

Учреждение образования
«Национальный детский технопарк»

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТОЧЕК
ИЗ ПИЩЕВЫХ ОТХОДОВ**

Авторы:

Синькевич В.С.

Федосеева П.И.

Руководитель:

доцент Боборико Н.Е.

Минск 2023

Оглавление

Введение	3
<i>Актуальность:</i>	3
<i>Цели:</i>	3
<i>Задачи:</i>	3
<i>Гипотеза:</i>	3
1. <i>Литературный обзор</i>	5
1.1. <i>Углерод</i>	5
1.1.1. <i>Углерод как химический элемент</i>	5
1.1.2. <i>Углерод как простое вещество. Аллотропные модификации углерода</i>	5
1.1.3. <i>Разнообразие углеродных наноматериалов</i>	7
1.2. <i>Углеродные наноточки: структура</i>	8
1.3 <i>Применение углеродных наноточек</i>	9
1.3.1. <i>Углеродные наноточки в медицине</i>	9
1.3.2. <i>Углеродные наноточки в биовизуализации</i>	11
1.3.3. <i>Углеродные наноточки в биологии</i>	13
1.4. <i>Методы синтеза углеродных наноточек</i>	14
1.4.1. <i>Дуговой разряд</i>	15
1.4.2. <i>Лазерная абляция</i>	15
1.4.3. <i>Кислотное окисление</i>	16
1.4.4. <i>Пути горения / термические пути</i>	16
1.4.5. <i>Микроволновый пиролиз</i>	17
1.4.6. <i>Гидротермальный / сольвотермический синтез</i>	17
1.4.7. <i>Метод электрохимии</i>	18
1.5. <i>Пищевые отходы для синтеза углеродных наноточек</i>	18
1.6. <i>Синтез углеродных наноточек в домашних условиях</i>	19
1.6.1. <i>Синтез на основе соевого молока</i>	19
1.6.2. <i>Синтез на основе уксуса и сахара</i>	19
1.7. <i>Флуоресценция углеродных наноточек</i>	20
2. <i>Использованные в работе методы синтеза углеродных наноточек</i>	22
2.1. <i>Метод синтеза из кожуры арбуза</i>	22
2.2. <i>Метод синтеза из кожуры апельсинов</i>	22
3. <i>Результаты эксперимента</i>	24
<i>Выводы:</i>	25
<i>Список литературы</i>	26

Введение

Актуальность:

Пищевая промышленность и потребление пищи порождают значительное количество отходов, которые обычно подвергаются сжиганию, складированию или компостированию. Вместо того чтобы отправлять отходы на свалку или сжигать их, что может приводить к выбросу вредных веществ, мы можем превратить эти отходы в ценные материалы. Это сокращает негативное воздействие на окружающую среду и способствует устойчивому использованию ресурсов.

Цели:

- изучить свойства и строение углеродных наноточек и найти их практическое применение в различных сферах;
- выявить подходящие для дальнейшего синтеза пищевые отходы;
- разработать методику синтеза углеродных наноточек из пищевых отходов;
- проверить наличие способностей полученных наноточек к детектированию ионов Fe(III).

Задачи:

- определить особенности углеродных наноточек;
- собрать и проанализировать информацию об основных направлениях использования углеродных наноточек;
- выявить возможные пищевые отходы, которые будут пригодными для синтеза углеродных наноточек;
- синтезировать углеродные наноточки из пищевых отходов;
- проанализировать эффективность разработанных методик;
- исследовать образцы полученных углеродных наноточек, практически проверить их эффективность.

Гипотеза:

Синтез углеродных наноточек из пищевых отходов может быть эффективным и экологически дружелюбным методом, обеспечивающим утилизацию пищевых отходов и создание ценных наноматериалов.

Результат работы будет зависеть от строения наноточек, изначального сырья (т.е. пищевых отходов) и взятых образцов воды (проточной и из открытых источников), а также от точности измерений при синтезе.

1. Литературный обзор

1.1. Углерод

1.1.1. Углерод как химический элемент

Углерод (С) является химическим элементом с атомным номером 6, находится в IVA группе во II периоде. Элемент представляет собой неметалл, в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$ внешнего электронного уровня и содержит два неспаренных р-электрона. Валентность атома углерода в невозбужденном состоянии равна двум. Атомы углерода в соединениях проявляют валентность IV (CO_2 , CH_4 , SiC), III, II (CO), I. [1]

В веществах углерод имеет степени окисления: -4, -2, 0, +2, +4. В виде соединений углерод находится в составе воздуха (CO_2) и минералов: мела, мрамора, известняка – $CaCO_3$, доломита – $MgCO_3 \cdot CaCO_3$; гидрокарбонатов – $Mg(HCO_3)_2$ и $Ca(HCO_3)_2$. Углерод обладает уникальной способностью образовывать огромное количество соединений, которые могут состоять практически из неограниченного числа атомов углерода. Многообразие соединений углерода определило возникновение одного из основных разделов химии — органической химии. Углерод входит в состав всех органических веществ. [2]

1.1.2. Углерод как простое вещество. Аллотропные модификации углерода

Углерод также существует в различных аллотропных (структурных) модификациях, что означает, что он может образовывать разные формы с различными структурами атомов. Всего углерод образует 6 аллотропных модификаций. Некоторые из наиболее известных аллотропных модификаций углерода включают:

1. *Алмаз* является наиболее твердым известным материалом и состоит из трехмерной кристаллической решетки, в которой каждый углеродный атом связан с другими четырьмя атомами углерода с помощью ковалентных связей. Алмаз обладает высокой прозрачностью для видимого света и обычно используется в ювелирных украшениях. В алмазе все валентные электроны атомов углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и участвуют в образовании ковалентных связей, поэтому алмаз не проводит электрический ток. [3]
2. *Графит* представляет собой кристаллы темно-серого цвета со слабым металлическим блеском. Графит имеет плоскую структуру, состоящую из слоев углеродных атомов, которые образуют

шестиугольные кольца. Каждый атом углерода в слое связан с тремя другими атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации.

