

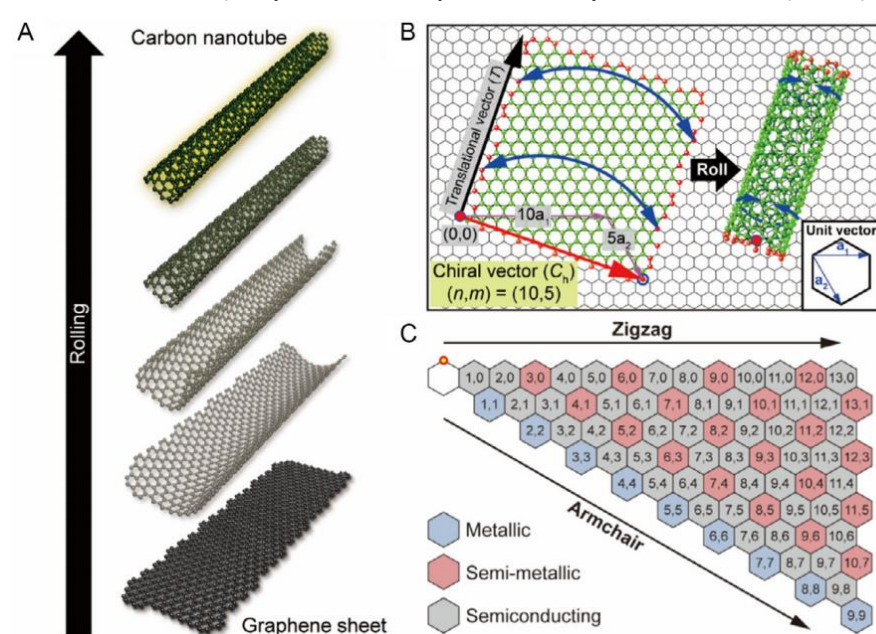
УСИЛЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОУНТ ПУТЁМ ОДНОСТАДИЙНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Алия Вильданова, Полина Астанина, Анастасия Гольдт, Любовь
Варламова, Павел Сорокин, Альберт Насибулин

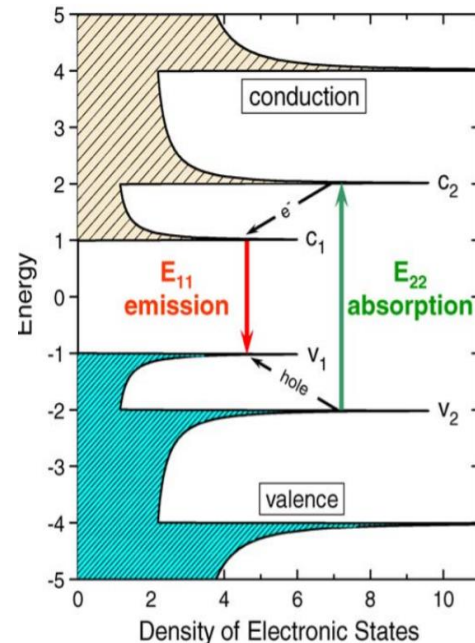
Введение

- Однослойные углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами фотолюминесценции (ФЛ)
- ФЛ зависит от запрещенной зоны ОУНТ
- Каждая хиральность полупроводниковых ОУНТ излучает в широком диапазоне длин волн в области инфракрасного излучения.
- Излучение в БИК-области (1000–1400 нм) или же «второе окно прозрачности» и 1500 нм (третье окно прозрачности)

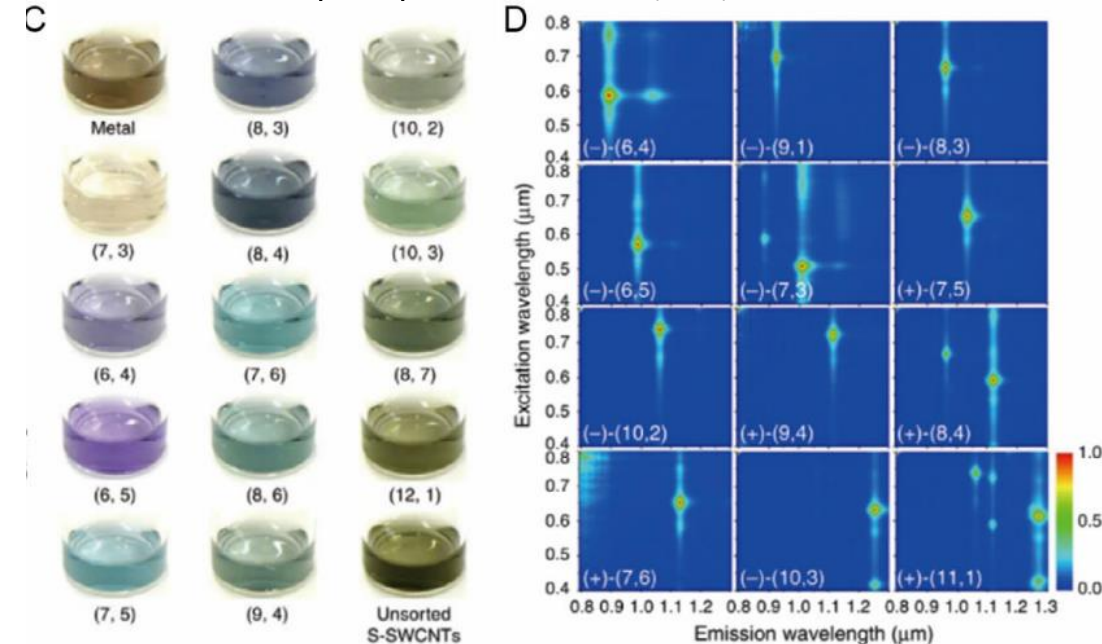
ОУНТ (хиральный угол и хиральности (n,m))



Оптические переходы



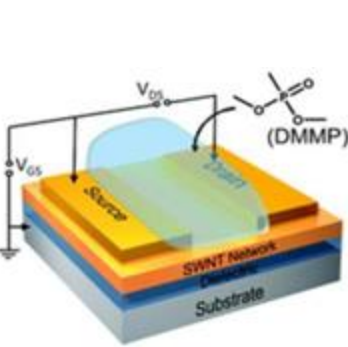
Карты фотолюминесценции



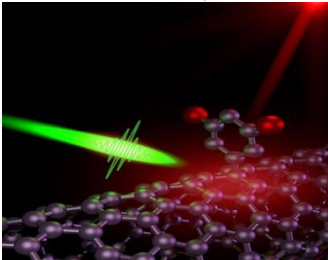
Актуальность работы

Применение

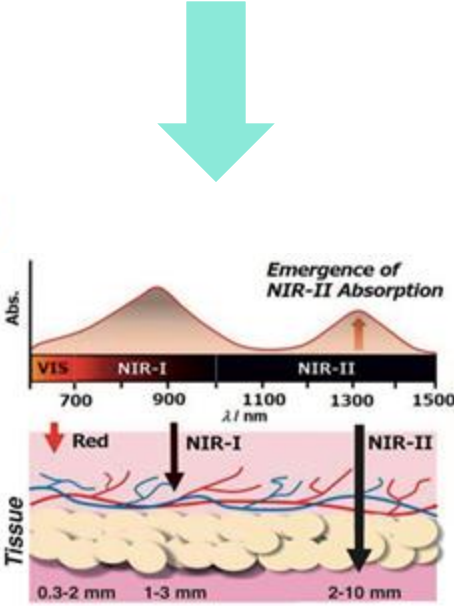
Явление фотолюминесценции (ФЛ) находит применение от оптоэлектронных применений (в особенности однофотонные источники), ФЛ сенсоров и биовизуализации.



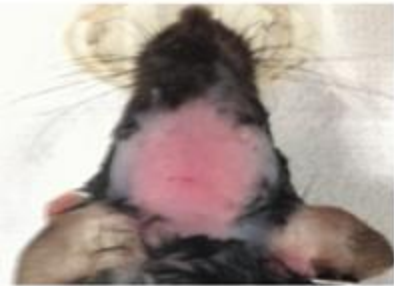
Сенсоры



Однофотонные источники



Биовизуализация



Адресная доставка



Проблема

Низкая стабильность существующих материалов и настройка по длине волны ограничивает их применение.

	Орг. красители	Квантовые точки	ОУНТ
Диапазон излучения	БИК-I	БИК-I/БИК-II	БИК-II
Стабильность	Низкая	Низкая	Средняя
Изменчивость	Нет	Лимитирована	По хиральности
Стоксов сдвиг	50-150 нм	200 нм	500 нм
Токсичность	Низкая	Высокая	Низкая*
Глубина проникновения в ткани	До 3 мм	До 10 мм	До 10 мм

Цель работы

Недостатки ОУНТ

низкий квантовый выход и стабильность

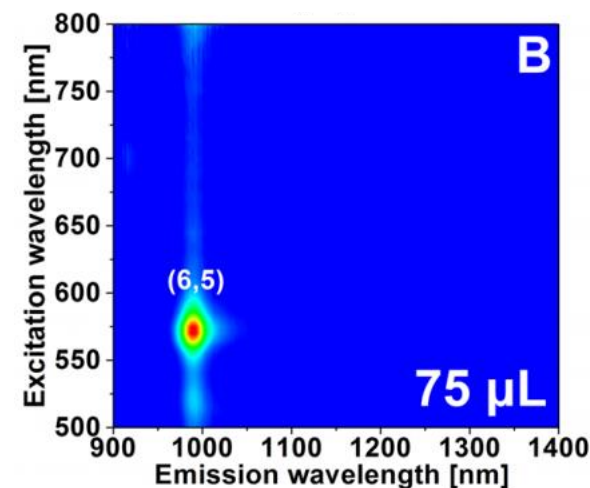
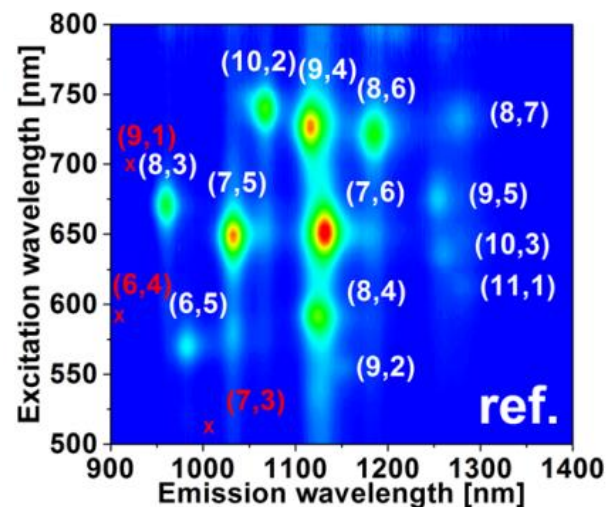
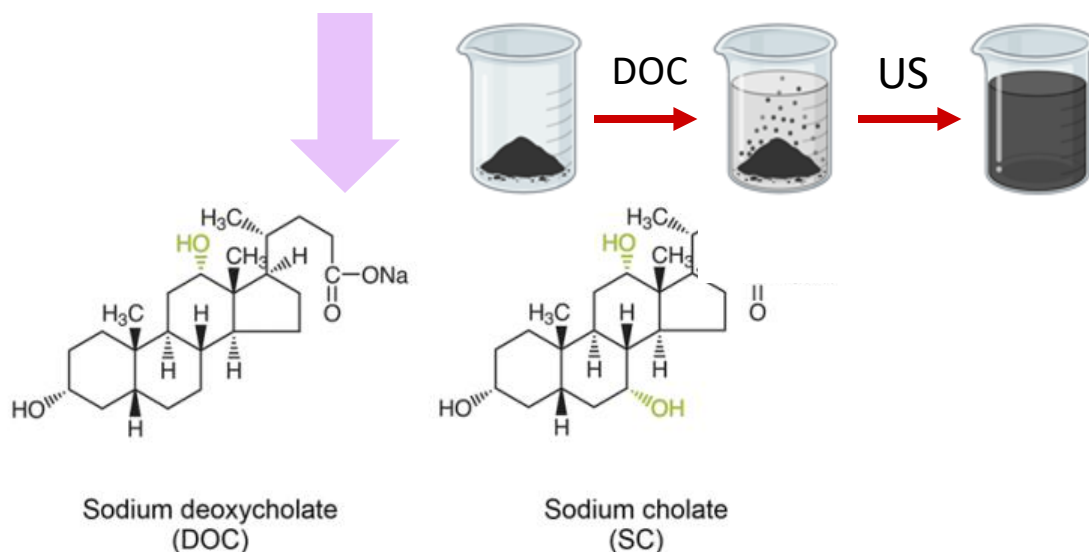
- Пучки нанотрубок
- Металлические примеси катализатора
- Наличие металлических нанотрубок
- Легирующие примеси p-типа



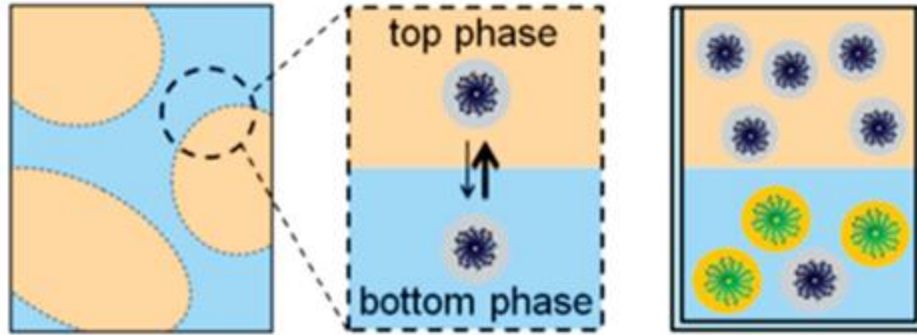
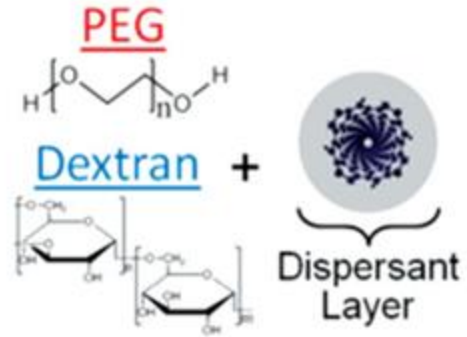
Цель

Разработать упрощённый и масштабируемый метод разделения ОУНТ малого диаметра.

Получить чистые фракции полупроводниковых ОУНТ без потери стабильности суспензий.



Экстракция водными двухфазными системами



Используемые соединения:

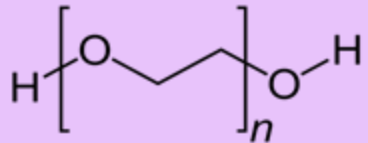
Полиэтиленгликоль (ПЭГ) = 8 кДа

Декстран = 70 кДа

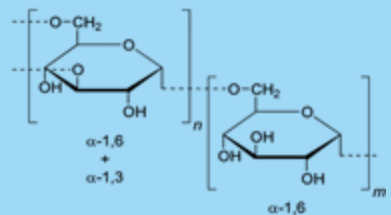
Добавки поверхностно-активных веществ

Добавки электролитов

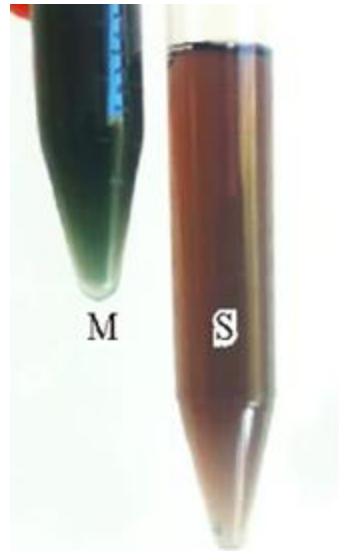
N. K. Subbaiyan et al., "Bench-top aqueous two-phase extraction of isolated individual single-walled carbon nanotubes," Nano Res, May 2015, doi: 10.1007/s12274-014-0680-z.



Верхняя фаза-
обогащенная ПЭГ



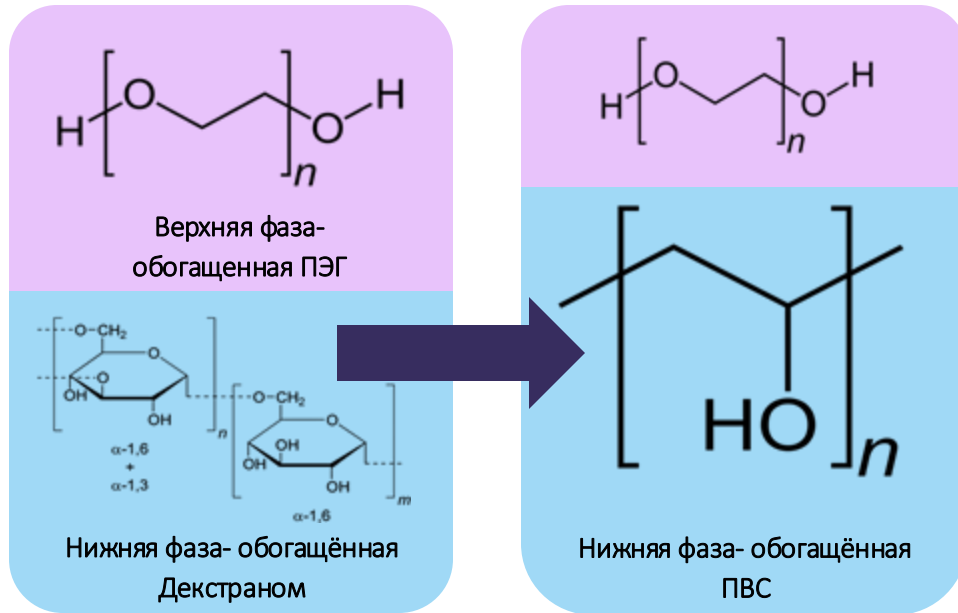
Нижняя фаза- обогащённая
Декстраном



Ограничения существующего метода:

- ✓ Многостадийность (5–6 стадий)
- ✓ Работа в высококонцентрированном режиме
- ✓ Ограниченная селективность
- ✓ Ограничение в масштабируемости метода
- ✓ Низкая стабильность суспензий → агрегация и потеря сигнала ФЛ

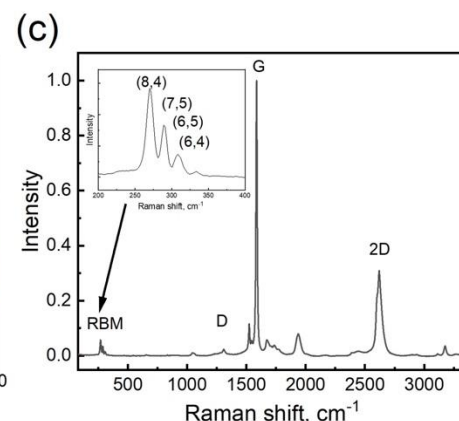
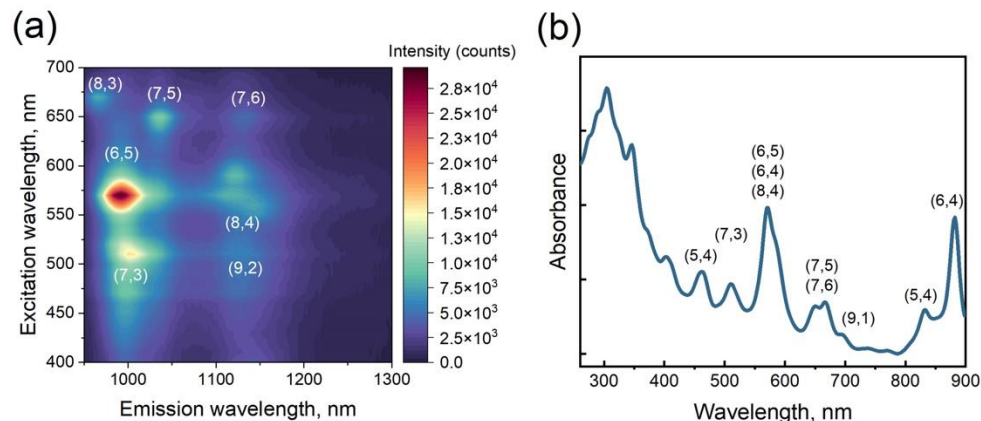
Решение



Поливиниловый спирт (ПВС) в системе играет двойную роль:

Разделение = защитная оболочку вокруг ОУНТ, которая предотвращает кислородное тушение люминесценции (Доказано на основе квантовых точек.)

