabelul IV.3**.

Solvent dispersie	Tip* Solvent	Index* Polaritate	Excitare (nm)									
			330	340	350	360	370	380	390	400	410	420
			PLQY (%)									
H ₂ O	Polar	9,0	-	-	8,7	8,6	8,2	9,3	11,1	10,7	-	-
EtOH	protic	5,2	-	-	28,6	29,5	27,8	30,6	28,8	29,5	-	-
DMSO	Polar aprotic	7,2	32,6	46,7	54,7	54,3	47,9	53,8	59,5	57,3	48,9	37,6
acetona		5,1	-	-	30,3	36,2	28,4	39,8	50,6	-	-	-
THF		4,0	35,3	43,7	38,6	37,1	34,6	42,2	44,6	37,5	22,7	12,0
cloroform	Non-	4,1	34,3	43,7	49,6	51,8	56,2	60,2	<u>79,9</u>	69,9	47,8	25,0
eter etilic		2,8	29,3	37,7		43,6	43,7	49,8	54,5	39,9	24,8	16,3
benzen	polar	2,7	-	-	5,5	7,3	9,4	12,2	12,6	8,6	3,9	-
N-Hexane		0,0	5,43	10,7	8,2	5,3	4,4	6,6	5,3	3,5	3,9	3,6

Tabel IV.3. Valori PLQY absolut ale Carbon Dots înregistrate în diverși solvenți

DMSO : dimetilsulfoxid; * conform [193]

Cea mai mare valoare a PLQY (79,9%) a fost înregistrată pentru Carbon Dots dispersate în cloroform care aparține grupului de solvenți nepolari utilizați. Cea mai mică valoare a fost înregistrata în N-Hexan (10,7%) care face parte tot din grupul solvenților nepolari împreuna cu benzenul unde de asemenea a fost înregistrată o valoare mică (12,6%). Acest fapt se datorează cel mai probabil dispersiei scăzute a Carbon Dots în acești solvenți, existând o tendință pronunțată de aglomerare indiferent de abordarea experimentală (agitare energică, ultrasonare). Această situație se poate datora unor interacțiuni puternice a solventului cu grupele funcționale ale Carbon Dots sau se produc modificări chimice care altereaza comportamentul acestora. Valorile cele mai apropiate au fost înregistrate în grupul solvenților polar aprotici unde în cazul DMSO se obține un PLQY de 59,5%. În cazul solvenților polar protici, PLQY semnificativ s-a remarcat în cazul EtOH, valoarea fiind comparabilă cu cea înregistrată în cazul Carbon Dots proceselor radiative a Carbon Dots dispersați în solvenți polari protici și polar aprotici este direct proporțională cu indicii de polaritate a solvenților aparținând fiecareia dintre aceste grupe. În toate cazurile, cu excepția Carbon Dots dispersate în N-Hexan, valoarea maxima a PLQY este obtinuță la o excitare situată la 380-390 nm.

Rezultatele obținute la investigarea randamentelor cuantice furnizează argumente consistente în favoarea mecanismului de fotoluminescență bazat pe stările excitate apărute în grupele funcționale sau datorate interacțiunilor dintre acestea. Stările excitate ale grupelor funcționale localizate la suprafața miezului grafitic sunt puternic influențate de mediul de dispersie, în funcție de structura chimică și proprietățile acestuia putând apăre interacțiuni care să inhibe sau potențeze nivelele energetice atinse în urma excitării fotonice.

Atât randamentele cuantice ridicate cât și domeniul relativ extins a lungimilor de undă de excitație unde PLQY atinge valori semnificative, recomandă în mod deosebit Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă pentru aplicații din domenii de vârf precum bioimagistica sau dispozitive optoelectronice unde sunt necesare medii de conversie fotonice cu eficiență ridicată.

După cum a fost prezentat anterior, gama cromatică unde se încadrează emisia fotoluminescentă a Carbon Dots este dependența atât de lungimea de undă de excitare cât și de mediul de dispersie a acestora, remarcat și în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă. Sunt inregistrati si parametrii cromatici conform standard CIE1931 obtinuți pentru aceste Carbon Dots dispersate în apă, acetonă, cloroform și THF. După cum se poate constata, parametrii cromatici variază semnificativ în funcție de mediul de dispersie. Pentru Carbon Dots dispersate în apă, parametrii cromatici situează emisia fotoluminescentă la limita inferioară a intervalului spectral specific culorii verzi. Este de remarcat că acești parametri cromatici depind de lungimea de undă de excitație, în cazul discutat fiind obținuți la 400 nm. În celelalte trei cazuri, parametrii cromatici obținuți situează emisia în diverse zone ale intervalului spectral specific culorii albastre, excitarea fiind stabilită la 390 nm unde randamentul cuantic de emisie este cel mai ridicat. Astfel, în cazul dispersiei realizate în cloroform se obține o nuantață situată în mijlocul intervalului, iar în cazul acetonei aceasta este deplasată către zona superioară a intervalului. Cea mai profundă nuanță de albastru se obține în cazul Carbon Dots dispersate în THF.

În toate cazurile emisia fotoluminescentă este intensă chiar la diluții mari a Carbon Dots dispersate. De altfel, se observă o reducere a intensității de emisie peste o anumită valoare a concentrației (5-6mg/mL), cel mai probabil datorită unor fenomene de auto-absorbție fotonică sau relaxări ne-radiative. Acest comportament este convenabil din perspectiva aplicațiilor vizate deoarece permite obținerea unei emisii intense la concentrații mici ale Carbon Dots în mediul de dispersie fie el solvent, matrice polimerică etc. O aplicație care poate beneficia în mod deosebit

de acest comportament este cea destinată investigațiilor biomedicale unde se micșorează posibilele interacțiuni sau efecte adverse ale Carbon Dots. Dupa cum va fi detaliat în **Capitolul V** (Aplicații) emisia intensă și parametrii cromatici specifici Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă se pastrează și în cazul introducerii acestora în matrici polimerice, permițând astfel prezervarea acestora și compatibilizarea cu cerințele unor aplicații din domeniul sistemelor optoelectronice.

