

## بررسی تأثیر دما و زمان فرآیند تولید نقاط کوانتومی گرافن به روش کربوره کردن بر ساختار، ریزساختار و خواص نوری

مریم نظری، حمیدرضا بهاروندی\* و ناصر احسانی

مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۶/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۴)

<https://doi.org/10.47176/jame.44.1.1080>

چکیده: نقاط کوانتومی گرافن عضو جدیدی از خانواده کربن‌ها می‌باشد که به دلیل برخورداری از خواص بی‌نظیر آن، کاربردهای بسیاری یافته و به سرعت در حال توسعه می‌باشند. هدف از این تحقیق دستیابی به این نانو ماده ارزشمند با استفاده از روش تولید راحت، سریع و آسان تحت عنوان کربوره کردن می‌باشد. بدین منظور ابتدا تولید از منبع اولیه گلوتامیک اسید در دماهای ۲۱۰، ۲۲۰ و ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های ۶۰ و ۹۰ ثانیه انجام شد. در ادامه با هدف بررسی خواص نقاط کوانتومی گرافن محصول، آزمون رامان و بررسی جذب ماوراء بنفش، نشر فتولومینسانس، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه و پراکنش نوری صورت گرفت. ریز ساختار توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ریخت‌شناسی سطح و فاصله صفحات توسط میکروسکوپ روبشی با وضوح بالا بررسی شد. نتایج نشان داد که بهترین حالت از نظر اندازه و توزیع پراکندگی ذرات، تولید در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۶۰ ثانیه بوده به گونه‌ای که بیش از ۴۵ درصد ذرات دارای اندازه ۳ نانومتر می‌باشند. همچنین بیش‌ترین میزان شدت جذب در این نمونه و در طول موج ۲۴۴ نانومتر ظاهر شد. افزایش زمان تولید نیز موجب درشت‌تر شدن نقاط کوانتومی گرافن و پراکندگی بیشتر در اندازه ذرات تولید شده گردید. بررسی‌های فتولومینسانس در محدوده طول‌موج‌های برانگیختگی ۴۰۰-۳۴۰ نانومتر نیز ظهور یک پیک قوی را در نمونه تولید شده در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان کلسینه شدن ۶۰ ثانیه در طول‌موج تحریک ۳۸۰ نانومتر نشان داد.

واژه‌های کلیدی: نقاط کوانتومی گرافن، گلوتامیک اسید، تولید، جذب، فتولومینسانس.

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: h.r.baharvand@gmail.com

# Investigating the Effect of Temperature and Time of the Process of Producing Graphene Quantum Dots by Carbonization on Structural, Microstructural, and Optical Properties

M. Nazari, H. R. Baharvandi\* and N. Ehsani

Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

## ABSTRACT

Graphene quantum dots are a new member of the carbon family with various applications rapidly developing due to their unique properties. This research aims to obtain this valuable nanomaterial using a convenient, quick, and easy production method called carburizing. For this purpose, production from the primary source of glutamic acid was done at temperatures of 210, 220, and 230 °C and times of 60 and 90 s. Next, the Raman test and fourier transform infrared spectroscopy, dynamic light scattering, photoluminescence, and ultraviolet-visible spectroscopy were performed to investigate the properties of graphene quantum dots of the product. The microstructure was examined by field emission scanning electron microscopy images. Also, the morphology of the surface and the distance between the planes were investigated by high resolution transmission electron microscopy. The results showed that the best sample in terms of distribution and particle size was production at 220°C for 60 s with 3 nm in particle size for over 45% of the particles. Moreover, the highest absorption intensity in this sample was appeared at the wavelength of 244 nm. An increase in the production time caused the graphene quantum dots to be coarser with greater dispersion in particle size distribution. Photoluminescence studies in the excitation wavelength range of 340-400 nm revealed the appearance of a strong peak in the sample produced at 220 °C and calcination time 60 s at the excitation wavelength of 380 nm.

**Keywords:** Graphene quantum dots, Glutamic Acid, Synthesis, Absorption, Photoluminescence.

## ۱- مقدمه

نقاط کوانتومی گرافن<sup>۱</sup>، عضو جدیدی از خانواده کربن‌ها می‌باشد که از سال ۲۰۰۴ توسط گایم و نووسلو پا به عرصه ظهور در دنیای علم و مواد گذاشت. نقاط کوانتومی گرافن‌ها ساختار دو بعدی داشته و در زیر مجموعه مواد گرافنی قرار می‌گیرند (۱). این نانو مواد به دلیل برخورداری از ویژگی‌های عالی مانند نسبت سطح به حجم بالا، زیست‌سازگاری، سمیت پایین، حلالیت عالی در آب، رسانایی الکتریکی، فتولومینسانس عالی و غیره (۵-۱)، موجب شده که از ظرفیت کاربردی بسیاری در زمینه‌های تبدیل انرژی (۶)، حسگرها (۷)، تصویربرداری زیستی (۸) و حتی دارورسانی (۹) برخوردار بوده و توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نماید.

این ماده به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند هیدروکسیل‌ها و کربوکسیل‌ها ظرفیت بسیاری جهت بهبود و ارتقای خواص دارد؛ بنابراین علاوه بر حلالیت عالی در آب به راحتی می‌تواند با اصلاح ساختار و تغییرات سطحی، عامل

مولکولی مورد نظر را در ساختار وارد نموده و خواص و ویژگی‌های مطلوب را در ماده ایجاد نماید (۱۱ و ۱۰).  
نقاط کوانتومی گرافن به دو روش بالا به پایین و پایین به بالا تولید می‌شود. در روش بالا به پایین از منابع اولیه کربنی از جمله گرافن، گرافیت، اکسید گرافن، کربن سیاه، نانو لوله، ورقه‌های گرافنی و الیاف کربن به منظور دسترسی به نقاط کوانتومی گرافن استفاده شده است. این روش از تولید، با روش‌های مختلفی تحت عناوین تولید، عملیات سولوترمال، تولید شیمیایی و الکتروشیمیایی، لیتوگرافی انجام شده است. در این دسته از روش‌ها فرآیندهای تولید، پیچیده و زمان‌بر بوده که از عمده معایب آن‌ها به‌شمار می‌رود (۱ و ۱۱).