Полимер	Mw	Концентрация вес. %	Плотность г / мл
Декстран	70 kDa	25 - 40	1.02-1.16
ПВС	80 kDa	0.1-5	1.19



Исследование суспензии исходных ОУНТ

А) 2D-карты фотolumинесценции

б) УФ-вид-БИК спектроскопия

С) КР-спектроскопия

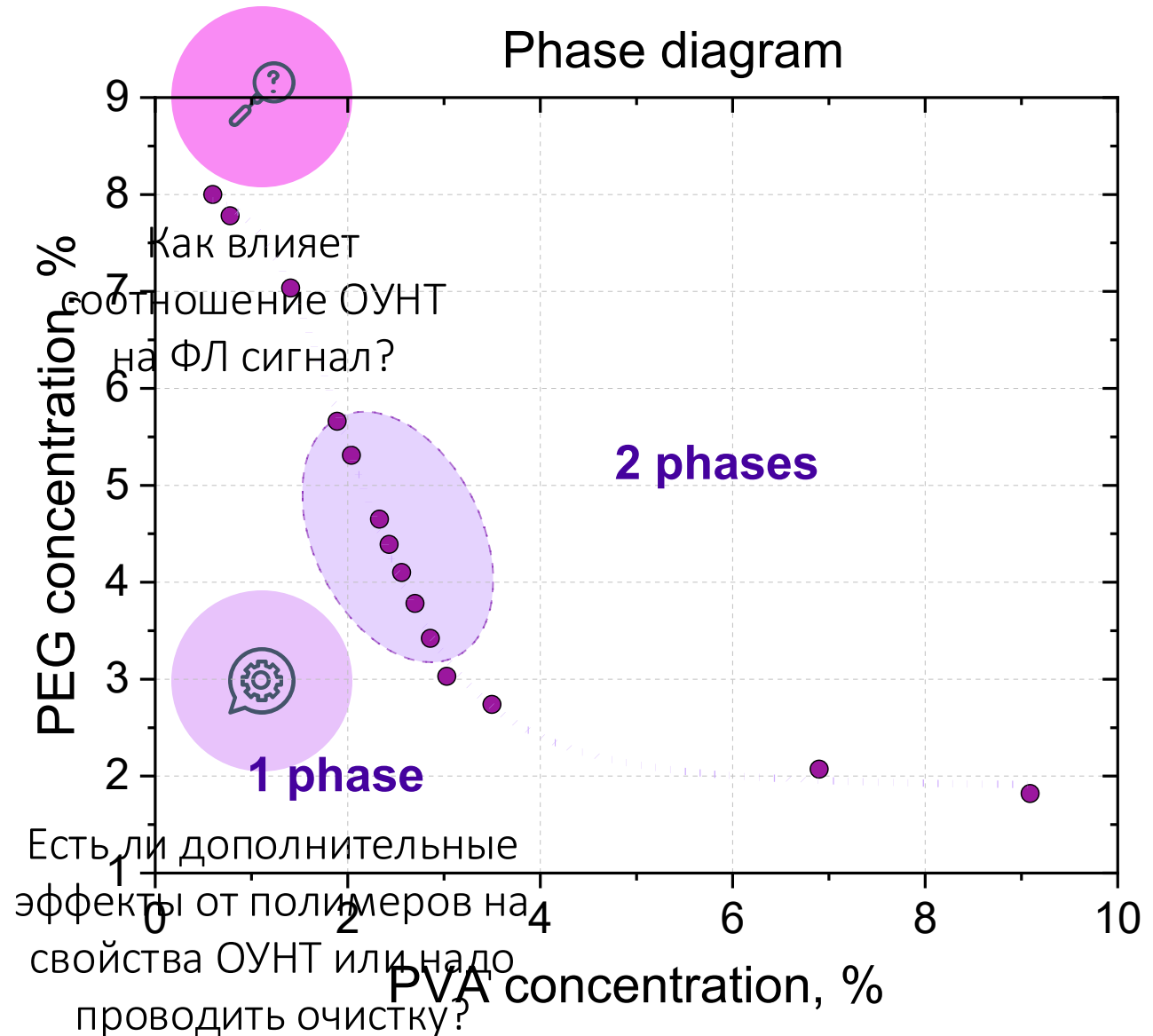
Шаги перед тем, как начать



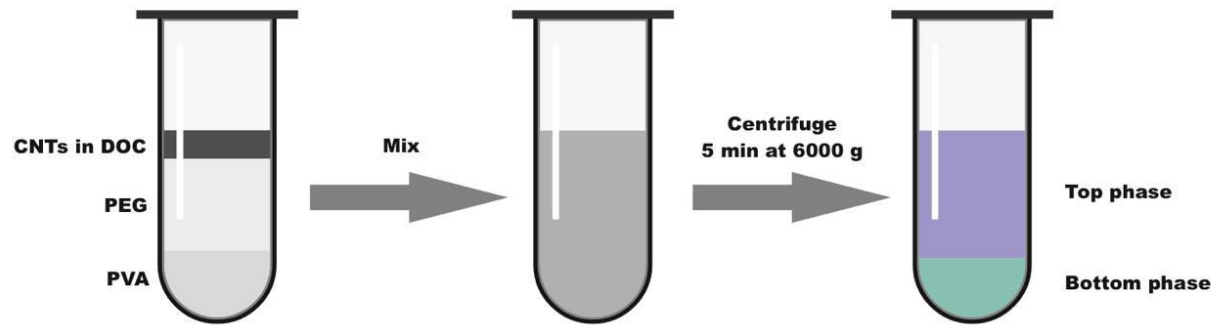
Как концентрация полимеров и их соотношения влияют на процесс разделения?



Какова степень покрытия ОУНТ ПАВом и как это влияет на дальнейших процесс?



Первый шаг в выделении ОУНТ

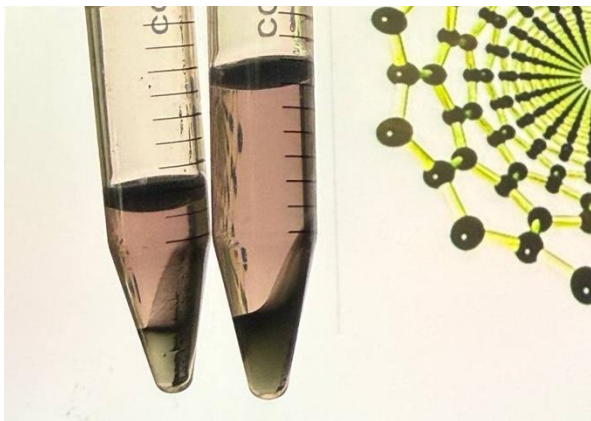


Соотношение ПВС / ПЭГ 1:1

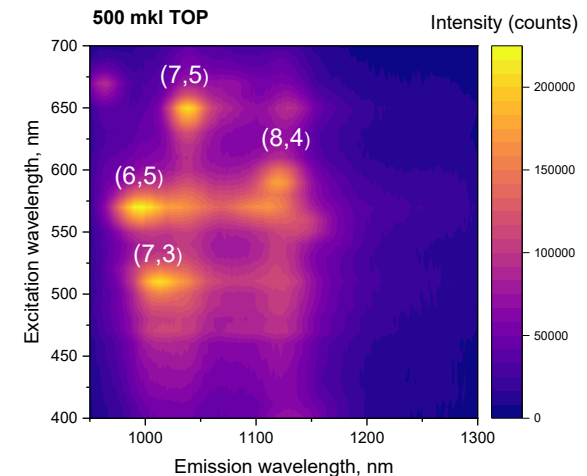
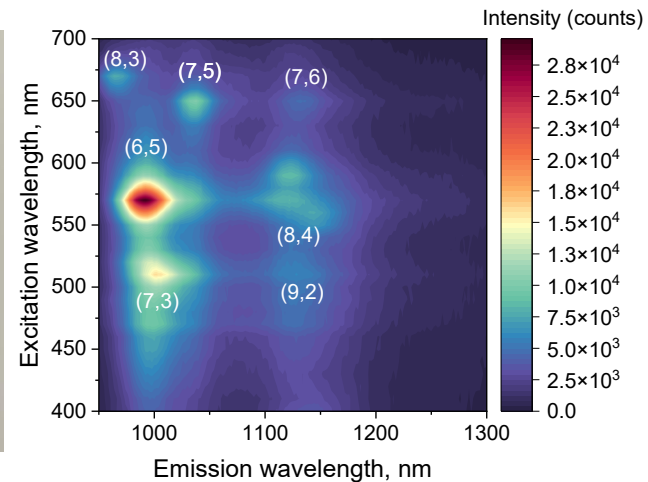
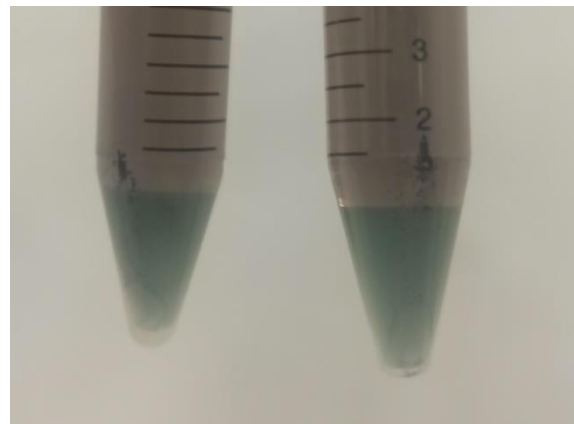
Перераспределение

- Верхняя фаза (ПЭГ) обогащена полупроводниковыми ОУНТ (6,5), (7,3), (7,5) и (8,4). Сигнал ФЛ по сравнению с исходными ОУНТ выше в 10 раз.
- Нижняя фаза Значения интенсивности ФЛ сигнала выше в 2 раза по сравнению с исходными.
- Металлическая фракция остается между фазами.

До оптимизации

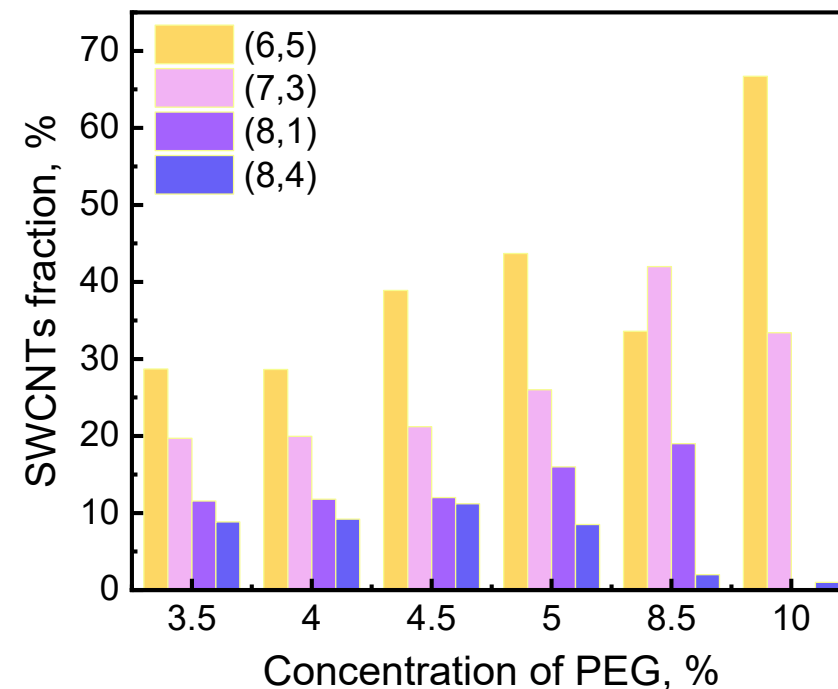
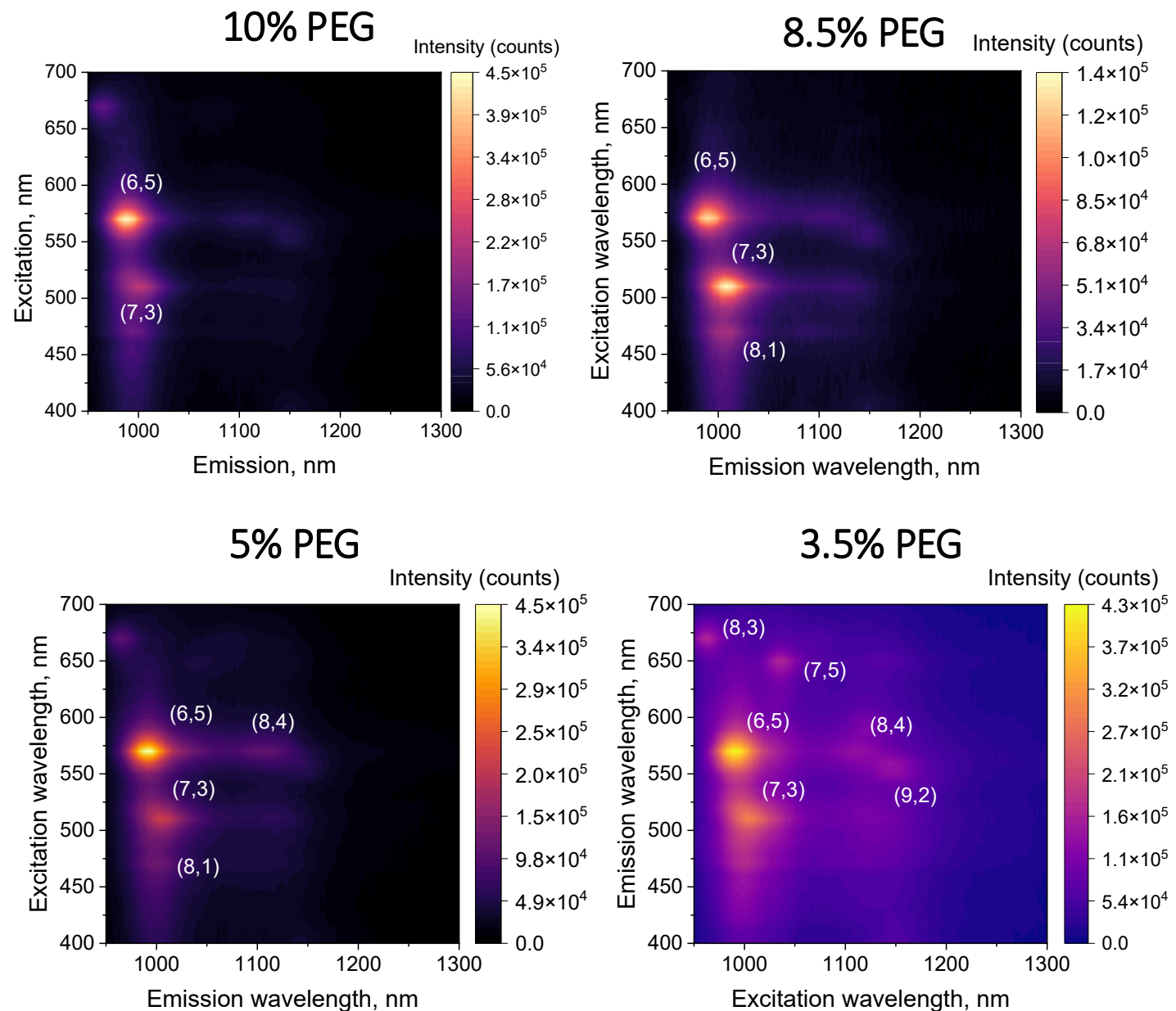


После оптимизации



Спасибо **Полине Астаниной** за помощь в оптимизации концентраций полимеров

Оптимизация соотношений полимеров



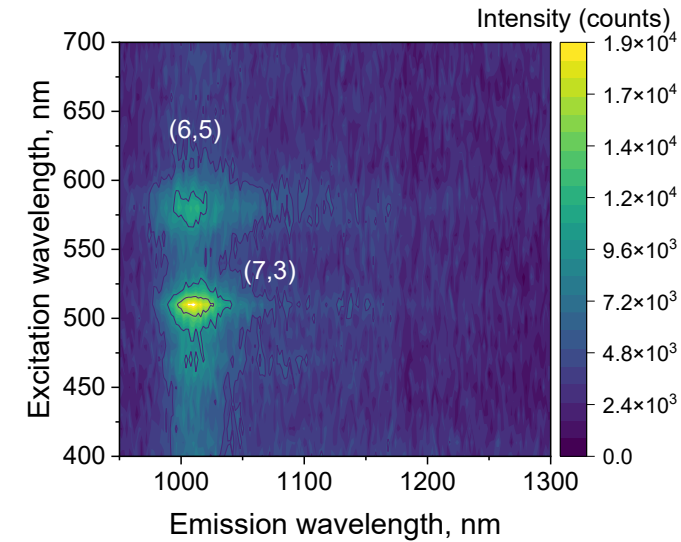
Верхняя ПЭГ-фаза

10% ПЭГ – (6,5) 65%

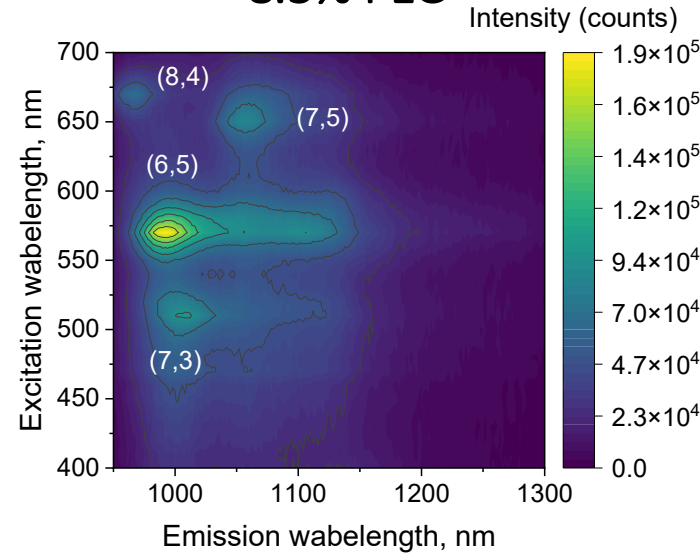
4.5% ПЭГ – (6,5) 40%, но малое содержание других фаз