Timpii de viață a stărilor excitate înregistrați pentru Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă, oferă aceleași indicii legate de mecanismele implicate în tranzițiile radiative, situația fiind perfect asemănătoare cu cea înregistrata în cazul Carbon Dots preparați din ceilalți doi precursori. În **Figura IV.14.** este prezentată curba de stingere a fluorescenței înregistrată în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă și dispersați în cloroform. Timpii de viață a stărilor excitate se încadrează în intervalul 4 - 6 ns similar cu cei înregistrați pentru celelalte Carbon Dots preparate. Valoarea înregistrată indică prezența acelorași stari excitate cu timp de viață foarte scăzut implicate în procesele radiative ale Carbon Dots. Datele similare indică același mecanism de producere a emisiei fotoluminescente indiferent de precursorul de sinteză ceea ce argumentează favorabil implicarea preponderentă a grupelor funcționale localizate la suprafața miezului grafitic în procesele radiative.



Figura IV.14. Timpul de viata a stărilor excitate înregistrat în cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă

IV.5. Concluzii privind proprietățile de fotoluminescență ale Carbon Dots

Carbon Dots preparate din cei trei precursori selectați prezintă proprietăți de fotoluminescență remarcabile având toate caracteristicile specifice, precum dependența peak-

urilor de emisie de lungimea de undă de excitatie, timp de viată a stărilor excitate în domeniul nanosecundelor si intensități ale emisiei dependente de mediul de dispersie. Dupa cum a fost detaliat la începutul acestui capitol există mai multe abordări privind mecanismele care intervin în procesele radiative. Datele furnizate de investigările prezentate în acest capitol permit sustinerea mecanismului bazat pe rolul preponderent al grupelor funcționale localizate la suprafața miezului grafitic cu argumente fundamentate experimental. Astfel, studiile facute asupra influentei solventului de dispersie asupra caracteristicilor de emisie au evidentiat influenta semnificativă a acestuia asupra acestor procese. Eficiența proceselor radiative este direct proporțională cu indicii de polaritate în cazul solvenților polar aprotici și polari protici, cel mai probabil datorită unor interacțiuni apărute între solvent și grupele funcționale ale Carbon Dots. În cazul în care caracteristicile dimensionale ale Carbon Dots ar influența emisia fotoluminescentă, perturbările induse de vecinatatea moleculelor de solvent ar fi mult mai puțin semnificative decât cele constatate experimental. În cazul existentei unui fluorofor organic responsabil de emisia intensă, randamente cuantice de emisie semnificative s-ar atinge într-un domeniu mult mai restrâns al lungimii de undă de excitare. În plus, investigările AFM și HR-TEM efectuate (Cap. III.2.7., 2.8.) indică organizarea Carbon Dots în clustere cu dimensiuni care variază în limite relativ largi ceea ce indică influența secundară asupra caracteristicilor specifice de emisie fotoluminescentă. Aceste caracteristici unice se păstreaza chiar și atunci când Carbon Dots preparate sunt dispersate în solvenți care favorizează aglomerarea entităților nanostructurate singulare. İnvestigările XPS și FT-IR susțin existența unei concentrații mari de grupe funcționale dispuse atât intercalat în rețeaua grafitică cât și localizate la suprafața miezului grafitic. În cazul Carbon Dots preparate din Succinimidă se constata o emisie fotoluminescentă mai puțin intensă fapt care poate fi coroborat cu o concentrație mai mică de grupe funcționale rezultate în urma procesului pirolitic de sinteză, ca urmare a unei structuri mai puțin favorabile a precursorului.

Detaliile furnizate de spectroscopia de fluorescență completeaza și validează rezultatele obținute la investigările morfo-structurale prezentate în Capitolul III. Fiind utilă și din perspectiva optimizării parametrilor de sinteză prin investigările intermediare care au condus la selectarea parametrilor și condițiilor de desfășurare a procesului pirolitic pentru fiecare din precursorii utilizați la sinteza Carbon Dots.

Carbon Dots studiate, prezintă indiferent de precursor, emisii fotoluminescente semnificative, cu randamente cuantice mai mari de 24-25%, recomandându-le astfel pentru aplicații în domenii diverse. În cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă se obțin randamente cuantice de emisie de aprox. 80%, valoare care se situează în topul celor mai eficiente Carbon Dots preparate până în prezent. În ordinea eficienței proceselor radiative Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă se situeaza pe primul loc, iar cele preparate din

Succinimida pe ultimul. Totuși chiar și acestea prezintă un PLQY suficient de ridicat pentru a fi valorificate din punct de vedere practic. Acest fapt împreună cu potențialul de a fi dispersate într-o gamă largă de solvenți deschide posibilități reale de utilizare în bioimagistică și sisteme optoelectronice pentru Carbon Dots preparate din cei trei precursori de sinteză.

Studiile privind parametrii cromatici indică o emisie fotoluminescentă în nuanțe variind de la albastru intens până la verde, acoperind astfel un domeniu cromatic situat în partea superioară a spectrului vizibil.

Capitolul V. Compozite polimerice pe bază de Carbon Dots si aplicații potențiale

V.1. Direcții și metodologie de cercetare

Învestigarea Carbon Dots preparați a condus la obținerea unor informații semnificative legate atât de configurația morfo-structurală a acestora cât și în special de proprietățile de fotoluminescență. Metoda de sinteză aleasă a permis obținerea unor Carbon Dots cu proprietăți specifice, dintre acestea remarcându-se cele care au fost obținute din precursorul N-Hidroxiftalimidă unde au fost înregistrate caracteristice de emisie foarte performante în privința eficienței proceselor radiative. S-a intenționat elaborarea unor noi materiale care să valorifice aceste proprietăți și să permită armonizarea cu diverse aplicații precum cele din domeniul optoelectronicii sau bioimagistică. Randamentele cuantice de emisie fotoluminsecentă ridicate, parametrii cromatici variabili în funcție de excitare și/sau mediul de dispersie și specificul peakurilor de emisie dependente de radiația excitantă permit implementarea în aplicații de varf din domeniul dispozitivelor optoelectronice precum surse de lumină cu eficiență energetică ridicată, dispozitive de conversie a energiei solare etc. Alte domenii precum cel al cernelurilor fluorescente destinate aplicațiilor speciale în securizarea bancnotelor sau documentelor pot beneficia de proprietăție de fotoluminescență remarcabile ale Carbon Dots.