روش‌های پایین به بالا، علی‌رغم زمان‌بر بودن از امکان کنترل شرایط، ریخت‌شناسی و اندازه ذرات، حتی خاصیت توزیع‌پذیری بهتری برخوردار می‌باشد. منابع کربن اولیه در این روش‌ها مولکول‌های طبیعی کوچک، اسید سیتریک، گلوکز، اسکوربیک اسید و گلوتامیک اسید گزارش شده است. از جمله

روش‌های تولید پایین به بالا، روش‌های هیدروترمال، هیدروترمال به کمک ماکروویو و رسوب‌دهی بخار شیمیایی می‌باشد (۱ و ۱۱). هر یک از این روش‌ها مزایا و معایبی دارند. در این پژوهش روش کربوره‌کردن<sup>۲</sup> به دلیل داشتن تجهیزات ساده، ارزان قیمت و سرعت بالای انجام فرآیند، مورد توجه قرار گرفته است (۱ و ۲).

گزارش‌ها نشان می‌دهد محصولات به‌دست آمده از روش پایین به بالا، خاصیت لومینسانس و نشر نوری خوبی دارند (۱). پیش از این نیز گزارش شده است که اغلب مراکز فتولومینسانس نقاط کوانتومی کربن بر روی سطح قرار گرفته‌اند (۱۰). همچنین در گزارشی دیگر حضور گروه‌های عاملی اکسیژن بر روی هسته کربن، به‌عنوان دلیل اصلی نشر در نقاط کوانتومی کربن مطرح شده است (۱۱). غالباً منابع اولیه در تهیه آن‌ها، زیست‌سازگار بوده و گزینه مناسبی جهت کاربردهای مواد زیستی از جمله تصویربرداری زیستی می‌باشند. کیفیت آشکارسازی و تصویربرداری در کاربردهای پزشکی وابسته به خواص فیزیکی - شیمیایی مواد اولیه بوده است. در واقع این خواص به ماهیت شیمیایی ماده، اندازه ذرات، زیست‌سازگاری و همین‌طور قدرت برهم‌کنش آن با گونه‌زیستی وابسته می‌باشد (۸).

در زمینه پزشکی، بررسی بسیاری از بیماری‌ها نیازمند تشخیص سریع، درست و قابل اعتماد به منظور ارائه راه‌حل درمانی صحیح و مناسب می‌باشد. در واقع درمان بر اساس تصویربرداری زیستی صورت می‌گیرد و کیفیت تصاویر در تعیین موقعیت سلول‌های سرطانی کمک می‌کند و در مسیر درمان با رهایش درست دارو به سمت سلول‌های هدف، منجر به عملکرد درمانی موفقیت‌آمیز می‌شود؛ بنابراین کاربرد نقاط کوانتومی کربن در تصویربرداری‌های زیستی در تشخیص بیماری و تعیین برنامه درمان تأثیر بسزایی دارد (۱۲). حال با توجه به اینکه ذرات نقاط کوانتومی گرافن از خواص فلورسانس برخوردار می‌باشند و با حضور در محیط‌های زیستی مانند بافت‌ها و اعضای بدن جانداران قادر به حفظ روشنایی

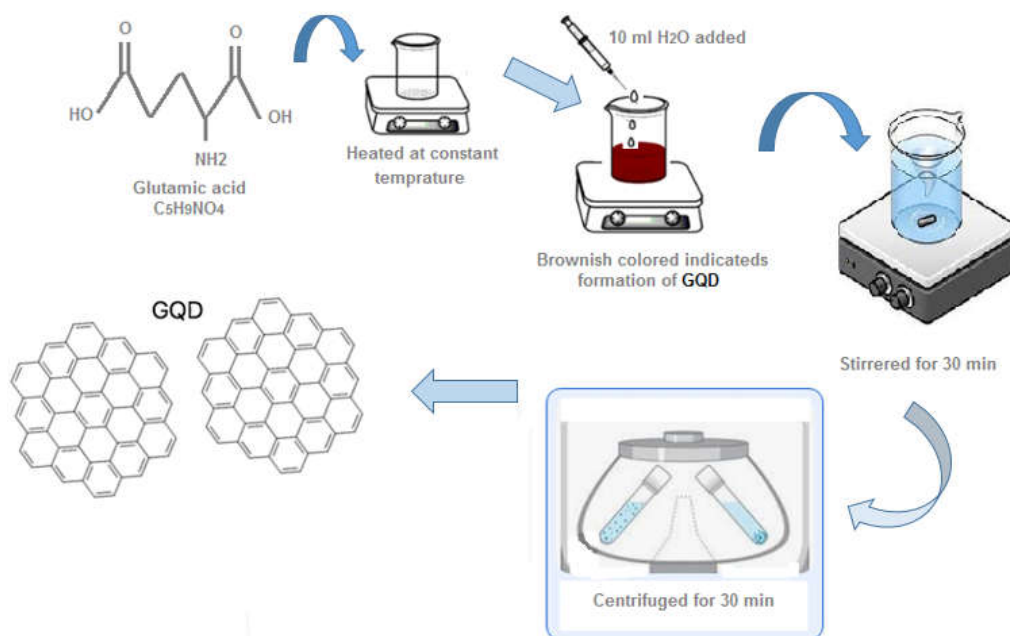
فلورسانس برای مدت زمان نسبتاً طولانی می‌باشند؛ بنابراین خواص فتوفیزیکی<sup>۳</sup> مطلوب این ذرات منجر به بهبود کیفیت تصاویر زیستی شده و تشخیص دقیق توسط پزشک از دستاوردهای این مسئله خواهد بود (۱۳). لی و همکاران (۱۴)، جهت تهیه تصاویر سرطان سینه از نقاط کوانتومی گرافن استفاده کردند و غشای سلولی سیتوپلاسم و هسته با استفاده از این نانوذرات و خاصیت فتولومینسانس آن‌ها به راحتی ثبت شد. زیرا این ذرات با پایداری نوری بالاتر امکان تصویربرداری برای زمان طولانی‌تر را فراهم می‌کنند. همچنین وجود نور سفید کم در این نانوذرات ردیابی تک مولکولی را تسهیل کرده و پایداری فلورسنت عالی دارند. لذا در این تحقیق از گلوتامیک اسید با ترکیب شیمیایی  $C_5H_9NO_4$  به‌عنوان منبع اولیه کربن استفاده می‌شود این ماده سبز (طبیعی)، زیست‌سازگار و غیر سمی بوده و در گزارش حاضر با هدف کاربرد در تهیه تصویربرداری زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۵).

