

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202092142** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2021.09.30

(51) Int. Cl. **C09K 11/65** (2006.01)
C01B 32/15 (2006.01)
B82Y 30/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.10.08

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК ИЗ ПРЕКУРСОРА САЖИ БЕРЕСТЫ БЕРЕЗЫ**

(31) **2020109026**

(72) Изобретатель:

(32) **2020.03.01**

**Егорова Марфа Никитична,
Капитонов Альберт Николаевич (RU)**

(33) **RU**

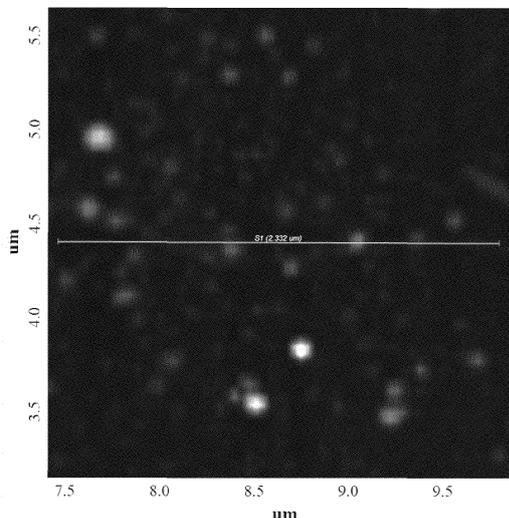
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

Винокуров А.А. (RU)

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "СЕВЕРО-
ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.К.
АММОСОВА" (RU)**

(57) Изобретение относится к нанотехнологии получения углеродных точек из прекурсора бересты березы и может быть использовано при изготовлении люминесцентных материалов для светодиодов в оптоэлектронных устройствах и биомедицине. Способ получения углеродных точек из прекурсора бересты березы, характеризующийся тем, что в качестве прекурсора используют сажу, полученную из копти после сжигания березовой коры, для чего получают смесь, включающую следующие компоненты, в мас.ч.: деионизованная вода - 100; 25% водный раствор аммиака - 36,0-36,6; сажа - 0,6-0,7; полученный раствор помещают в автоклав и дополнительно обрабатывают ультразвуком, после чего выдерживают в сушильной камере при температуре $180 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение $4 \pm 0,16$ ч и охлаждают до температуры $25 \pm 5^\circ\text{C}$, затем раствор фильтруют, пропуская через мембрану с размерами ячеек $0,1 \pm 0,05$ мкм, и подвергают диализной очистке в течение 12 ± 1 ч. В результате получают раствор с концентрацией углеродных точек $0,26-0,27$ мг/мл, при этом размеры образований составляют до 60 нм. Использование настоящего изобретения позволяет получить раствор углеродных точек из сажи березовой коры, синтезированный простым гидротермальным методом, при этом раствор нетоксичен, обладает высокой интенсивностью люминесценции и стабильностью.



A1

202092142

202092142

A1

Способ получения углеродных точек из прекурсора сажи бересты березы

Изобретение относится к нанотехнологии и может быть использовано при изготовлении люминесцентных материалов для светодиодов, в оптоэлектронных устройствах и биомедицине.

Известно, что углеродные точки являются новым классом углеродных люминесцентных наноматериалов, которые пришли на смену традиционным полупроводниковым квантовым точкам, широкое применение которых ограничено из-за таких недостатков, как высокая токсичность, низкая биосовместимость, высокая стоимость и низкая химическая инертность. Углеродные точки характеризуются низкой токсичностью, высокой биосовместимостью, хорошей химической инертностью и растворимостью. В связи с этим они обладают большим потенциалом для применения в различных областях.

При этом известно применение углеродных точек при изготовлении сенсоров для определения концентрации ионов тяжелых металлов, например, в воде (см. CN №106629663 А, кл. В82У 20/00, опубл. 10.05.2017; CN №104357048 А, кл. G01N 21/64, опубл. 18.02.2015; RU №2702418, кл. G01N 21/64, В82У 40/00, опубл. 08.10.2019).

В области синтеза углеродных точек известен способ получения углеродных точек на основе соломы (см. CN №110157423 А, кл. С09К 11/65, В82У 20/00, В82У 40/00, G01N 21/64, опубл. 18.04.2018), в котором посредством высокотемпературного кальцинирования соломы из биомассы, добавления воды для растворения и фильтрации получают углеродные точки с синей флуоресценцией. При этом, получаемые частицы предназначены для селективного обнаружения ионов железа в воде.