O cale de abordare practică este introducerea Carbon Dots în matrici polimerice cu dublul rol de protecție a nanostructurilor fotoluminescente și de armonizare cu majoritatea aplicațiilor potențiale. În cazul aplicațiilor din domeniul optoelectronicii se pot obține atât straturi subțiri cu ajutorul tehnicilor de depunere spin/dip coating. În cazul aplicațiilor din domeniul imagisticii medicale, introducerea în matrici polimerice biocompatibile ar permite atât eliminarea interferențelor cu sistemele biologice investigate cât și a potențialelor efecte toxice. Astfel compozitul polimeric conținând nanostructuri fotoluminescente de tip Carbon Dots poate fi adaptat la aplicație prin alegerea corespunzătoare a matricii polimerice. Cerințele minime pentru matricea polimerică selectată sunt transparența optică ridicată în domeniile de excitare/emisie și lipsa unor interacțiuni defavorabile cu grupele funcționale localizate pe suprafața miezului grafitic care să influențeze defavorabil procesele radiative, matricile polimerice selectate nu influențează negativ procesele radiative, influența acestora manifestandu-se sub forma unor modificări minore a peak-urilor de emisie.

Utilizarea în aplicațiile vizate a unor compozite fotoluminescente preparate prin introducerea în matricea polimerică a unor materiale sau compuși nanostructurați asigură avantaje dupa cum rezultă din studiile efectuate si raportate [194]. Compozitele polimerice pe baza de Carbon Dots sunt de asemenea foarte promitătoare în dezvoltarea unor noi materiale aplicabile în bioimagistică sau optoelectronică. Elaborarea și testarea compozitelor polimerice bazate pe Carbon Dots se află înca într-un stadiu incipient, domeniul de cercetare fiind în atenția diverselor grupuri de cercetare, tocmai datorită potențialului ridicat de utilizare. În cadrul programului experimental aferent elaboarării tezei de doctorat au fost obținute o serie de compozite polimerice pe bază Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă [170]. Principala aplicație vizată este cea de mediu de conversie fotonică utilizabil în PC-LED (Phosphor Converted Light Emitting Devices) pentru obținerea unei emisii de lumină albe sau ca strat suplimentar în celulele fotovoltaice pentru creșterea randamentelor de conversie solară prin translarea zonei UV a spectrului solar în domeniul vizibil. Matricile polimerice utilizate sunt polistirenul, (PS), poli-clorura de vinil (PVC) și policarbonatul (PC). La selecția acestor matrici polimerice au fost luate în considerare urmatoarele aspecte: transparența optică a acestora în domeniul spectral de excitare/emisie, compatibilitatea cu o serie de solvenți de dispersie a Carbon Dots studiați, potențialul de obținere sub formă de monoliți sau straturi subțiri, costuri reduse de fabricație.

Compozitele polimerice fotoluminescente au fost preparate sub formă de pelicule cu grosimi diferite și investigate morfologic cu ajutorul microscopiei de forța atomică (AFM) proprietățile de fotoluminescență fiind investigate prin spectroscopie de fluorescență.

V.2. Prepararea compozitelor polimerice fotoluminescente pe bază de Carbon Dots

V.2.1. *Materiale utilizate*

Pentru prepararea preliminară a Carbon Dots a fost utilizat precursorul N-Hidroxiftalimidă. (97% - Sigma –Aldrich). Polimerii utilizați: Poli-clorura de vinil (PVC), masa molec. ~ 48000 furnizat de Sigma-Aldrich; Polistiren de uz general (PS) sub formă de granule și Policarbonat de uz optic (PC) sub formă de granule provenind din producția BASF Chemicals. Solvenții utilizați, cloroform, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamida (DMF) de puritate analitică, au fost furnizați de Merck Chemicals. Apa dublu distilată utilizată conform procedurii de obținere a Carbon Dots a fost purificată suplimentar cu ajutorul unui echipament Thermo Scientific MiliQ.

V.2.2. *Procedura de preparare și rezultate obținute*

În prima etapă se prepară Carbon Dots utilizând N-Hidroxiftalimida ca precursor urmând procedura descrisă la **Capitolul III.1.2**. Schema generală de preparare și rezultatele obținute sunt prezentate în **Figura 5.1**. Carbon Dots în stare uscată sunt re-dispersate în cloroform respectiv THF la o concentrație de 1,5 mg în 5 mL solvent. Soluțiile obținute sunt mai întâi agitate energic și apoi lăsate pentru cca. 30 min. într-o baie de ultrasonare.



Figura V.1. Procedura de preparare a compozitelor polimerice fotoluminescente pe bază de Carbon Dots (a) sinteza pirolitică a Carbon Dots, (b) Carbon Dots selectate dimensional dispersate în cloroform și excitate la 370 nm; compozitele rezultate

(c) în matrice de PS, (d) în matrice de PVC excitate la 370 nm

Pentru eliminarea eventualelor aglomerări de substanță uscată se centrifughează soluțiile timp de cca. 5 min. la o turație de 15000 rot./min. Se colectează supernatantul care este folosit în continuare la prepararea compozitului.

Prepararea compozitului se realizează prin dizolvarea a 0,5 g PVC sub formă de pulbere în 5 mL soluție Carbon Dots/THF. Aceeași procedură se aplică și în cazul compozitelor de policarbonat unde 0,5 g granule PC sunt dizolvate în 5 mL soluție Carbon Dots/THF. Compozitele pe bază de PS se prepară asemănator prin dizolvarea a 0,5 g PS granule în 5 mL soluție Carbon Dots/Cloroform. Dizolvarea completă are loc în cca. 2 ore sub agitare energică realizată cu un agitator mecanic. Compozitele astfel obținute se transferă în matrițe rezistente la solvenții utilizați, cu geometria corespunzatoare aplicației vizate. Rigidizarea compozitului are loc o dată cu eliminarea solventului, durata până la uscarea completă fiind de cca. 24-48 ore în funcție de condițiile ambientale în care are loc uscarea. Procedura permite obținerea unor filme groase de compozit polimeric fotoluminescent având un grad de transparență optică ridicat. Este de remarcat faptul că în funcție de intensitatea de emisie fotoluminescenta dorită se poate varia conținutul de Carbon Dots din matricea polimerică prin adaosuri suplimentare de solvent sau prin micșorarea concentrației de Carbon Dots în soluția inițiala în care se face dizolvarea polimerilor. A fost observată și o concentrație limită superioară a Carbon Dots în solventul inițial. Astfel, la concentrații mai mari de 2,5 - 3 mg Carbon Dots pulbere în aceeași cantitate de solvent (5 mL), Carbon Dots tind să se aglomereze în matricea polimerică, micșorând atât gradul de transparență a filmelor rezultate cât și rezistența mecanică a acestora în condițiile în care intensitate emisiei fluorescente nu prezintă o creșere notabilă. Acest fapt se datorează cel mai probabil atât tendințelor observate de aglomerare a Carbon Dots cât și interacțiunilor dintre Carbon Dots și lanțurile macromoleculare a polimerului gazdă. În **Figura V.2.** sunt prezentate câteva dintre compozitele preparate sub excitare cu o lampă de laborator cu emsie în zona UV-A la 370 nm.