Оптимизация соотношений полимеров

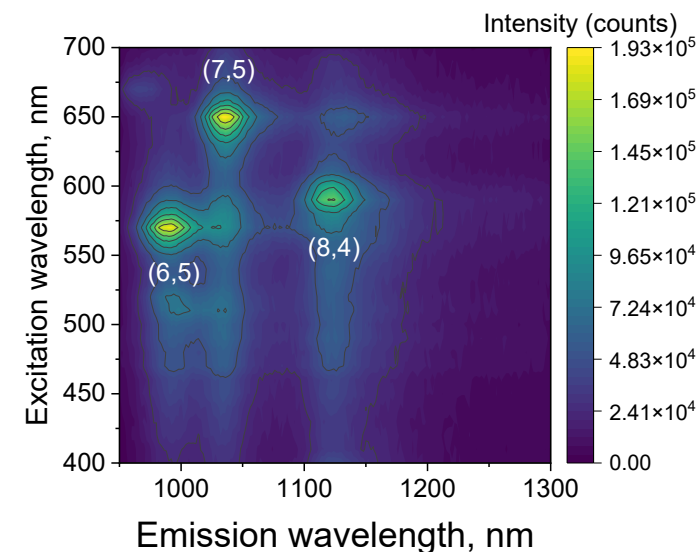
10% PEG



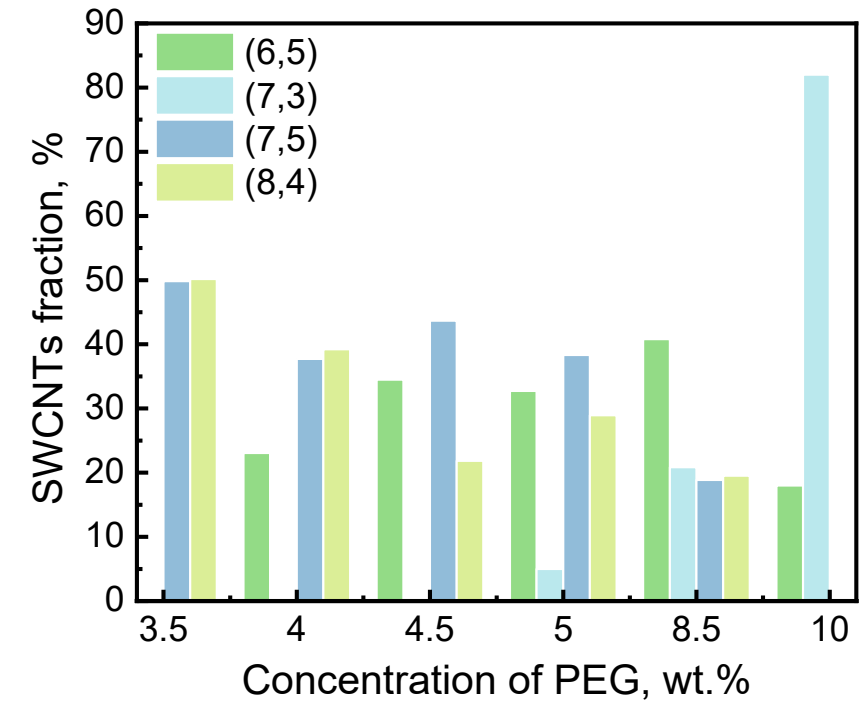
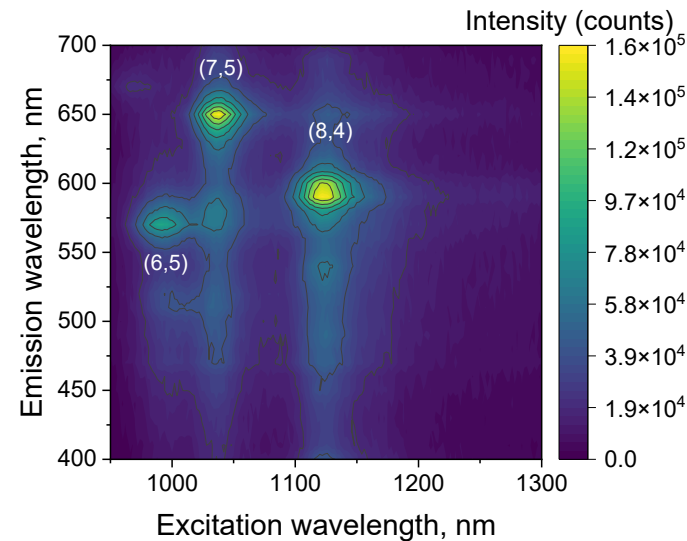
8.5% PEG



5% PEG



3.5% PEG



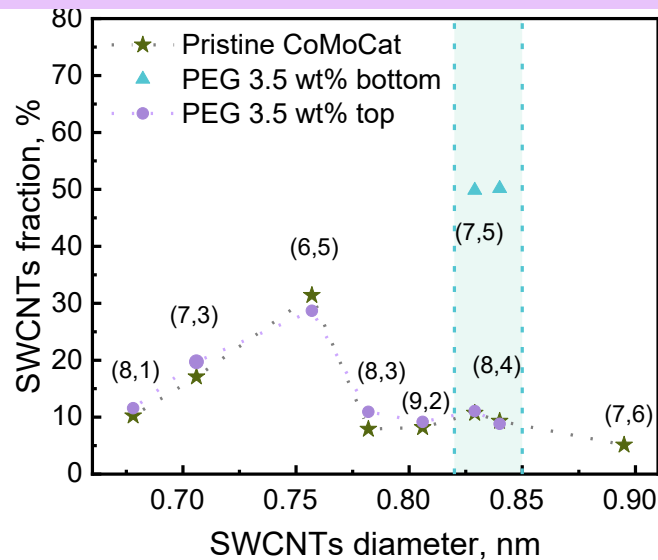
Нижняя ПВС-фаза

10% ПЭГ – (7,3) 80%

4.5% ПЭГ – (7,5) 45%

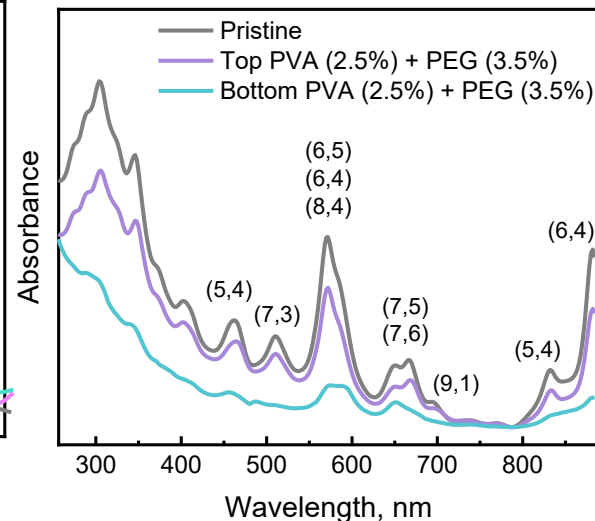
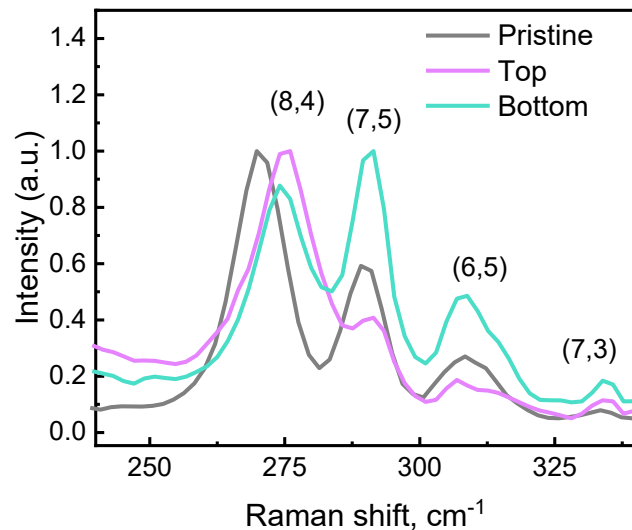
3.5% ПЭГ – (8,4) и (7,5)

Анализ ПЭГ-ПВС при разных соотношениях

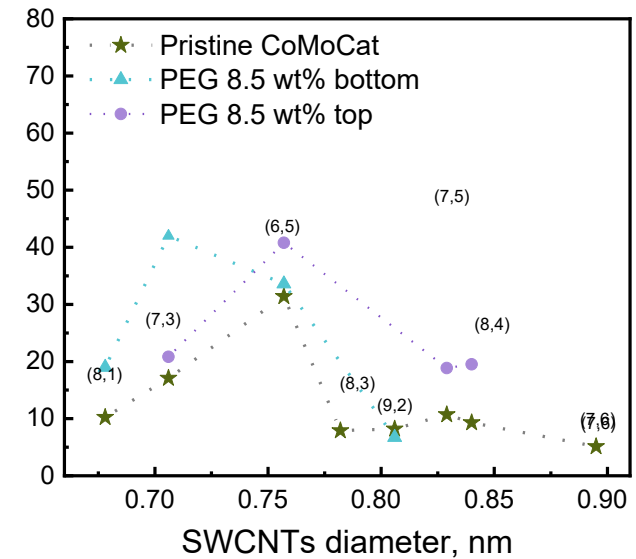


ПЭГ 3.5 вес.%

КР-(при 532 нм) и УФ-видимая спектроскопия

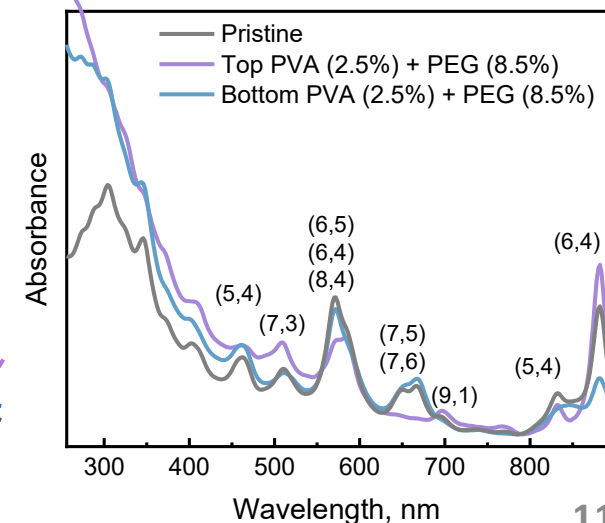
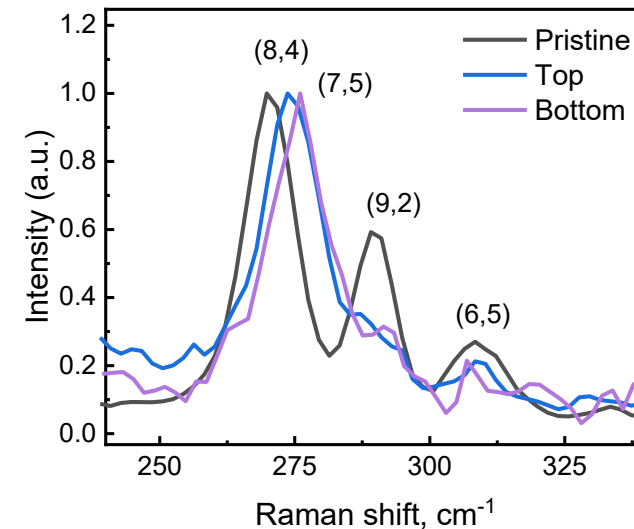


Характеризация
распределения ОУНТ
по фазам при различных
концентрациях ПЭГ

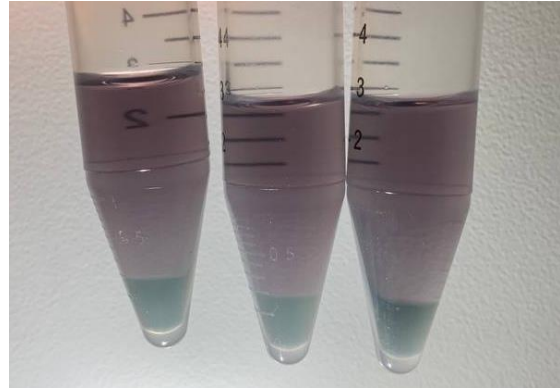
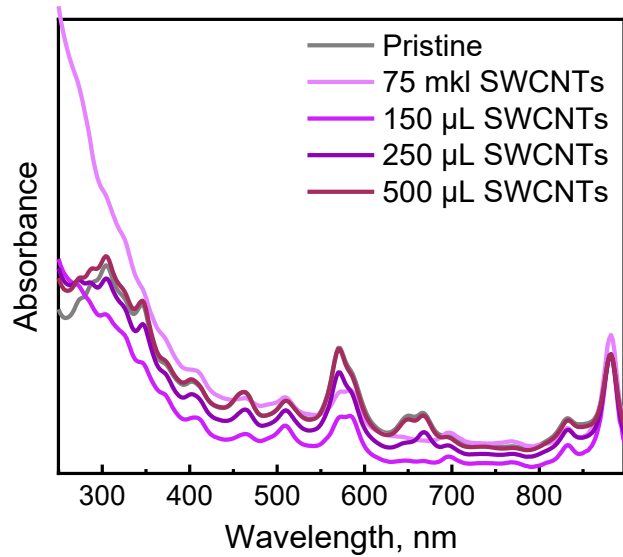


ПЭГ 8.5 вес.%

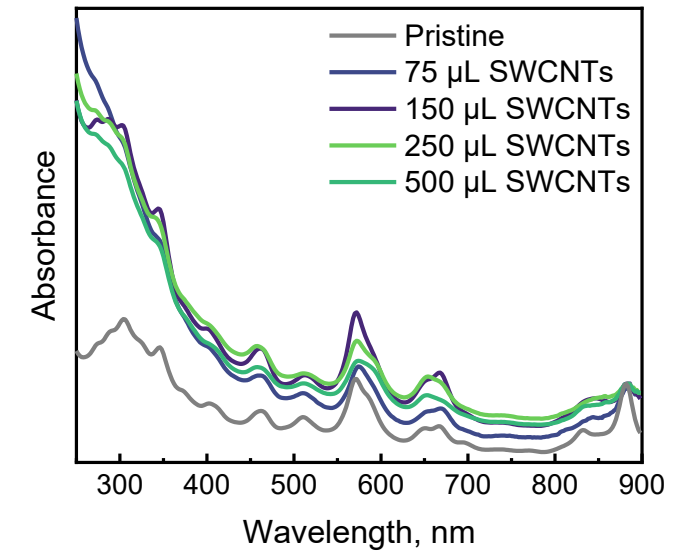
КР-(при 532 нм) и УФ-видимая спектроскопия



Оптимизация соотношений к ОУНТ



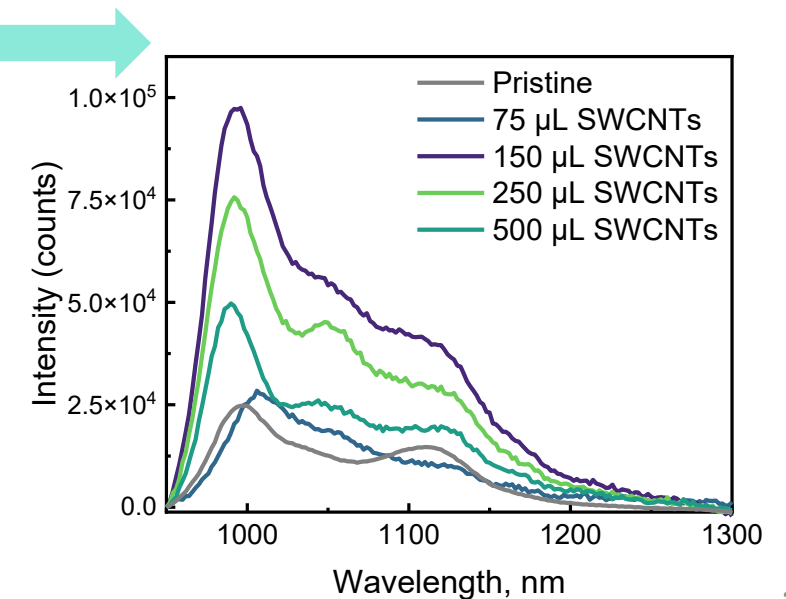
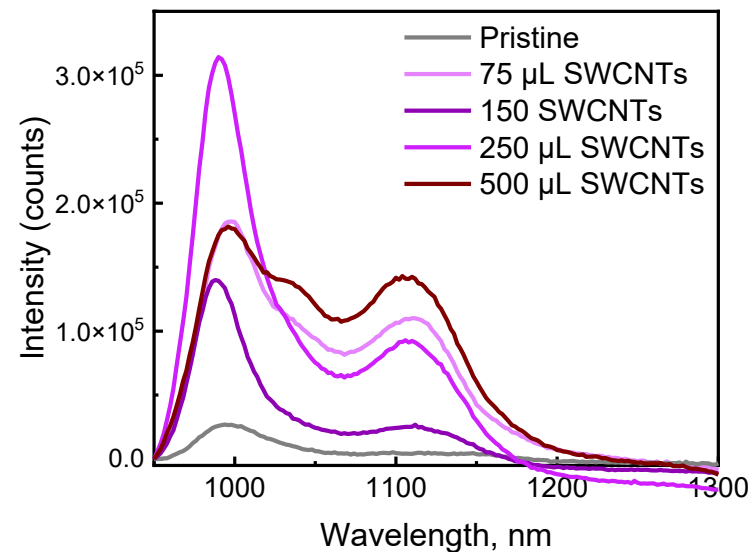
Верхняя ПЭГ-фаза



Нижняя ПВС-фаза

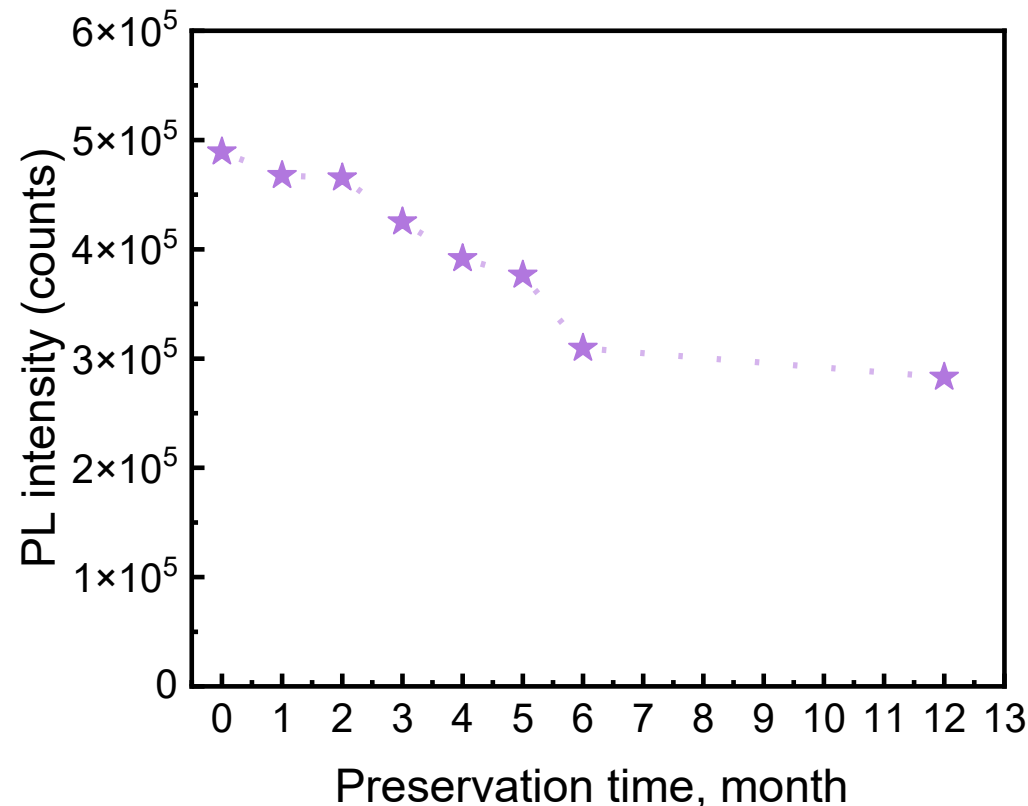
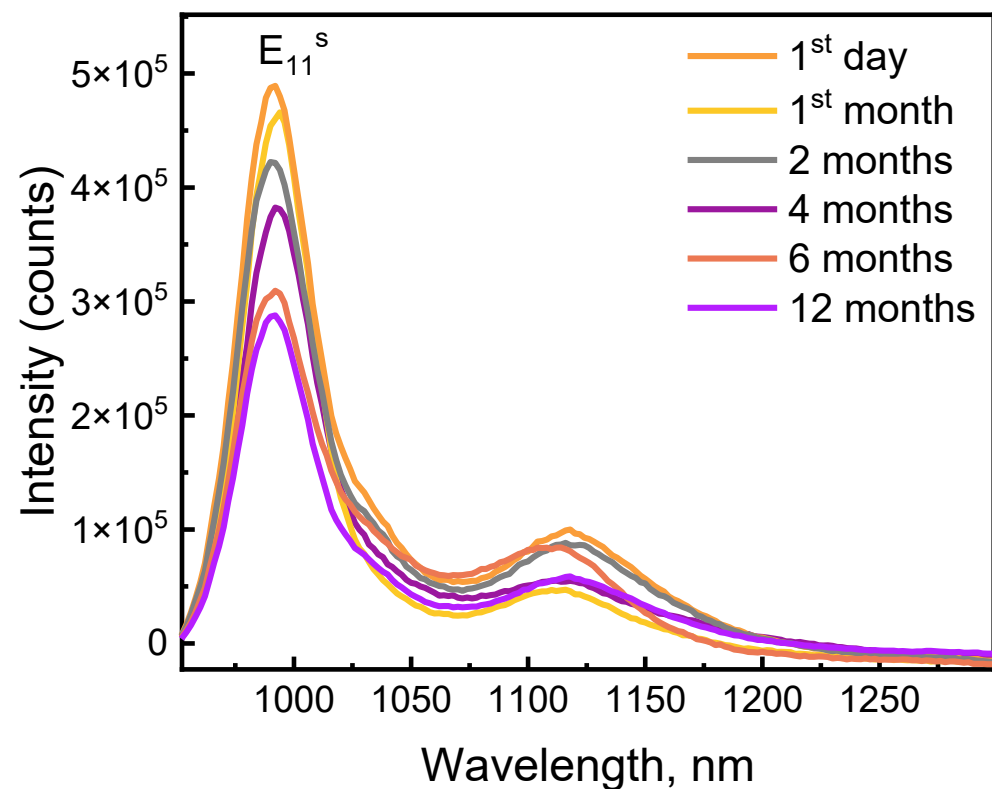
2.5% ПВС + 5% ПЭГ