Именно таким строением кристаллической решётки графита объясняются его характерные свойства: металлический блеск, электро- и теплопроводность, непрозрачность, способность легко расслаиваться на чешуйки. Слои графита слабо связаны друг с другом и могут скользить друг относительно друга, что делает графит мягким и подходящим для использования в карандашах или в качестве смазочного материала. [3,4]

3. *Карбин* – твёрдое чёрное вещество со стеклянным блеском, является ещё одной аллотропной модификацией углерода. Он получен синтетически каталитическим окислением ацетиленом. При нагревании без доступа воздуха переходит в графит. Карбин образует цепочечные полимеры, имеющие линейное строение. Атомы углерода в карбине находятся в состоянии sp -гибридизации и связаны в цепи двойными или чередующимися тройными и одинарными связями. В ничтожном количестве карбин обнаружен в межзвёздной пыли и в составе метеоритов. [3]
4. *Фуллерены* представляют собой сферические или эллипсоидальные структуры, напоминающие футбольный мяч, а их молекулы состоят из 12 пятиугольников и 12 шестиугольников. Фуллерены можно получить испарением графита в электрической дуге, после чего их отделяют от угольной сажи экстракцией. Они обладают уникальными оптическими и электронными свойствами и находят применение в различных областях, включая химию, физику и медицину. Своё название фуллерены получили в честь инженера и архитектора Ричарда Фуллера, предложившего конструкцию купола, построенную по такому принципу. [3,5]
5. *Аморфный углерод* имеет неупорядоченную структуру, состоящую из мельчайших разрушенных слоёв графита. *Древесный уголь* получают сухой перегонкой древесины, поэтому он имеет пористую структуру, которая объясняет способность угля поглощать газы и растворённые вещества (явление адсорбции). *Угольная сажа* может содержать фуллерены и углеродные наноточки. Она получается при неполном сгорании многих

органических веществ и используется при изготовлении шин, типографской краски.

Кокс — чёрная масса из аморфного углерода. В промышленности его получают при пиролизе каменного угля без доступа воздуха, а в металлургии используют в качестве восстановителя. [3]

6. *Графен* — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная тонким слоем атомов углерода. Он обладает уникальными свойствами, делающими его практически идеальным для использования в электронных устройствах. В частности, графен отличается исключительно высокой подвижностью электронов, то есть хорошо проводит электричество, а также тепло. [3,6]

1.1.3. Разнообразие углеродных наноматериалов

Углеродные наноматериалы представляют собой разнообразные структуры углерода на наномасштабе, которые обладают уникальными свойствами и имеют широкий спектр применений. Некоторые из наиболее известных углеродных наноматериалов включают:

1. *Графен* стал ценным и полезным наноматериалом благодаря своей исключительно высокой прочности на растяжение, электропроводности, прозрачности и тому, что он является самым тонким двумерным материалом в мире. [8]
2. *Наноалмазы* являются мощным структурообразующим элементом различных композиционных материалов (спёков, полимерных композитов, покрытий различного вида и назначения), эффективной технологической средой для суперфинишной обработки, основой для селективных адсорбентов и катализаторов и др. [9]
3. *Нанографиты* представляют собой тонкую стопку графеновых плоскостей, имеющих гексагональную сетку атомов углерода. Характерной особенностью такой сетки являются так называемые краевые состояния (в них возникают сильно локализованные электронные состояния). В отличие от фуллеренов и нанотрубок, которые имеют замкнутую электронную систему, нанографиты имеют π -электронную систему, которая по краям окаймлена цепочкой атомов углерода, по форме напоминающей линию «зигзаг». [10]

4. *Фуллерен* также является углеродной наноструктурой. Главной их особенностью является повышенная реакционная активность: они легко захватывают атомы других веществ и образуют материалы с принципиально новыми свойствами. [11]
5. *Углеродные наноточки* — наномасштабные структуры углерода с размерами до нескольких десятков нанометров. Они обладают уникальными оптическими и электронными свойствами, включая флюоресценцию и возможность использования в сенсорах, биомедицине и энергетике. Кроме того, наноточки демонстрируют множество неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств, которые уже стали объектами ряда исследований. Их особенностью является электропроводность, которая оказалась выше, чем у всех известных проводников. [7]

1.2. Углеродные наноточки: структура

Структура углеродных наноточек несколько отличается от других углеродных наноматериалов. В отличие от углеродных нанотрубок и графена, которые обладают двумерными и одномерными структурами соответственно, углеродные наноточки имеют трехмерную структуру.

Ядро состоит из sp^2 и sp^3 -гибридизованных атомов углерода, поверхность которых образована различными органическими функциональными группами: аминными, эпоксидными, карбонильными, альдегидными и гидроксильными. Наличие определенной функциональной группы зависит от метода синтеза и приводит к изменению люминесцентных свойств.

Углеродные наноточки обычно представляют из себя сферические или почти сферические наночастицы, содержащие аморфное или кристаллическое углеродное ядро. На поверхности углеродных наноточек (особенно окисленных) может содержаться большое количество кислородсодержащих функциональных групп: в зависимости от вида синтеза содержание кислорода в окисленных углеродных квантовых точках составляет от 5 до 50% массы.

Именно наличие поверхностных гидрофильных групп придает углеродным наноточкам отличную растворимость в воде и открывает путь к их функционализации и поверхностной пассивации путем

взаимодействия с различными органическими и неорганическими (включая полимерные и биологические) материалами.

Главная особенность углеродных наноточек заключается в том, что в отличие от других форм углерода они способны флуоресцировать, то есть светиться при поглощении света с определенной длиной волны. Помимо этого, они биосовместимы и их легко синтезировать — для этого подойдут даже листья шпината или фруктовый сок.

