

Дәріс 5. Көміртекті нүктелерді синтездеуде қолданылатын «жоғарыдан-төмен» және «төменнен-жоғары» тәсілдері және оларға жататын әдістер

Көміртекті нүктелер табиғатта және адам өмірінде кең таралған, бірақ олардың тазалығы өте төмен болғандықтан, оларды кез-келген салада қолдануға болмайды [1, 2]. Сондықтан, тазалығы жоғары көміртекті нүктелерді синтездеу үшін синтетикалық жолдар қолданылады.

Соңғы онжылдықтарда көміртекті нүктелерді синтездеудің көптеген жолдары ұсынылды, оларды бастапқы заттар мен алынатын көміртекті нүктелердің өлшемдеріне байланысты «жоғарыдан төмен» және «төменнен жоғары» тәсілдеріне бөлуге болады [3, 4], сурет 1. «Жоғарыдан төмен» тәсілінде көміртекті нүктелерді физикалық немесе химиялық әдістерді қолдана отырып, мысалы графит оксидін, көміртекті нанотүтікшелерді, көмірді, графен және басқа да үлкен өлшемді көміртекті құрылымдарды нөл-өлшемді материалдарға бөлу арқылы жасалады. Бөлшектердің өлшемдері біркелкі болғанымен, кванттық шығымы әдетте төмен болады, сонымен қатар өңдеу кезінде күшті химиялық заттар мен беттің активтігін азайту процесі қолданылады. Керісінше, «төменнен жоғары» тәсілінде дегидратация, полимерлеу, айқас байланыстыру және белгілі бір жағдайларда кіші молекулаларды ірі бөлшектерге карбонизациялау арқылы көміртекті нүктелерді синтездейді. Нәтижесінде алынған үлкен бет ауданына байланысты жоғары өнімді көміртекті нүктелер синтезінің негізгі ағыны болды. Бірақ бұл әдіс арнайы құрылғыларды қажет ететін қиын процесс. Әртүрлі тәсілдер және соған сәйкес құралдар мен құрылғылар әртүрлі көміртекті нүктелерді синтездеу процесі үшін әртүрлі реакция жағдайларын қамтамасыз етеді. Сондықтан қолайлы синтетикалық жолды және нақты әдісті таңдау бірінші кезекте қарастырылды.



Сурет 1 – «Жоғарыдан төмен» (Top-down) және «төменнен жоғары» (Bottom-up) тәсілдері [5]

2.3.1. «Жоғарыдан төмен» (Top-down) тәсіліне жататын әдістер

Лазерлік абляция – жоғары қарқынды лазер сәулесінің көмегімен прекурсорлық материалдың белгілі бір бөлігін беттен алып тастаудың классикалық әдісі. Бұл энергияның бақыланатын мөлшерін белгілі бір мақсатты аймаққа ұзақтығы мен дозасы бойынша бағыттауға мүмкіндік береді және әдетте көміртекті нүктелер, көміртекті нанотүтіктер, графен, наноалмаздар сияқты әртүрлі көміртекті наноматериалдарды синтездеу үшін қолданылады. Дегенмен, лазерлік абляцияның өзі фотолюминесценциясы жоқ немесе әлсіз қатты көміртекті материалдардың гетерогенді қоспасын ғана шығарады. Көміртекті суспензияларды әртүрлі еріткіштерде немесе құр өзін ғана немесе құрамында органикалық молекулалар мен полимерлері бар суспензияларын қолдану арқылы көміртекті нанобөлшектерінің беттік активтілігін төмендететін сұйық фазалы лазерлік абляцияның жетілдірілген түріне көміртекті нүктелердің өлшемін бұрынғыдан бетер жақсырақ бақылап дәл өндіру үшін көп назар аударылды. Сұйық фазалық фемтосекундтық лазерлік абляция әдісінен алынған көміртекті нүктелердің өлшемді таралуы мен фотолюминесценция қасиеті лазерлік флюоресценцияның, нүкте өлшемі мен сәулелену уақытының біріктірілген параметрлерін реттеу арқылы жақсы басқарылатыны анықталды [6]. Лазердің қарқындылығы мен нүкте

өлшемін азайту немесе сәулелену уақытын ұлғайту арқылы көміртекті нүктелердің орташа өлшемі бірте-бірте азайып, көміртекті нүктелерге бекітілген күрделі беттік функционалдық топтарға байланысты фотолюминесценция спектрлері көк түске жылжыды. Химиялық тотықтыру әдісімен салыстырғанда, сұйық фазалық лазерлік абляция әдісі әлдеқайда кішірек және біркелкі графен негізіндегі көміртекті нүкте түзді [7], бұл бастапқы химиялық заттар мен жанама өнімдері аз көміртекті нүктелерді дайындаудың жылдамырақ және таза бір қадамды әдісі ретінде қарастырылуы мүмкін.