Увеличение сигнала ФЛ в 15 раз
(наилучшее соотношение –
ПВС – ПЭГ - ОУНТ
50 : 42 : 8



Долговременная стабильность суспензий

$$\lambda_{\text{ex.}} = 570 \text{ нм}$$

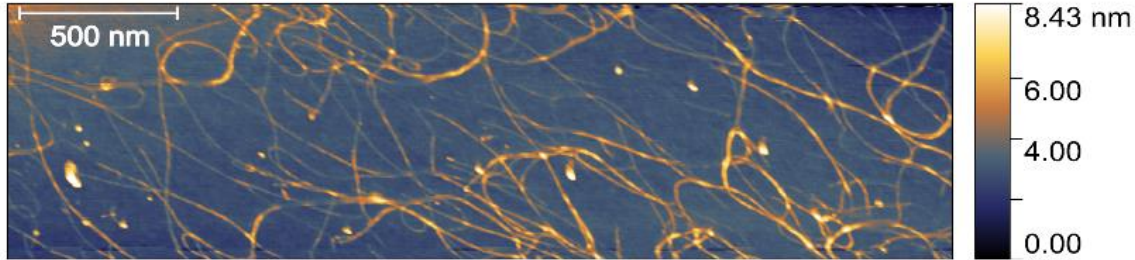


- Интенсивность ФЛ сигнала снизилась: на 10% в течении 1 месяца и на 38% в течении 12 месяцев.
- Дополнительный эффект – полимерная оболочка (для 5% ПЭГ лит. 250–400 мРа·сек), которая стабилизируют суспензию.

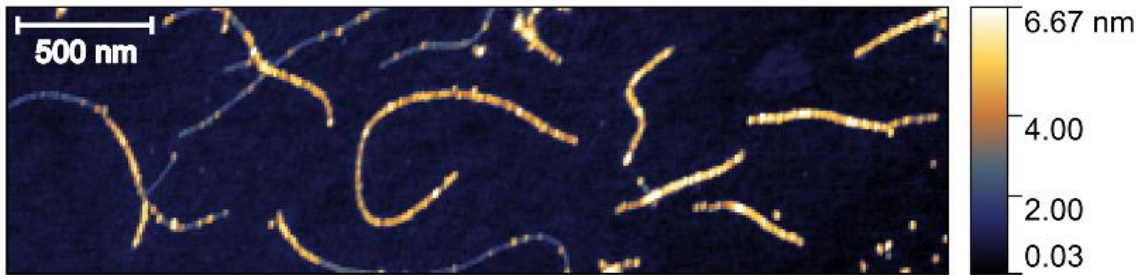
Эффект полимерной оболочки из ПВС

Атомно-силовая микроскопия

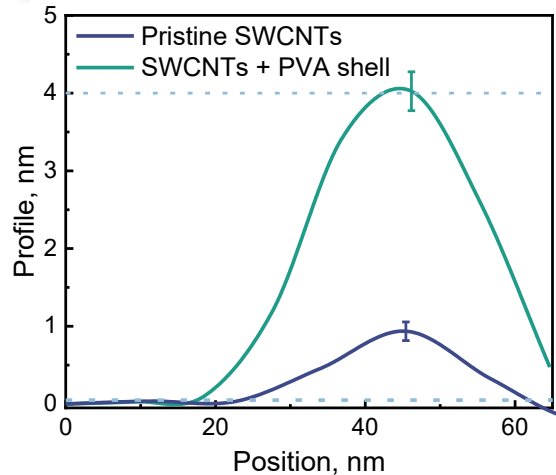
(a)



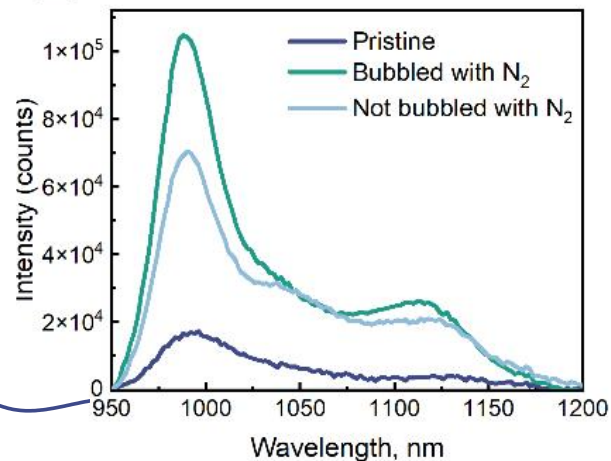
(b)



(c)



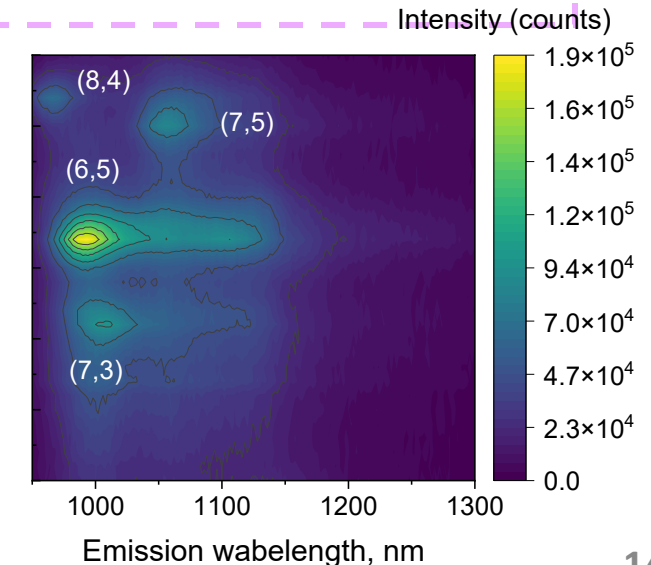
(d)



1. Средний диаметр исходных ОУНТ в 1% DOC = $0,9 \pm 0,14$ нм
2. Средний диаметр оболочки ПВС = $2,5 \pm 0,26$ нм

Оболочка из ПВА помогает предотвратить кислородное тушение ФЛ сигнала от ОУНТ
Данный полимер показал аналогичный эффект на квантовых точках

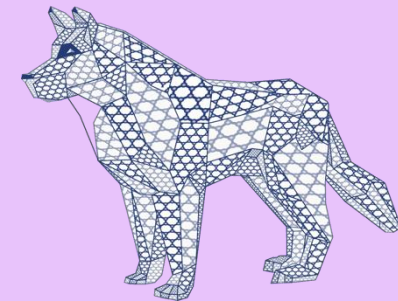
Увеличение сигнала в 1.7 раз за счёт оболочки ПВС



Заключение

1. С помощью фазовой диаграммы в области низких концентраций ПВС–ПЭГ определены граничные условия формирования фаз.
2. Подобрано оптимальное соотношение полимеров к ОУНТ (52 : 40 : 8)
3. Выделены ОУНТ (7,5), (7,3) и (8,4) хиральности в фазе ПВС, излучающими на длинах волн 1026, 992 и 1111 нм соответственно.
4. Сигнал ФЛ для верхней-ПЭГ фазы увеличился в 15 раз по сравнению с исходными ОУНТ.
5. Суспензия ОУНТ ПЭГ-фазы продемонстрировала стабильность выше 6 месяцев.
6. Защитная оболочка из ПВС ($2,5 \pm 0,26$ нм) показала дополнительный эффект против кислородного тушения фотолюминесценции.

VI Международная научно-практическая конференция «ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ»

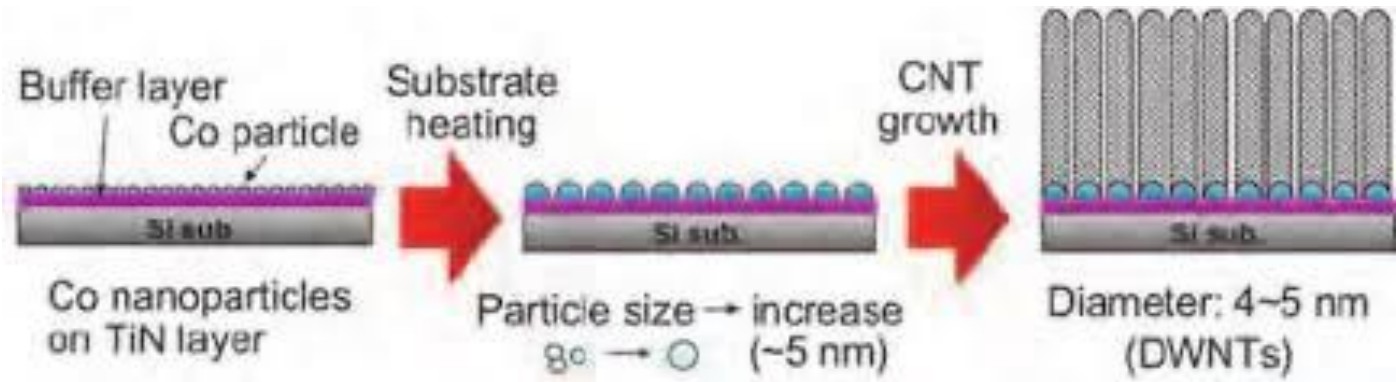
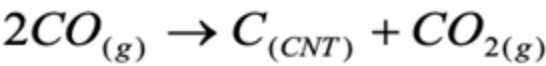


СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

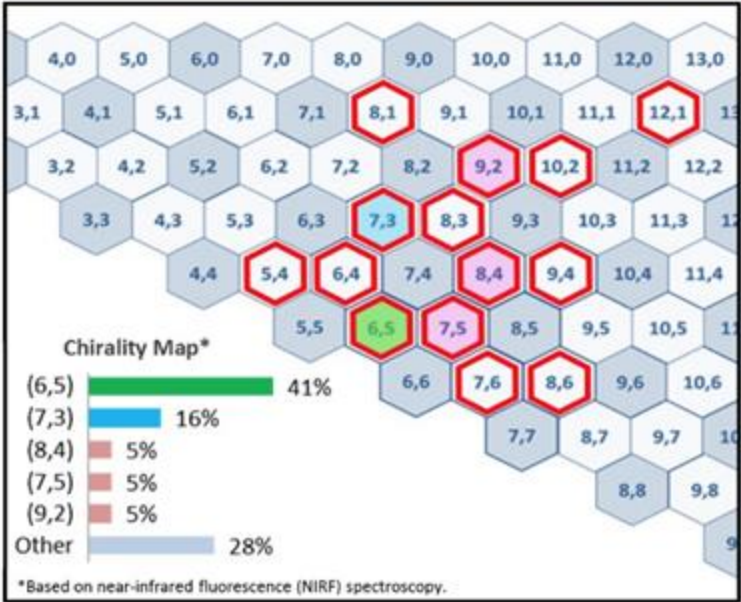
VI Международная научно-практическая конференция
«ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ,
ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ»

Дополнительная информация

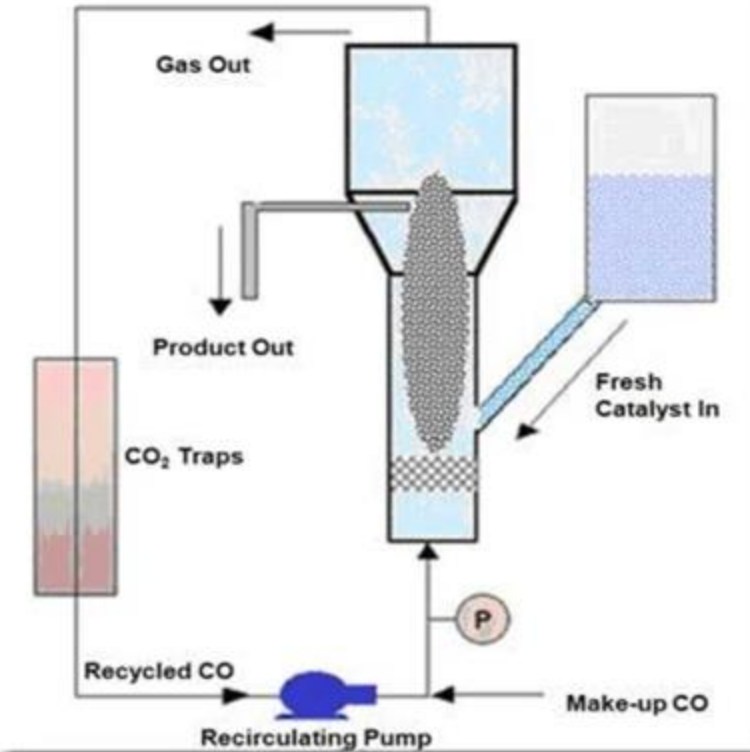
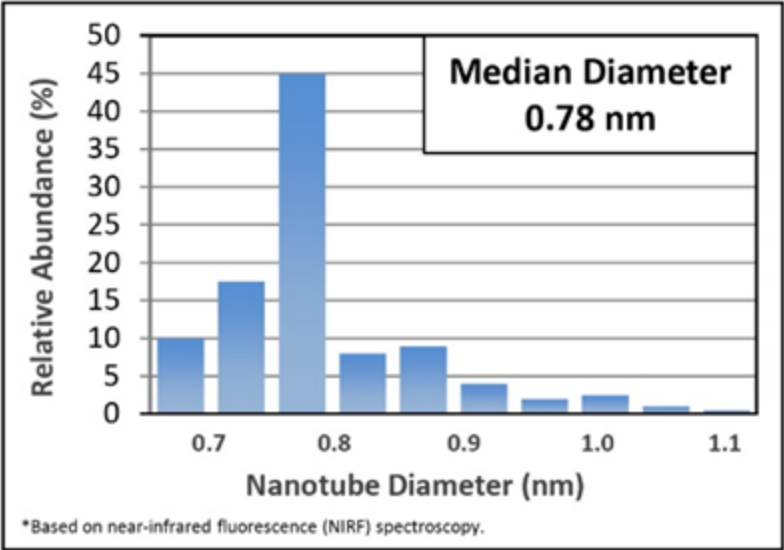
CoMoCAT



Chirality Distribution



Diameter Distribution



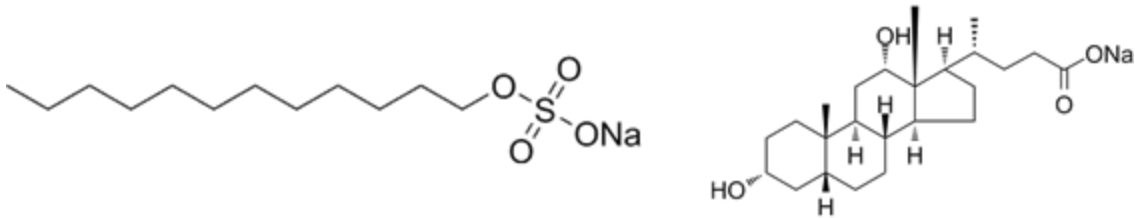
Property	SG65i	Measurement
Carbon Purity	≥ 95 wt%	TGA
CNT Purity	≥ 94 wt%	TGA
Semiconducting CNT Content	95%	Opt. Abs.
(6,5) CNT Content	≥ 40%	NIRF
Average Diameter	0.78nm	NIRF
Median Length	1 μm	AFM
Bulk Density	0.1 g/cm ³	ASTM D7481
Moisture Content	≤ 5 wt%	TGA
Specific Surface Area	≥ 700 m ² /g	BET
G/D Ratio	≥ 20	Raman (633nm)

Individualization of SWCNTs

1. Selection of Surfactants

SDS: efficient in breaking bundles and stabilizing dispersion;

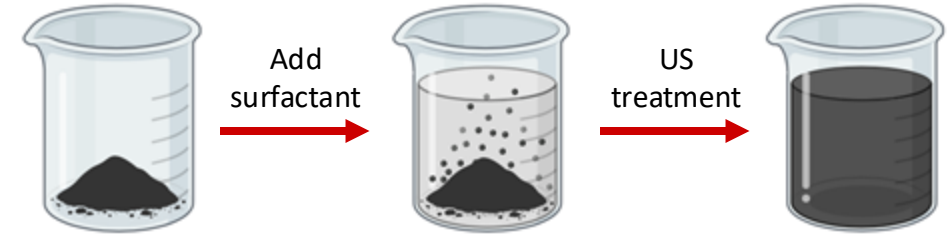
DOC: preserves optical properties better and leads to higher PL efficiency.