با توجه به اینکه خاصیت فتولومینسانس توسط دو مؤلفه گروه‌های عاملی و اندازه کوانتومی تغییر می‌کند؛ بنابراین بررسی مؤلفه‌های زمان و دمای کربوره‌کردن، تغییرات اندازه نقاط کوانتومی گرافن را به دنبال داشته و در ادامه به بررسی خواص نشری آن‌ها پرداخته شده است. در این پژوهش تأثیر تغییرات دما و زمان کلسینه‌شدن، در فرایند کربوره‌کردن مورد توجه قرار می‌گیرد و در ادامه خواص نشری نقاط کوانتومی گرافن تولید شده مورد بررسی واقع شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

گلوتامیک اسید L (ساخت شرکت مرک آلمان) به‌عنوان منبع اولیه کربن با استفاده از روش پیرولیز تولید شد. بدین صورت که ۲۲ g از گلوتامیک اسید را درون بشر ریخته و روی هیتر تحت دماهای  $210^{\circ}C$ ،  $220^{\circ}C$  و  $230^{\circ}C$  قرار می‌گیرد پس از رسیدن به دمای ذوب ( $199^{\circ}C$ )، گلوتامیک اسید از حالت جامد به مایع تبدیل شده و محلول بی‌رنگ شروع به جوشیدن می‌نماید. با رسیدن به وضعیت جوش محلول از حالت بی‌رنگ، رفته‌رفته

در زمینه پزشکی، بررسی بسیاری از بیماری‌ها نیازمند تشخیص سریع، درست و قابل اعتماد به منظور ارائه راه‌حل درمانی صحیح و مناسب می‌باشد. در واقع درمان بر اساس تصویربرداری زیستی صورت می‌گیرد و کیفیت تصاویر در تعیین موقعیت سلول‌های سرطانی کمک می‌کند و در مسیر درمان با رهایش درست دارو به سمت سلول‌های هدف، منجر به عملکرد درمانی موفقیت‌آمیز می‌شود؛ بنابراین کاربرد نقاط کوانتومی کربن در تصویربرداری‌های زیستی در تشخیص بیماری و تعیین برنامه درمان تأثیر بسزایی دارد (۱۲). حال با توجه به اینکه ذرات نقاط کوانتومی گرافن از خواص فلورسانس برخوردار می‌باشند و با حضور در محیط‌های زیستی مانند بافت‌ها و اعضای بدن جانداران قادر به حفظ روشنایی



شکل ۱- روش استفاده از کربوره کردن به منظور تولید نقاط کوانتومی گرافن.

نهایی به دست می آید. روش انجام کار در شکل (۱) نشان داده شده است.

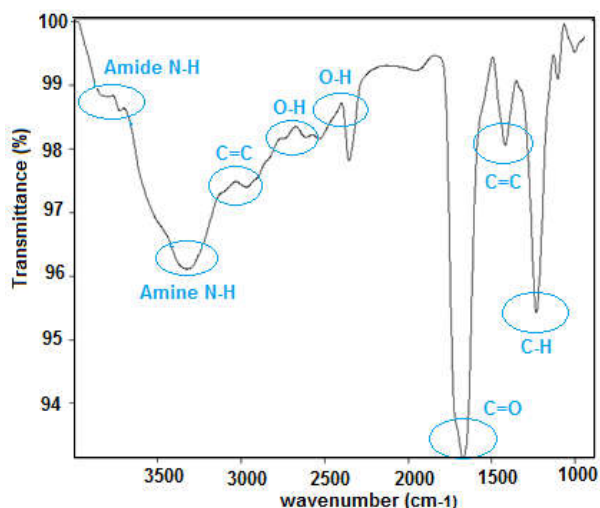
به منظور مشخصه یابی نتایج نمونه های حاصل، از جذب ماوراء فرابنفش<sup>۵</sup> با مدل Camspec M350 spectrophotometer و نشر فتولومینسانس<sup>۶</sup> با استفاده از دستگاه Ava-light-DH-S استفاده شد. همچنین آزمون رامان با استفاده از دستگاه Ocean optics و طول موج لیزر ۵۳۲ nm انجام شد. آزمایش طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوری<sup>۷</sup> با استفاده از دستگاه مدل FTIR 27 Bruker Tensor Spectrophotometer با هدف شناسایی و بررسی گروه های عاملی نقاط کوانتومی گرافن مورد بررسی قرار گرفت.

اندازه گیری ابعاد ذرات با استفاده از روش پراکنش نوری<sup>۸</sup> توسط دستگاه ساخت کشور ژاپن با مدل Horiba-SZ100 صورت گرفت. جهت بررسی ریخت شناسی سطح نقاط کوانتومی گرافن، بررسی ساختار و مؤلفه اندازه شبکه از میکروسکوپ الکترونی روبشی با وضوح بالا<sup>۹</sup> با مشخصات 200kV Schottky field emitter مورد استفاده قرار گرفت همچنین بررسی تصویر و آنالیز ترکیب توسط میکروسکوپ

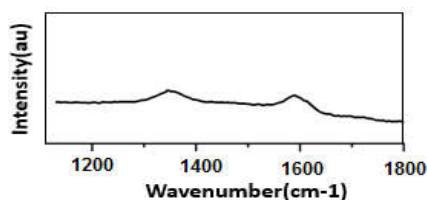
جدول ۱- مشخصات ساخت نمونه ها به همراه کدهای مربوطه

کد نمونه	دمای تولید (°C)	زمان کلسینه شدن (S)
A	۲۱۰	۶۰
B	۲۲۰	۶۰
C	۲۳۰	۶۰
D	۲۲۰	۹۰

به عسلی روشن، کرم و قهوه ای تغییر رنگ می دهد این تغییرات رنگی نشان دهنده آغاز فرآیند تشکیل نقاط کوانتومی گرافن می باشد. زمان بعد از شروع تغییرات رنگی در دو حالت ۶۰ و ۹۰ ثانیه مورد بررسی قرار گرفت. کدگذاری نمونه ها بر اساس مؤلفه ها و شرایط تولید در جدول (۱) نشان داده شده است. در ادامه ۱۰ ml آب به محلول اضافه می شود و با هدف جلوگیری از آگلومره شدن<sup>۴</sup> (کلوخه ای شدن و چسبیدن ذرات به یکدیگر) به مدت زمان ۳۰ min توسط همزن مغناطیسی همزده می شود. بعد از اینکه محلول تا دمای اتاق سرد شد، به مدت زمان ۳۰ min در سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ rpm قرار می گیرد. پس از پایان سانتریفیوژ، با جدا کردن قسمت بالایی محلول، محصول



شکل ۲- نتایج طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه نقاط کوانتومی گرافن تولید شده به روش کربوره کردن در نمونه A.