Таким образом, углеродные наноточки представляют собой уникальный класс наноматериалов с трехмерной структурой и разнообразием оптических свойств, что делает их перспективными для множества применений. [12,13]

1.3. Применение углеродных наноточек

1.3.1. Углеродные наноточки в медицине

В медицине углеродные наноточки привлекают внимание исследователей из-за своего потенциала во многих областях, включая диагностику, терапию и биомедицинскую инженерию. Вот некоторые примеры их применения в медицине:

1. Углеродные наноточки могут быть использованы в качестве контрастных агентов для улучшения качества изображений в методах медицинской визуализации, таких как магнитно-резонансная томография (МРТ), рентгеновская томография (РТ) и оптическая когерентная томография (ОКТ). Они обладают высокой поглощающей способностью для рентгеновского и инфракрасного излучения, что делает их эффективными контрастными агентами. Помимо этого, наноточки можно модифицировать таким образом, чтобы на их поверхности закреплялись светочувствительные молекулы, которые сильно разогреваются под действием флуоресцентного излучения QD. Модифицированные наноточки доставляются в раковые клетки и облучаются ультрафиолетовым светом определенной длины волны, вызывающим, в свою очередь, разогревающий эффект. [15]
2. Рак и другие заболевания традиционно лечатся химиотерапией, но такому способу обычно не хватает точности и возникают проблемы токсичности и множественной лекарственной устойчивости. Поэтому адресная доставка лекарств

предпочтительнее в качестве альтернативного метода повышения биодоступности и эффективности лекарств и уменьшения побочных эффектов.

Углеродные наноточки могут служить платформой для доставки лекарственных препаратов и генетического материала в организм. Их уникальная структура позволяет заключать молекулы лекарств внутри наноточек и доставлять точно в нужные области тканей и клеток. [17]

3. Углеродные наноточки способствуют росту новой ткани в регенеративной медицине. Они могут использоваться в качестве матрицы или опоры для роста клеток и тканей, обеспечивая поддержку и стимуляцию клеточного роста. Это может быть полезным в лечении повреждений тканей, таких как раны и др.

Учёные также создали новый материал на основе углеродных наноточек, который способствует заживлению ран и приспособлен для визуализации биологических процессов в удобном для работы спектре. При этом, конечно, материал должен был быть нетоксичным, биосовместимым, а также соответствующим стандартам «зеленой» химии. Для разработки нового материала использовали очищенную от продуктов жизнедеятельности паутину тигровых пауков, которую поместили в реакционный аппарат и на её поверхности синтезировали углеродные точки.

Хирургические нити из этого материала помогут врачам оперативно выявлять появление патогенов на месте раны и вовремя останавливать развитие послеоперационной инфекции. Новую разработку планируют пустить в производство. [16]

4. Углеродные наноточки обладают высокой чувствительностью к различным химическим и биологическим веществам. Их можно использовать в качестве датчиков для обнаружения различных биомаркеров, таких как белки, гормоны или метаболиты, что может быть полезно для диагностики различных заболеваний и контроля за состоянием пациента.

5. Недавно учёные смогли синтезировать хиральные углеродные наноточки (то есть несовместимые со своим зеркальным отражением).

Хиральность — неотъемлемое свойство биологических объектов, например структуры ДНК, РНК и аминокислот в белках, а значит, хиральные углеродные наноточки можно использовать для диагностики заболеваний, в том числе онкологических, а еще для выявления дефектов ДНК и подведения лекарства к пораженным клеткам. [14]

6. Полиамины с углеродными наноточками в качестве антибактериального средства были синтезированы для лечения бактериального кератита. Эти малогабаритные и высококатионные наноточки обладают сильной антибактериальной активностью и могут разрушать бактериальную мембрану. Они являются многообещающим кандидатом для клинического применения при лечении глазных инфекций и даже при инфекциях, вызванных бактериями. [18]

1.3.2. Углеродные наноточки в биовизуализации

Биовизуализация – это процесс создания визуальных изображений и представлений биологических структур, процессов и данных. Она объединяет методы и технологии визуализации с биологическими и медицинскими науками для исследования, понимания и коммуникации сложных биологических явлений.

Этот информативный инструмент современной диагностической медицины позволяет получать детальное изображение тканей человека и животных, расположенных глубоко под поверхностью кожи. Биовизуализация может быть основана на разных принципах, как например: ядерный магнитный резонанс, рентгеновское излучение, электрон-позитронное взаимодействие, ультразвуковые волны, флуоресценция, люминесценция и др.

Перспективный метод – использовать для биовизуализации углеродные наноточки, так как они обладают люминесцирующими свойствами, а их свечение возбуждается лазером в инфракрасном диапазоне длин волн. Их уникальные оптические свойства делают их полезными инструментами для визуализации биологических структур и процессов.

Вот некоторые способы, в которых углеродные наноточки используются в биовизуализации:

1. Углеродные наноточки обладают ярким и стабильным флуоресцентным сигналом. Они могут быть использованы для связывания с определенными молекулами или структурами в биологических образцах, что позволяет исследователям отслеживать их распределение и перемещение внутри клеток или организмов.

Углеродные наноматериалы демонстрируют высокое оптическое поглощение и фотолюминесценцию в ближнем инфракрасном диапазоне, что может быть использовано для визуализации в биологических системах как *in vitro*, так и *in vivo*. [19, 20]

2. Углеродные наноточки могут быть использованы для конфокальной микроскопии, которая позволяет получать трехмерные высококачественные изображения биологических структур с высокой контрастностью и детализацией.

Живые клетки, меченные большим количеством наноточек, использовались для изучения эмбриогенеза, метастазирования стволовых клеток, изображения кровеносных сосудов у живых мышей и для отслеживания метастазирования рака. Визуализация живых организмов позволяет проводить длительные исследования в реальном времени без частых убийств подопытных животных. [22]

3. Углеродные наноточки могут связываться с определенными биомаркерами, такими как опухолевые антигены или молекулы-мишени, что позволяет их использовать в диагностике и лечении болезней.

Углеродные наноточки, конъюгированные с люциферазой, способностью к самосветлению, что позволяет визуализировать глубокие ткани. [22]

4. Углеродные наноточки могут быть использованы в создании сенсорных устройств для обнаружения различных биологических

или химических сигналов. Их высокая поверхностная активность и чувствительность к различным молекулам позволяют создавать чувствительные и селективные сенсоры для обнаружения биомаркеров, биохимических процессов или изменений в окружающей среде.

