

Дәріс 6. Көміртекті нүктелерді синтездеуде қолданылатын «жоғарыдан төмен» және «төменнен жоғары» тәсілдеріне жататын әдістер

«Төменнен жоғары» тәсілі бойынша дайындалған көміртекті нүктелер шығымы «жоғарыдан төмен» тәсілімен алынған көміртекті нүктелер шығымымен салыстырғанда салыстырмалы түрде жоғары. Бұл тәсілдің ең үлкен артықшылығы болып табылады.

Микротолқынды пештің көмегімен пиролиздеу. Прекурсорлық ерітіндіге тиімді және біртекті энергия беру үшін микротолқынды технологияны химиялық синтезбен біріктіретін микротолқынды пеш көмегімен пиролиз көміртекті нүктелердің түзілуін жеделдетудің маңызды әдісі ретінде қарастырылады [1]. Қыздыру уақыты, микротолқынды пештің қуаты және қыздыру кезеңі сияқты параметрлер әдетте көміртекті нүктелердің әртүрлі функцияларын синтездеу үшін реттеледі [1, 2, 3]. Бұл әдіс «төменнен жоғары» тәсілі үшін қолайлы және суда немесе майда еритін көміртекті нүктелерді үздіксіз жоғары қуат жағдайында 5 минут ішінде алуға болады. Микротолқынды пеш жүйесінде реакция ортасы ретінде әдетте су пайдаланылады, ал реакция температурасы бақыланбайды, бұл көміртекті нүктелердің түзілуін белгілі бір дәрежеде шектейді. Іс жүзінде бұл әдіс қысқа толқынды эмиссиялық көміртекті нүктелерді синтездеу үшін ұсынылады.

Жану/термиялық әдістер. Жану немесе термиялық пиролиз әдісі арқылы композиттерді [4], көмірсуларды [5] және т.б. молекулалық прекурсорлардан көміртекті нүктелерді синтездеуге болады. Бұл көміртекті нүктелердің синтезінің қарапайым және жылдам әдісі. Бірақ бұл әдіспен көміртекті нүктелердің өлшемдерін бақылау қиын және өнімнің өлшем диапазоны үлкен. Сонымен қатар бұл әдіс жоғары температураны қажет етеді.

Шаблон әдісі. Шаблон әдісі екі сатыдан тұрады: мезокеуекті кремний шарларын немесе шаблондарын күйдіру [6] және соңғы өнімді табаншадан бөліп алу [7]. Дегенмен өнімді табаншадан толығымен бөліп алу қиын, сондықтан бұл әдіс қымбат әрі көп жұмысты қажет ететін әдіс. Сонымен қатар, осы әдіспен алынған көміртекті нүктелердің кванттық шығымы шектеулі және шаблон әдісі ауқымды өндіріске жарамайды.

«Жоғарыдан төмен» (Top-down) және «төменнен жоғары» (Bottom-up) тәсілдеріне жататын әдістер

Гидротермиялық және солвотермиялық әдіс су ерітіндісін немесе құрамында қажетті прекурсорлар бар органикалық еріткішті тікелей қыздыру арқылы оңай басқарылатын операцияларының арқасында ең жиі қолданылады [8]. Әдетте, таңдалған прекурсорлардың сумен немесе органикалық еріткішпен қоспасы, реакция температурасы мен уақытын, сондай-ақ реакция қысымын реттеу арқылы жоғары температура мен қысым жағдайында көміртекті нүктелерді дайындау үшін қарапайым реакторға орналастырылады. Бұл екі тәсіл прекурсорлар мен еріткіштердің көпшілігінің реакциясын жүзеге асырып қана қоймайды, сонымен қатар «жоғарыдан төмен» және «төменнен жоғары» тәсілдеріне сәйкес келеді. Сонымен қатар, жылу көзі ретінде микротолқынды пайдалану арқылы микротолқынды пешті қолданатын гидротермиялық әдіс үлкен қызығушылық тудырады. Қазіргі уақытта [9] әртүрлі датчиктерде кең қолдануды жеңілдету үшін морфологиясы, өлшемі, пішіні және бетінің функциялары әртүрлі жоғары сапалы көміртекті нүктелерді синтездеу үшін биоүйлесімді төмен температуралы гидротермиялық әдіс белсенді түрде зерттелуде.

