Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 7, с. 456 – 464 

# Фемтосекундный лазерный синтез люминесцентных углеродных точек из толуола

*А. А. Астафьев*[+1)], *А. М. Шахов*[+], *А. А. Васин*[+], *Ю. В. Костина*[*], *В. А. Надточенко*[+]

[+]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия*

[*]*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 августа 2019 г.
После переработки 4 августа 2019 г.
Принята к публикации 25 августа 2019 г.

Представлено исследование продуктов реакций в толуоле, индуцированных нелинейным поглощением излучения фемтосекундных лазерных импульсов. Продемонстрирован лазерный синтез углеродных точек с характерными размерами в единицы нанометров и люминесценцией в видимой области спектра. Выявлена связь между условиями синтеза, морфологией и составом углеродных точек и их оптическими свойствами. Показана возможность одностадийного лазерного синтеза углеродных точек, пассивированных полиэтиленгликолем, с улучшенным квантовым выходом и спектральными характеристиками люминесценции. Результаты работы открывают новые возможности для получения перспективных наноматериалов на основе углерода и оптимизации их оптических свойств за счет использования фемтосекундных лазерных импульсов.

DOI: 10.1134/S0370274X19190056

Углеродные точки (УТ) представляют собой новый перспективный класс наноматериалов, которые объединяет наличие наноразмерного углеродного ядра, как правило, полностью или частично состоящего из углерода с $sp^2$-гибридизацией, и оболочки из поверхностных функциональных групп [1–3]. Яркая и перестраиваемая по спектру люминесценция, низкая токсичность, высокая фотостабильность и биосовместимость делают УТ перспективным материалом для применения в биоимаджинге, фотокатализе, в биосенсорах и оптических устройствах [4–7]. Были предложены различные методы создания УТ, которые можно разделить на два направления: дробление углеродных материалов на наноразмерные фрагменты и синтез наночастиц из органических материалов при пиролизе или гидро- и сольвотермальной обработке [2, 8].

В этой работе мы предлагаем новый подход к получению УТ, заключающийся в их синтезе путем физико-химических превращений органических молекул в интенсивном световом поле фемтосекундных лазерных импульсов ближнего инфракрасного (ИК) диапазона, в условиях, когда осуществляется нелинейная фотоионизация и формирование электронной плазмы при сравнительно небольшом нагреве материала [9]. Плазма электрического разряда способна инициировать карбонизацию и графитизацию органических молекул и синтез из них углеродных точек [10, 11]. Кроме того, нелинейное поглощение в сфокусированных лазерных пучках позволяет создавать углеродные наноструктуры в микроскопических областях размером до долей микрометров, что открывает уникальные возможности интеграции УТ с фотонными нано- и микроустройствами. Мы исследовали возможности фемтосекундных лазерных импульсов в области получения УТ и оптимизации их оптических свойств на примере синтеза из толуола. Мы подробно рассматриваем связь между условиями синтеза, морфологией и составом углеродных точек и их оптическими свойствами и демонстрируем возможность одностадийного лазерного синтеза УТ, пассивированных полиэтиленгликолем, с улучшенными люминесцентными характеристиками.

Около 2 мл чистого толуола или толуола в смеси с полиэтиленгликолем (ПЭГ, молярная масса 400) в объемном соотношении от 20 : 1 до 2 : 1 помещалось в пенициллиновый флакон и облучалось в течение нескольких часов при комнатной температуре излучением фемтосекундных лазерных импульсов, усиленных регенеративным усилителем (Spitfire, Spectra-Physics) и сфокусированных цилиндрической линзой (фокусное расстояние 15 мм). Частота повторения импульсов составляла 1 кГц, длительность импульсов – 100 фс, энергия импульса –

1)e-mail: astafiev.artyom@gmail.com

1.4 мДж, центральная длина волны – 800 нм, плотность мощности – 0.5 Дж/см$^2$, пиковая интенсивность – около $10^{13}$ Вт/см$^2$. После облучения образец разбавлялся этанолом в объемной пропорции 1 : 1200, кроме того, в части экспериментов в процессе облучения из флакона с образцом последовательно отбирались пробы объемом 50 мкл, которые разбавлялись этанолом в той же пропорции. Спектры поглощения растворов образцов в этаноле регистрировались в сантиметровой кварцевой кювете спектрофотометром (UV-3600, Shimadzu), спектры излучения и возбуждения люминесценции – спектрофлюориметром (RF-5301PC, Shimadzu). Из спектра поглощения вычиталось поглощение раствора чистого толуола в этаноле. Квантовый выход люминесценции определялся относительно стандарта – раствора антрацена в этаноле ($\varphi = 30\,\%$) при возбуждении на 356 нм, используя серию растворов образца в этаноле с варьируемой концентрацией. Квантовый выход рассчитывался по формуле:

$$\phi_x = \phi_s \left( \frac{G_x}{G_s} \right),$$

где $\varphi$ – квантовый выход, $G$ – угол наклона зависимости интегральной интенсивности люминесценции от величины поглощения в растворе, индексы $x$ и $s$ относятся к образцу и стандарту, соответственно.