Figura V.2. Compozite polimerice fotoluminescente conținând Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă în matrici polimerice de (a) PVC, (b) PS, (c) PC

Dupa cum se poate constata, cele trei compozite preparate prezintă fotoluminescență intensă în zona albastră a spectrului vizibil. Vizual, se constata o bună concordanță a culorii percepute cu analiza parametrilor cromatici prezentați în **Figura IV.13** (c,d).

Dupa cum este vizibil în **Figura.V.2**. compozitul Carbon Dots/PC prezintă un grad de transparență foarte ridicat care împreuna cu caracteristicile specifice acestui polimer (transparența, rezistența la acțiunea factorilor de mediu, stabilitate fizico-chimica, stabilitate de lungă durată la expunerea UV) oferă o soluție practică excelentă pentru aplicații în domeniul optoelectronic. Toate compozitele prezintă o stabilitate ridicată, proprietățile fotoluminescente rămând neschimbate dupa o expunere la mediul ambiental de peste 9-12 luni.

Realizarea de straturi subțiri de compozit a fost testată cu ajutorul unui sistem spin coating de tip Laurell WS-650-23NPP. În prealabil, la compoziția descrisa anterior 1,5 mg Carbon Dots/5 mL solvent/0,5 g polimer s-au adaugat 7 mL solvent obținându-se astfel o soluție de compozit mai puțin văscoasă. Depunerea a fost efectuată pe un substrat din sticlă la o turație de 800 – 1200 rotații/min. Se obțin straturi subțiri transparente și cu aspect omogen. Grosimea straturilor depuse poate fi variată din turația la care se face depunerea. Pentru obținerea unor straturi subțiri cu un aspect cât mai uniform, uscarea s-a realizat în condiții ambientale. După cum va fi detaliat în **Capitolul V.3**, investigarea AFM confirmă depunerea uniformă și obținerea unor straturi subțiri de calitate. Straturile subțiri de compozite păstreaza proprietățile de

fotoluminescență ale Carbon Dots, emisia fotoluminescentă fiind vizibilă și semnificativă la excitarea cu o sursa UV de laborator cu emisie la 370 nm (**Figura V.3.**).

Straturile subțiri de compozit indiferent de matricea polimerică (PS, PVC, PC) prezintă o aderență foarte bună la substratul de sticlă utilizat la depunerea acestora. Metoda de depunere prin spin coating nu este limitativă, rezultate similare putând fi obținute și prin tehnici de depunere precum spray sau dip coating. Compozitele preparate pot fi configurate și ca monoliți cu geometrii diverse utilizând matrițe de turnare



Figura V.3. Compozit depus in strat subtire, excitat in UV-A la 370 nm

corespunzătoare ceea ce facilitează folosirea acestora ca medii de conversie fotonică în dispozitive de tip PC-LED.

V.3. Învestigarea compozitelor polimerice prin Microscopie de Forță Atomică (AFM) Pregătirea probelor și echipamentul utilizat

Prepararea probelor de compozite a fost efectuată prin depunerea acestora pe substaraturi de sticlă prin metoda "spin coating" conform procedurii descrisă anterior. Probele au fost uscate inițial în condiții ambientale timp de 24 ore ulterior, uscarea definitivă fiind efectuate în etuvă la o temperatură de 60°C timp de 24 ore. Învestigarea AFM, a fost efectuată cu un echipament Ntegra Spectra – NT-MDT –Russia, operat în mod contact, vârful de explorare (NSG10) având diametrul de 10 nm și o frecvență de rezonanță de 140-390 KHz.

Rezultate și discuții

În **Figura V.4.** este prezentată imaginea AFM înregistrată pentru compozitul PS-Carbon Dots. Dimensiunea clusterelor de Carbon Dots variază între 30 – 300 nm, preponderente fiind cele de dimesiuni mai mici (~ 50 nm). Sunt vizibile și nanostructuri cu dimensiuni mai mici, situate în domeniul nanometric. În cazul clusterelor mari se poate observa clar aspectul granular, acestea fiind compuse din entitatăți cu dimensiuni mai mici, cel mai probabil acestea fiind clustere de dimensiuni mai mici aglomerate. Datorită matricii polimerice, în cazul compozitului PS-Carbon Dots clusterele au o formă regulată, nemaifiind constată dispunerea pe o axa preferențială. Distribuția dimensională în cazul compozitului este mai largă decât în cazul Carbon Dots neintroduse în matricea polimerică, cel mai probabil datorită diferențelor de vâscozitate dintre matricea polimerică și a solventului în care se face dispersia inițiala.



Figura V.4. İmagine AFM înregistrată pentru compozitul PS-Carbon Dots

Proiecția 3D (**Figura V.5**.) indică prezența nanostructurilor cu o formă regulată și aceeași distribuție dimensională largă, în matricea polimerică fiind prezente atât clustere de Carbon Dots cu dimensiuni reduse cât și aglomerări de clustere cu dimensiuni mari. Este vizibilă forma regulată, cu un aspect sferoidal a clusterelor, chiar și în cazul celor cu dimensiuni mai mari. Pentru obținerea unei distribuții dimensionale mai înguste este necesară o selecție dimensională mai avansată, cel mai probabil o centrifugare de durată mai mare la turații mari și/sau o omogenizare mai bună a compozitului înainte de depunerea pe substrat.