Кроме того, известен способ получения голубых флуоресцентных углеродных точек из полубитуминозных третичных высокосернистых индийских углей посредством влажного химического метода с помощью

ультразвука (см. US №20180251678 A1, кл. C09K 11/65, C01B 32/15, C01B 32/184, C09D 5/22, C09D 7/12, G01N 33/58, опубл. 06.09.2018).

При этом известные технические решения имеют локальный характер осуществления, включают многоступенчатые процессы синтеза и очистки, предусматривающие использование специального дорогостоящего оборудования и реактивов.

Способ синтеза углеродных точек из сажи свечи (см. Haipeng Liu, Tao Ye, and Chengde Mao, Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 6473 –6475, DOI: 10.1002/anie.200701271) заключается в получении флуоресцентных углеродных точек из сажи, которая получается в процессе горения свечи с помощью окислительной обработки кислотой и использовании в процессе очистки электрофореза в полиакриламидном геле (ПААГ). Полученные углеродные точки, которые были разделены на 9 разных фракций, обладают разными люминесцентными свойствами.

Недостатками известного способа являются недлительная стабильность раствора и сложный этап очистки углеродных точек.

Известен способ синтеза графеновых квантовых точек из сажи CX-72 (см. Yongqiang Dong, Congqiang Chen, Xinting Zheng, Lili Gao, Zhiming Cui, Hongbin Yang, Chunxian Guo, Yuwu Chi, Chang Ming Li, One-step and high yield simultaneous preparation of single- and multi-layer graphene quantum dots from CX-72 carbon black / *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 8764, DOI: 10.1039/c2jm30658a), который заключается в химическом окислении сажи CX-72 азотной кислотой при повышенной температуре.

При этом в известном решении используют токсичные (опасные) соединения, дорогостоящие реактивы и способ включает многоступенчатые процессы синтеза и очистки.

Известен способ синтеза оксид-графеновых квантовых точек из сажи, полученной при неполном сгорании древесины *Cunninghamia lanceolata* (см. Qiujun Lu, Cuiyan Wu, Dan Liu, Haiyan Wang, Wei Su, Haitao Li,

Youyu Zhang, Shouzhuo Yao / Green Chem., 2017, 19, 900-904, DOI:10.1039/C6GC03092K). Сущность метода заключается во взаимодействии сажи и пероксида водорода при температуре 180⁰С в течение 90 мин в политетрафторэтиленовом автоклаве (гидротермальный синтез).

Недостатками известного решения являются нестабильность полученных оксид-графеновых точек и использование относительно дорогих реактивов.

Задача, на решение которой направлено заявленное изобретение, выражается в создании способа получения углеродных точек без поверхностной пассивации на основе оригинального прекурсора, характеризующегося относительной технологической простотой и экономичностью процессов синтеза.

Технический эффект, получаемый при решении поставленной задачи, выражается в получении раствора углеродных точек из сажи, синтезированных простым гидротермальным методом, без использования дорогостоящего оборудования и реактивов. Получаемые растворы углеродных точек нетоксичны, обладают высокой стабильностью и интенсивностью люминесценции.

Для решения поставленной задачи способ получения углеродных точек из прекурсора бересты березы характеризуется тем, что в качестве прекурсора используют сажу, полученную из копоти после сжигания березовой коры, для чего, получают смесь, включающую следующие компоненты, в масс.ч.: деионизованная вода – 100; 25 % водный раствор аммиака – 35,8-36,2; сажа – 0,66-0,68, полученный раствор помещают в автоклав и дополнительно обрабатывают ультразвуком, затем выдерживают в сушильной камере при температуре 180±2⁰С в течение 4±0,16 часов и после охлаждения до температуры 25±5⁰С смесь фильтруют, пропуская через мембрану с размерами ячеек 0,1±0,05 мкм, и

подвергают диализной очистке в течение 12 ± 1 часов, при этом, полученный раствор содержит углеродные точки с размером до 60 нм.

Сопоставительный анализ признаков заявленного способа с признаками аналогов свидетельствует о соответствии заявленного способа критерию «новизна».

Совокупность признаков изобретения обеспечивает решение заявленной технической задачи, а именно, получение высоколюминесцентных и стабильных углеродных точек из сажи.

Сущность заявленного способа углеродных точек заключается во взаимодействии сажи, полученной при сгорании березовой коры, с водой и водным раствором аммиака при температуре $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ в политетрафторэтиленовом автоклаве в течение $4\pm 0,16$ час.