شکل ۳- نتایج آزمون رامان نمونه شماره A.

همچنین میزان باند D در مقدار  $1350\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده تخریب شبکه  $SP^2$  به واسطه پیوندهای  $SP^3$  مربوط به اتم‌های کربن می‌باشد. اختلاف جزئی در میزان شدت پیک D و پیک G ناشی از میزان نقص کمتر در ساختار نقاط کوانتومی گرافن و همچنین حضور حداقلی کربن‌های  $SP^2$  می‌باشد. نتایج مشابهی توسط وو و همکاران ارائه شده است (۱۸).

### ۳-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی

به منظور بررسی شکل و ساختار پودر جامد و سفید رنگ گلوتامیک اسید به عنوان منبع اولیه، همچنین نقاط کوانتومی گرافن به عنوان محصول که ماهیت گرافیتی و ورقه مانند دارد، تصاویر FESEM شکل (۴) تهیه شد. مقادیر عناصر گلوتانیک اسید L، به عنوان منبع اولیه و نقاط کوانتومی گرافن حاصل از تولید نیز توسط آزمون EDS بررسی شد. چنانچه نتایج آزمون

الکترونی گسیل میدانی  $1^\circ$  با مدل Tecani G2 F20 series انجام شد.

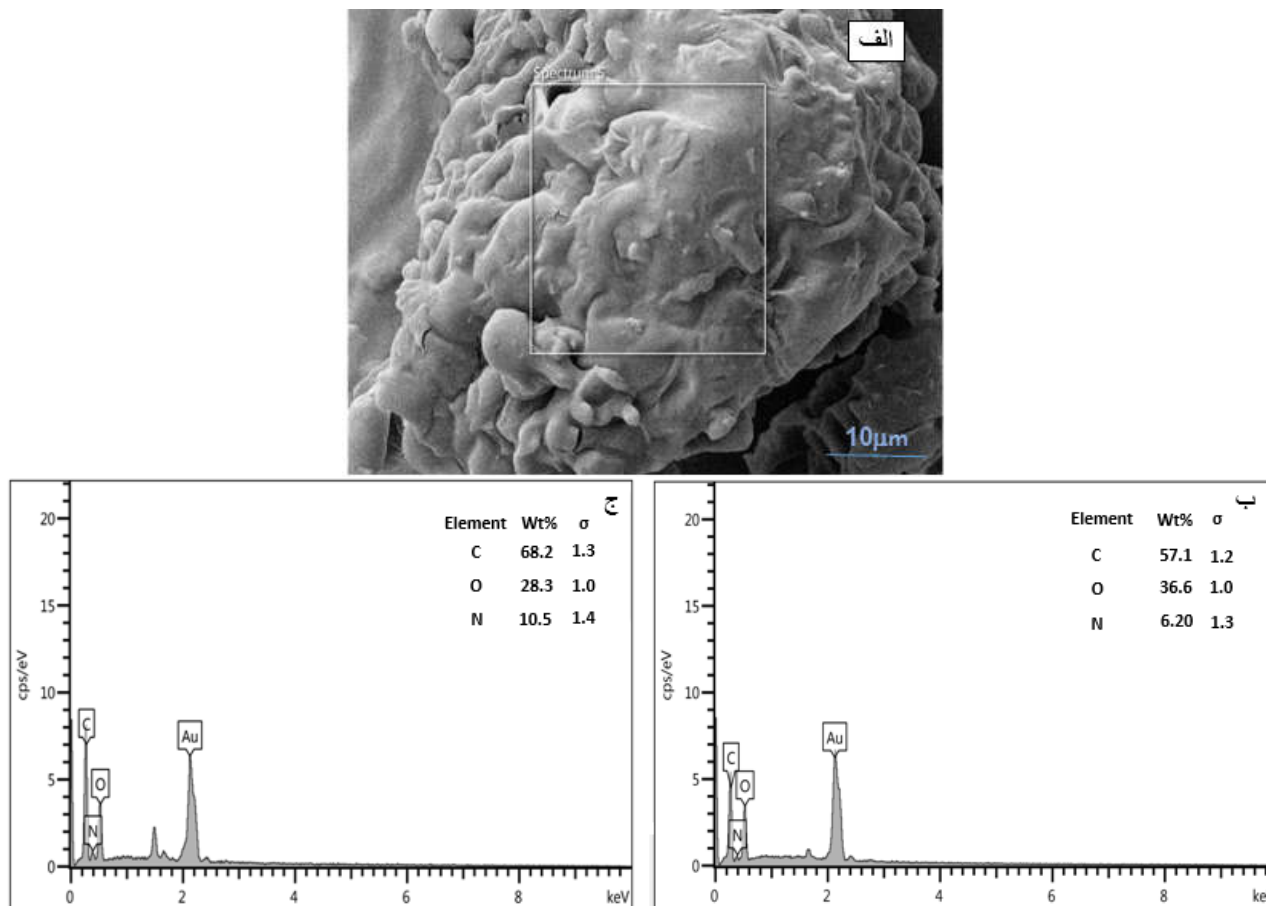
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- آزمون طیف فروسرخ تبدیل فوریه