Углеродные наноточки широко используются в визуализации животных, особенно при освещении ближним инфракрасным инфракрасным светом, который позволяет проникать в кожу и ткани. [21]

Углеродные наноточки представляют собой многообещающий инструмент для биовизуализации, и их использование продолжает развиваться и исследоваться для улучшения визуализации и понимания биологических процессов.

1.3.3. Углеродные наноточки в биологии

Углеродные наноточки обладают рядом уникальных свойств, которые делают их полезными для применения в биологии. Вот некоторые способы их применения:

1. Углеродные наноточки широко используются в биоимиджинге в последние десятилетия, так как они способны проникать в клетку посредством эндоцитоза. Это метод, при котором интересующие исследователя молекулы организма, например белки или ДНК, «подсвечиваются» флуоресцентными красителями и под воздействием света определенной длины волны становятся видимыми для скрининговых систем.

В ряде применений наноточки предпочтительнее органических красителей и флуорофоров из-за высокой флуоресценции, стабильности и устойчивости к метаболическому разложению. Настоящее открытие о том, что наноточки могут демонстрировать излучение PL в БИК-области спектра, представляет особый интерес для нанотехнологий *in vivo* из-за прозрачности тканей организма в БИК-области. [23]

2. Углеродные наноточки используются в качестве биосенсоров благодаря их растворимости в воде, превосходной совместимости с клетками, высокой фотостабильности и низкой токсичности. Биосенсоры на их основе могут визуально

контролировать уровень глюкозы, фосфата, нуклеиновой кислоты, клеточного железа, калия и pH.

Также биосенсоры могут применяться для диагностики, обнаружения аллергенов и патогенов, выявления допинга и наркотиков, детекции пестицидов, антибиотиков, незаконных добавок и других применений. [23]

3. Углеродные наноточки обладают способностью обнаруживать ионы металлов при низких концентрациях за счет их притяжения и выравнивания с ароматическими остатками, присутствующими на поверхности наноточек, что вызывает гашение люминесценции; следовательно, углеродные наноточки являются эффективным средством для определения ионов металла. [23]

Исследование углеродных наноточек представляет собой перспективное направление в биологии, а их потенциал ещё предстоит полностью реализовать.

1.4. Методы синтеза углеродных наноточек

В целом методы синтеза углеродных наноточек можно разделить на две группы: методы "сверху вниз" и "снизу вверх".

В процессе "сверху вниз" макромолекула разрушается или диспергируется в наноточки небольшого размера физическими или химическими методами; в то время как подход "снизу вверх" в основном относится к полимеризации и карбонизации ряда небольших молекул в наноточки посредством химической реакции. [24]

Методы "сверху вниз" можно разделить на физические и химические:

Физические:

- Дуговой разряд;
- Лазерная абляция;
- Термический путь;
- Микроволновый пиролиз.

Химические:

- Синтез углеродных квантовых точек из низко- (сахара, этанол) и высокомолекулярных веществ или сложных природных смесей путем сжигания, термической или микроволновой обработки;

- Гидротермальный метод;
- Окисление органических соединений;
- Гидролиз полимера;
- Метод частичного пиролиза. [25]

Далее рассмотрим все методы подробнее.

1.4.1. Дуговой разряд

Получение углеродных наноточек методом дугового разряда было начато в 2004 году. Температура в реакторе может достигать 4000 К под действием электрического тока для получения высокоэнергетической плазмы. На катоде пары углерода собираются с образованием углеродных наноточек.

Полученные структуры могут излучать сине-зеленую, желтую и оранжевую флуоресценцию при длине волны 365 нм. Дальнейший эксперимент продемонстрировал, что поверхность наноточек была присоединена гидрофильной карбоксильной группой. [24]

Углеродные наноточки, полученные этим методом, обладают хорошей растворимостью в воде, однако в целом они обладают большим распределением частиц по размерам ввиду различных размеров частиц углерода, образующихся в процессе разряда. [24]

1.4.2. Лазерная абляция

Метод лазерной абляции использует высокоэнергетический лазерный импульс для облучения поверхности мишени до термодинамического состояния, при котором генерируются высокая температура и давление, быстро нагревается и испаряется в плазменное состояние, а затем пар кристаллизуется с образованием наночастиц. Учёные сообщили об упрощенном подходе к синтезу углеродных наноточек с помощью лазерного облучения предшественника углерода, который был диспергирован в различных обычных органических растворителях. [24]

Полученные наноточки демонстрировали видимую и настраиваемую фотолюминесценцию (PL). Кроме того, учёные продемонстрировали,

что состояние их поверхности может быть изменено путем выбора соответствующего органического растворителя в процессе лазерного облучения, чтобы настроить PL-свойства синтезированных наноточек.

Лазерная абляция является эффективным методом получения наноточек с узким распределением по размерам, хорошей растворимостью в воде и характеристиками флуоресценции. Однако сложность эксплуатации и высокая стоимость ограничивают его применение. [24]

1.4.3. Кислотное окисление

Обработка кислотными окислителями широко использовалась для отшелушивания и разложения объемного углерода на наночастицы с одновременным введением гидрофильных групп, например гидроксильной или карбоксильной, на его поверхности для получения углеродных наноточек, что могло бы значительно улучшить растворимость в воде и характеристики флуоресценции.

В 2014 году учёные сообщили о крупномасштабном синтезе наноточек, легированных гетероатомом, путем кислотного окисления с последующим гидротермальным восстановлением. Сначала углеродные наночастицы, полученные из китайских чернил, окисляли смесевым раствором HNO_3 , H_2SO_4 и NaClO_3 . Затем окисленные наноточек подвергали гидротермической реакции с диметилформамидом (DMF), гидросульфидом натрия (NaHS) и селенидом натрия (NaHSe) в качестве источника азота, источника серы и источника селена по отдельности. [24]

Полученные N-CQD, S-CQD и Se-CQD продемонстрировали перестраиваемые характеристики ФЛ, более высокий квантовый выход (QY) и более длительное время жизни флуоресценции, чем чистые CQD. Такие высоколегированные CQD могут обладать способностью поглощать ионы других металлов, такие как Fe^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+} , с образованием так называемых одноатомных катализаторов (SAC). [24]

1.4.4. Пути горения / термические пути

В последнее время наблюдается большой интерес к разработке стратегий синтеза углеродных наноточек "снизу вверх" из-за простоты масштабируемого производства, точной контролируемой конструкции исходных молекул, низкой стоимости и экологичности эксплуатации.