Figura V.5. Proiecția 3D a imaginii AFM înregistrate pentru Compozitul PS-Carbon Dots

Si in cazul compozitului PVC-Carbon Dots, nanostructurile prezente în matricea polimerică au dimensiuni semnificativ mai mici decât în cazul PS-Carbon Dots. Dimensiunile entităților nanostructurate vizibile se încadrează în intervalul 30-200 nm. Predomină nanostructurile cu dimensiuni mici (30-70 nm), distribuția dimensională fiind mult mai îngustă. Clusterele de dimensiuni mari indică de asemenea o structură granulară ca și în cazul precedent. După toate probabilitățile și clusterele de dimensiuni mici sunt de asemenea formate din entități nanostructurate de dimensiuni mai mici. In Proiecția 3D a imaginii AFM înregistrate pentru

compozitul PVC-Carbon Dots. este vizibilă prezența concomitentă a nanostructurilor de dimensiuni mai mici dispersate relativ uniform în matricea polimerică, dar și prezența nanostructurilor cu dimensiuni mai mari, acestea fiind prezente în numar mai mic. Spre deosebire de compozitul PS-Carbon Dots, geometria nanostructurilor nu mai este la fel de regulată, acestea având o forma ușor alungită. Imaginile AFM înregistrată pentru compozitele polimerice preparate indică o distribuție relativ uniformă a Carbon Dots în matricea polimerică. Dimensiunile clusterelor de Carbon Dots nu variază semnificativ față de cazul dispersiilor de Carbon Dots în solvenții utilizați la prepararea compozitelor. Tendința de organizare în clustere este de asemenea foarte vizibilă, acestea având același aspect granular, cel mai probabil fiind formate din clustere cu dimensiuni mai mici aglomerate, susținând astfel observațiile prezentate la analiza morfologică a Carbon Dots prezentată în Capitolul III.

Distribuția relativ uniformă a clusterelor de Carbon Dots conduc la un aspect omogen al filmelor de compozit depuse pe substrat. De asemenea, datorită dimensiunilor reduse ale clusterelor, compozitele iși păstreaza un grad de transparență ridicat și o foarte bună aderență la substratul de depunere, ceea ce oferă avantaje semnificative de implementare ca medii de conversie fotonică în aplicații specifice dispozitivelor optoelectronice.

V.4. Investigarea proprietătilor de fotoluminescentă ale compozitelor polimerice preparate

Pregătirea probelor și echipamentul utilizat

Pentru obținerea spectrelor de excitare/emisie (steady state) probele de compozite polimerice preparate sub forma unor filme groase, au fost analizate utilizându-se adaptorul de analiză în fază solidă a spectrofluorometrului Horiba Fluoromax 4P.

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute la investigarea proprietăților de fluorescență ale compozitelor preparate au evidențiat aceleași proprietăți de emisie semnificative, toate caracteristicile specifice Carbon Dots fiind de asemenea prezente și dupa introducerea în matricile polimerice selectate. O remarcă generală pentru toate compozitele preparate este legată de deplasările Stockes în cazul acestora înregistrandu-se valori mai mici față de cazul Carbon Dots dispersate în solvenții inițiali.

Spectrele de emisie în cazul compozitului PS-Carbon Dots sunt înregistrate la diverse lungimi de undă de excitatie (330-410 nm). Peak-urile de emisie se situeaza în intervalul 395 – 447 nm, cel mai intens fiind localizat la 406 nm (excitare la 350 nm). Este de remarcat faptul că la o excitare de 330 nm, peak-ul de emisie situat în (395 nm) UV, la limită cu intervalul vizibil, are o intensitate semnificativă. Deviația Stockes are valori cuprinse în intervalul 37-60 nm fiind

semnificativ mai mică față de cazul înregistrat pentru Carbon Dots dispersate în cloroform (60-79 nm), acesta fiind utilizat ca solvent la prepararea compozitului PS-Carbon Dots. Această scădere a deviației Stockes indică creșterea eficienței proceselor radiative, ca urmare a minimizării influenței proceselor radiative care după toate probabilitățile se manifestă mult mai puțin în stare solidă.

Spectrele de emisie pentru compozitul PVC-Carbon Dots sunt înregistrate în intervalul de excitație 330 – 410 nm. Peak-urile de emisie se situează în intervalul 386 – 455 nm, cel mai intens fiind localizat la 439 nm (excitare la 360 nm). Este de remarcat faptul ca la o excitare de 330 nm, peak-ul de emisie (386 nm) este situat în domeniul UV, ceea ce poate prezenta un avantaj semnificativ pentru o serie de aplicații. Deviația Stockes are valori cuprinse în intervalul 45-75 nm fiind și în acest caz semnificativ mai mică față de valoarea înregistrată pentru Carbon Dots dispersate în THF (62-83 nm), acesta fiind utilizat ca solvent la prepararea compozitului PVC-Carbon Dots. Peak-urile de emisie înregistrate în tot intervalul de excitație sunt deplasate către lungimi de undă mai mici, ca urmare a producerii de fotoni cu energie mai ridicată. Acest fapt se datorează eficienței crescute a proceselor radiative, pierderile datorate dezactivărilor nereadiative având o pondere mai mica. Astfel, peak-urile înregistrate pentru compozitul PVC-Carbon Dots sunt situate în intervalul 386-455 nm, iar în cazul Carbon Dots dispersate în THF acestea sunt dispuse în intervalul 413-472 nm. Peak-ul de emisie cel mai intens este localizat la 439 nm față de cazul compozituli PS-Carbon Dots unde este situat la 406 nm. Diferențele cromatice pot fi constatate și vizual, după cum se poate remarca în **Figura V.2**.

În **Figura V.10.** sunt prezentate spectrele de emisie înregistrate pentru compozitul PC-Carbon Dots înregistrate în intervalul de excitație 330 – 410 nm. Peak-urile de emisie se situează în intervalul 399 – 465 nm, cele mai intense fiind localizate la 399 si 411 nm (excitare la 330 respectiv 340 nm). Aceste două peak-uri sunt situate în partea superioară a spectrului vizibil, chiar la limita cu domeniul UV, ceea ce influentează caracterisiticile cromatice ale compozitului, fapt evidențiat și în **Figura V.2**.