جهت بررسی تغییرات ساختاری نقاط کوانتومی گرافن تولید شده، مشخصات با استفاده از FTIR مورد ارزیابی قرار گرفت. طیف فروسرخ تبدیل فوریه نمونه نقاط کوانتومی گرافن تولید شده در شکل (۲) نشان داده شده است. بررسی گروه‌های عاملی در گستره  $1000\text{ cm}^{-1}$ – $4000\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که نوارهای اصلی مشاهده شده در  $3000\text{ cm}^{-1}$  و  $1500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی  $C=C$  بوده و تشکیل نقاط کوانتومی گرافن را تأیید می‌کند که این نتایج در تطابق با گزارشات ثبت شده می‌باشد (۱۷ و ۱۸). همچنین پیک پهن در محدوده  $2800\text{ cm}^{-1}$ – $2500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش  $O-H$  کربوکسیل اسید است. در این میان پیک قوی مشاهده شده از  $1600$  تا  $1730$  از ترکیب کربوکسیل اسید  $C=O$  و آمید  $C=O$  کششی در نقاط کوانتومی گرافن می‌باشد. پیک‌های کششی  $C=O$  و  $O-H$  کربوکسیلیک اسید حضور گروه‌های کربوکسیل را نشان می‌دهد. آمید کششی  $C=O$  و پیک کششی  $N-H$  مربوط به آمید تازه تشکیل شده در محدوده  $3700\text{ cm}^{-1}$ – $3500\text{ cm}^{-1}$  تشکیل آمید بین گروه‌های آمین و گروه کربوکسیل را نشان می‌دهد. کششی-ارتعاشی آمین  $N-H$  در  $3360\text{ cm}^{-1}$  در منحنی، نشان‌دهنده حضور گروه‌های آمین در نقاط کوانتومی گرافن می‌باشد. گروه‌های شامل اکسیژن و نیتروژن نیز نشان‌دهنده حلالیت آبی بالا و پایداری در محلول‌های آبی می‌باشند که نتایج مشابهی در این زمینه ارائه شده است (۱۸).

### ۳-۲- طیف‌سنجی رامان

به منظور اثبات وجود ذرات نقاط کوانتومی گرافن و همچنین خواص ساختاری آن‌ها از آزمون طیف‌سنجی رامان استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، ارتعاش پیوندهای  $SP^2$  اتم کربن به صورت باند G در مقدار  $1580\text{ cm}^{-1}$  و



شکل ۴- الف) تصویر FESEM از گلوتامیک اسید، ب) آزمون EDS در نمونه گلوتامیک اسید و ج) آزمون EDS مربوط به نمونه B.

نانومتری را در شکل (۵-ب) نشان داده شده است. با استفاده از نرم افزارهای مربوطه، فاصله صفحات در شبکه نقاط کوانتومی گرافن نیز به مقدار  $d=0.27\text{nm}$  اندازه گیری شده است و مربوط به صفحه با اندیس (۲۱۱) می باشد. نتایج در تطابق با گزارشات سایر محققان می باشد (۱ و ۱۸).

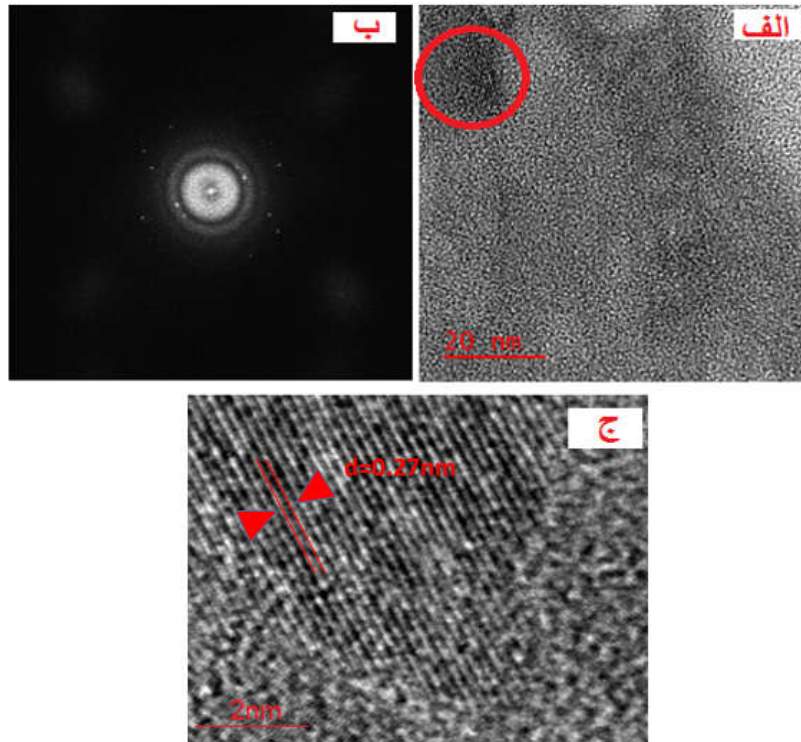
### ۳-۵- بررسی توزیع اندازه ذرات

نمودار توزیع اندازه ذرات در شکل (۶) نشان داده شده است. اندازه گیری ها بر اساس بررسی قطر بیش از صد ذره نقاط کوانتومی گرافن گزارش می شود. با بررسی و مقایسه نمودارها می توان نتیجه گرفت که توزیع ذرات از نظر ابعاد تقریباً یکنواخت بوده و نتایج در محدوده کمتر از  $10\text{nm}$  می باشند. این مسئله موجب بروز خواص نوری ذرات کوانتومی می شود.