Например, получили углеродные наноточки путем сжигания лимонной кислоты с последующей функционализацией карбоксильными группами путем конъюгации фрагментов уксусной кислоты при высокой температуре. [24]

Полученные наноточки обладали однородным размером частиц 8,5 нм и богатыми карбоксильными группами на их поверхности. Такие кислородсодержащие фрагменты способствовали бы адсорбции молекул воды, что благоприятно для электрокаталитического процесса в водном растворе. [24]

1.4.5. Микроволновый пиролиз

Среди подходов "снизу вверх" метод микроволнового пиролиза хорошо зарекомендовал себя благодаря своей скорости. Это простой, быстрый и экологически чистый метод получения углеродных наноточек, богатых кислородсодержащими группами, которые могли бы стать координационными центрами ионов металлов при разработке электрокатализаторов на основе углерода. [24]

1.4.6. Гидротермальный / сольвотермический синтез

В частности, гидротермальный метод является одной из наиболее часто используемых процедур в синтезе углеродных наноточек, поскольку установка проста, а конечная частица почти однородна по размеру. При типичном подходе небольшие органические молекулы и/или полимеры растворяются в воде или органическом растворителе с образованием предшественника реакции, который затем переносят в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновой облицовкой. Органические молекулы и / или полимеры сливались вместе при относительно высокой температуре, образуя углеродные ядра-затравки, а затем превращались в наноточки с размером частиц менее 10 нм. [24]

Наноточки были синтезированы с использованием лимонной кислоты и этилендиамина в качестве источников углерода и азота с высоким выходом продукта при гидротермальном процессе, являясь желательным биосенсором для обнаружения Fe^{3+} в живых клетках. Учёные получили полноцветные углеродные наноточки с регулируемой флуоресценцией на различных длинах волн путем настройки количества графитового азота в гидротермальных условиях. Более того, обнаружили, что биомолекулы с богатым запасом

углерода и азота могут быть использованы для точной настройки внутренних структур наноточек при гидротермальной конденсации.

Простой процесс синтеза и контролируемое легирование гетероатомами делают этот метод многообещающим подходом к проектированию и изготовлению нового электрокатализатора с настраиваемым легирующим составом и электронными структурами. [24]

1.4.7. Метод электрохимии

Электрохимический метод — это простая и удобная технология получения, которую можно проводить при нормальных условиях температуры и давления.

О синтезе углеродных наноточек электрохимическим методом широко сообщалось из-за того, что легко настраивать размер частиц и характеристики PL синтезированных наноточек. В 2015 году учёные получили наноточки с синим излучением со средним размером частиц 2,4 нм путем электрохимической карбонизации цитрата натрия и мочевины в деионизированной (DI) воде, которая может быть использована в качестве высокочувствительного детектора Hg^{2+} в сточных водах. [24]

Метод электрохимического синтеза также эффективен и широко используется для изготовления эффективного электрокатализатора, но о наноточках, синтезированных этим методом, применяемом для электрокатализатора, сообщается редко. [24]

1.5. Пищевые отходы для синтеза углеродных наноточек

Пищевые отходы также могут быть использованы для синтеза углеродных наноточек, например:

1. Некоторые фрукты, такие как цитрусовые, папайя, ананас, гранат, бананы, яблоки, виноград и арбуз, а также остатки овощей (чеснок, картофель, морковь, лук, огурец).
2. Некоторые напитки, например: кофе, зелёный чай, йогурт и молоко.
3. Скорлупа яиц, которая является дешёвым и легкодоступным материалом, содержит большое количество углерода и может быть использована для синтеза углеродных наноточек.

4. Остатки после обработки зерновых культур, таких как рис, пшеница или кукуруза, а также использованное масло для жарки и другие растительные продукты (листья мяты, алоэ вера, шафран, специи, лимонная и щавелевая кислота).
5. Некоторые привычные для нас сладости (мёд, карамель, патока из сахарной свеклы) и скорлупа орехов (арахис и грецкий орех).
6. Конечные части раковин моллюсков или панцири креветок содержат значительное количество углерода и также могут быть использованы для синтеза углеродных наноточек. [27-34]

1.6. Синтез углеродных наноточек в домашних условиях

1.6.1. Синтез на основе соевого молока

Водорастворимые, легированные азотом флуоресцирующие углеродные наноточки были получены с помощью простого нагревания соевого молока. Китайские исследователи, осуществившие этот синтез, заявляют, что разработанный дешевый и экологически безопасный подход позволяет получить углеродсодержащий наноматериал, который может найти применение в качестве контраста для биологических исследований, а также проявляет электрокаталитические свойства.

Для получения углеродных наноточек достаточно прокипятить соевое молоко в течение трех часов. Молоко при этом подвергается карбонизации, функционализации поверхности и легированию. Соевые бобы представляют собой хороший источник углерода, кислорода, и азота из-за высокого содержания в них углеводов, белков и липидов. Исследователи обработали соевые бобы бытовой машиной для изготовления соевого молока, после чего они подвергали полученный раствор гидротермическому нагреванию при температуре 180°C и получали легированные азотом углеродные наноточки.

Получаемые в результате кипячения соевого молока наноточки демонстрируют хорошую растворимость в воде и интересные фотолюминесцентные свойства, что делает их практически идеальными для применения в биологических исследованиях. [35]

1.6.2. Синтез на основе уксуса и сахара

Для получения углеродных наноточек необходимо добавить в стеклянную миску 1 стакан воды, 1/4 стакана уксуса, 6 столовых ложек сахара (80 грамм) и разогреть в микроволновой печи в течение 5 минут.

Сахарозу необходимо расщепить в процессе *инверсии* (расщепление на фруктозу и глюкозу). Инверсия сахарозы широко используется при изготовлении конфет, так как после этого процесса сахар становится менее зернистым. Кислота (CH_3COOH), находящаяся в составе уксуса, сокращает время, необходимое для этого, до нескольких минут, особенно при нагревании.