Для измерения времени жизни люминесценции использовалось двухфотонное возбуждение излучением фемтосекундного титан-сапфирового лазерного осциллятора (Tsunami, Spectra-Physics) с центральной длиной волны – 730 нм, частотой повторения – 80 МГц, длительностью – 40 фс и энергией импульса – 2 нДж. Фемтосекундные лазерные импульсы через диэлектрический фильтр FESH0750 (Thorlabs), установленный под углом 45°, заводились в объектив (Olympus, 20x, 0.55 NA) и фокусировались в пенициллиновый флакон с образцом. Люминесценция, возбуждаемая при двухфотонном поглощении, собиралась тем же объективом, направлялась в монохроматор (Acton SP300i) и попадала на счетно-фотонный фотоэлектрический умножитель системы время-коррелированного счета фотона (SPC-730, Becker&Hickl GmbH), которая регистрировала кинетику затухания люминесценции на длине волны 450 нм во временном диапазоне 0–12.5 нс с разрешением 150 пс. За эффективное время затухания люминесценции бралось время уменьшения интенсивности в $e$ раз по сравнению с максимумом. Для измерения кинетики анизотропии люминесценции перед входом монохроматора дополнительно помещался линейный поляризатор и регистрировались две кинетики затухания для поляризации, параллельной и перпендикулярной поляризации возбуждающего излучения. Анизотропия излучения рассчитывалась по формуле

$$R(t) = (I_\parallel - \alpha(\lambda) I_\perp)/(I_\parallel + 2\alpha(\lambda) I_\perp),$$

где $\alpha$ – эмпирически определенный поправочный коэффициент, $I_\parallel$ и $I_\perp$ – интенсивности сигналов люминесценции с параллельной и перпендикулярной поляризацией.

За среднее время вращательной диффузии $\tau_{\rm rot}$ бралось время, за которое анизотропия уменьшалась в $e$ раз в сравнении с максимумом. Средний гидродинамический объем частиц вычислялся согласно формуле

$$V = \frac{k_{\rm B} T \tau_{\rm rot}}{\eta},$$

где $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана, $T$ – температура, а $\eta$ – динамическая вязкость раствора.

Для анализа профиля поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) раствор образца в этаноле разбавлялся дистиллированной водой и фильтровался с помощью центрифужного фильтра (Amicon Ultra 0.5, Millipore, 10000 NMWL), затем концентрированный раствор высушивался на поверхности покровного стекла, предварительно обработанного излучением кварцевой ртутной лампы для увеличения смачивания. Топография образца анализировалась с помощью АСМ-модуля (SMENA-B, NT-MDT), сканировавшего поверхность образца в полуконтактном режиме.

При регистрации спектров Рамановского рассеяния концентрированный образец, высушенный на поверхности кварцевого покровного стекла, освещался излучением непрерывного лазерного диода на длине волны 664 нм, сфокусированным объективом микроскопа (Olympus, 40x, 0.75NA). Рассеянный свет собирался тем же объективом, фильтровался длинноволновым фильтром (Thorlabs, FELH0700), направлялся на монохроматор (Acton SP300i), где спектр рассеянного излучения регистрировался CCD-камерой (PI-MAX 2, Roper Scientific).

Для регистрации ИК спектров образец облученного лазером толуола высушивался на поверхности боросиликатного покровного стекла, после чего его помещали на предметный столик ИК-микроскопа (Hyperion2000, Bruker), сопряженного с вакуумным ИК-спектрометром (IFS 66v/s, Bruker, спектральное разрешение 2 см$^{-1}$), который регистрировал инфракрасный спектр нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО спектр).

Лазерное облучение образца приводило к пожелтению изначально бесцветного раствора и появлению