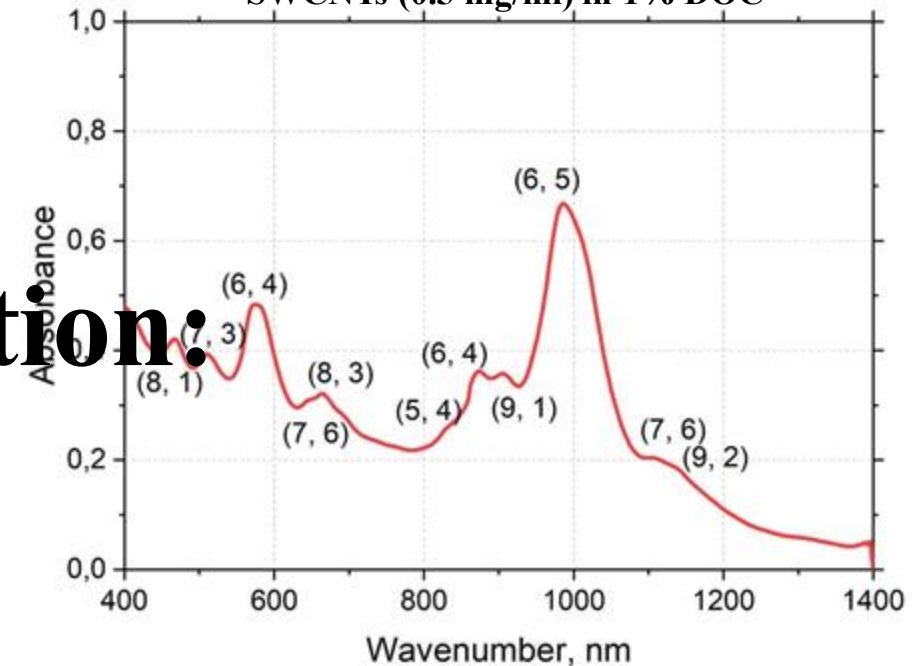
Sodium dodecyl sulfate (SDS)

Sodium deoxycholate (DOC)

2. Ultrasonication



Absorbance spectrum of pristine CoMoCAT SWCNTs (0.5 mg/ml) in 1% DOC



Main methods of characterization:

UV-Vis-NIR spectroscopy

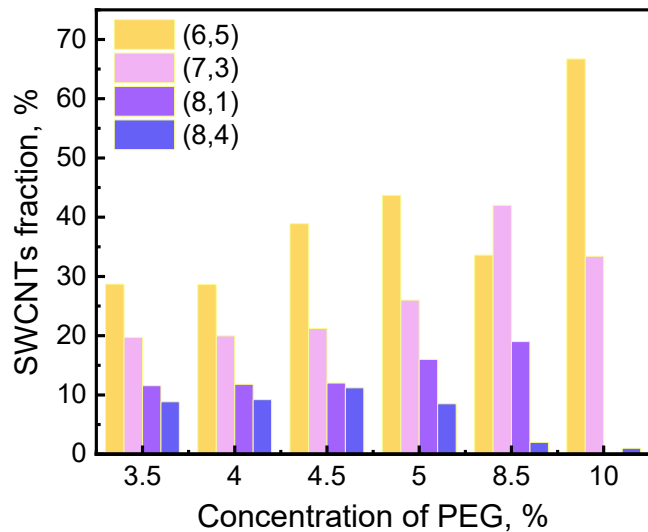
Fluorescent spectroscopy

Raman spectroscopy

Оптимизация соотношений полимеров

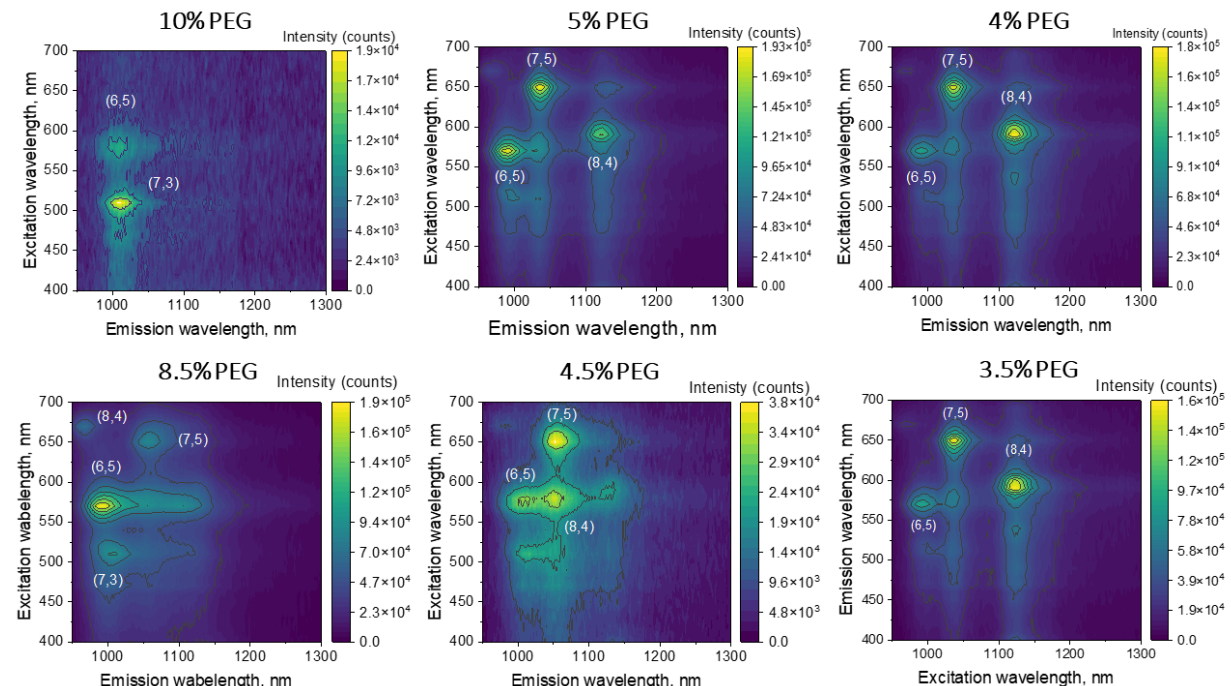
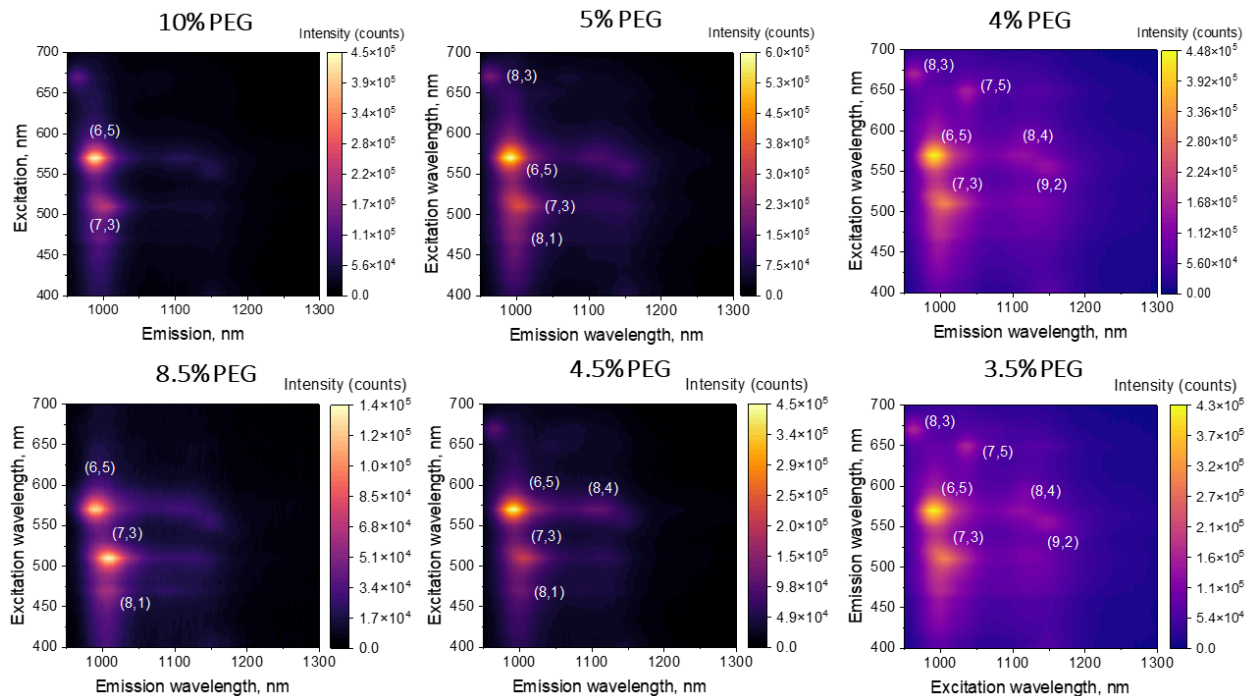
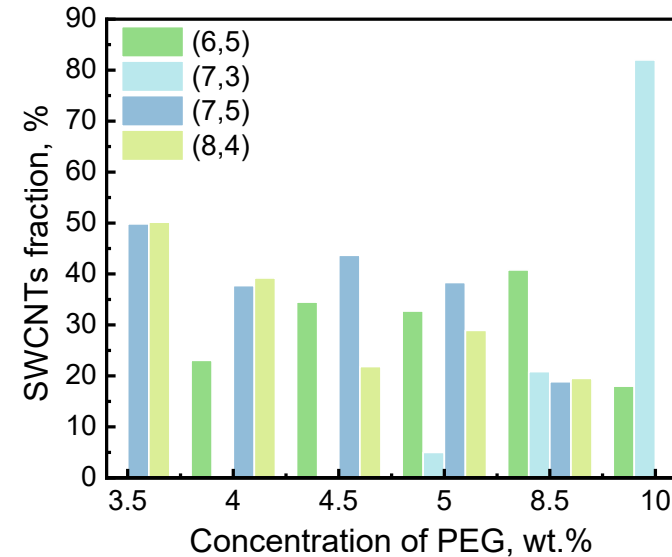
Верхняя ПЭГ-фаза

10% ПЭГ – (6,5) 65%
4.5% ПЭГ – (6,5) 40%,
но малое содержание
других фаз

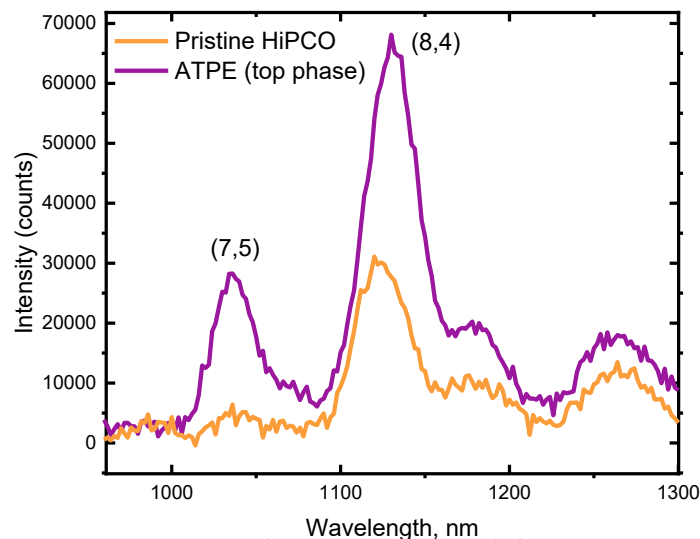


Нижняя ПВС-фаза

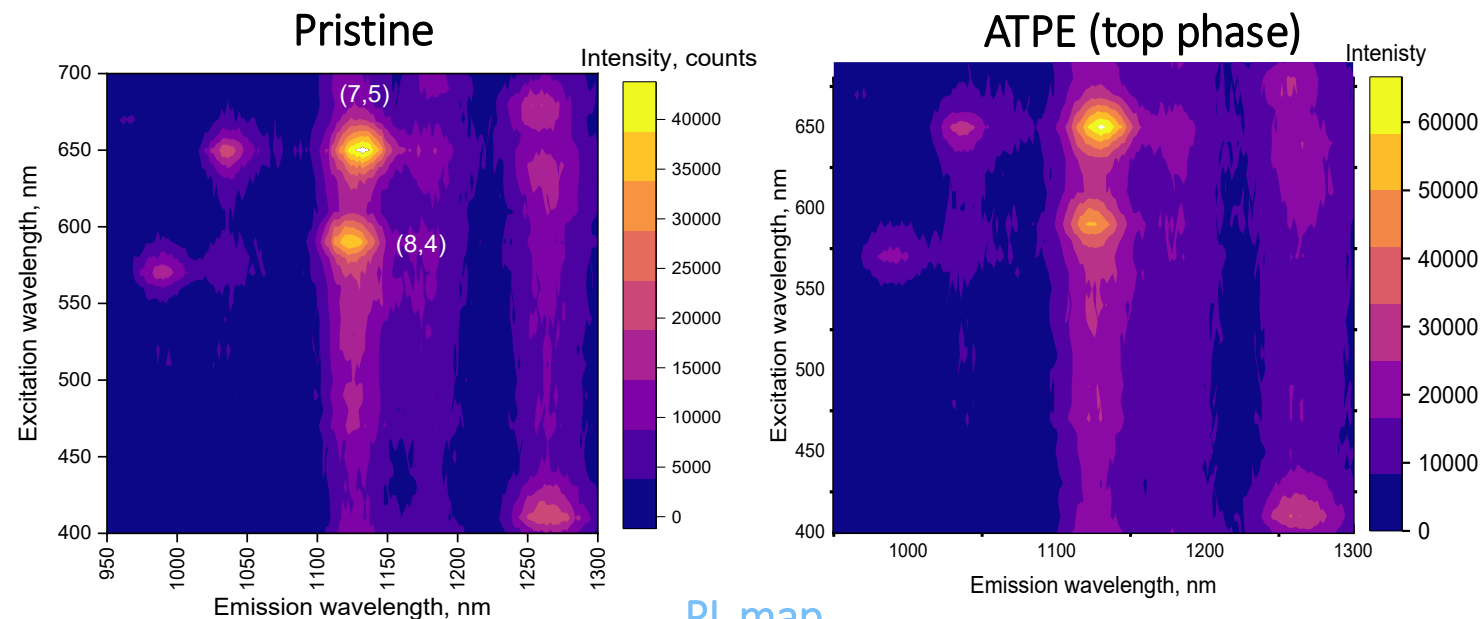
10% ПЭГ – (7,3) 80%
4.5% ПЭГ – (7,5) 45%
3.5% ПЭГ – (8,4) и (7,5)



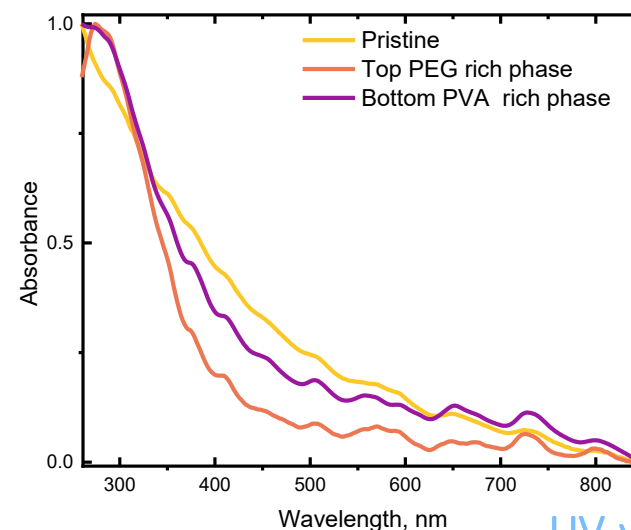
Выделение из ОУНТ среднего диаметра



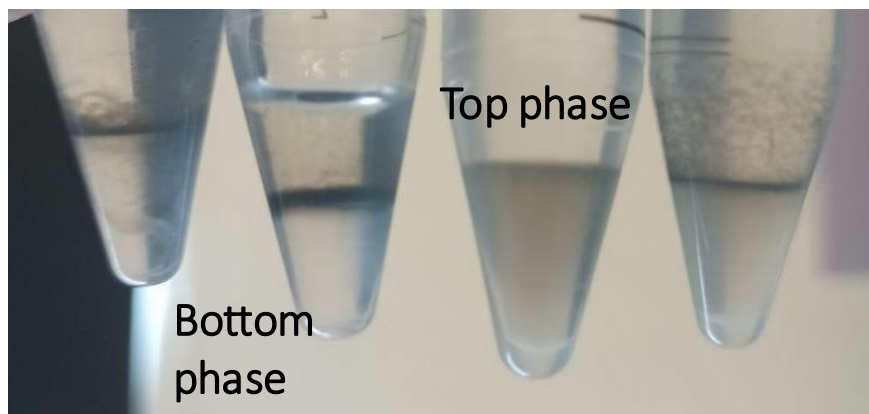
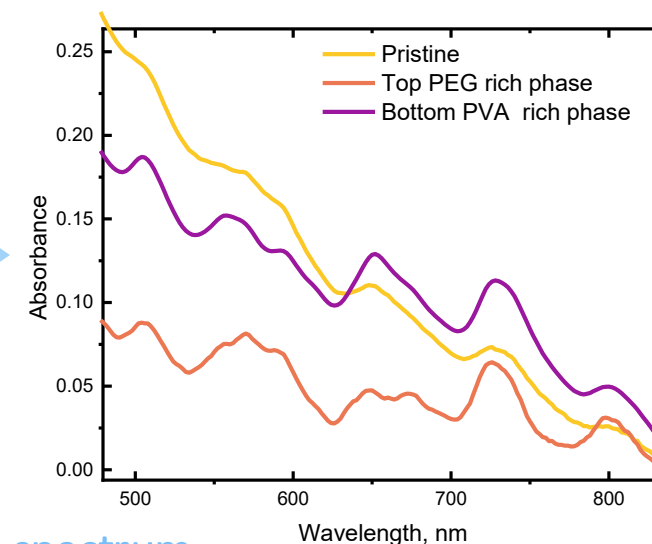
HiPCO separation by ATPE started from previous phase diagram and but we decreased the concentration of PVA (5% dissolved more easier) and PEG (10 -20 %) to work in low-concentration regime. Separation works differently (by phase going or to top or to bottom)



PL map



UV-vis-NIR spectrum



Примерные расчёты покрытия для первой точки

Initial parameters

- Concentration (initial) of SWCNTs: $C_{\text{tube}} = 0.1 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$
- Molecular weight of SWCNTs $M_{\text{tube}} = 1 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$
- Average length of SWCNTs: $L_{\text{tube}} = 1000 \text{ nm}$
- Average diameter SWCNTs: $d_{\text{tube}} = 1 \text{ nm}$
- Volume of DOC-CNT: $V_{\text{DOC-CNT}} = 0.150 \text{ mL}$
- Volume of PEG: $V_{\text{PEG}} = 0.9 \text{ mL}$
- Volume of PVA: $V_{\text{PVA}} = 1 \text{ mL}$
- Concentration of DOC (initial): 1 %

2 Main calculations

2.1 Whole volume

$$V_{\text{total}} = V_{\text{PEG}} + V_{\text{PVA}} + V_{\text{DOC-CNT}}$$

2.2 Final concentration of DOC

$$\text{DOC}_{\text{final}} = \frac{1\% \times V_{\text{DOC-CNT}}}{V_{\text{total}}}$$

2.3 Amount of SWCNTs in this volume

$$N_{\text{tubes}} = \left(\frac{C_{\text{tube}} \times \frac{V_{\text{DOC-CNT}}}{V_{\text{total}}}}{M_{\text{tube}}} \right) \times N_A$$

2.4 Surface area

$$S_{\text{tube}} = \pi \times d_{\text{tube}} \times L_{\text{tube}}$$

$$S_{\text{total}} = S_{\text{tube}} \times N_{\text{tubes}}$$

4 Calculation of DOC coverage

4.1 Molecules of DOC in system

$$N_{\text{DOC}} = \left(\frac{\text{DOC}_{\text{final}}}{M_{\text{DOC}}} \right) \times N_A$$

4.2 Required for full coverage

$$N_{\text{DOC_needed}} = \frac{S_{\text{total}}}{A_{\text{DOC}}}$$

4.3 Degree of coverage

$$\text{Coverage}_{\text{DOC}} = \frac{N_{\text{DOC}}}{N_{\text{DOC_needed}}}$$

$$N_{\text{tubes_left}} = N_{\text{tubes}} \times (1 - \text{Coverage}_{\text{DOC}})$$

5 Calculation for polymers

5.1 Final concentrations

$$C_{\text{PEG}} = \frac{10\% \times V_{\text{PEG}}}{V_{\text{total}}} \times \frac{1}{100}$$

$$C_{\text{PVA}} = \frac{5\% \times V_{\text{PVA}}}{V_{\text{total}}} \times \frac{1}{100}$$

5.2 Number of polymer molecules

$$N_{\text{PEG}} = \left(\frac{C_{\text{PEG}}}{M_{\text{PEG}}} \right) \times N_A$$

$$N_{\text{PVA}} = \left(\frac{C_{\text{PVA}}}{M_{\text{PVA}}} \right) \times N_A$$