Химиялық тотықтыру – ірі көлемдегі көміртек көздерінен ажырату үшін күшті қышқыл мен тотықтырғыштың коррозиялық әсерін жоғарыдан төмен қарай немесе тотығу-тотықсыздану реакцияларына сәйкес көміртекті нүктелерді төменнен жоғары қарай химиялық синтездеу және беттің активтілігін азайтатын көміртекті нүкте синтезінің қарапайым әдісі [10]. Прекурсорларды концентрлі азот қышқылымен (HNO_3) немесе концентрлі күкірт қышқылымен (H_2SO_4) коррозияға төзімді ыдыста бірнеше күн бойы араластырып, көміртекті

нүктелерді алады. Реакцияны жеделдету үшін әдетте ультрадыбыс, магнитті араластырғыш және төмен температурада қыздыруды қолданады. Жоғарыдан төмен бағытта, материал шығымы көміртекті нүктелердің тотығу ақауларының дәрежесін өзгерту арқылы реттеледі. Бірақ бұл әдісте көміртекті нүктелерді қабыршақтандыруда селективтілік жоқ, ал молекулалық негіздің құрылымы оңай бұзылатындықтан, олардың оптикалық қасиеттеріне әсер етеді. Тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген төменнен жоғары қарай химиялық синтездеу жоғарыдағы кемшіліктерді жоққа шығара алады және көміртекті нүктелердің сипаттамаларын жақсартады. Химиялық тотықтыру әдісі күрделі жабдықты қажет етпей-ақ көміртекті нүктелерді жылдам әрі үлкен көлемде өндіруге ыңғайлы болса да, қымбат тұратын, қоршаған ортаны ластайтын тотықтырғыштарды қолданумен және өндірістің үзілмелі болуының әсерінен төмен өнімділікпен шектеледі.

Әдебиеттер тізімі:

- [1] Karakoçak B. B., Liang J., Kavadiya S., Berezin M. Y., Biswas P., Ravi N. (2018) Optimizing the Synthesis of Red-Emissive Nitrogen-Doped Carbon Dots for Use in Bioimaging. *ACS Applied Nano Materials*, 1(7), 3682–3692. DOI:10.1021/acsanm.8b00799.
- [2] So R. C., Sanggo J. E., Jin L., Diaz J. M. A., Guerrero R. A., He J. (2017) Gram-Scale Synthesis and Kinetic Study of Bright Carbon Dots from Citric Acid and *Citrus japonica* via a Microwave-Assisted Method. *ACS Omega*, 2(8), 5196–5208, DOI:10.1021/acsomega.7b00551.
- [3] Zhang Y., Liu X., Fan Y., Guo X., Zhou L., Lv Y., Lin J. (2016) One-step microwave synthesis of N-doped hydroxyl-functionalized carbon dots with ultra-high fluorescence quantum yields. *Nanoscale*, 8(33), 15281–15287. DOI:10.1039/C6NR03125K.
- [4] Liu R., Wu D., Liu S., Koynov K., Knoll W., Li Q. (2009) An Aqueous Route to Multicolor Photoluminescent Carbon Dots Using Silica Spheres as Carriers. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(25), 4598–4601. DOI:10.1002/anie.200900652.
- [5] DeVisser A., Yang C., Herring A., Martinez J.A., Rosales-Hernandez A., Poliakov I., Ayer A., Garven A., Zaver S., Rincon N., Xu K., Tuor U.I., Schmidt A.M., Toth C., (2011), Retraction notice to “Differential impact of diabetes and hypertension in the brain: adverse effects in grey matter” *Neurobiol. Dis.* 44, 161–173. DOI: 10.1016/j.nbd.2014.05.006.
- [6] Zong J., Zhu Y., Yang X., Shen J., Li C. (2011) Synthesis of photoluminescent carbogenic dots using mesoporous silica spheres as nanoreactors. *Chem. Commun.*, 47(2), 764–766. DOI:10.1039/c0cc03092a.
- [7] Yang Y., Wu D., Han S., Hu P., Liu R. (2013) Bottom-up fabrication of photoluminescent carbon dots with uniform morphology via a soft–hard template approach. *Chemical Communications*, 49(43), 4920. DOI:10.1039/c3cc38815h.
- [8] Rahmani Z., Ghaemy M. (2019) One-step hydrothermal-assisted synthesis of highly fluorescent N-doped carbon dots from gum tragacanth: Luminescent stability and sensitive probe for Au³⁺ ions. *Optical Materials*, 97, 109356. DOI:10.1016/j.optmat.2019.109356.
- [9] Zhang X., Liao X., Hou Y., Jia B., Fu L., Jia M., Zhou L., Lu J., Kong W. (2022) Recent advances in synthesis and modification of carbon dots for optical sensing of pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, 422, 126881. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.126881.
- [10] Long C., Qing T., Fu Q., Jiang Z., Xu J., Zhang P., Feng B. (2020) Low-temperature rapid synthesis of high-stable carbon dots and its application in biochemical sensing. *Dyes and Pigments*, 108184. DOI:10.1016/j.dyepig.2020.108184.