Необходимо дать чаше остыть, чтобы с ней можно было безопасно обращаться и медленно добавить в раствор 20 граммов пищевой соды (NaHCO_3). Для синтеза раствор должен быть базовым, поэтому мы добавляем достаточное количество пищевой соды, чтобы нейтрализовать кислоту и повысить pH.

Далее следует прогреть базовый раствор в микроволновой печи в течение 5 минут. Жидкость пожелтеет, а затем потемнеет. По мере увеличения концентрации углеродных наноточек жидкость будет становиться все темнее и темнее.

Необходимо дать чаше остыть, а затем добавить небольшое количество полученного вещества в колбу, наполовину заполненную водой. Смесь углеродных наноточек и сахара должна светиться зеленым светом под воздействием ультрафиолетового излучения. [36]

1.7. Флуоресценция углеродных наноточек.

Флуоресценция, или флюоресценция — это физический процесс излучения кванта света при спонтанном переходе электрона с возбуждённого уровня на основной.

Для возникновения флуоресценции вещество должно быть оптически возбуждено. При оптическом возбуждении вещество переходит из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией. В физике состояние с меньшей энергией обычно предпочтительнее, поэтому вещество через некоторое время переходит обратно в это состояние. Этот переход может, но не обязательно должен, происходить с испусканием фотонов. [44]

Исследователи проанализировали и сравнили химический состав углеродных точек, проявляющих синюю и многоцветную флуоресценцию с помощью ИК спектроскопии. Было обнаружено, что поверхность точек, дающих флуоресценцию в разных цветах, содержит функциональные группы с двойными связями C=O и C=N. Удаление этих групп с помощью обработки боргидридом натрия привело к понижению интенсивности эмиссии в некоторых областях. Это обстоятельство позволило предположить то, что за излучение углеродных точек в различных областях спектра отвечают именно функциональные группы. [45]

2. Используемые в работе методы синтеза углеродных наноточек

2.1. Метод синтеза из кожуры арбуза

1. Отделите арбузную корку от 1/4 арбуза средних размеров.
2. Очистите кожуру арбуза от белой мякоти, чтобы осталась только зелёная оболочка.
3. Нарезьте зелёную кожуру на кубики размером 1×1 см.
4. Равномерно распределите нарезанную кожуру по чашкам Петри и поставьте в печь при температуре 200-250°C.
5. Через 3 часа достаньте чашки из печи. Корки должны получиться полностью чёрными и сухими.
6. Тщательно растирайте полученные корки в фарфоровой ступке с пестиком до тех пор, пока не образуется однородный мелкий порошок.
7. Для подтверждения свойств флуоресценции приготовьте раствор из полученного порошка.

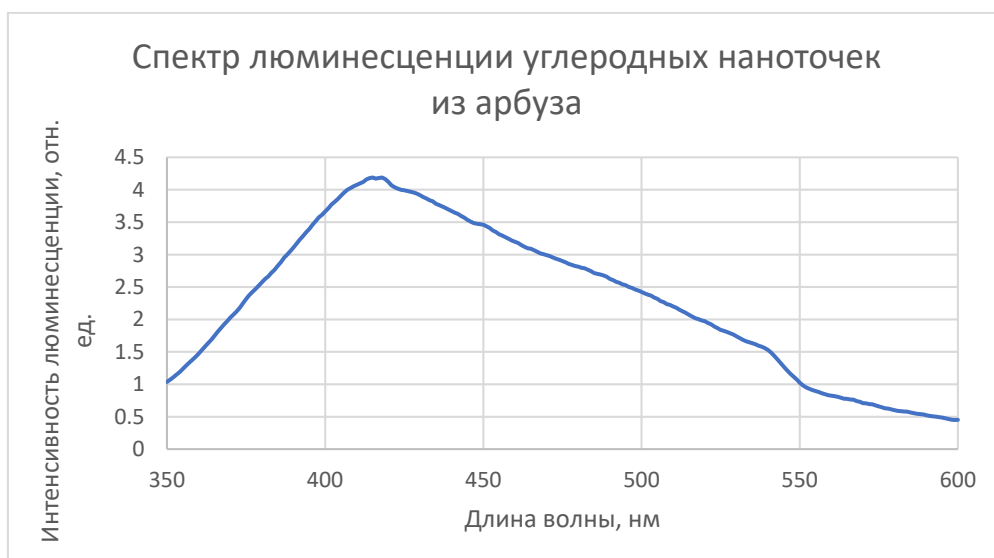
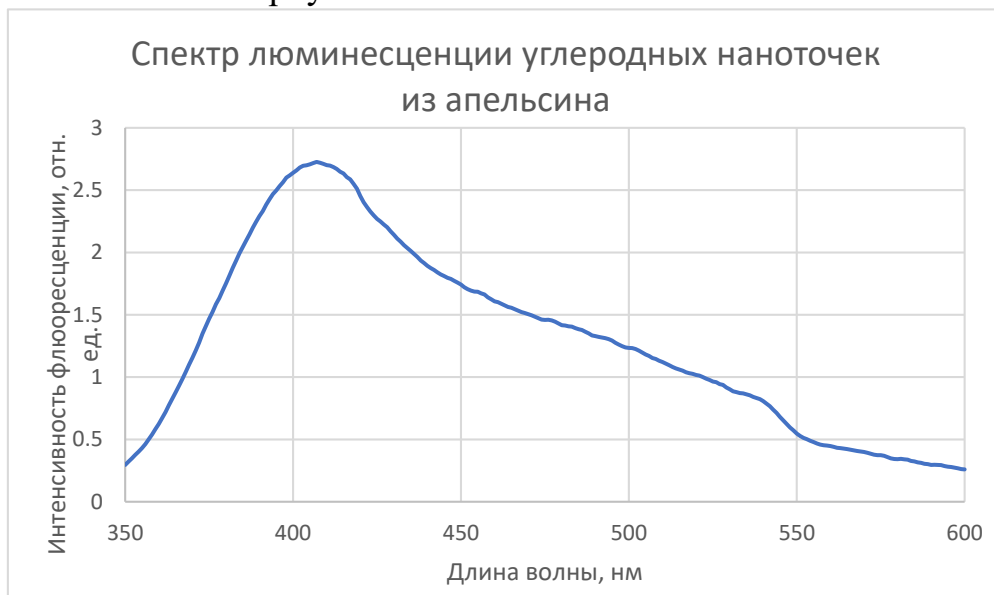
2.2. Метод синтеза из кожуры апельсинов