5.3 Required for full coverage

$$N_{\text{DOC_needed}} = \frac{S_{\text{total}}}{A_{\text{DOC}}}$$

5.4 Degree of coverage

$$\text{Coverage}_{\text{DOC}} = \frac{N_{\text{DOC}}}{N_{\text{DOC_needed}}}$$

$$N_{\text{tubes_left}} = N_{\text{tubes}} \times (1 - \text{Coverage}_{\text{DOC}})$$

5 Conclusion

- DOC covers 61% of the tube surface
- PEG is present in 61-fold excess for the remaining 39
- PVA is present in 8-fold excess

Примерные расчёты покрытия для первой точки

Price & Cost	Method	Purity
US\$1050 /mg	DGU	>99.9%
US\$229 /mg	Polymer wrapping	>99.9999%
US\$118 /mg	Gel Chromatography	>99.9999%

10.1002/adfm.202507593

0.62	-5,4	483	835
0.692	-6,4	578	873
0.757	-6,5	566	976
0.706	-7,3	505	992
0.829	-7,5	645	1024
0.895	-7,6	648	1120
0.678	-8,1	471	1041
0.782	-8,3	665	952
0.84	-8,4	589	1111
0.966	-8,6	718	1173
0.806	-9,2	551	1138
0.884	-10,2	737	1053
0.995	-12,1	799	1170

Single photon emitters

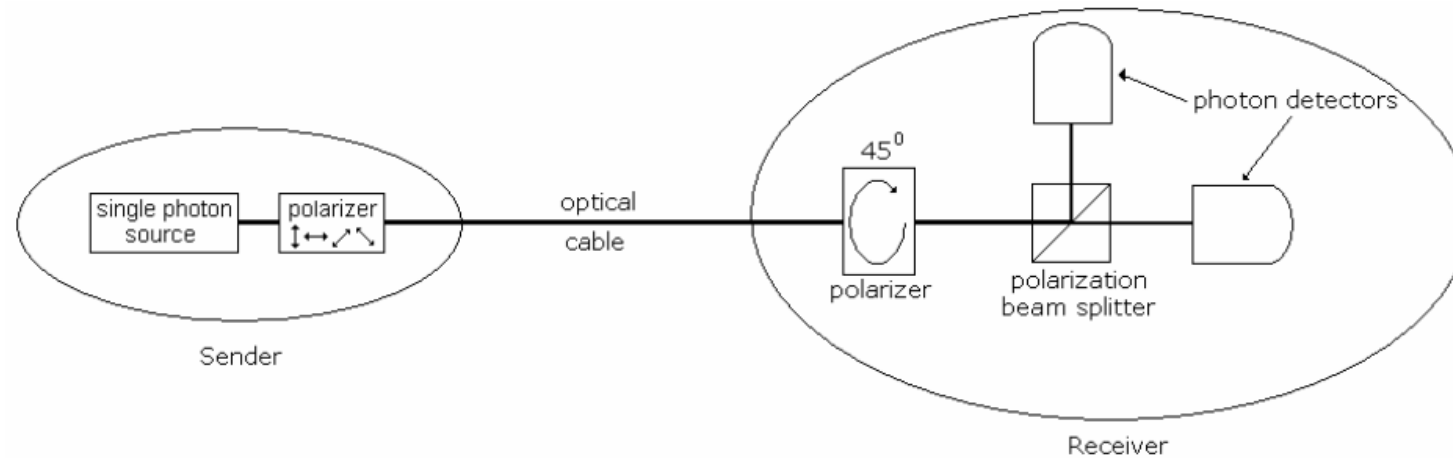
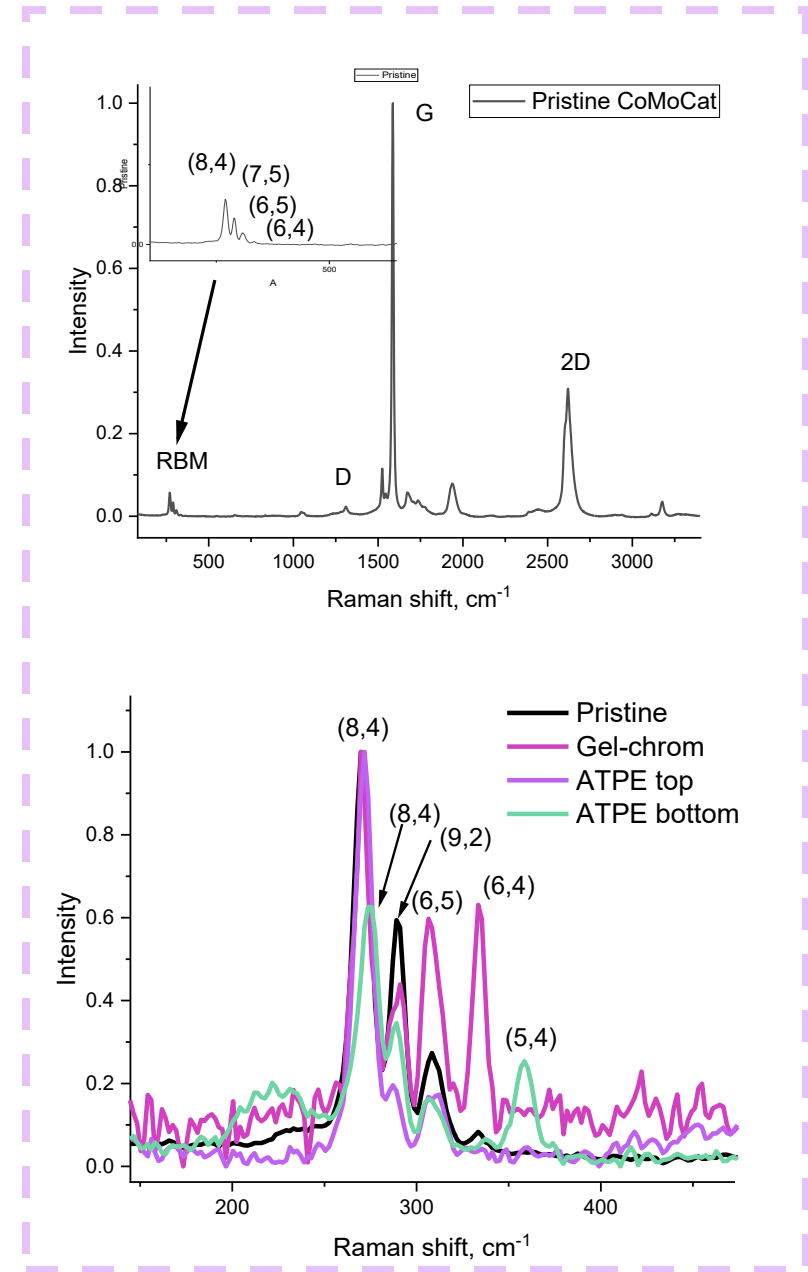
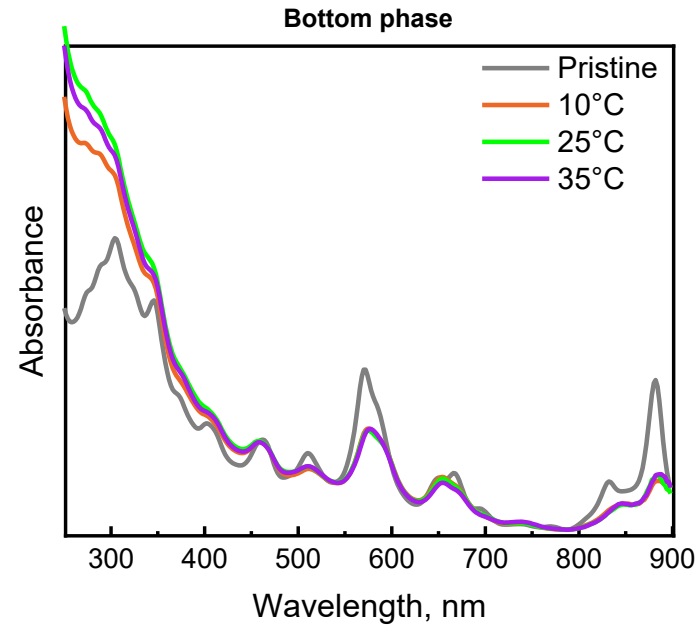
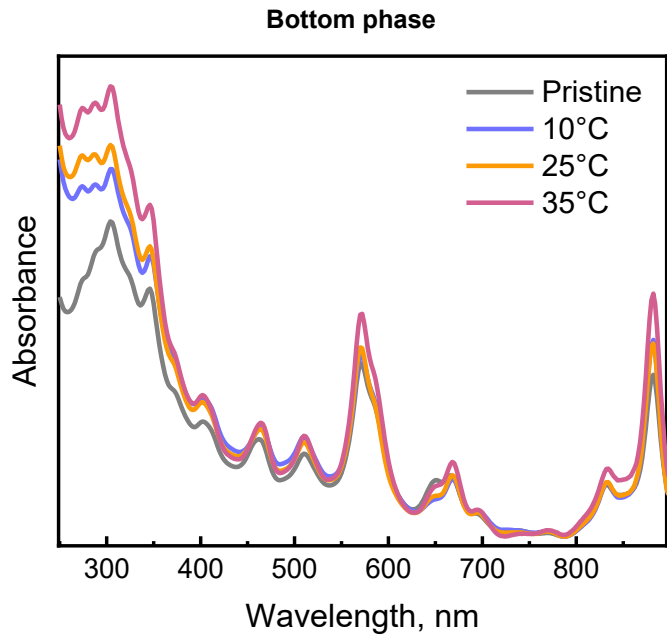
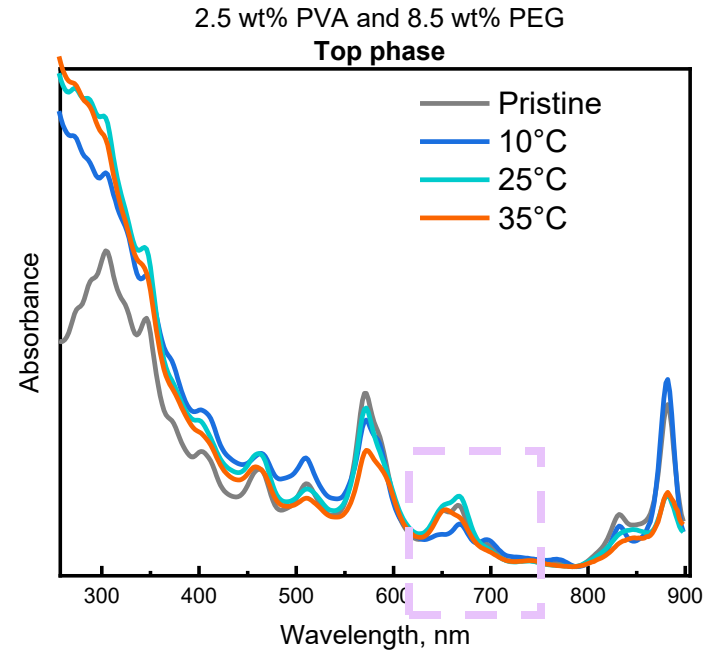
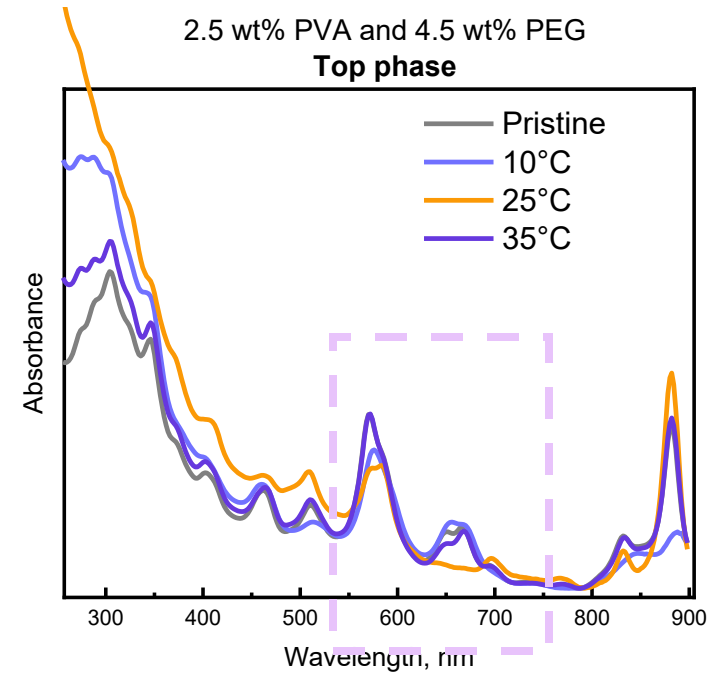


Figure 1: The polarization scheme for quantum key distribution

(a) photons travel at the speed of light and weakly interact with the environment over long distances, which leads to reduced noise and loss (b) photons can be manipulated using linear optics.

While quantum communication applications often create using single photons, many quantum cryptography protocols, in particular in the form of quantum key distribution (QKD), require the passage of single photons through the channel, since more than one photon can compromise the security of communication, allowing an interceptor to receive information

Effect of the temperature to the system



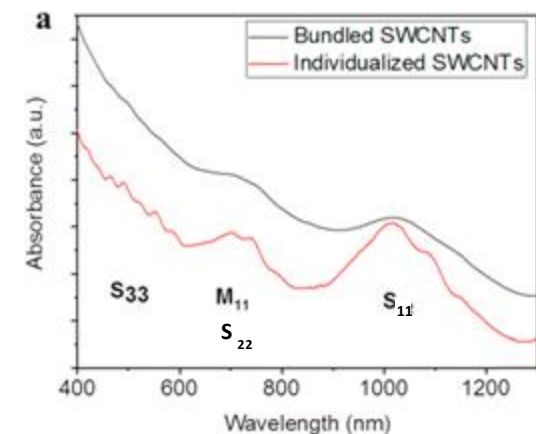
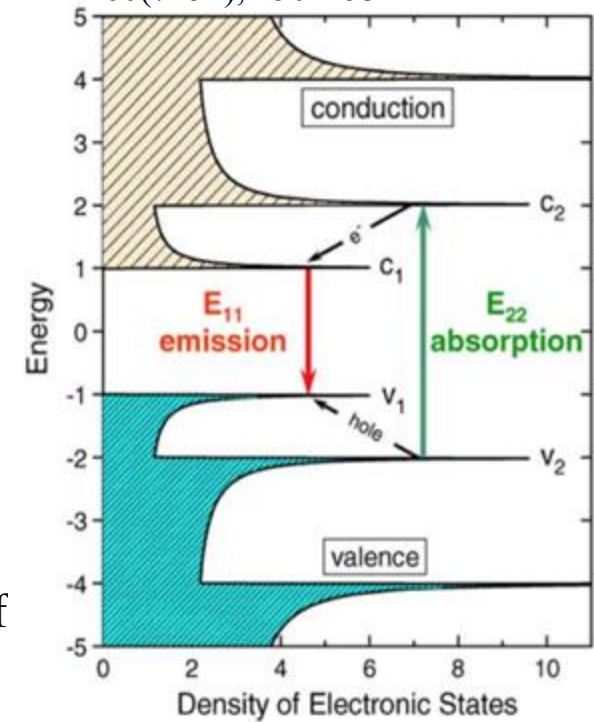
Electronic properties of SWCNTs

Tu, X. *et al. Nature* (2009)
460(7252), 250–253.

The extent of electron transfer is dependent on the density of states in that electron density near EF leads to higher initial activity for metallic and semiconducting nanotubes.

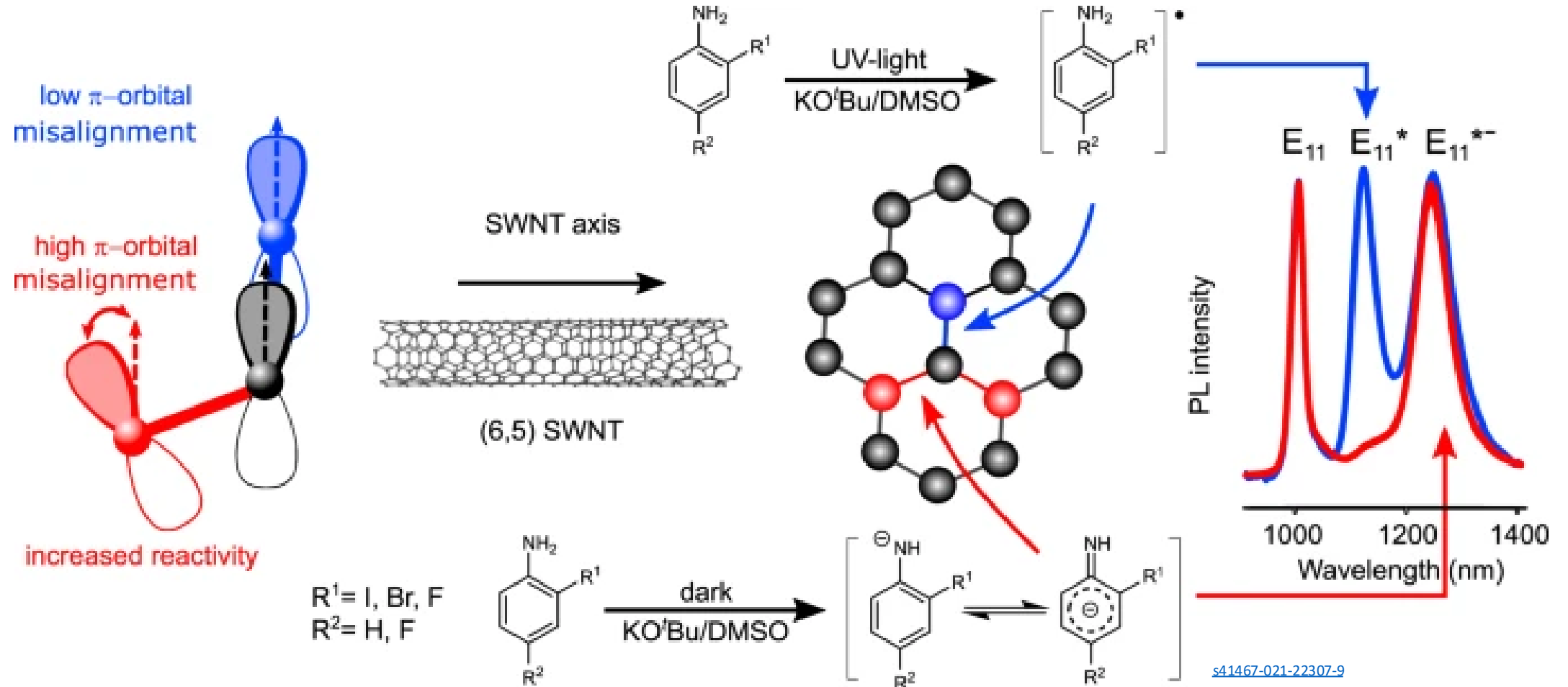
Van Hove singularities are sharp features (peaks or divergences) that appear in the density of states (DOS) of a material. They arise due to the geometry of the electronic band structure — specifically, when the dispersion relation $E(\mathbf{k})$, which relates energy to crystal momentum, has points where its slope becomes zero (i.e., flat bands)

An electron in a ^{10.5772/17612}nanotube absorbs excitation light via S_{22} transition, creating an electron-hole pair (exciton). Both electron and hole rapidly relax (via phonon assisted processes) from c_2 to c_1 and from v_2 to v_1 states, respectively. Then they recombine through a $c_1 - v_1$ transition resulting in light emission.