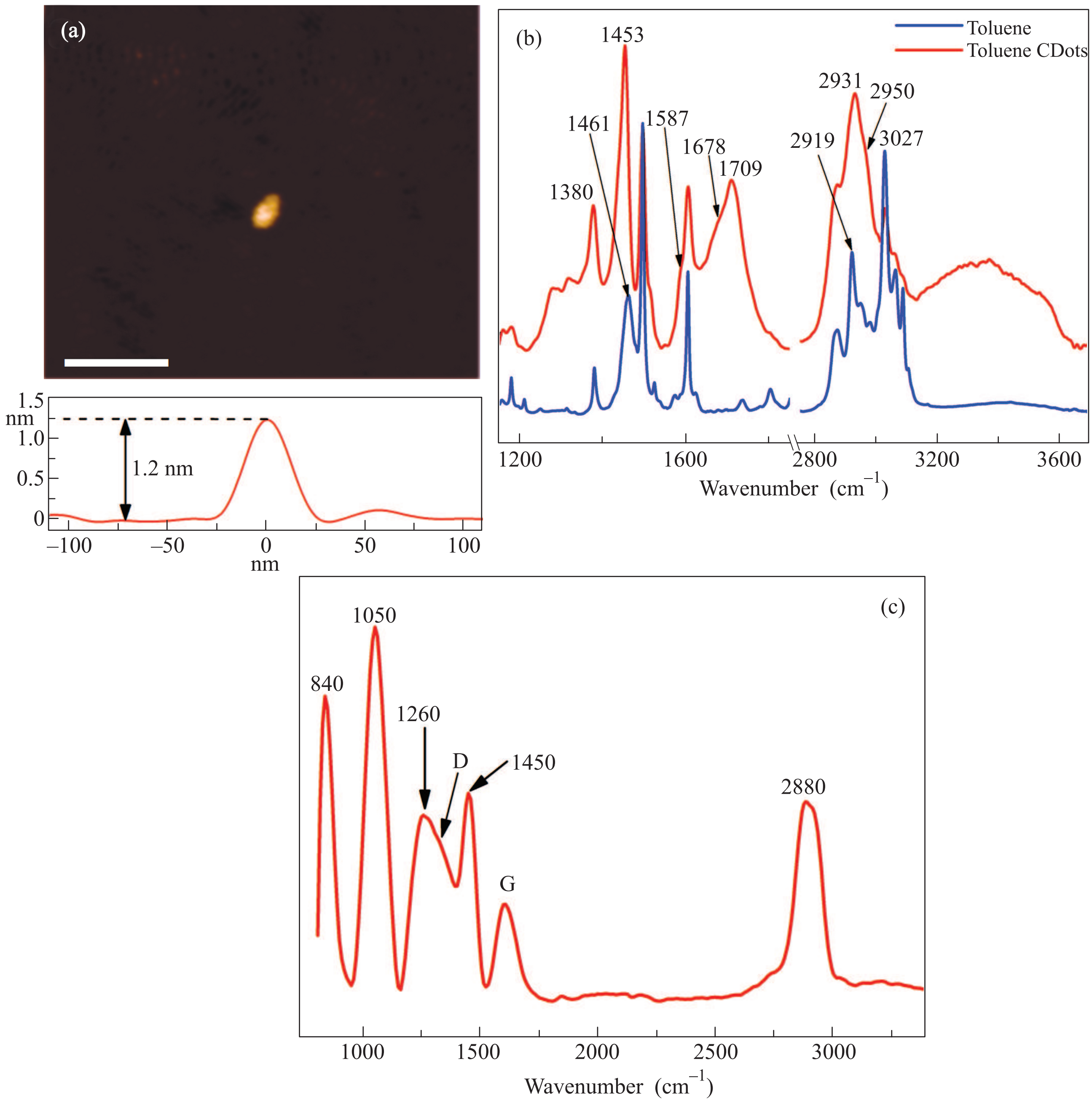


Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – АСМ изображение отдельной наночастицы, образовавшейся при лазерном облучении толуола, на поверхности стеклянной подложки и профиль ее поперечного сечения. Размер масштабной линейки – 100 нм. (b) – ИК-НПВО спектры чистого толуола и продуктов лазерного облучения толуола (время облучения 17 ч), для наглядности графики сдвинуты по вертикали. (c) – Спектр Рамановского рассеяния продуктов лазерного облучения толуола (время облучения 17 ч)

заметной синей люминесценции, при этом высушивание раствора оставляло желтый люминесцентный осадок, что указывало на формирование из толуола или его смеси с ПЭГ нелетучих и люминесцентных продуктов. Следует отметить, что в отсутствие толуола лазерное облучение ПЭГ не приводило к образованию люминесцентных продуктов. Анализ топографии поверхности высушенного образца с помощью атомно-силовой микроскопии показал наличие в продуктах облучения толуола наноразмерных частиц (рис. 1a). В силу конечных размеров зонда поперечные размеры частиц, измеренные АСМ, были завышены по сравнению с реальными, в то же время измеренная высота частиц над подложкой была точной величиной и составляла 1–2 нм. Высота отдельных наночастиц хорошо согласуется с оценкой среднего гидродинамического диаметра в 2.1 нм, полученным для того же образца из измерений кинетики анизотропии люминесценции.

Анализ ИК-НПВО спектра продуктов облучения в сравнении со спектром чистого толуола (рис. 1b) выявил изменения, характерные для результата протекания нескольких процессов. Появление широкой полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в диапазоне 3200–3600 $см^{-1}$, а также интенсивной полосы поглощения карбонильных групп (с максимумом при 1709 $см^{-1}$) свидетельствуют о происходящем окислении при облучении в присутствии растворенного в толуоле кислорода. Различия в относительной интенсивности полос поглощения функциональных групп в ИК-НПВО спектре продуктов реакции, например, симбатное снижение интенсивности полос поглощения валентных колебаний CH-связей в ароматических циклах (3027, 3060, 3086 $см^{-1}$) и изменение контура и рост относительной интенсивности полос поглощения валентных колебаний алифатических групп (2980, 2950, 2919, 2870 $см^{-1}$) указывают на уменьшение содержания ароматических связей C=C с одновременным увеличением содержания связей C–C. К этим же изменениям можно отнести и увеличение интенсивности полос поглощения деформационных колебаний алифатических CH-групп (1453 $см^{-1}$) относительно полосы поглощения валентных колебаний C=C в ароматических кольцах (1495 $см^{-1}$). Кроме того, в спектре продуктов регистрируются плечи на полосах поглощения с максимумами при $\sim 1678$ и $\sim 1587$ $см^{-1}$, которые указывают на возможное полисопряжение, предшествующее графитизации, причем это предположение подтверждается появлением дополнительной полосы поглощения с максимумом при 1274 $см^{-1}$. В целом, анализ ИК-НПВО спектров показывает, что при лазерном облучении толуола происходит окисление ароматических структур, появление новых одинарных связей C–C и начинает формироваться полисопряженная система.