Figura.V.10. Spectrele de emisie înregistrate pentru compozitul PC-Carbon Dots

Deviația Stockes are valori cuprinse în intervalul 55-75 nm fiind mai mică față de cazul înregistrat pentru Carbon Dots dispersate în THF (62-83 nm), acesta fiind utilizat ca solvent la prepararea compozitului PC-Carbon Dots. În **Figura V.11.** sunt prezentate comparativ caracteristicile cromatice ale compozitelor PVC și PC – Carbon Dots.

Compozitul PC-Carbon Dots prezintă o transparență optică ridicată și emisie intensă localizată la limita superioară a spectrului vizibil. Compozitul PVC-Carbon Dots prezintă un aspect translucid și o emisie intensă localizată în regiunea mediană a zonei albastre a spectrului vizibil. Compozitul PS-Carbon Dots având un grad de transparență optică smenificativă,.



Figura V.11. Parametrii cromatici conform standard CIE1931 obținuți pentru compozitele (a) PVC-Carbon Dots și (b) PC-Carbon Dots

Capitolul VI. Concluzii

Studiile experimentale efectuate pe parcursul elaborării tezei de doctorat au condus la prepararea unor nanostructuri de tip Carbon Dots cu proprietăți de fotoluminescență remarcabile. Nanostructurile de tip Carbon Dots sunt o nouă clasă de materiale cu proprietăți unice de emisie fotoluminescentă care permit o serie de aplicații extrem de interesante și promițătoare atât în dispozitive optoelectronice cât si în domeniul bioimagisticii. Domeniile potențiale de aplicare ale acestora sunt vaste, cercetările vizând noi aplicații în tehnnici medicale ca agenți de contrast sau tratament al diverselor afecțiuni bucurându-se de un interes major fiind în atenția multor grupuri de cercetare la nivel internațional. Una dintre caracteristicile unice ale Carbon Dots este emisia fotoluminescentă cu peak-uri de emisie dependente de lungimea de undă a radiației excitante. La nivel vizual acest fapt se manifestă prin schimbarea culorii emise în funcție de sursa de excitație UV. Astfel, emisia fotoluminescentă poate varia limita inferioară a spectrului UV până în zona verde din spectrul vizibil. Pe lângă avantajele care rezultă din acest tip particular de fotoluminescență o altă caracteristică notabilă este lipsa toxicității care permite utilizarea în diverse aplicații din domeniul biologic. Astfel, Carbon Dots pot fi utilizate în elaborarea de platforme teranostice în care acestea pot fi combinate cu medicamente specifice tratamentului unui anumit tip de afecțiune concomitent urmărindu-se și eficiența tratamentului prin intermediul imagisticii biomedicale.

În cadrul tezei de doctorat au fost sintetizate Carbon Dots prin metoda procesarii pirolitice în conditii strict controlate a unor noi precursori din clasa imidelor (N-Hidroxisuccinimida, Succinimida, N-Hidroxiftalimida). Metoda de sinteză elaborată permite obținerea de Carbon Dots cu emisie fotoluminescentă remarcabilă și randamente ale proceselor radiative situate printre cele mai mari valori raportate până în prezent. Carbon Dots obținute au fost investigate în vederea stabilirii caracteristicilor morfo-structurale, o atenție deosebită acordându-se investigării proceselor radiative care stau la baza proprietăților de luminescență ale acestora. Deși diferențele de structură chimică dintre precursori sunt aparent mici, ele conduc la obținerea de Carbon Dots cu o emisie fotolumiescentă mai mult sau mai puțin intensă. Acest fapt se datorează în primul rând configurației finale a Carbon Dots preparate. În general este acceptată o configurație a Carbon Dots compusă dintr-un miez grafitic decorat la suprafață cu diverse grupe funcționale. Investigările structurale efectutate în cadrul tezei de doctorat precum și investigarea în detaliu a proprietăților de fotoluminescență au confirmat rolul esențial al grupelor funcționale atașate de miezul grafitic în desfașurarea proceselor radiative responsabile de emisia fotoluminescentă a Carbon Dots. Procesarea pirolitică a precursorilor de sinteză decurge în condiții strict controlate, variația unor parametri precum temperatura de lucru, timpul de atingere a acestei temperaturi precum și durata secvenței principale de procesare termică având un rol esențial în obținerea unor Carbon Dots cu emisie fotoluminescentă intensă. Studiul experimental efectuat asupra acestor parametri, optimizarea acestora în funcție de precursorul de sinteză utilizat a fost fundamentat pe Analiza Termica efectuată în prealabil, permițându-se stabilirea etapelor de degradare termică și identificării precise a intervalului termic de procesare pirolitică a fiecărui precursor imidic selectat. Metoda pirolitică studiată și precursorii de sinteză selectați permit obținerea unor Carbon Dots cu caracteristici morfologice și de emisie superioare, rezultatele obținute fiind semnificative în contextul studiilor internaționale asupra Carbon Dots.

Investigarea structurală a Carbon Dots obținute a fost efectuată prin spectroscopie Raman, XPS si IR, date semnificative asupra structurii grafitice fiind obtinute si cu ajutorul difractiei de radiatie X (XRD). Investigarea Raman a avut drept scop evidentierea miezurilor grafitice și a prezenței anomaliilor structurale, datorate legăturilor chimice dintre atomii de carbon constituienți și grupele chimice terminale rămase în urma prelucrării pirolitice a precursorilor de sinteză. Grupele funcționale sunt legate de atomii de carbon din miezul grafitic localizate la capetele rețelei grafitice. Prezența acestora conduce la o structură grafitică cu defecte, având un grad de dezordine mai mare decât în cazul unor structuri grafitice clasice. Prezența acestor defecte este esențială din perspectiva obținerii proprietăților de fotoluminescență. Gradul de dezordine a structurii miezului grafitic, concentrația de defecte structurale și localizarea acestora depinzând esențial de parametrii de sinteză selectați pentru fiecare dintre precursori. Difractogramele XRD înregistrate pentru Carbon Dots preparate confirmă atât structura grafitică a acestora cât și existența unor grupe funcționale terminale atașate la miezul grafitic. Spectrul XPS de înaltă rezoluție C1s a evidențiat în mod clar miezul grafitic reprezentat de concentrațiile de atomi de carbon hibridizati sp² cât și defectele de structură datorate intercalării diverselor specii atomice (azot, oxigen). De asemenea a fost evidențiată prezența grupelor carbonilice și a altor grupe funcționale NH, -OH, în concentrație semnificativă.