Доғалық разряд. Көміртекті нүктелерді синтездеуде доғалық разряд әдісі кеңінен қолданылады [8, 9]. Доғалық разряд әдісі газ плазмасында анодтағы өлшемі үлкен көміртегі прекурсорларынан көміртек атомдарын қайта құрастырудан тұрады. Бұл әдіс жоғары температураны және сегменттерді тазалау қиын болатын бірнеше құрама сегменттерді қажет етеді. Бұл әдіспен өндірілген көміртекті нүктелердің өнімділігі төмен болады.

Ультрадыбыстық пассивация кезінде ультрадыбыс көміртекті материалдардың арасына еніп, дыбыс толқындарын механикалық энергияға айналдырып, көміртекті нүктелердің қалыптасуына ықпал етеді. Үлкен өлшемді көміртекті материалдар көміртекті нүктелерге ультрадыбыстың жоғары энергиясының әсерінен ыдырайды [10, 11]. Ультрадыбыстық пассивация арқылы көміртекті нүктелерді көп өндіруге болады; дегенмен, дайындалған көміртекті нүктелер монодисперсті болып шықпайды.

Әдебиеттер тізімі:

- [1] Mandal S. M., Sinha T. K., Katiyar A. K., Das S., Mandal M., Ghosh S. (2019) Existence of Carbon Nanodots in Human Blood. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(11), 6961–6964. DOI:10.1166/jnn.2019.16628.
- [2] Mandani S., Dey D., Sharma B., Sarma T. K. (2017) Natural occurrence of fluorescent carbon dots in honey. *Carbon*, Volume 119, 569-572. DOI:10.1016/j.carbon.2017.04.075.
- [3] Su D., Li H., Yan X., Lin Y., Lu G. (2021) Biosensors based on fluorescence carbon nanomaterials for detection of pesticides. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 134, 116126. DOI:10.1016/j.trac.2020.116126.
- [4] Zhao F., Wu J., Ying Y., She Y., Wang J., Ping J. (2018) Carbon nanomaterial-enabled pesticide biosensors: Design strategy, biosensing mechanism, and practical application. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 106, 62–83. DOI:10.1016/j.trac.2018.06.017.
- [5] Li S., Li L., Tu H., Zhang H., Silvester D. S., Banks C. E., Ji X. (2021) The development of carbon dots: From the perspective of materials chemistry. *Materials Today*. DOI:10.1016/j.mattod.2021.07.028.
- [6] Nguyen V., Yan L., Si J., Hou X. (2015) Femtosecond laser-induced size reduction of carbon nanodots in solution: Effect of laser fluence, spot size, and irradiation time. *Journal of Applied Physics*, 117(8), 084304. DOI:10.1063/1.4909506.
- [7] Calabro R. L., Yang D.-S., Kim D. Y. (2018) Liquid-phase laser ablation synthesis of graphene quantum dots from carbon nano-onions: Comparison with chemical oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 527, 132–140. DOI:10.1016/j.jcis.2018.04.113.
- [8] Jiang H., Chen F., Lagally M. G., Denes F. S. (2010) New Strategy for Synthesis and Functionalization of Carbon Nanoparticles. *Langmuir*, 26(3), 1991–1995. DOI:10.1021/la9022163.
- [9] Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H. J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W. A. (2004) Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736–12737, DOI:10.1021/ja040082h.
- [10] Li L., Dong T. (2018) Photoluminescence tuning in carbon dots: surface passivation or/and functionalization, heteroatom doping. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(30), 7944–7970. DOI:10.1039/C7TC05878K.
- [11] Park S. Y., Lee H. U., Park E. S., Lee S. C., Lee J.-W., Jeong S. W., Kim C. H., Lee Y.-C., Huh Y.-S., Lee J. (2014) Photoluminescent Green Carbon Nanodots from Food-Waste-Derived Sources: Large-Scale Synthesis, Properties, and Biomedical Applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(5), 3365–3370. DOI:10.1021/am500159p.