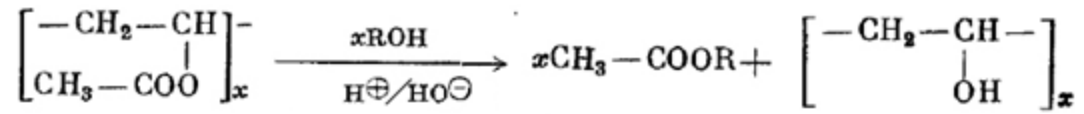
SWCNTs Emission

SWCNTs have been explored as single-photon emitters, especially when functionalized to create localized exciton traps. These defects can lead to stable, room-temperature single-photon emission — a promising feature for quantum communication and sensing technologies. Compared to traditional sources like quantum dots, SWCNTs offer better photostability and compatibility with biological environments.

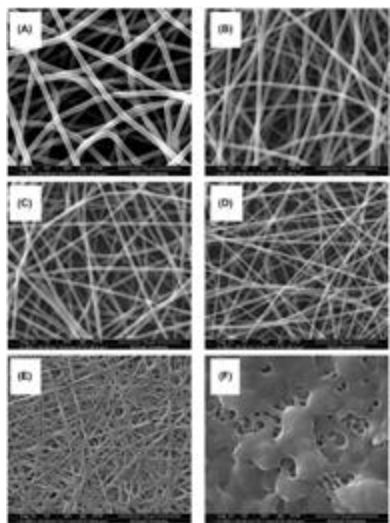


Biocompatibility

Poly(vinyl alcohol) (PVA)



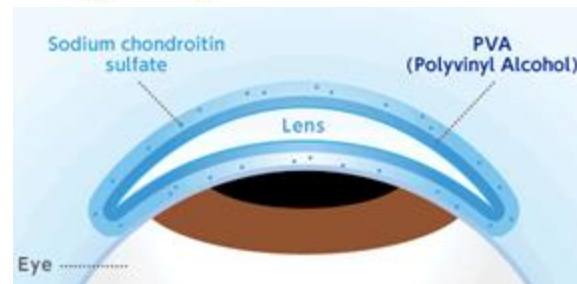
Properties: hydrophilic, water-soluble, biocompatible



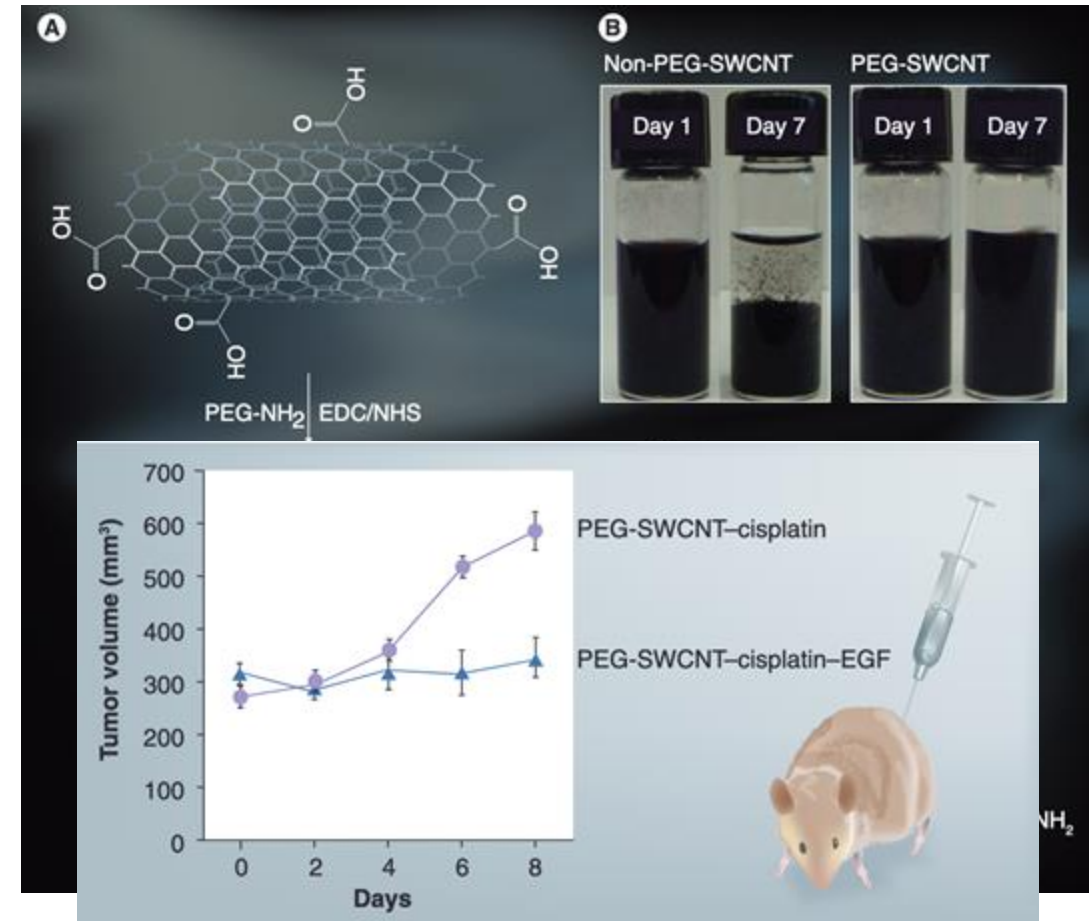
pva yarn for medical bandage



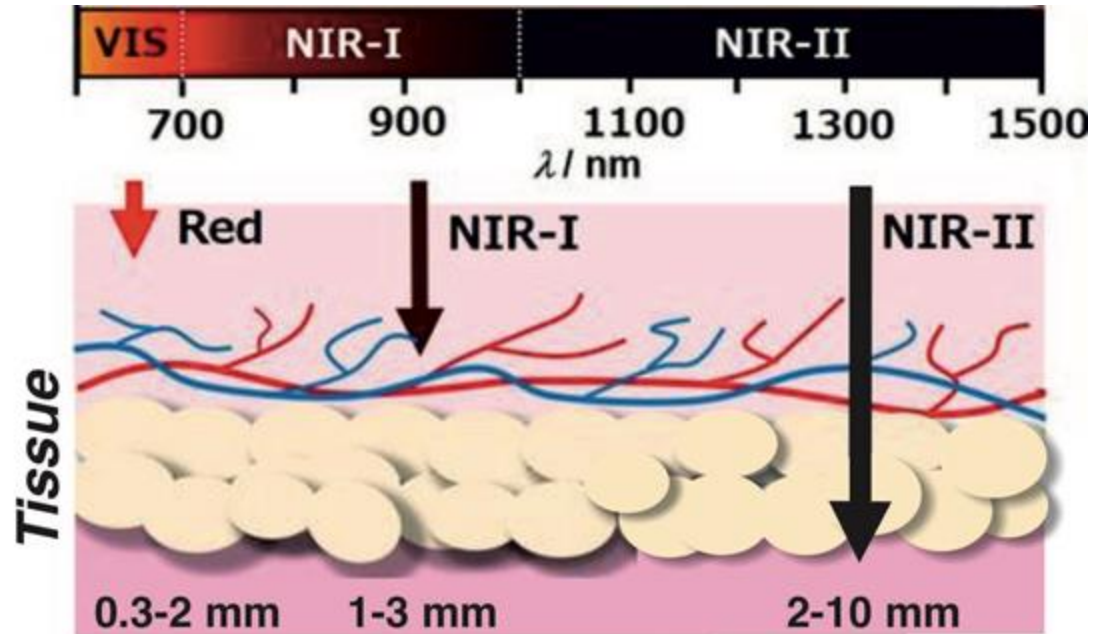
pva yarn for surgical catgut



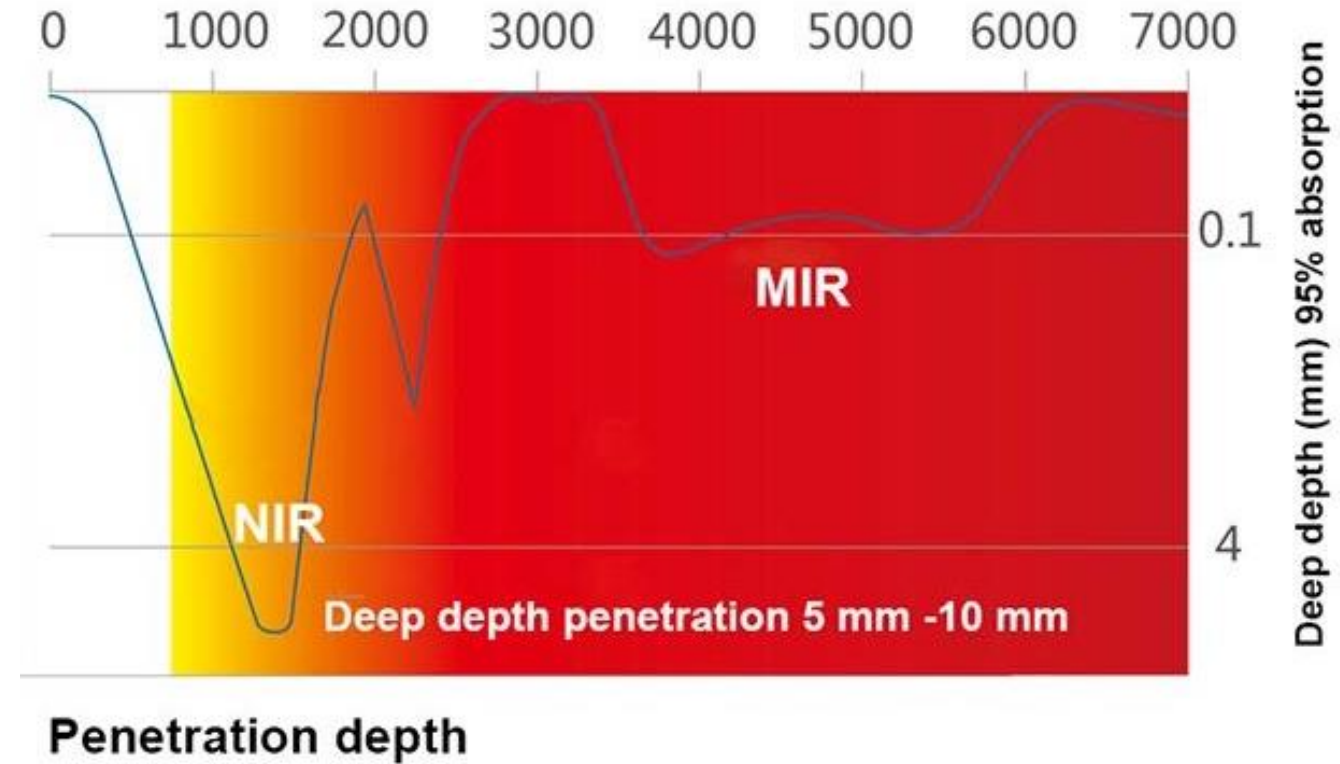
Polyethylene glycole (PEG)



Penetration Ability in bioimaging

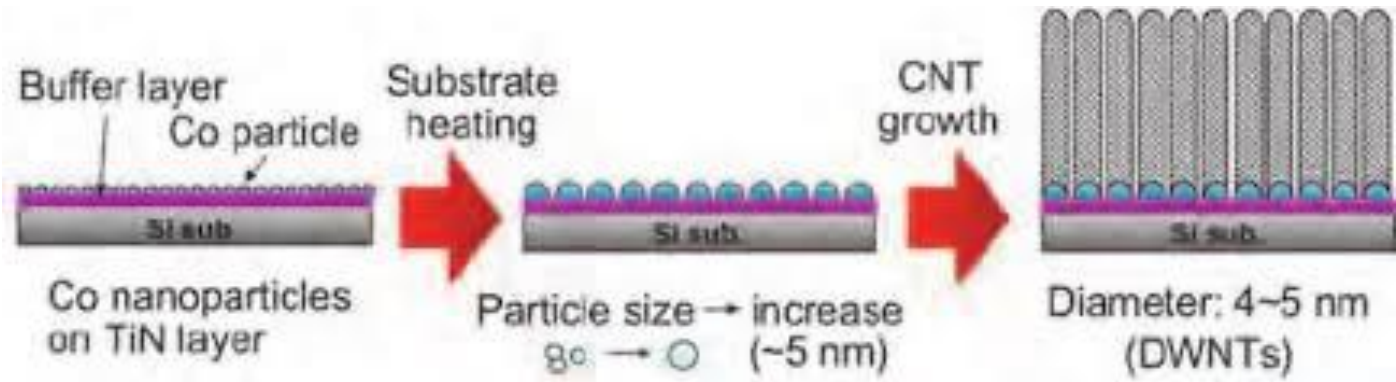
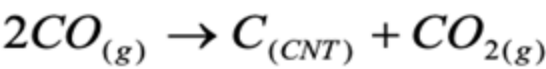


Gosh, A. *et al. Angewandte Chemie International Ed.*(2025) 64(6), e202418751

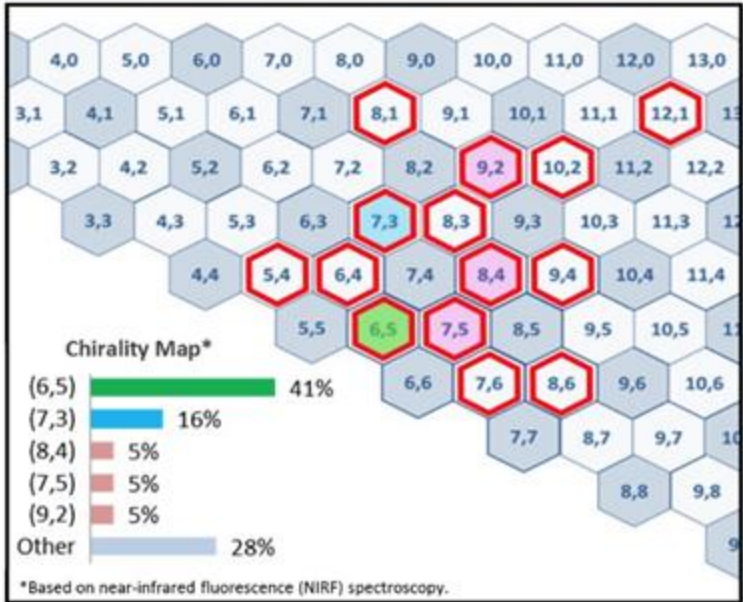


Tu, X., *et al. Nature* (2009).

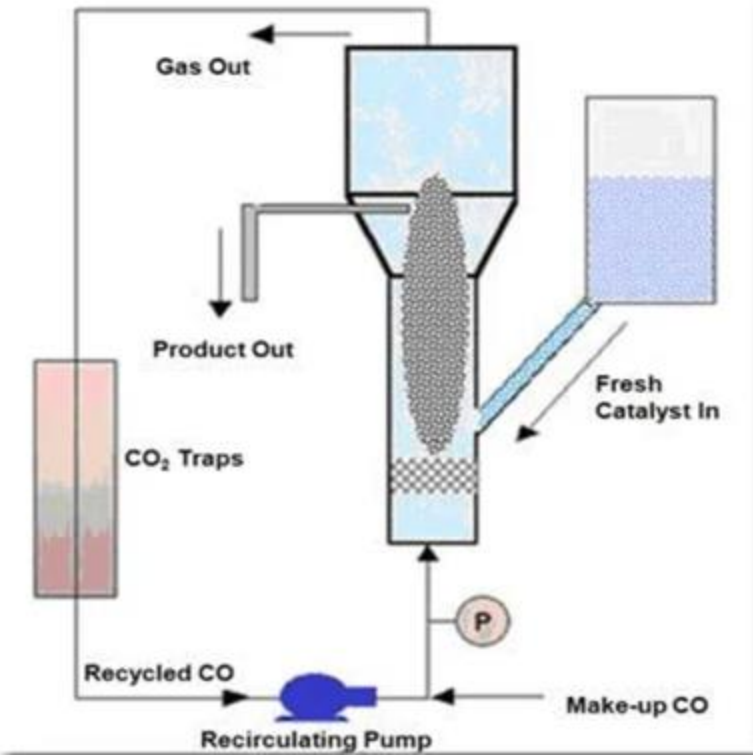
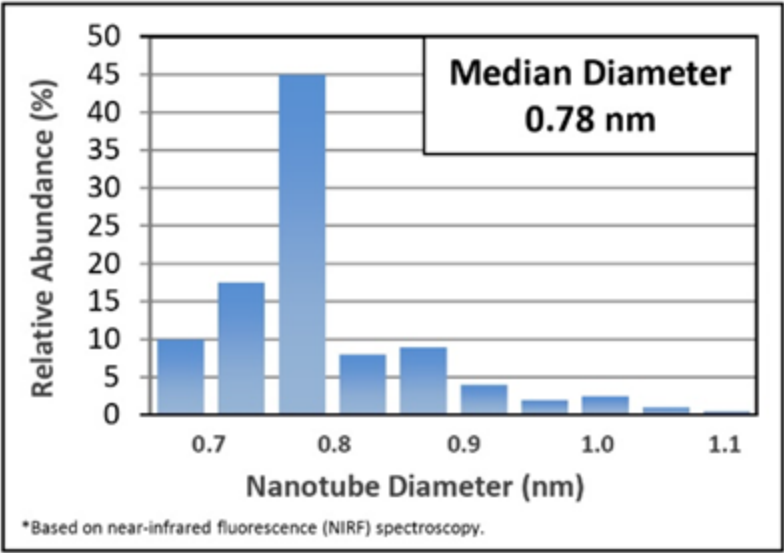
CoMoCAT