Spectrele XPS de înaltă rezoluție O1s și N1s au evidențiat atât prezența unei varietăți de grupe funcționale (C=O, NH, N-OH) cât și existența unor legături C-N care indică defecte de structura miezului grafitic. Sunt de remarcat diferențele semnificative dintre rezultatele obținute în cazul fiecarui precursor, fiind evidențiate o serie de concluzii care oferă suport rezultatelor obținute la investigarea propietăților de fotoluminescență și a mecanismului de emisie lumiescentă propus. Spectrele FT-IR înregistrate atât în cazul precursorilor de sinteză selectați cât și pentru Carbon Dots preparate au confirmat atât modificările structurale survenite în urma

procesarii pirolitice, formarea miezului grafitic cât și existența unei diversități de grupe funcționale. În funcție de configurația mai mult sau mai puțin favorabilă a miezului grafitic și a numarului de grupe funcționale prezente la suprafața acestuia cât mai ales a interacțiunilor survenite între acestea și/sau defectelor structurale ale miezului grafitic se obțin Carbon Dots cu o eficiență de emisie fotoluminescentă puternic dependentă de acestea. Datele furnizate de investigarile structurale susțin observațiile privind eficiența diferențiată a proceselor radiative specifice Carbon Dots obținute din precursorii selectați, cele mai bune rezultate fiind înregistrate în cazul celor preparate din N-hidroxiftalimidă unde aceste procese permit obținerea unei eficiențe de conversie fotonică de 80%, una dintre cele mai mari valori raportate până în prezent.

Morfologia Carbon Dots preparate a fost studiată cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM) și electronice de transmisie și înaltă rezoluție (HR-TEM). Analiza dimensională (DLS) a Carbon Dots preparate se încadreaza în intervalul 15-30 nm. Valorile înregistrate sunt limitate de rezoluția echipamentului de investigare utilizat, analiza AFM și HR-TEM evidențiind structuri cu dimensiuni situate în domeniul nanometric. Este semnificativ faptul că s-a observat o tendință de aglomerare și existența unor clustere compuse din nanostructuri cu dimensiuni nanometrice. Tendința de aglomerare depinde de natura solventului în care se face dispersia Carbon Dots și de perioada dintre prepararea probelor și efectuarea analizelor. Imaginile AFM evidențiază nanostructuri cu dimensiuni cuprinse între 20 - 200 nm, fiind însă vizibile și entitați nanostructurate cu dimensiuni mai mici. Este evidentă aglomerarea în clustere a nanostructurilor de mici dimensiuni aceasta fiind în concordantă cu rezultatele furnizate de investigarea dimensională DLS. Microfotografiile HR-TEM înregistrate sprijină concluziile furnizate de analiza DLS și AFM aducând în plus informații extrem de importante privind organizarea clusterelor de Carbon Dots. Astfel, microfotografiile înregistrate la rezoluție mare (x700k) evidențiază clar aspectul granular al unui cluster și indică existența unor nanostructuri care formează clusterul. Este de presupus că acestea reprezintă Carbon Dots individuale cu dimensiuni de ordinul naometrilor care datorită unor interacțiuni între grupele funcționale se grupează în clustere. O alta ipoteza care poate fi luată în considerare este și aceea că entitățile nanometrice care formează clusterul sunt de aemenea nanoclustere fapt care conduce la ideea că o unitate structurală singulară Carbon Dots poate avea dimensiuni mult mai mici.

Investigarea proprietăților de fotoluminescență a permis atât obținerea spectrelor multiple de emisie în funcție de lungimea de undă a radiației excitante cât și stabilirea randamentelor cuantice absolute de emisie (PLQY) și a timpilor de viață a stărilor excitate (LT). Datele furnizate de investigările efectuate permit susținerea mecanismului bazat pe rolul preponderent al grupelor funcționale localizate la suprafața miezului grafitic cu argumente fundamentate experimental. Astfel, studiile facute asupra influenței solventului de dispersie asupra caracteristicilor de emisie au evidențiat influența semnificativă a acestuia asupra acestor procese. Eficiența proceselor radiative este direct proporțională cu indicii de polaritate în cazul solvenților polar aprotici și polari protici, cel mai probabil datorită unor interacțiuni apărute între solvent și grupele funcționale ale Carbon Dots. Carbon Dots studiate, prezintă indiferent de precursor, emisii fotoluminescente semnificative, cu randamente cuantice mai mari de 24-25%. În cazul Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă se obțin randamente cuantice de emisie de aprox. 80%, valoare care se situează în topul celor mai eficiente Carbon Dots preparate până în prezent. În ordinea eficienței proceselor radiative, Carbon Dots preparate din N-Hidroxiftalimidă se situează pe primul loc, iar cele preparate din Succinimidă pe ultimul. Totuși chiar și acestea prezintă un PLQY suficient de ridicat pentru a fi valorificate din punct de vedere practic. Acest fapt împreună cu potențialul de a fi dispersate într-o gama largă de solvenți deschide posibilități reale de utilizare în bioimagistică și sisteme optoelectronice pentru Carbon Dots preparate din cei trei precursori de sinteză. Timpii de viață a stărilor excitate se situeaza în intervalul 3-6 ns. Valoarea înregistrată indică existența unor stări excitate cu timp de viață foarte scăzut implicate în procesele radiative ale Carbon Dots. Aceste valori sunt foarte asemanatoare celor obținute pentru diversi fluorofori organici unde de asemenea procesele radiative se datorează unor configuratii chimice specifice si/sau grupe functionale capabile de a produce relaxări radiative prin dezactivarea fotonică a stărilor excitate. Studiile privind parametrii cromatici indică o emisie fotoluminescentă în nuanțe variind de la albastru intens până la verde, acoperind astfel un domeniu cromatic situat în partea superioară a spectrului vizibil.