В Рамановском спектре продуктов облучения толуола (рис. 1c) проявлялись $G$ (1600 $см^{-1}$) и $D$ (1320 $см^{-1}$) полосы, соответствующие асимметричным растяжениям и дышащим колебаниям бензольных колец. Появление этих полос является индикатором формирования полициклических групп с конденсированными бензольными кольцами [12] и характерно для нанографита и нанографена в углеродных точках [13]. Слабая выраженность $D$ полосы, по-видимому, была вызвана гетерогенностью продуктов – наличием небольших полициклических ароматических фрагментов, отличающихся строением и числом колец, которым соответствуют разные частоты дышащих колебаний, и, как следствие, сильным неоднородным уширением полосы [14]. Помимо $G$ и $D$ полос, в спектре имелись выраженные полосы с максимумами при 840 и 1050 $см^{-1}$ (симметричные и асимметричные колебания C–O связей в C–C–O группах соответственно), 1260 $см^{-1}$ (асимметричные колебания C–O в фенолах и маятниковые колебания групп $CH_2$), 1450 $см^{-1}$ (ножничные деформационные колебания $CH_2$), 2880 $см^{-1}$ (валентные колебания C–H связей), которые показывают наличие в составе продуктов помимо полициклических систем многочисленных алифатических групп.

В целом, сочетание данных Рамановской и ИК спектроскопии и атомно-силовой микроскопии позволяет сделать вывод о формировании при лазерном облучении толуола наноразмерных частиц, включающих в себя полициклические ароматические структуры, образовавшиеся при объединении бензольных колец толуола, и присоединенные к ним алкильные и кислородосодержащие (гидроксильные и карбонильные) группы. Эти наночастицы могут рассматриваться как разновидность углеродных точек, на что также указывает наличие характерной для УТ люминесценции продуктов облучения в видимом диапазоне.

Анализ оптических свойств выявил заметные различия между углеродными точками, синтезированными из чистого толуола (Т-УТ) и из смеси толуола с полиэтиленгликолем (ПТ-УТ). Поглощение обоих типов углеродных точек было в основном сосредоточено в УФ области и имело пик на длине волны около 250 нм (рис. 2a). Этот пик соответствует $\pi{-}\pi^*$ переходам в полициклических ароматических доменах (графитоподобном ядре) УТ. Пик был более выражен для УТ, синтезированных из чистого толуола, для ПТ-УТ он размывался и переходил в менее очевидное плечо поглощения, что говорит о разупорядочивании структуры полициклических ароматических доменов в присутствии полиэтиленгликоля. Также на спектрах присутствовала полоса поглощения в области выше примерно 300 нм, монотонно спадающая с увеличением длины волны и продолжавшаяся вплоть до видимой области. Эту полосу мы приписываем $n{-}\pi^*$ переходами в функциональных группах, содержащих атомы кислорода или азота с неподеленной электронной парой, в частности,

