

Naturalna synteza nanostruktur węglowych – metodą termalną

1. Wstęp teoretyczny

Kropki węglowe (ang. *carbon nanodots*, C-dots, CDs) posiadają interesujące właściwości fizyko-chemiczne tj.: emisja, dyspergowalność w środowisku wodnym, biokompatybilność, stabilność fotochemiczna, dzięki czemu znajdują zastosowanie w sensoryce, obrazowaniu biologicznym czy w badaniach nad inhibicją rozwoju komórek rakowych. CDs można przygotować z substancji organicznych (np. herbata, kawa, mleko, trawa, imbir, sok pomarańczowy, sok z cytryny) oraz małych cząsteczek organicznych (np. glicyna, glukoza, sacharoza).

Ze względu na szeroko dostępne, nietoksyczne prekursory, źródła literaturowe donoszą o wielu metodach syntezy CDs (np. ultrasonifikacja, piroliza mikrofalowa, metoda elektrochemiczna czy termalna), które w prosty i szybki sposób pozwalają otrzymać nanomateriał do dalszej obróbki.

Synteza metodą termalną polega na ogrzewaniu wodnego roztworu zawierającego prekursor CDs. Długość i intensywność podgrzewania wpływa na jakość otrzymanych CDs (im wyższa temperatura i dłuższy czas ogrzewania – bardziej homogeniczne nanostruktury). Dzięki tej metodzie otrzymuje się hydrofilowe CDs posiadające na powierzchni grupy hydroksylowe (-OH) oraz karboksylowe (-COOH). W celu urozmaicenia powierzchni CDs oraz nadania im nowych właściwości, można zastosować związki zawierające grupę aminową (-NH₂), polimery czy krzemionki.

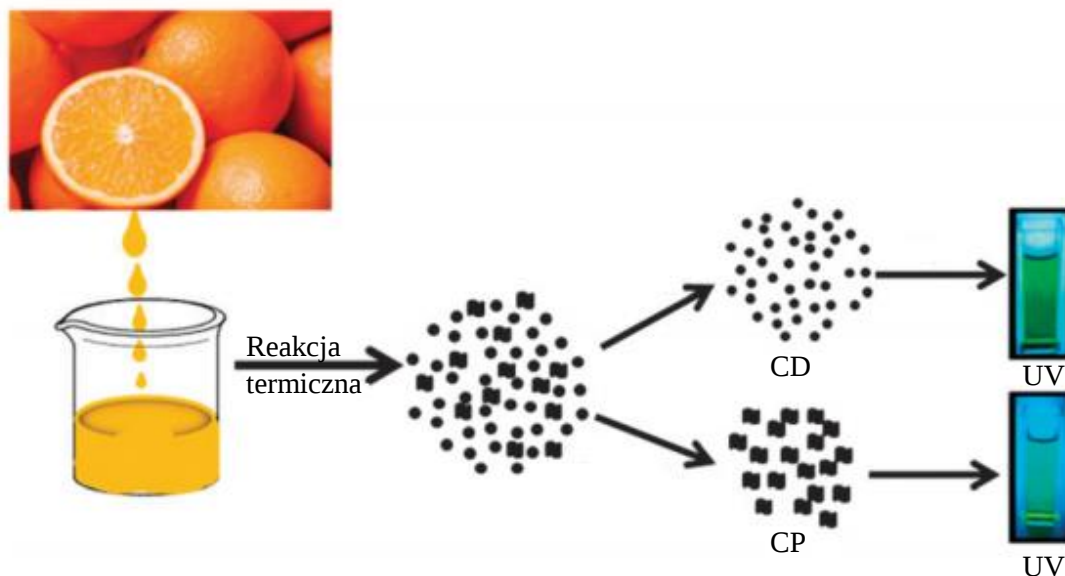
Synteza CDs metodą termalną z soku pomarańczowego

Sok pomarańczowy zawiera w swoim składzie: wodę, cukry proste (sacharoza, glukoza i fruktoza), kwasy organiczne (głównie cytrynowy, jabłkowy i winowy), a także związki zapachowe w postaci różnorodnych estrów, alkoholi, ketonów, laktonów czy węglowodorów, dzięki czemu jest dobrym źródłem prekursorów do syntezy CDs.

O ile sama synteza metodą termalną jest procesem niezłożonym, to mechanizm syntezy CDs z soku pomarańczowego jest procesem dość skomplikowanym, jednakże można wyróżnić takie etapy jak: odwodnienie, fragmentacja, polimeryzacja, kondensacja, karbonizacja.

W trakcie syntezy można wytworzyć dwa rozmiary węglowych nanostruktur (Rysunek 1): wysoko fluorescencyjne kropki węglowe o średnim rozmiarze: 1.5-4.5 nm oraz

gruboziarniste nanocząstki (ang. *coarse nanoparticles*, CP) o średnicy w zakresie 30-50 nm i słabszych właściwościach fluorescencyjnych.



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie powstawania nanostruktur węglowych w trakcie reakcji termicznej.