Chirality Distribution

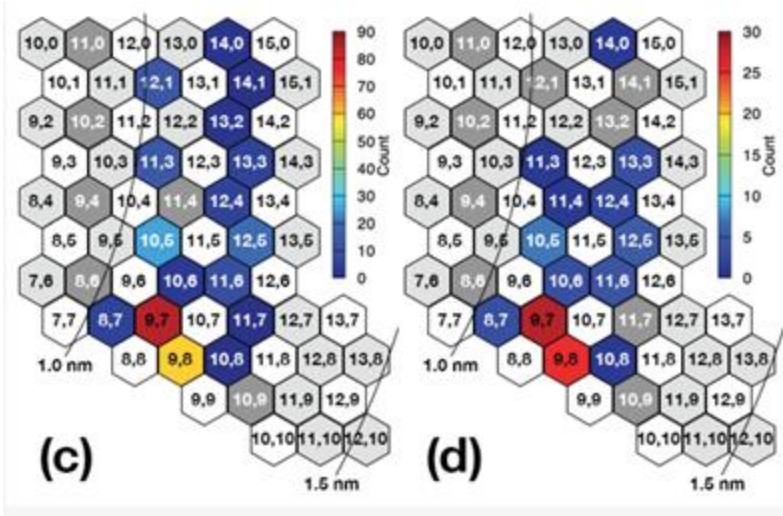
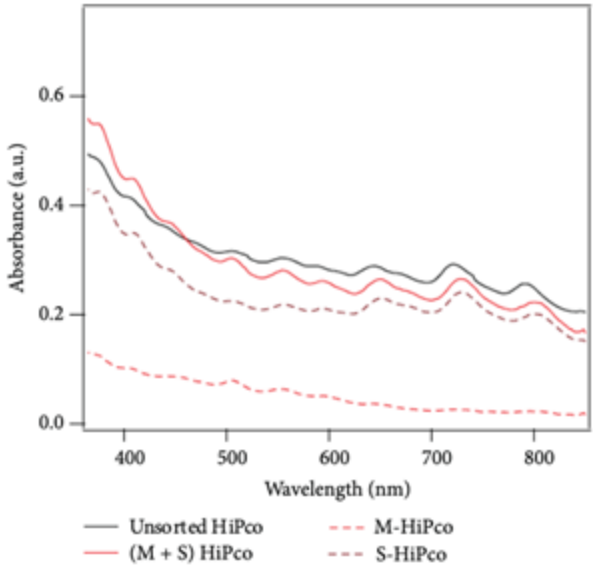
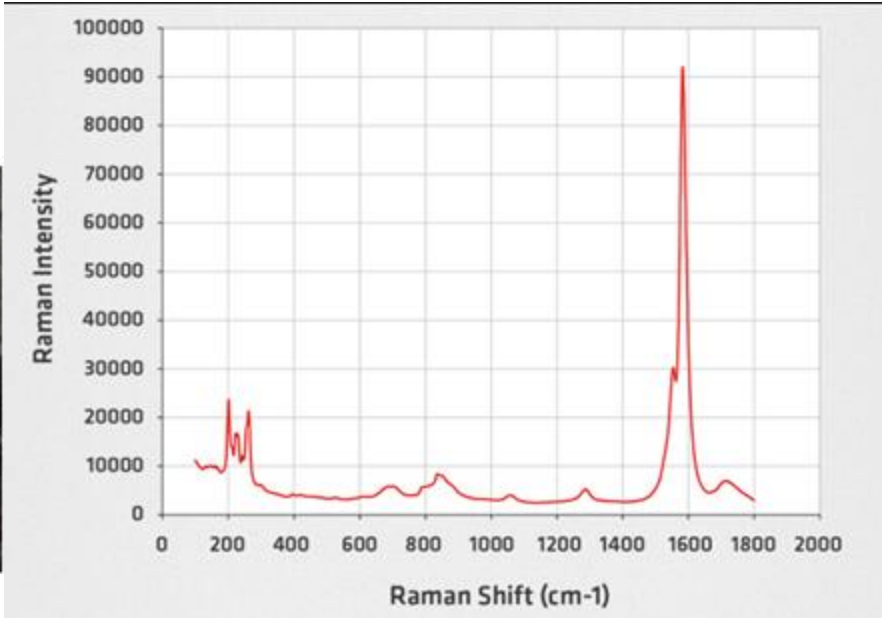
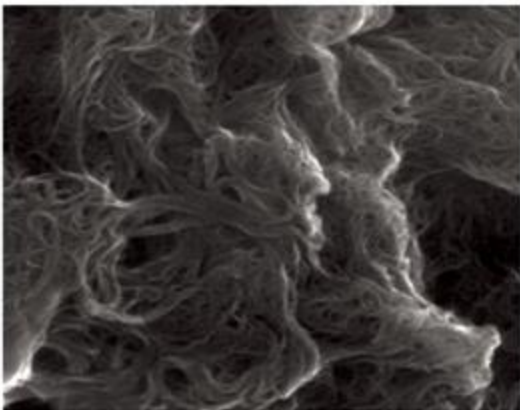


Diameter Distribution



Property	SG65i	Measurement
Carbon Purity	≥ 95 wt%	TGA
CNT Purity	≥ 94 wt%	TGA
Semiconducting CNT Content	95%	Opt. Abs.
(6,5) CNT Content	≥ 40%	NIRF
Average Diameter	0.78nm	NIRF
Median Length	1 μm	AFM
Bulk Density	0.1 g/cm ³	ASTM D7481
Moisture Content	≤ 5 wt%	TGA
Specific Surface Area	≥ 700 m ² /g	BET
G/D Ratio	≥ 20	Raman (633nm)

HiPCO



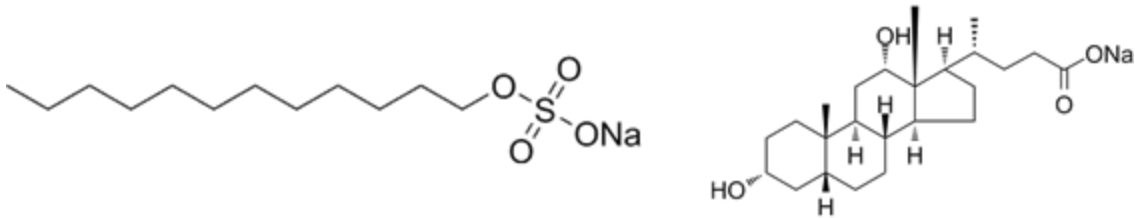
Individual SWNT Diameter	~0.8 – 1.2 nm
Individual SWNT Length	~100 – 1000 nm
Calculated Molecular Weight	~3.4×10 ⁵ – 5.2×10 ⁶ Amu
Morphology	Dry powder of nanotubes bundled in ropes
Maximum Density	1.6 g/cm ³
Bulk Density	~0.1 g/cm ³
Maximum Surface Area	1315 m ² /g
BET Surface Area	~400 – 1000 m ² /g
Buckypaper Resistance	~0.2 – 2 Ω

Individualization of SWCNTs

1. Selection of Surfactants

SDS: efficient in breaking bundles and stabilizing dispersion;

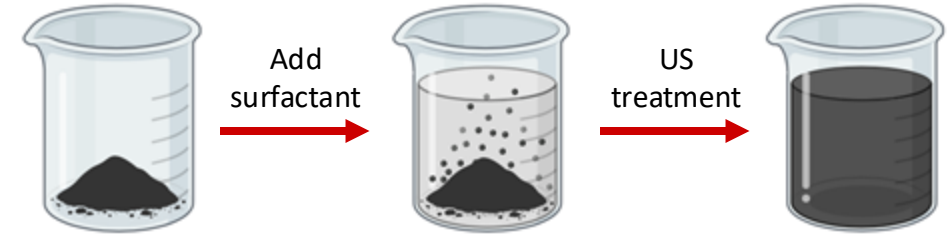
DOC: preserves optical properties better and leads to higher PL efficiency.



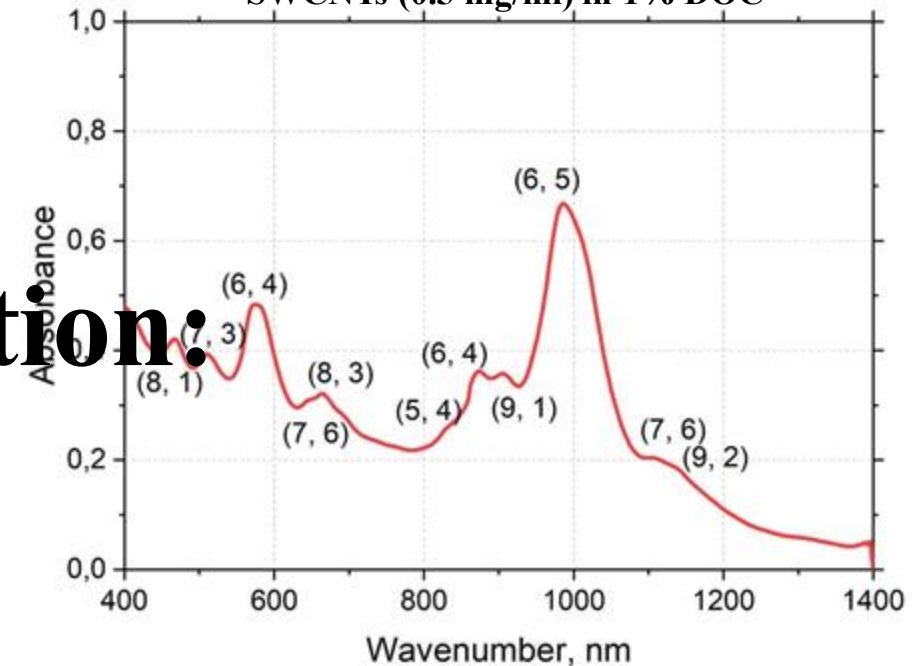
Sodium dodecyl sulfate (SDS)

Sodium deoxycholate (DOC)

2. Ultrasonication



Absorbance spectrum of pristine CoMoCAT SWCNTs (0.5 mg/ml) in 1% DOC



Main methods of characterization:

UV-Vis-NIR spectroscopy

Fluorescent spectroscopy

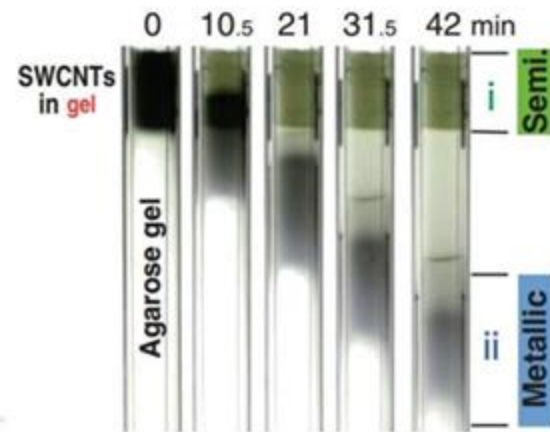
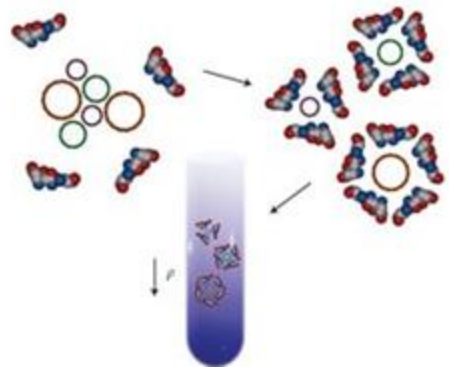
Raman spectroscopy

Methods of separation

Tanaka, T. *et al. Applied Physics Express* (2009), 2(12), 125002.

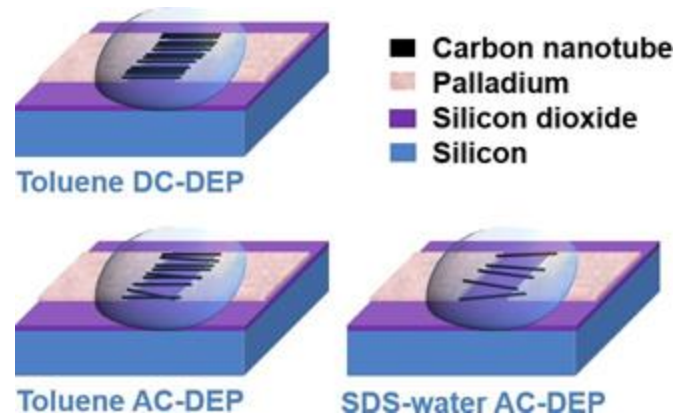
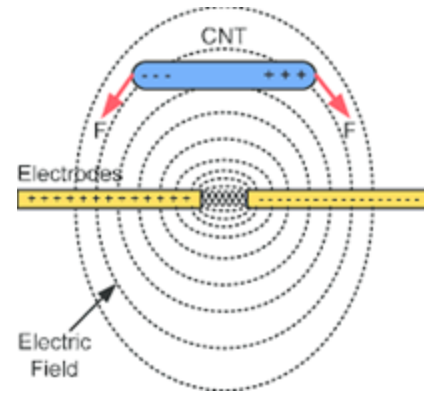
Khripin, C.Y., *et al. J. of the American Chemical Society* (2013), 35(18), 6822–6825.

Density gradient ultracentrifugation



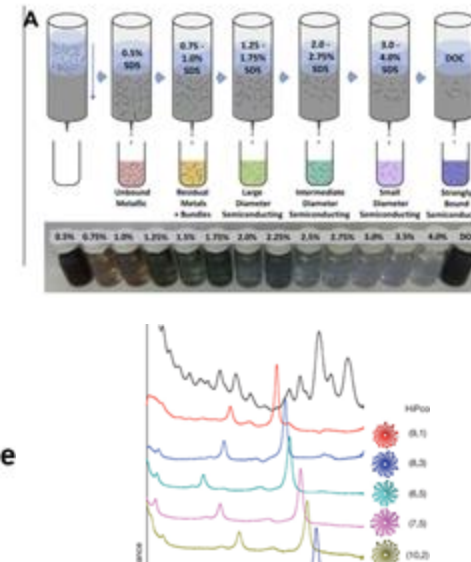
Zhao, P. *et al. Nano Research* (2011), 4(7), 623–634.

Dielectrophoresis



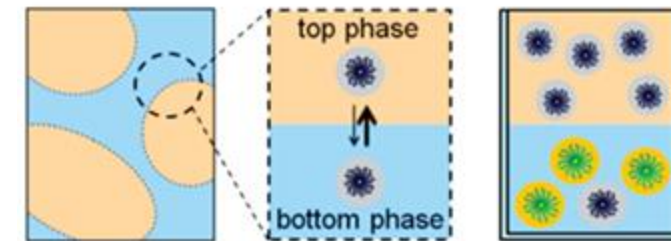
Krupke, R. *et al. ChemInform* (2003), 34(43).

Gel chromatography



- time-consuming
- sensitive to environmental changes

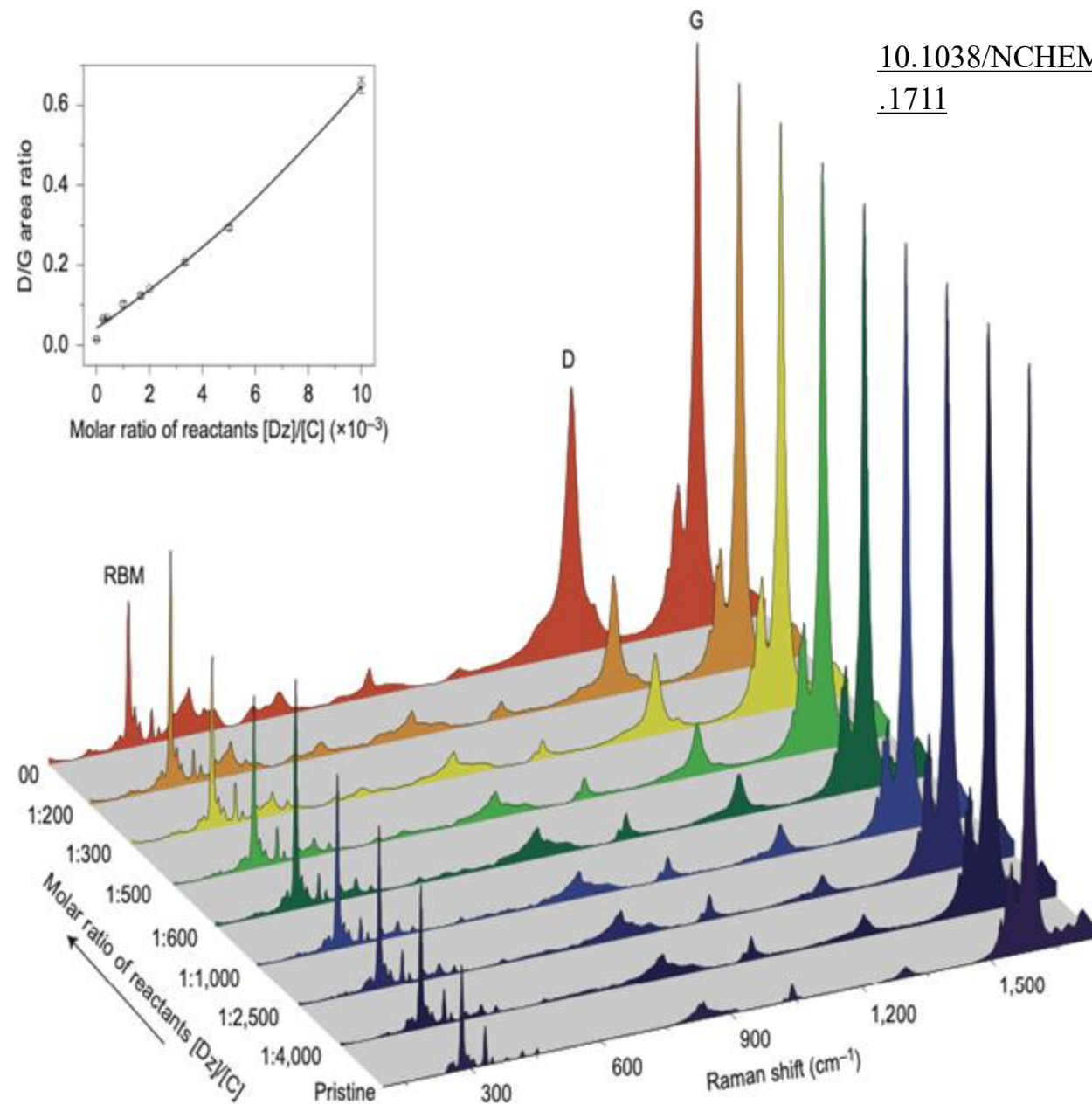
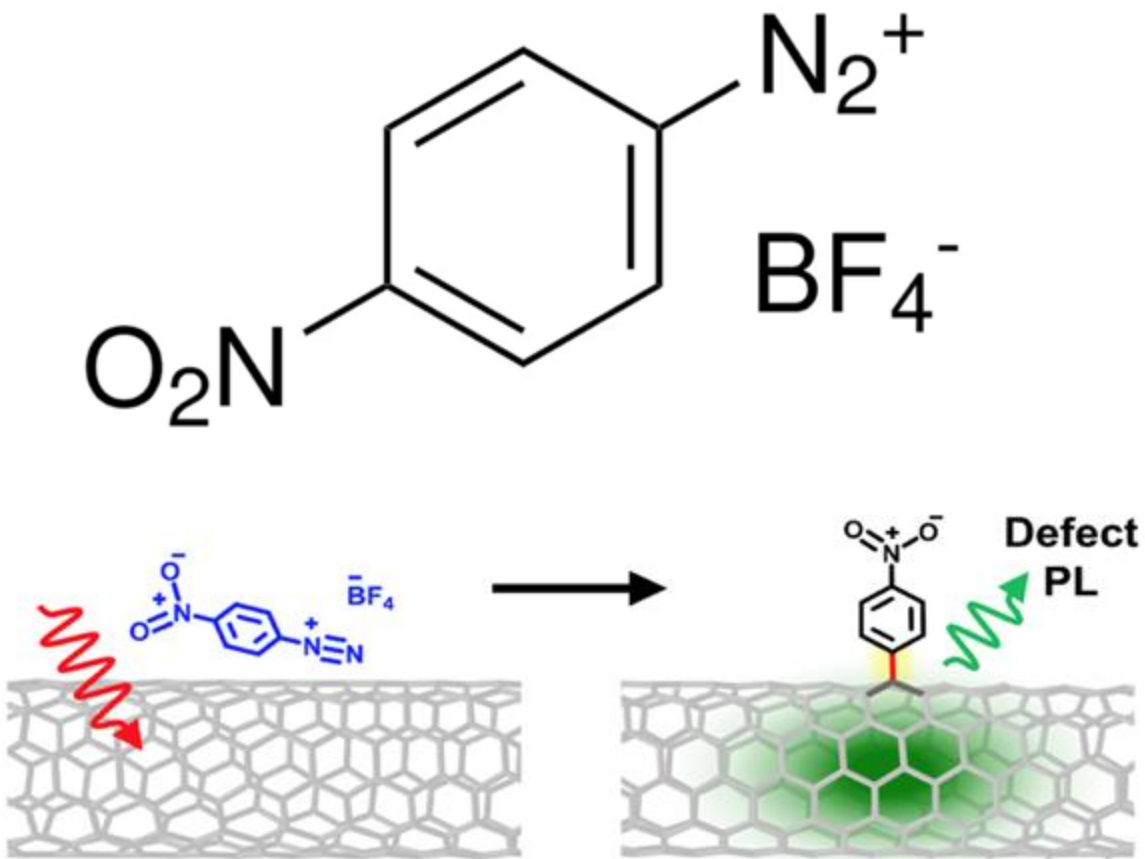
Aqueous two-phase extraction



- + faster and more efficient separation
- + can achieve precise control

Functionalization

Find the ratio of 4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate to CNTs with the highest shift in luminescence peak.



10.1038/NCHEM
.1711

[10.1021/acs.jpclett.6b01771](https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01771)open_in_new