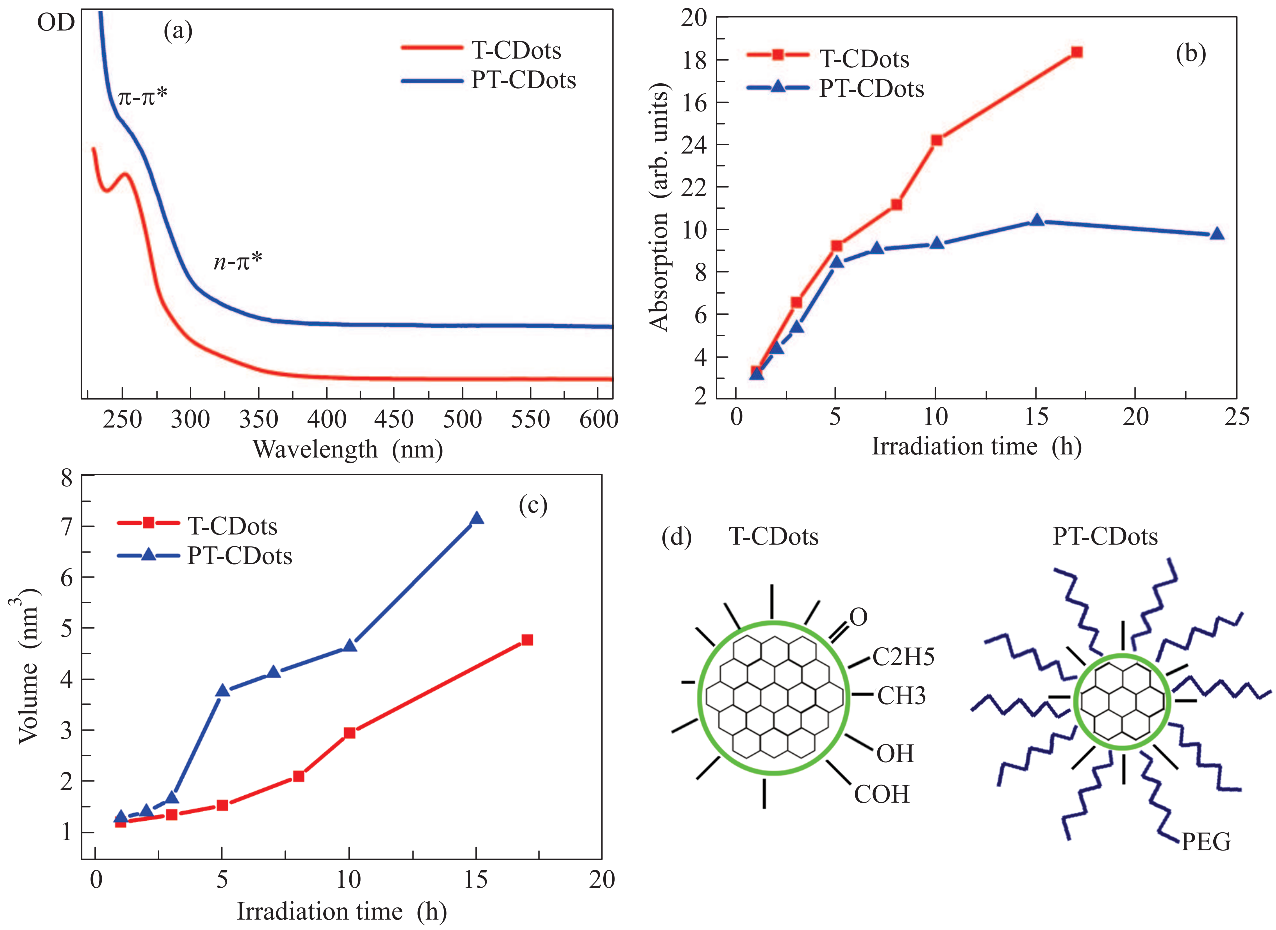


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Характерные спектры поглощения углеродных точек в этаноле, для наглядности графики сдвинуты по вертикали. (b) – Зависимость интегрального поглощения углеродных точек в диапазоне 220–300 нм ($\pi$–$\pi^*$ поглощение) от времени лазерного облучения. (c) – Зависимость среднего гидродинамического объема углеродных точек от времени лазерного облучения. Объемное соотношение ПЭГ к толуолу в исходной смеси для ПТ-УТ на графиках (a)–(c) составляло 1 : 10. (d) – Предлагаемая схема строения Т-УТ и ПТ-УТ

имеющимся в большом количестве по данным ИК-спектроскопии карбонильным группам.

С ростом времени облучения качественный характер спектров поглощения оставался неизменен, однако увеличивалось отношение между $n$–$\pi^*$ ($>300$ нм) и $\pi$–$\pi^*$ ($<300$ нм) частями спектра, по-видимому, в результате увеличения относительного содержания кислородосодержащих групп при окислении. Интегральная оптическая плотность в диапазоне менее 300 нм показывает количество наработанного графитоподобного углерода в ядрах УТ. Для толуоловых УТ она монотонно росла с увеличением времени лазерного облучения (рис. 2b). Для ПТ-УТ на первом этапе наблюдался рост, совпадавший с Т-УТ, однако при временах облучения больших 5 ч поглощение выходило на насыщение. Средний гидродинамический объем монотонно увеличивался с увеличением времени облучения для обоих типов УТ (рис. 2c). В сочетании с ростом поглощения это является индикатором того, что наработка углеродных точек происходила в значительной степени посредством присоединения молекул толуола к уже имеющимся наночастицам и укрупнения их углеродных ядер, при этом для ПТ-УТ рост ядер практически прекращался после 5 ч облучения. Для ПТ-УТ при времени облучения 5 ч происходил резкий скачок размера наночастиц, в дальнейшем они намного превосходили по объему Т-УТ, полученные при тех же условиях, несмотря на меньший объем графитизированного материала. Этот рост размеров указывает на присоединение молекул полиэтиленгликоля к образовавшимся в результате лазерно-индуцированных реакций углеродным наночастицам. При этом ПЭГ образует оболочку вокруг углеродного ядра, препятствуя присоединению к нему молекул толуола и его даль-