Заявленное техническое решение иллюстрируется чертежом, где на фигуре 1 показан снимок атомно-силового микроскопа поверхности углеродных точек, осажденных на подложку из оксида кремния; на фигуре 2 – график латеральных размеров образований (углеродных точек) на поверхности подложки; на фигуре 3 - ИК-спектр углеродных точек, синтезированных из сажи березовой коры; на фигуре 4 - спектры поглощения водных растворов углеродных точек из сажи березовой коры (на основе снимков на спектрофотометре UNICO-2804), характеризующие ультрафиолетовое поглощение; на фигуре 5 – спектры излучения углеродных точек из сажи березовой коры (на основе снимков на спектрометре Perkin Elmer LS 50B), характеризующие люминесцентные свойства получаемых растворов.

В качестве исходного сырья используют копоть от горения коры березы, собранной на стеклянную пластину поверх тлеющей коры. В качестве источника азота, как допирующего (легирующего) агента, используют водный раствор аммиака, обладающего низкой токсичностью и легкой летучестью.

Осуществление изобретения достигается следующим образом.

Для экспериментального исследования в политетрафторэтиленовую емкость (автоклав) с корпусом из нержавеющей стали загружали компоненты смеси из расчета на 100 масс.ч. деионизованной воды, а именно, в $15 \pm 0,1$ мл деионизованной воды растворяли $6 \pm 0,1$ мл 25 % водного раствора аммиака (36 масс.ч.), в готовый раствор взвешивали $0,1 \pm 0,05$ г сажи (0,67 масс.ч.), полученной при сгорании березовой коры. При этом, для исследований варьировали содержание сажи в пределах 0,6-0,7 масс.ч., раствора аммиака – 35,98-36,58 масс.ч.

Экспериментальную смесь с содержанием сажи обрабатывали слабым ультразвуком для лучшего смешивания при следующих режимных параметрах: частота 50 Гц, продолжительность 5 мин. Далее автоклав с раствором помещали в сушильный шкаф и выдерживали в течение $4 \pm 0,16$ часов при $180 \pm 2^\circ\text{C}$. После чего, автоклав охлаждали до достижения температуры $25 \pm 5^\circ\text{C}$.

Полученный раствор приобретал бледно-желтый цвет. После фильтрования раствора через трековую мембрану с размерами ячеек $0,1 \pm 0,05$ мкм выполняли диализную очистку для удаления побочных продуктов реакции. Для чего, раствор в диализном мешке помещали в деионизованную воду и подвергали постоянному перемешиванию. Продолжительность процесса очистки составляла 12 ± 1 часов.

Далее, очищенный раствор исследовали на содержание углеродных точек. Результаты экспериментов в условиях варьируемых параметров приведены в таблице.

Авторами полученные углеродные точки исследованы на атомно-силовом микроскопе Integra Spectra для изучения морфологии и примерной оценки размеров частиц. При этом на снимке поверхности углеродных точек, осажденных на подложку из оксида кремния (см. фиг. 1), отчетливо проявлена сферическая форма образований, латеральные размеры которых колеблются в пределах 15-60 нм (см. фиг. 2).

Образования представляют собой агрегированные частицы, полученные в результате слипания мелких углеродных точек из сажи друг с другом с образованием более крупных формирований. Подобные явления объясняются термодинамической нестабильностью малых по размеру частиц в растворе в результате их высокой поверхностной энергии, что, в свою очередь, определяет высокую реакционную способность малых частиц.

Состав полученных углеродных точек доказывали ИК-спектрами образцов углеродных точек из сажи березовой коры, снятых на спектрометре Varian-7000 (см. фиг. 3). На ИК-спектре углеродных точек, синтезированных из сажи березовой коры, полосу при 1152 см^{-1} приписывают валентным колебаниям группы C-O-C, а полоса при 1022 см^{-1} соответствует валентным колебаниям группы C-OH. При этом полосы поглощения при 1409 см^{-1} приписываются к группе N-H, что свидетельствует о N-легировании ядра углеродных точек. Таким образом, в результате ИК-спектроскопического исследования определено присутствие азота на поверхности углеродных точек из сажи березовой коры.

Спектры поглощения водных растворов углеродных точек из сажи березовой коры снимали на спектрофотометре UNICO-2804 (см. фиг. 4, 5).