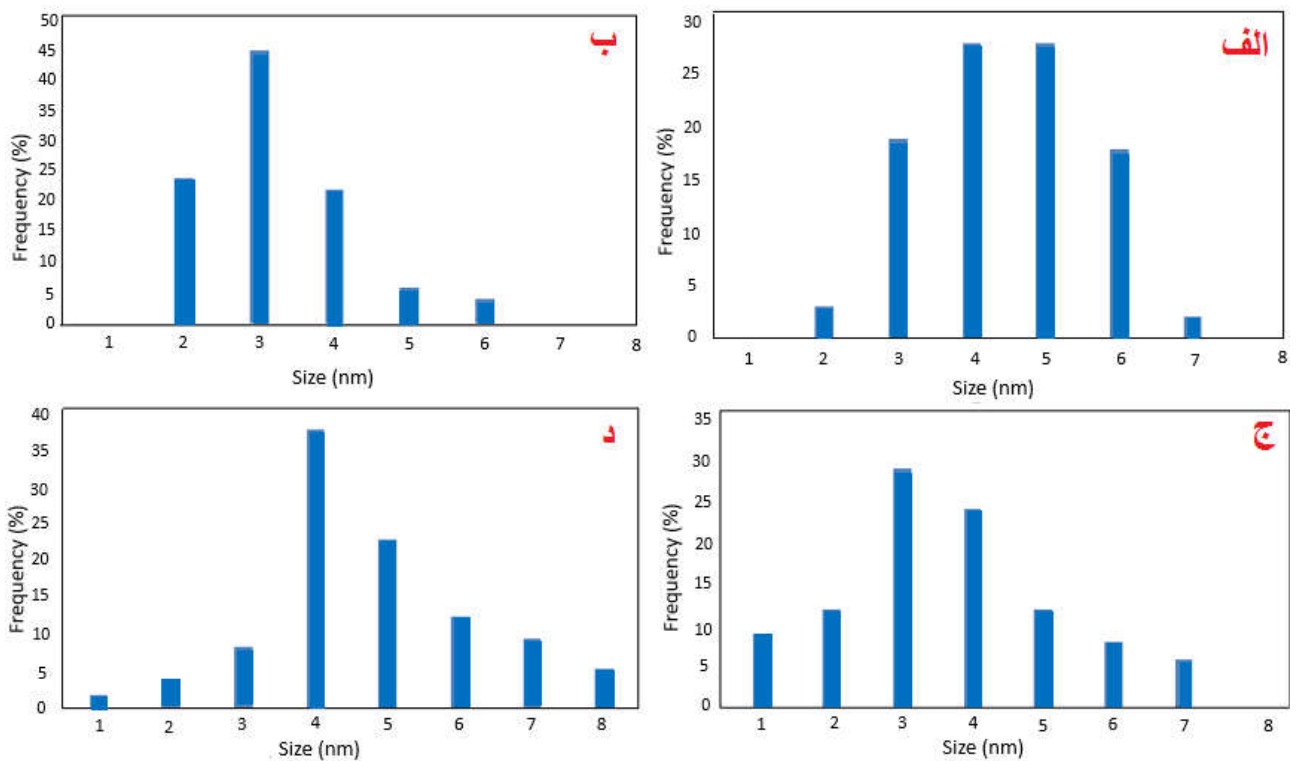
عنصری نشان می دهد، با افزایش میزان کربن ثبت شده از  $57/1$  درصد وزنی در نمونه گلوتامیک اسید به  $68/2$  درصد وزنی در نمونه نقاط کوانتومی گرافن تولید شده، انجام موفقیت آمیز کربوره کردن را تأیید می کند. در اثر فرآیند تولید موفقیت آمیز، میزان اکسیژن و نیتروژن نیز کاهش یافته است.

### ۳-۴- بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نشر میدانی

بررسی های ساختاری، پارامتر شبکه و تصاویر نقاط کوانتومی گرافن توسط HRTEM در شکل (۵) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود تصویر شکل (۵-الف)، توزیع یکنواخت ذرات و نقاط کوانتومی گرافن را تأیید می کند. همچنین توزیع ذرات از نظر ابعاد تقریباً یکنواخت می باشد. عدم پیوستگی در حلقه پراش<sup>۱۱</sup>، ریز بودن ذرات در مقیاس



شکل ۵- تصاویر آزمون HRTEM نمونه B شامل الف) توزیع ذرات نقاط کوانتومی گرافن، ب) الگوی پراش و ج) فاصله بین صفحات.



شکل ۶- توزیع اندازه ذرات در نمونه‌های به ترتیب الف) A، ب) B، ج) C و د) D.

شده در شکل (۷) نشان داده شده است. با مقایسه نتایج با اطلاعات ثبت شده در جدول (۲)، می‌توان دریافت که مقادیر پیک‌های جذبی مربوط به نمونه‌ها، مشابه با جذب نقاط کوانتومی گرافن در سایر گزارشات می‌باشد (۱) و محدوده پیک‌گذار  $\pi-\pi^*$  معرف نقاط کوانتومی کربن بوده که در ناحیه  $250-300$  nm متمرکز و آشکار می‌شود. تغییرات جزئی در میزان جذب طول‌موج‌های بلندتر در نمونه‌های مختلف، به دلیل حضور گروه‌های آمین در ساختار نقاط کوانتومی گرافن می‌باشد که حضور آن‌ها در نتایج FTIR نیز تأیید شده است. براساس نمودارها مشاهده می‌شود که دو پیک جذب قوی در مقادیر تقریباً  $240$  و  $330$  nm وجود دارند که به ترتیب به انتقال الکترون از  $\pi$  به  $\pi^*$  پیوند  $C=C$  و  $C=O$  مربوط می‌باشد همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود شدت آن‌ها نیز کاهش می‌یابد. از مقایسه نتایج می‌توان دریافت که با تغییر دما در نمونه‌های A، B و C، بیش‌ترین میزان جذب در نمونه B رخ می‌دهد که این مسئله در تطابق با نتایج شکل (۶) می‌باشد. بدین صورت که عملکرد ریزترین ذرات، به‌صورت بیش‌ترین میزان شدت جذب در طول‌موج‌های پایین‌تر ظاهر شده است؛ بنابراین دمای  $220$  °C بهترین دما شناخته می‌شود. از مقایسه نمونه‌های B و D نیز می‌توان تأثیر افزایش زمان کلسینه‌شدن را مورد بررسی قرار داد. با توجه به داده‌های جدول و نزدیکی نتایج می‌توان دریافت که تأثیر تغییرات زمان کلسینه‌شدن در فرآیند تولید در مقادیر طیف جذبی محسوس نمی‌باشد. با این وجود نتایج در شکل (۶) نشان می‌دهد که افزایش زمان کلسینه‌شدن موجب تشکیل ذرات درشت‌تر در محصول نهایی خواهد شد.

### ۷-۳- بررسی طیف‌سنجی مادون قرمز

خاصیت ذاتی نشر فلورسانس نقاط کوانتومی گرافن‌ها به دلیل انتقالات موضعی الکترونی  $\pi-\pi^*$  و  $\pi-\pi^*$  می‌باشد (۱۷). همان‌طور که در تصاویر شکل (۸) مشاهده می‌شود، گستره طیفی وسیع و شدت نسبتاً بالای پیک‌های نشری نشان‌دهنده خاصیت چندرنگی بودن نقاط کوانتومی گرافن‌ها می‌باشند. رنگ

گزارشات نشان می‌دهند با بزرگتر شدن ابعاد ذرات طول‌موج ساطع شده به سمت طول‌موج‌های بلندتر حرکت کرده و از شدت آن‌ها نیز کاسته می‌شود (۱۶).