2. Cel ćwiczenia

- Synteza nanocząstek metodą reakcji termalnej
- Zbadanie właściwości wytworzonych nanocząstek węglowych

3. Bezpieczeństwo

Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia:

- Upewnij się, że zapoznałeś się z zasadami bezpiecznej pracy w laboratorium
- Znasz zagrożenia wynikające z pracy z urządzeniami laboratoryjnymi oraz odczynnikami chemicznymi
- Przedstaw prowadzącemu uzupełnioną Tabelę I z podpunktu 3. **Odczynniki chemiczne**
- Ubierz:
 - fartuch laboratoryjny
 - okulary ochronne
 - rękawice nitrylowe

4. Odczynniki chemiczne

Lp.	Nazwa PL	Nazwa ANG	Wzór sumaryczny	Nr CAS	Zagrożenia/toksyczność	Pierwsza pomoc
1	Alkohol etylowy (etanol)	Ethanol		64-17-5		
2	Dichlorometan	Dichloromethane		75-09-2		
3	Aceton	acetone		67-64-1		
4	Wodorowęglan sodu	sodium bicarbonate		144-55-8		
5	Sok pomarańczowy	Wypisz związki organiczne jakie się w nim znajdują (min. 3)				

5. Materiały

- Cylinder miarowy
- 8 x falkon (15 ml)
- Zlewka (50 ml)
- Woda dejonizowana
- Kuwety polimerowe
- Pipeta automatyczna (1ml)

6. Stanowisko aparaturowe

- Mieszadélko
- Mieszadło magnetyczne
- Termometr
- Wirówka obrotowa
- Vortex

7. Instrukcja do wykonania ćwiczenia

Do zlewki o pojemności 100 ml odmierzą 6 ml soku pomarańczowego, następnie dodaj 10 ml etanolu. Wsadź delikatnie mieszadélko magnetyczne do zlewki, następnie ustaw ją na mieszadle magnetycznym. Rozpocznij mieszanie oraz ogrzewanie roztworu, sprawdzając za pomocą termometru zmiany temperatury.

Gdy temperatura osiągnie 65-70°C, dodaj 30 mg wodorowęglanu sodu. Następnie zacznij odliczać czas – 45 minut. Po tym czasie, przenieś zlewkę do pojemnika z zimną wodą i pozostaw roztwór do uzyskania temperatury pokojowej (sprawdzaj zmiany za pomocą termometra). Roztwór przelej, w równych ilościach, do 4 falkonów, następnie do każdego z nich dodaj po 4 ml dichlorometanu, w celu pozbycia się organicznych związków, które nie uległy reakcji. Falkony wstaw do wirówki na najwyższe obroty, 5 minut. Z otrzymanego, dwufazowego roztworu, zbierz tylko warstwę wodną (górną): 2ml przenieś do kuwety plastikowej (podpisz ją A), pozostałą ilość rozdziel po równo na dwa falkony. Dodaj po 4 ml acetonu do każdego. Ponownie wsadź falkony do wirówki na 5 min, na najwyższe obroty. Zlej roztwór znad osadu do pustej zlewki, a osad osusz. Do falkonów, w których znajduje się osad, dodaj po 1 ml wody dejonizowanej. Wymieszaj za pomocą vortexu, w celu całkowitego rozpuszczenia osadu. Otrzymane roztwory połącz i przelej do kuwety plastikowej (podpisz ją B). Zmierz widma PL otrzymanych roztworów.

8. Zakończenie pracy

Szkło laboratoryjne umyj wodą z kranu i detergentem. Następnie wypłukaj wodą DI. Na koniec przemyj małą ilością acetonu (zlewki do baniaka stojącego przy zlewce). Posprzątaj stanowisko pracy.

9. Raport z badań

Raport z badań powinien zawierać następujące elementy:

1. Wstęp teoretyczny
2. Cel eksperymentu
3. Wyniki:
 - a. Reakcja chemiczna (może być schematyczna)
 - b. Widma PL przygotowanych roztworów
 - c. Zdjęcie przygotowanych próbek
 - d. Analiza zaobserwowanych różnic w kolorze i widmie PL próbek, z zaznaczeniem, które są CD, a które CP
4. Wnioski
5. Literatura

10. Zagadnienia tematyczne

- Nanocząstki węgla – właściwości fizyczne (optyczne) i chemiczne
- Metody syntezy nanocząstek węglowych
- Zasady działania urządzeń wykorzystywanych w ćwiczeniu

11. Literatura

- [1] Wang Y., Hu A. (2014). "Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications", *Journal of Materials Chemistry C*, 2 (34), 6921–39.
- [2] Lim S.Y., Shen W., Gao Z. (2015). "Carbon quantum dots and their applications", *Chemical Society Reviews*, 44 (1), 362–81.
- [3] Sahu S., Behera B., Maitib T.K., Mohapatra S. (2012), „Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents”, *Chem. Commun.*, 48, 8835–8837.
- [4] Prathik R., Po-Cheng C., Arun Prakash P., Ya-Na C., Huan-Tsung C. (2015) „Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications”, *Mater. Today*, 18 (8), 447- 458.
- [5] Schneider E.M., Bäertsch A., Stark W.J., Grass R.N. (2019), „Safe One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Quantum Dots from Lemon Juice for a Hands-On Experience of Nanotechnology”, *J. Chem. Educ*, 96, 540–545.