На спектрах поглощения образцов углеродных точек присутствуют пики 228 и 282 нм, что считается предпосылкой к тому, что углеродные точки, синтезированные из сажи, обладают глубоким ультрафиолетовым поглощением. Пик поглощения при 228 нм обусловлен $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в связи C=C, а пик при 282 нм соответствует $n \rightarrow \pi^*$ переходу в связи C=O (см. фиг. 4).

Полученные углеродные точки обладают зависимыми от изменения длины волны возбуждения люминесцентными свойствами. Смещение максимумов спектров люминесценции происходит от 400 до 480 нм при изменении длины волны возбуждения от 300 до 400 нм (см. фиг. 5), что

свидетельствует о том, что центрами люминесценции выступают функциональные группы на поверхности углеродных точек из сажи березовой коры.

При этом необходимо отметить, что оптимальное содержание сажи составляет 0,6-0,7 масс.ч. в пересчете на 100 масс.ч. деионизованной воды при содержании 25% водного раствора аммиака 36,0-36,6 масс.ч., при которых содержание углеродных точек в растворе составит 0,26-0,27 мг/мл, что достаточно для получения оптимальных люминесцентных свойств (см. таблицу). Дальнейшее увеличение концентрации углеродных точек приведет к снижению люминесценции или полному ее отсутствию из-за эффектов тушения.

Таким образом, заявленное техническое решение позволяет получить раствор углеродных точек из сажи березовой коры, синтезированный простым гидротермальным методом, при этом раствор нетоксичен, обладает высокой интенсивностью люминесценции и стабильностью.

Таблица

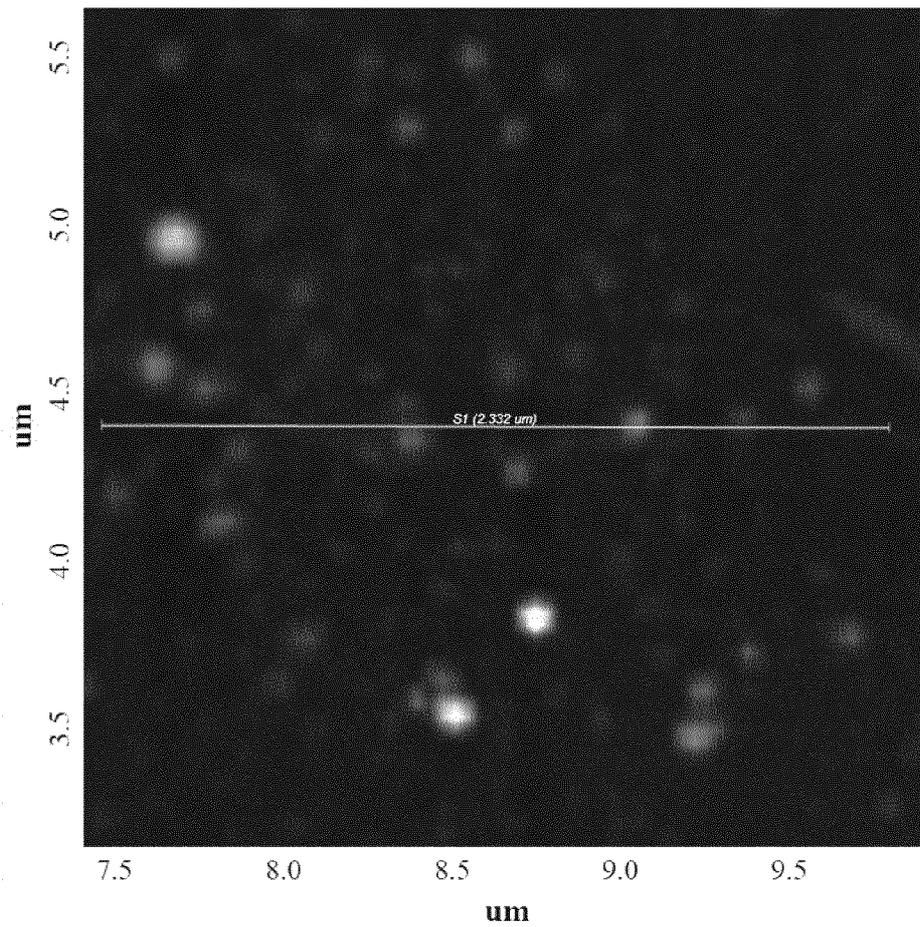
Различные комбинации источников углерода и азота и их концентрации