Studiul experimental aferent elaborării tezei de doctorat a urmarit și obținerea unor noi materiale care să valorifice properietățile remarcabile ale Carbon Dots preparate și să faciliteze implementarea acestora în aplicații diverse. Carbon Dots obținute nu pot fi implementate direct deoarece în formă de pulbere nu prezintă o emisie fotoluminescentă semnificativă fiind de asemenea imposibilă obținerea unor pelicule sau monoliți. Introducerea Carbon Dots în matrici polimerice permite atât protecția nanostructurilor fotoluminescente cât și adaptarea la specificul aplicațiilor potențiale. Pentru aceasta au fost studiate și elaborate o serie de compozite utilizând matrici polimerice de polistiren (PS) poli-clorura de vinil (PVC) și policarbonat (PC). Astfel în cazul aplicațiilor din domeniul optoelectronicii se pot obține atât straturi subțiri cu ajutorul tehnicilor de depunere spin/dip coating cât și monoliți cu geometrii și caracteristici dimensionale adaptate la cerințe. În cazul aplicațiilor din domeniul imagisticii medicale, introducerea în matrici polimerice biocompatibile permite atât eliminarea interferențelor cu sistemele biologice investigate cât și a potențialelor efecte toxice. Astfel compozitul polimeric conținând nanostructuri fotoluminescente de tip Carbon Dots poate fi adaptat la aplicație prin alegerea corespunzatoare a matricii polimerice.

Compozitele studiate au fost preparate atât sub forma unor pelicule groase cât și sub forma unor straturi subțiri depuse pe substrat de sticlă. Peliculele obținute în strat subțire au fost studiate prin microscopie de forță atomică (AFM) evidențiindu-se o distribuție relativ uniformă a clusterelor de Carbon Dots în matricea polimerică. Dimensiunile clusterelor nu variază semnificativ față de cazul dispersiilor de Carbon Dots în solvenții utilizați la prepararea compozitelor. Tendința de organizare în clustere este de asemenea foarte vizibilă acestea având același aspect granular. Învestigarea proprietăților de fotoluminescență a compozitelor preparate au evidențiat menținerea caracteristicilor unice ale Carbon Dots (peak-uri de emisie și parametri cromatici dependente de lungimea de undă de excitație). Datele furnizate de spectroscopia de fluorescență indică o creștere a eficienței proceselor radiative datorită minimizarii căilor de dezactivare energetică neradiativă, cel mai probabil ca urmare a limitării interacțiunilor cu solventul.

Rezultatele obținute pe parcursul elaborării acestei teze de doctorat a permis atât obținerea unor noi materiale fotoluminescente performante cât și detalii noi privind configurația morfo-structurală a Carbon Dots, investigarea proprietăților de fotoluminescență aducând argumente semnificative în favoarea rolului esențial al grupelor funcționale localizate la suprafața miezului grafitic în mecanismul proceselor radiative.

Compozitele polimerice preparate prezintă un potențial semnificativ de utilizare ca medii de conversie fotonică în domenii precum dispozitive de conversie a energiei solare, dispozitive PC-LED sau sisteme de iluminare cu eficiență energetică ridicată.

Valorificarea rezultatelor științifice obținute

Lucrări științifice publicate in reviste ISI

1. C. S Stan, P. Horlescu, L. E. Ursu, M. Popa, <u>C. Albu</u>, Facile preparation of highly luminescent composites by polymer embedding of carbon dots derived from N-hydroxyphthalimide, J. of Material Science 52(1), pp. 185-196, 2017. doi 10.1007/s10853-016-0320-y. (Impact Factor: 2,371)

2. <u>C. Albu</u>, P. Horlescu, C. S. Stan, Fluorescent Carbon Dots Prepared Through Thermal Processing of Succinimide, Digest J. of Nanomaterials and Biostructures 11(1):133-139, 2016. (Impact Factor: 0,9)

3. C. S. Stan, A. Coroaba, M. Popa, <u>C. Albu</u>, D. Sutiman, One step synthesis of fluorescent Carbon Dots through pyrolysis of N-hydroxysuccinimide, Journal of Materials Chemistry C 3, pp.789-795, doi: 10.1039/C4TC02382J, 2014. (Impact Factor: 5,066)

4. P. Horlescu, C. S. Stan, D. Sutiman, C. Mita, C. Peptu, M. E. Fortuna, <u>C. Albu</u>, New Complexes of 2-(1H-1, 2, 4-Triazol-3-YL) Pyridine with Co(II), Cd(II), Rh(III) Ions: Synthesis, Structure, Properties and Potential Applications, Environmental Engineering and Management Journal 14(2), pp.383-391, 2015. (Impact Factor: 1,26)

Lucrări științifice publicate in reviste indexate BDI

 C. S. Stan, M. Popa, <u>C. Albu</u>, M. S. Secula, P. Horlescu, New Complexes of Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Dy(III), AND Tm(III) with N-Hydroxyphthalimide, Buletinul Institutului Politehnic din Iaşi, ISSN: 0254 - 7104, Tomul LXI (LXV), Fasc. 2, pp. 21-35, 2015.

Lucrări științifice comunicate la conferințe internaționale și naționale

1. <u>C. Albu</u>, C. S. Stan, D. Sutiman, Phtotoluminescent Composite Prepared Through Embedding C-Dots in Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone) Matrix, 2^{nd} CommScie International Conf.- "Challenges for Sciences and Society in Digital Era, Univ. Alexandru Ioan Cuza, Iasi, Romania, Dec. 4 – 5, 2015.

2. <u>C. Albu</u>, C. S. Stan, D. Sutiman, Polymer-Carbon Dots Composites with pH Sensitive Fluorescent Emission, 8^{th} International Conference on Environmental Engineering and Management, "Gheorghe Asachi" Technical University Iasi, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Sept. 9 – 12, 2015.

3. <u>C. Albu</u>, C. S. Stan, D. Sutiman, Photoluminescent Carbon Dots with Blue to Green Photoluminescent Emission, 19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Sibiu, Romania, Sept. 2 - 5, 2015.

4. <u>**C.**</u> <u>**Albu**</u>, C. S. Stan, D. Sutiman, Fluorescent Carbon-Dots embedded in monolithic silica matrix, ICCE2014 - 2nd International Conference on Chemical Engineering/ Innovative Materials and Processes, "Gheorghe Asachi" Technical University Iasi, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, Nov. 5 - 8, 2014.