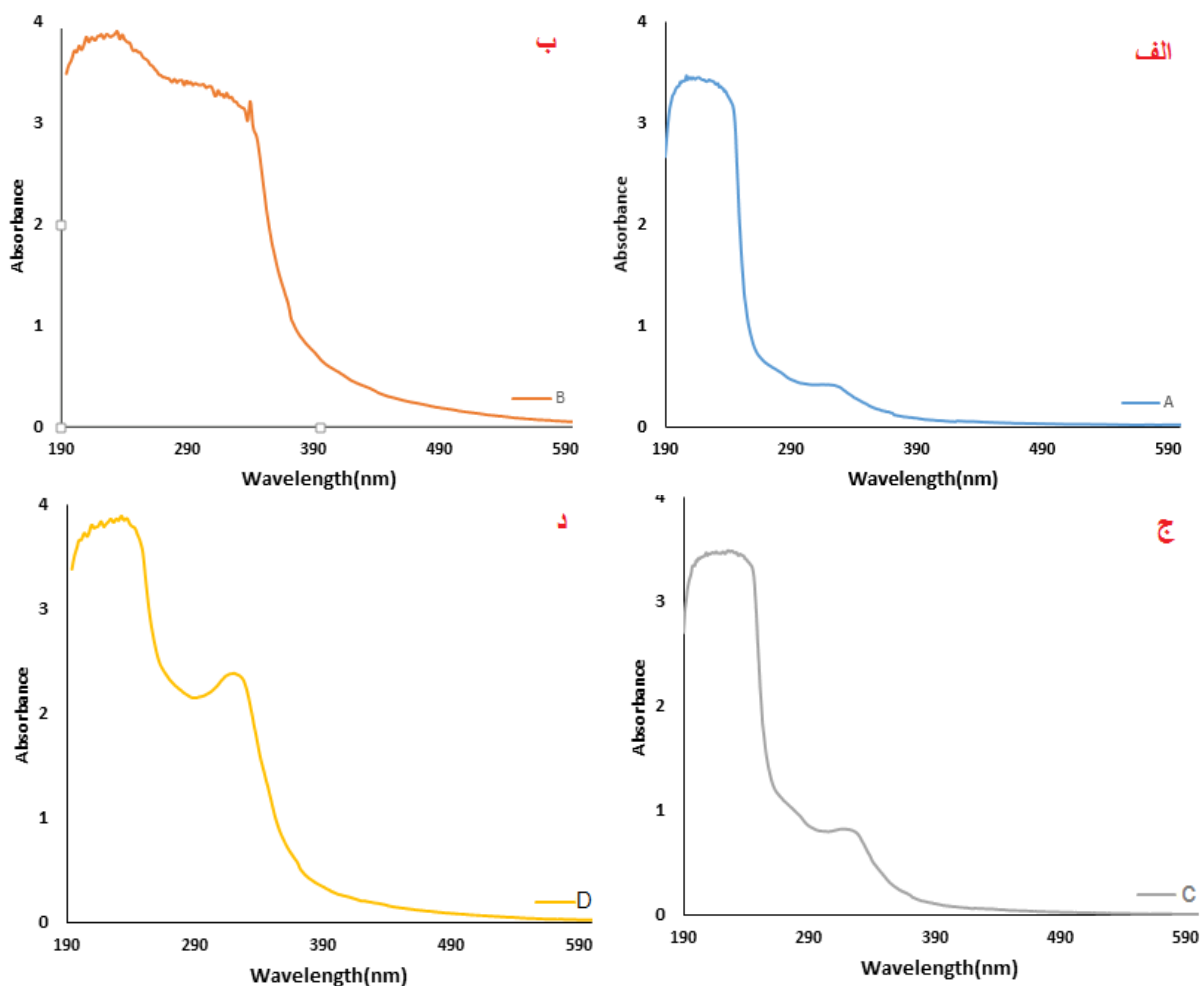
با دقت در نمودارهای توزیع اندازه ذرات می‌توان دریافت که اندازه ذرات در نمونه B ریزتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد؛ به‌طوری‌که بیش‌ترین فراوانی اندازه ذرات در محدوده  $2-4$  nm در این نمونه مشاهده می‌شود. حال آن‌که با افزایش دما به  $230$  °C در نمونه C پراکندگی ذرات افزایش یافته به گونه‌ای که حضور ذرات با ابعاد  $7$  nm نیز مشاهده می‌شود. از مقایسه نمونه‌های B و D نیز چنین دریافت می‌شود که با افزایش زمان، ذرات رشد می‌کنند و به ابعاد بزرگ‌تری دست می‌یابند به نحوی که بیش‌ترین میزان پراکندگی ابعادی در این نمونه مشاهده شده، به گونه‌ای که اندازه ذرات در گستره ابعادی  $8-11$  nm ثبت شده‌اند.

### ۳-۶- بررسی طیف‌سنجی جذبی ماوآبنفش

یکی از ویژگی‌های نانوذرات کوانتومی گرافن با ابعاد کمتر از  $10$  nm، نیمه‌رسانا بودن آن‌ها می‌باشد. به منظور بررسی خواص نوری، این ذرات را در معرض تابش نور ماوآبنفش قرار می‌دهند و طول‌موج‌های متفاوت از آن‌ها ساطع می‌شود. هرچه سایز ذرات کوچک‌تر باشند اندازه شکاف انرژی بزرگ‌تر شده و در معرض نور ماوآبنفش، الکترون‌های تهییج شده در آن‌ها به سطح انرژی بالاتر رفته و هنگام از دست دادن انرژی اضافی و بازگشت به مدار اولیه، به منظور دستیابی به سطح انرژی پایدار، میزان اختلاف سطح انرژی طی شده بزرگ‌تر می‌باشد؛ بنابراین نور مرئی ساطع شده دارای طول‌موج کمتر و انرژی بیشتر بوده و به رنگ آبی دیده می‌شوند و بالعکس. این مسئله در نمونه‌های با ذرات درشت‌تر بدین صورت است که میزان اختلاف سطح انرژی در بازگشت به مدار اولیه کمتر شده و معمولاً نور ساطع شده از رنگ آبی به رنگ سبز تغییر یافته و رفته‌رفته با درشت‌تر شدن ذرات به رنگ قرمز نیز ظاهر می‌شود (۵، ۱۰ و ۱۸).