Сажа, масс. ч.	NH ₃ , масс. ч.	C, мг/мл
0,6	35,98	0,268
0,67	36,28	0,27
0,7	36,58	0,272

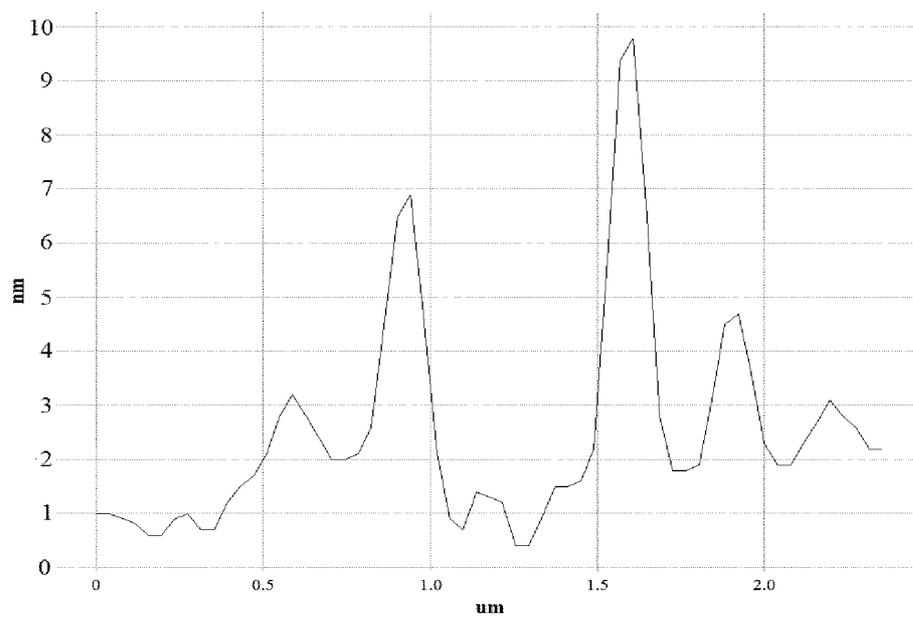
Формула изобретения

Способ получения углеродных точек из прекурсора бересты березы, характеризующийся тем, что в качестве прекурсора используют сажу, полученную из копти после сжигания березовой коры, для чего, получают смесь, включающую следующие компоненты, в масс.ч.: деионизованная вода – 100; 25 % водный раствор аммиака – 36,0-36,6; сажа – 0,6-0,7, полученный раствор помещают в автоклав и дополнительно обрабатывают ультразвуком, после чего, выдерживают в сушильной камере при температуре $180 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение $4 \pm 0,16$ часов и охлаждают до температуры $25 \pm 5^\circ\text{C}$, затем раствор фильтруют, пропуская через мембрану с размерами ячеек $0,1 \pm 0,05$ мкм, и подвергают диализной очистке в течение 12 ± 1 часов.

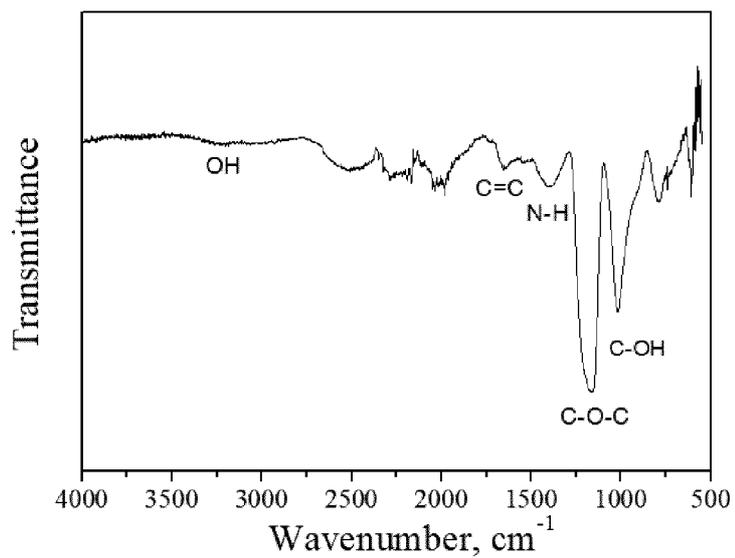
Способ получения углеродных точек из прекурсора сажи бересты березы