1. Очистите два апельсина от кожуры.
2. Удалите альbedo (белая внутренняя часть кожуры), чтобы осталась только оранжевая оболочка.
3. Нарезьте кожуру на тонкие полоски.
4. Положите нарезанную кожуру в стеклянную колбу и добавьте 100 мл дистиллированной воды.
5. Поместите колбу в микроволновую печь на 5 минут при высокой мощности.
6. Остудите смесь до комнатной температуры.

7. Произведите фильтрацию смеси для удаления необработанных остатков.
8. Добавьте 10 г лимонной кислоты в полученный раствор и тщательно перемешайте.
9. Нагревайте смесь в микроволновой печи на высокой мощности в течение 3 минут.
10. Остудите смесь до комнатной температуры.
11. Для подтверждения свойств флуоресценции приготовьте раствор из небольшого количества получившейся смеси.

3. Результаты эксперимента.

В ходе эксперимента мы получили углеродные наноточки. На следующих графиках будет представлен спектр люминесценции полученных наноточек из апельсина и арбуза.



Выводы:

В ходе работы мы:

1. Изучили свойства и строение углеродных наноточек и нашли их практическое применение в различных сферах;
2. Собрали и проанализировали информацию об основных направлениях использования углеродных наноточек;
3. Выявили возможные пищевые отходы, которые будут пригодными для синтеза углеродных наноточек;
4. Разработали методику синтеза углеродных наноточек из арбузной корки и апельсиновой кожуры;
5. Проанализировали эффективность разработанных методик;
6. Исследовали образцы полученных углеродных наноточек, практически проверили их эффективность, изучили люминесценцию полученных наноточек.

Список литературы

1. Характеристика элементов неметаллов углерод / Сайт «flagranit.ru» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://flagranit.ru/himiya/kharakteristika-elementov-nemetallov-uglerod> - Дата доступа: 23.06.2023
2. Хлор [Электронный ресурс] / 30school.ru – Образовательный портал. – Режим доступа: <http://30school.ru/referaty/khimiya/uglerod-khimicheskij-element.html> - Дата доступа: 23.06.2023
3. Алмаз. Карбин. Кокс [Электронный ресурс] / ФОКСФОРД - Образовательный портал. – Режим доступа: <https://foxford.ru/wiki/himiya/uglerod> - Дата доступа: 23.06.2023
4. Графит. / Сайт «Википедия. Свободная энциклопедия» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Графит> - Дата доступа: 23.06.2023
5. Фуллерен, его производство, свойства и применение / Сайт «ВТОРАЯ ИНДУСТРИАЛИЗАЦИЯ РОССИИ» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://втораяиндустриализация.рф/fulleren-allotropnaya-forma-ugleroda/> - Дата доступа: 23.06.2023
6. Главный материал будущего: графен, фосфорен или силицен / Сайт «medium.com» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://medium.com/eggheado-science/-b319afea7849> - Дата доступа: 23.06.2023
7. «Углеродное» будущее электроники / Сайт «ixbt.com» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ixbt.com/editorial/carbon.shtml#nanotube> - Дата доступа: 23.06.2023
8. Графен / Сайт «Wikipedia» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene> - Дата доступа: 23.06.2023
9. Наноалмазы, их свойства. Структура продуктов детонационного синтеза и ее влияние на выбор технологии переработки эластомерных материалов [Электронный ресурс] / СЕВЕРО – ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М. К. АММОСОВА -

- Образовательный портал. – Режим доступа: <https://yagu.s-vfu.ru/mod/page/view.php?id=24017> - Дата доступа: 23.06.2023
10. Нанографит / Сайт «MasterPLEX профессиональный утеплитель» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://мастерплекс.рф/nanografit/> - Дата доступа: 23.06.2023
 11. Графен, углеродные нанотрубки и фуллерены [Электронный ресурс] / СТУДОПЕДИЯ. НЕТ. Информационный студенческий ресурс - Образовательный портал. – Режим доступа: https://studopedia.net/6_107924_grafen-uglerodnie-nanotrubki-i-fullereni.html - Дата доступа: 23.06.2023
 12. Синтез и исследование углеродных квантовых точек [Электронный ресурс] / Студенческий научный форум - 2022 - Образовательный портал. – Режим доступа: <https://scienceforum.ru/2022/article/2018031785> - Дата доступа: 23.06.2023
 13. В ИТМО создали углеродные наноточки с широкой спектральной активностью. Их можно применять в биомедицине / Сайт «VITMO/NEWS» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://news.itmo.ru/ru/science/photonics/news/12848/> - Дата доступа: 23.06.2023
 14. Светящийся углерод для борьбы с раком: что такое углеродные точки и почему они так важны для медицины / Сайт «VITMO/NEWS» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://news.itmo.ru/ru/science/photonics/news/12948/> - Дата доступа: 27.06.2023
 15. Квантовые электронные компоненты Часть 1. Молекулярная электроника и квантовые точки / Сайт «СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕКТРОНИКА» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.soel.ru/online/kvantovye-elektronnye-komponenty-chast-1-molekulyarnaya-elektronika-i-kvantovye-tochki/> - Дата доступа: 27.06.2023
 16. Петербургские ученые придумали материал из паутины тигровых пауков / Сайт «RGRU» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://rg.ru/2022/07/12/reg-szfo/peterburgskie-uchenye-privdumali-material-iz-pautiny-tigrovyh-paukov.html> - Дата доступа: 27.06.2023