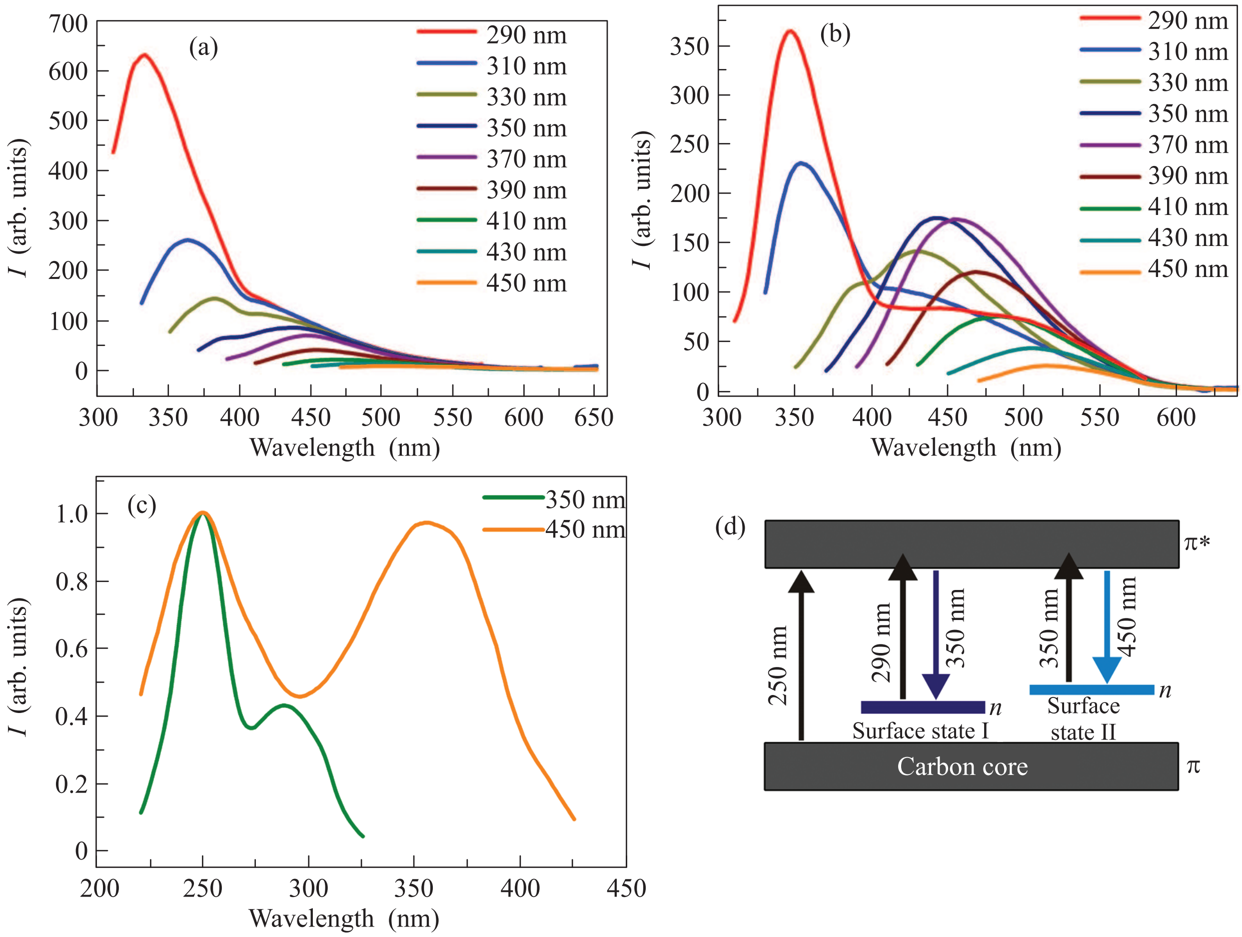


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры излучения углеродных точек в этаноле в зависимости от длины волны возбуждения: (a) – Т-УТ; (b) – ПТ-УТ. (c) – Спектры возбуждения флуоресценции на длинах волн 350 и 450 нм для раствора ПТ-УТ в этаноле. (d) – Предлагаемая схема энергетических переходов в углеродных точках при поглощении света

нейшему росту, а увеличение размера наночастиц происходит за счет роста полимерной оболочки.

Для люминесценции обоих типов УТ было характерно наличие двух полос излучения: ультрафиолетовой полосы в спектральном диапазоне 300–400 нм с максимумом около 350 нм и голубой полосы в диапазоне 400–600 нм с максимумом в районе 450 нм (рис. 3a, b). Положение этих полос слабо зависело от длительности лазерного облучения образцов, но для обеих полос наблюдалась зависимость положения их максимума от длины волны возбуждения: с увеличением длины волны спектр излучения сдвигался в красную область. Подобный красный сдвиг в нарушение правила Каши характерен для большинства углеродных точек [3], и является одним из признаков, подтверждающих образование УТ в данной работе. Зависимость положения максимума спектра голубой полосы от длины волны возбуждения была приблизительно линейной с коэффициентом наклона 0.7 и 0.6 для ПТ-УТ и Т-УТ, соответственно. Интенсивность обеих полос также зависела от pH водного раствора, снижаясь в сильнокислых и сильнощелочных условиях, кроме того, проявлялись сольватохромные свойства – соотношение между полосами и положение их максимумов зависели от растворителя. Влияние полярности растворителя и pH на спектры и интенсивность люминесценции, а также отсутствие существенного влияния размера УТ на положение пика излучения, характерного для квантовых размерных эффектов в углеродных наночастицах [15], позволяет приписать обе полосы излучения двум типам поверхностных групп углеродных точек. На спектрах возбуждения люминесценции, помимо пиков с максимумами на 290 и 350 нм, имелся общий пик возбуждения на $\sim 250$ нм, совпадающий по положению с максимумом $\pi-\pi^*$ полосы поглощения (рис. 3c). Наличие этого пика свидетельствует о том, что поми-