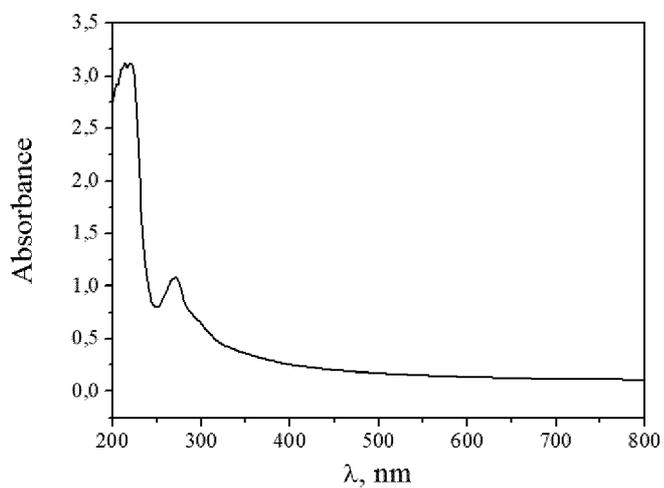
Фиг. 1



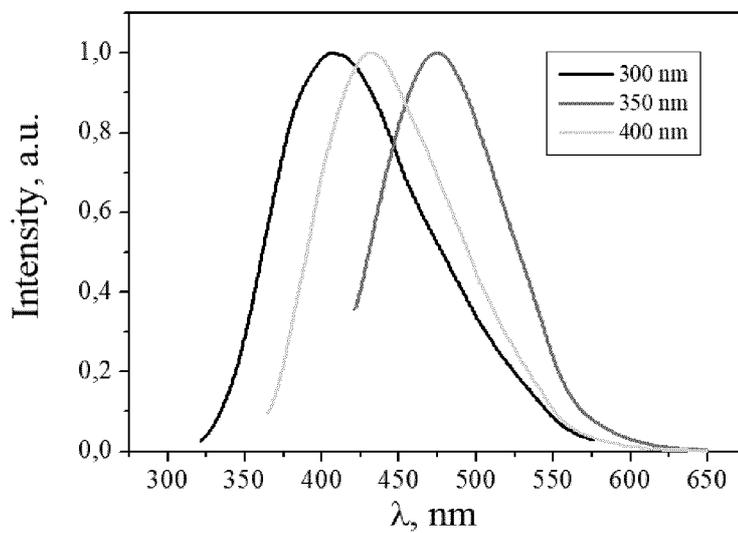
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:
202092142

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:
C09K 11/65 (2006.01)
C01B 32/15 (2006.01)
B82Y 30/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:
 Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
 C09K 11/65, C01B 32/15, B82Y 30/00

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	ЕГОРОВА М. Н. и др. Гидротермальный синтез люминесцирующих углеродных точек из глюкозы и сажи березовой коры. Журнал структурной химии, 2018, том 59, № 4, с. 814-819, ISSN: 0136-7463, разделы "Методы синтеза и исследования углеродных точек", "Экспериментальные результаты", "Выводы", фигуры 4-7	1
Y	КАПИТОНОВ А. Н. и др. Гидротермальный синтез углеродных точек и их люминесценция. Всероссийская конференция с международным участием: "Сильно коррелированные двумерные системы: от теории к практике", 18-23 июня 2018, Якутск, Россия. Под редакцией Ю.М. Григорьева и др. Издательский дом СВФУ, 2018, с. 72, ISBN 978-5-7513-2524-4, весь документ	1
Y	QIUJUN Lu и др. A facile and simple method for synthesis of graphene oxide quantum dots from black carbon. Electronic supplementary Material (ESI) for Green Chemistry. This journal is The Royal Society of Chemistry, 2017, p. 1-11, таблица S1	1
A	US 2018/0251678 A1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH) 06.09.2018, примеры, формула	1
A	CN 110157423 A (BENGBU UNIVERSITY) 23.08.2019, реферат	1

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:
 «А» - документ, определяющий общий уровень техники
 «D» - документ, приведенный в евразийской заявке
 «E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее
 «O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
 "P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
 «Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
 «У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
 «&» - документ, являющийся патентом-аналогом
 «L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **18/06/2021**

Уполномоченное лицо:
 Начальник Управления экспертизы



Документ подписан
электронной подписью

Сертификат: 1602592177464
 Владелец: С.Н. Рогожин
 Действителен: 13.10.2020-13.10.2021

Д.Ю. Рогожин