17. Углеродные квантовые точки для биомедицинских приложений: обзор и анализ / Сайт «frontiers» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2021.700403/full> - Дата доступа: 27.06.2023
18. Обзор методов получения квантовых точек углерода и современных достижений в биомедицине / Сайт «SCIENTIFIC JOURNAL» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://bph.kaznu.kz/index.php/zhuzhu/article/view/1420/1546> - Дата доступа: 27.06.2023
19. Наночастицы помогли улучшить качество изображения тканей для медицинской диагностики / Сайт «InScience» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://inscience.news/ru/article/russian-science/nanochasticy-pomogli-uluchshit-kachestvo-izobrazhe> - Дата доступа: 27.06.2023
20. Углеродные точки помогают в визуализации стволовых клеток / Сайт «dzen.ru» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://dzen.ru/a/XUSScLXpkgCuCU9h> - Дата доступа: 27.06.2023
21. Нанобиотехнологии: просто о сложном: учебное пособие / Е. С. Алешина, С.В. Лебедев; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2021. – 109 с. ISBN С. 48-54
http://elib.osu.ru/bitstream/123456789/14654/1/150431_20210630.pdf
22. Нанобиотехнологии: просто о сложном: учебное пособие / Е. С. Алешина, С.В. Лебедев; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2021. – 109 с. ISBN С. 32-41
http://elib.osu.ru/bitstream/123456789/14654/1/150431_20210630.pdf
23. Углеродные квантовые точки для биомедицинских приложений: обзор и анализ / Сайт «frontiers» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2021.700403/full> - Дата доступа: 27.06.2023
24. Мини-обзор углеродных квантовых точек: получение, свойства и электрокаталитическое применение / Сайт «frontiers» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2019.00671/full> - Дата доступа: 30.06.2023

25. Синтез и исследование углеродных квантовых точек [Электронный ресурс] / Студенческий научный форум - 2022 - Образовательный портал. – Режим доступа: <https://scienceforum.ru/2022/article/2018031785> - Дата доступа: 30.06.2023
26. Мочевина и лимоны помогли ученым из России создать "радужные" наноточки / Сайт «РИА НОВОСТИ» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ria.ru/20170301/1489043270.html> - Дата доступа: 07.07.2023
27. Отработанное масло для жарки как предшественник для одностадийного синтеза легированных серой углеродных точек с чувствительной к рН фотолюминесценцией / Сайт «ScienceDirect» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622314005351> - Дата доступа: 07.07.2023
28. Прогресс исследований в области синтеза углеродных точек и их применения в анализе пищевых продуктов / Сайт «ResearchGate» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/366224977_Research_Progress_in_the_Synthesis_of_Carbon_Dots_and_Their_Application_in_Food_Analysis - Дата доступа: 07.07.2023
29. Синтез углеродных нанодотов из сиропа сахарного тростника и их включение в композит на основе гидрогеля для изготовления инновационных флуоресцентных полимерных оптических волокон с микроструктурированной структурой / Сайт «MDPI» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.mdpi.com/2310-2861/8/9/553> - Дата доступа: 07.07.2023
30. Синтез и применение углеродных точек из пищевых продуктов и натуральных продуктов: обзор / Сайт «DergiPark» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://dergipark.org.tr/en/pub/jan/issue/36344/404274> - Дата доступа: 07.07.2023
31. Синтез и применение углеродных точек из пищевых и натуральных продуктов: обзор / Сайт «DergiPark» [Учебное пособие]. – Режим доступа: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/449619> - Дата доступа: 07.07.2023

32. Отходы биомассы производят углеродные точки / Сайт «encyclopedia» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://encyclopedia.pub/entry/7295> - Дата доступа: 07.07.2023
33. Изготовление, характеристики и терапевтическое применение нанодотов на основе углерода / Сайт «Hindawi» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2022/8031495/> - Дата доступа: 07.07.2023
34. Квантовые точки на основе щавелевой кислоты и 4-R-бензол-1,2-диамина / Сайт «patenton.ru» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://patenton.ru/patent/RU2738266C1> - Дата доступа: 07.07.2023
35. Водорастворимые, легированные азотом флуоресцирующие углеродные наноточки [fluorescent carbon nanodots (FCN)] были получены с помощью простого нагревания соевого молока. / Сайт «CHEMPORT.RU» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemport.ru/datenews.php?news=2870> - Дата доступа: 13.07.2023
36. Квантовые точки своими руками (нанотехнология на вашей кухне) / Сайт «AUTODESK Instructables» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.instructables.com/DIY-Quantum-DotsNanotech-in-Your-Kitchen/> - Дата доступа: 13.07.2023
37. Как очистить воду от железа своими руками / Сайт «Diasel Engineering» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://diasel.ru/article/kak-ochistit-vodu-ot-zheleza-svoimi-rukami/> - Дата доступа: 08.08.2023
38. Обезжелезивание воды / Сайт «FILTER-WATER.BY» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://filter-water.by/faq/pro-ochistku-vody-ot-jeleza> - Дата доступа: 08.08.2023
39. Определение концентрации железа в воде реагентами Nach Lange / Сайт «AquaAnalytics» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <clck.ru/35NwgH> - Дата доступа: 08.08.2023
40. Как определить железо в воде / Сайт «Diasel Engineering» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://diasel.ru/article/kak-opredelit-zhelezo-v-vode/> - Дата доступа: 08.08.2023

41. Углеродные наноматериалы для очистки воды / Сайт «ВОДАМАГАЗИНЕ» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://watermagazine.ru/analitika/obzori/23216-uglerodnye-nanomaterialy-dlya-ochistki-vody.html?amp> - Дата доступа: 08.08.2023
42. Важный процесс – нано очистка воды / Сайт «BWT» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bwt.ru/useful-info/vazhnyy-protsess-nano-ochistka-vody/> - Дата доступа: 08.08.2023
43. Забор проб воды для анализа: порядок взятия, техника безопасности, контроль качества / Сайт «ВИСТАРОС» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://vistaros.ru/stati/probootborniki-vody/otbor-prob-stochnoj-i-prirodnoj-vody.html> - Дата доступа: 08.08.2023
44. <https://www.asutpp.ru/fluorestsentsiya.html>
45. https://www.shp-lab.ru/index.php?route=information/news&news_id=74