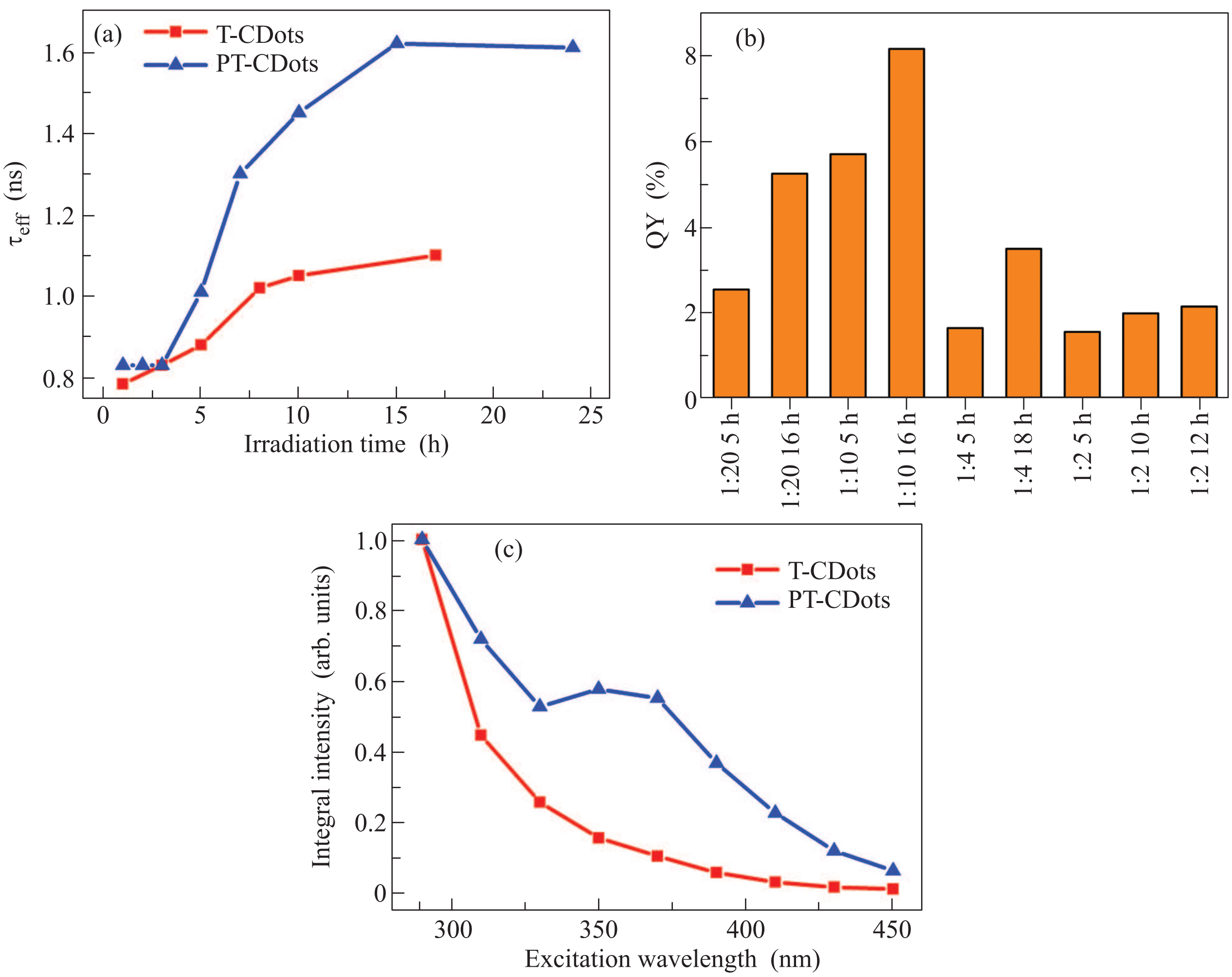


Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость времени затухания люминесценции для Т-УТ и ПТ-УТ от времени лазерного облучения. (b) – Квантовый выход люминесценции ПТ-УТ в зависимости от объемного соотношения ПЭГ и толуола в реакционной смеси и времени лазерного облучения. (c) – Зависимость интегральной интенсивности люминесценции от длины волны возбуждения для Т-УТ и ПТ-УТ

мо прямого возбуждения люминесценции при поглощении излучения поверхностными группами УТ существует также второй канал возбуждения, в котором энергия излучения поглощается углеродным ядром и затем излучается поверхностными группами (рис. 4d).

Наиболее заметное отличие люминесценции ПТ-УТ от Т-УТ заключалось в относительно более интенсивной голубой полосе излучения (рис. 3a, b). Квантовый выход люминесценции голубой полосы в растворе этанола при возбуждении на 356 нм составлял для ПТ и Т-углеродных точек, спектры которых приведены на рис. 3a, b, около 8 и 3 %, соответственно. Еще большее различие в квантовых выходах наблюдалось в водном растворе (4 и 1 %). Таким образом, присоединение ПЭГ приводило к повышению квантового выхода и усилению голубой полосы излучения. Эффект влияния полимерной оболочки на люминесценцию углеродных точек известен [16] и объясняется пассивацией поверхностных ловушек, служащих центрами безызлучательной релаксации [17]. Уменьшение скорости безызлучательной релаксации в пассивированных УТ подтверждается отличиями в измеренном времени затухания люминесценции Т- и ПТ-УТ, при временах лазерного облучения 5 ч и выше, т.е. начиная со старта образования оболочки ПЭГ (рис. 4a). Стоит также отметить монотонный рост времени жизни возбужденного состояния Т-УТ по мере увеличения времени облучения и роста размера наночастиц, который, в целом, соответствовал увеличению квантового выхода. Этот результат указывает на то, что на процессы безызлучательной релаксации, помимо пассивации, также влияют размеры углеродной наночастицы.

Эффект пассивации также зависел от таких параметров приготовления ПТ-УТ, как время облучения и концентрация ПЭГ в исходном растворе (рис. 4b). Независимо от объемной доли ПЭГ, квантовый выход увеличивался с увеличением времени облучения, что хорошо согласуется с наблюдаемым ростом и уплотнением полимерной оболочки по мере облучения, которые обуславливают более сильный пассивирующий эффект. Менее очевидной была немонотонная зависимость квантового выхода от объемной доли ПЭГ, которая, возможно, объясняется нарушением регулярности структуры углеродных ядер при высоких концентрациях ПЭГ. Эти измерения показывают, что существует определенный диапазон концентрации пассивирующего агента, оптимальный для получения УТ с яркой люминесценцией.

Помимо квантового выхода, образование пассивирующей оболочки также влияло на спектр возбуждения люминесценции углеродных точек (рис. 4c). Для Т-УТ интегральная интенсивность излучения монотонно падала с увеличением длины волны возбуждения, в то время как для ПТ-УТ спад был более медленным, и на его фоне проявлялся широкий пик возбуждения с максимумом около 350 нм, и как следствие, наблюдалась более интенсивная люминесценция при длинах волн возбуждения, больших 400 нм. Возможность использования для возбуждения люминесценции больших длин волн является еще одним практическим преимуществом ПТ-УТ, особенно при использовании их в качестве люминесцентного агента в биомиджинге, позволяя уменьшить травматическое воздействие излучения на клетки и ткани. Кроме того, в сочетании со свойством перестраиваемости спектра излучения широкая полоса возбуждения обуславливает более яркую люминесценцию в зеленой и желтой спектральных областях (рис. 3a, b).

Таким образом, мы продемонстрировали метод получения люминесцентных углеродных наноточек из ароматических молекул в высокоинтенсивном электромагнитном поле фемтосекундных лазерных импульсов. При лазерном облучении молекулы прекурсора объединяются в полициклические ароматические системы, образующие ядро УТ, к которому присоединены поверхностные функциональные группы. Лазерно-синтезированные углеродные точки проявляют люминесценцию в ультрафиолетовой и видимой области спектра, которая происходит при излучательных переходах в поверхностных функциональных группах. Длительность лазерного облучения позволяет контролировать размеры УТ, время затухания и квантовый выход флуоресценции. Нами также был продемонстрирован одностадийный лазерный синтез углеродных точек, инкапсулированных в оболочке из полиэтиленгликоля, обладающих большим квантовым выходом и более широкой полосой возбуждения люминесценции в видимом диапазоне. Представленные результаты показывают реализуемость и перспективность методов лазерно-индуцированного синтеза и управления свойствами люминесцентных углеродных точек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, соглашение # 18-03-01121, в рамках государственного задания “Фемтосекундная лазерная фотоника, масс-спектрометрия и спинтроника сложных химико-биологических систем” (АААА-А19-119012890064-7), с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ХФ РАН # 506694. Регистрация и анализ ИК-спектров выполнены в рамках госзадания ИНХС РАН.

1. X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, and W. A. Scrivens, J. Am. Chem. Soc. **126**(40), 12736 (2004).
2. S. Y. Lim, W. Shen, and Z. Gao, Chem. Soc. Rev. **44**, 362 (2015).
3. S. Zhou, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, and B. Yang, Nano Res. **8**(2), 355 (2015).
4. L. Cao, X. Wang, M. J. Meziani, F. Lu, H. Wang, P. G. Luo, Y. Lin, B. A. Harruff, L. M. Veca, D. Murray, S.-Y. Xie, and Y.-P. Sun, J. Am. Chem. Soc. **129**(37), 11318 (2007).
5. X. Gao, C. Du, Z. Zhuang, and W. Chen, J. Mat. Chem. C **4**(29), 6927 (2016).
6. R. Wang, K.-Q. Lu, Z.-R. Tang, and Y.-J. Xu, J. Mat. Chem. A **5**(8), 3717 (2017).
7. X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Kalitchuk, S. V. Kershaw, Y. Wang, P. Wang, T. Zhang, Y. Zhao, H. Zhang, T. Cui, Y. Wang, J. Zhao, W. W. Yu, and A. Rogach, ACS Nano **7**(12), 11234 (2013).
8. Y. Wang, and A. Hu, J. Mater. Chem. C **2**, 6921 (2014).
9. C. Shaffer, A. Brodeur, and E. Mazur, Meas. Sci. Technol. **12**(11), 1784 (2001).
10. X. Huang, Y. Li, X. Zhong, A. E. Rider, and K. Ostrikov, Plasma Processes and Polymers **12**(1), 59 (2014).
11. J. Wang, C.-F. Wang, and S. Chen, Angew. Chem. Int. Ed. **51**(37), 9297 (2012).
12. A. C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B **61**(20), 14095 (2000).
13. K. Habiba, V. I. Makarov, J. Avalos, M. J. F. Guinel, B. R. Weiner, and G. Morell, Carbon **64**, 341 (2013).

14. M. W. Smith, I. Dallmeyer, T. J. Johnson, C. S. Brauer, J.-S. McEwen, J. F. Espinal, and M. Garcia-Perez, Carbon **100**, 678 (2016).
15. H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C. H. A. Tsang, X. Yang, and S.-T. Lee, Angew. Chem. Int. Ed. **49**(26), 4430 (2010).
16. Y. P. Sun, B. Zhou, Y. Lin et al. (Collaboration), J. Am. Chem. Soc. **128**(24), 7756 (2006).
17. S. Zhu, J. Zhang, S. Tang, C. Qiao, L. Wang, H. Wang, X. Liu, B. Li, Y. Li, W. Yu, X. Wang, H. Sun, and B. Yang, Adv. Funct. Mat. **22**(22), 4732 (2012).