نمودار جذب UV-vis مربوط به نمونه‌های مختلف تولید





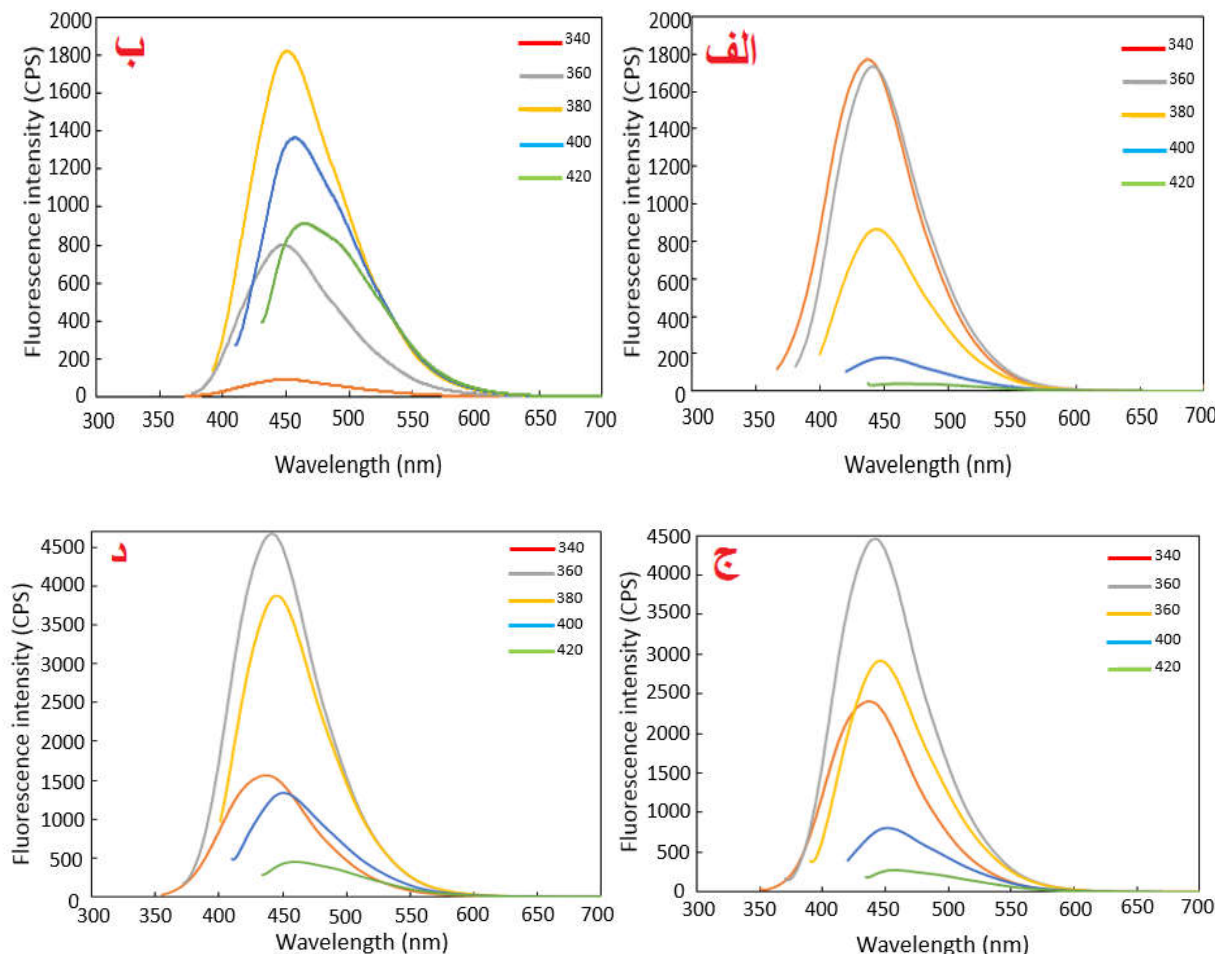
شکل ۷- طیف جذبی مربوط به نمونه‌های الف (A، ب (B، ج (C و د (D.

استفاده از روش طیف‌سنجی مادون قرمز صورت گرفت. بدین منظور خواص فتولومینسانس نمونه‌ها در محدوده طول‌موج تحریک و برانگیختگی  $340\text{ nm} - 420\text{ nm}$  مورد بررسی قرار گرفتند و همان‌طور که در شکل (۸) نشان داده شده است، نتایج پیک‌های فتولومینسانس عمدتاً در بازه  $350\text{ nm} - 550\text{ nm}$  محدود می‌شوند. همچنین بیش‌ترین میزان شدت نشر و خواص فتولومینسانس، تحت طول‌موج برانگیختگی  $360\text{ nm}$  در نمونه‌های A، B، C و D به ترتیب در مقادیر  $460\text{ nm}$ ،  $446\text{ nm}$  و  $440\text{ nm}$  مشاهده می‌شود. بیش‌ترین میزان نشر و قوی‌ترین پیک مربوط به نمونه C در طول‌موج تحریک  $360\text{ nm}$  نمایان شده است. با دقت در نمودارها می‌توان دریافت که برانگیختگی در

جدول ۲- مشخصات طول‌موج طیف جذبی در نمونه‌ها

کد نمونه	طول‌موج پیک اول (nm)	طول‌موج پیک دوم (nm)
A	251	331
B	244	327
C	238	331
D	245	330

منتشر شده از نقاط کوانتومی گرافن با تغییر طول‌موج تحریک قابل کنترل و تنظیم می‌باشد، این ویژگی موجب گسترش دامنه کاربردی این دسته از مواد می‌شود. به منظور بهینه‌سازی شرایط تولید، تجزیه و تحلیل خواص نوری محصول، بررسی‌ها با



شکل ۸- طیف نشری فتولومینسانس مربوط به نمونه‌های الف (A، ب (B، ج (C و د (D.

۲۲۰ و ۲۳۰ و زمان در دو حالت ۶۰ و ۹۰ ثانیه تعریف شدند. به منظور بررسی نقاط کوانتومی گرافن تولید شده نیز از آزمون‌های FTIR، رامان، SEM و HRTEM استفاده شد که نتایج تولید موفقیت‌آمیز نقاط کوانتومی گرافن را تأیید می‌کنند. تأثیر متغیرهای مستقل، دما و زمان، بر اندازه ذرات و خواص نوری PL و UV-vis نیز بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد میزان کربن در محصول توسط کربوره شده موفق به میزان ۲۰ درصد افزایش یافته است. ظهور باندهای D و G در نتایج رامان تشکیل GQD را تأیید می‌نماید. نتایج FTIR تشکیل پیوند کششی C=C مربوط به GQD رادر پیک‌های  $3000\text{ cm}^{-1}$  و  $1500$  نشان می‌دهد. دمای  $220^\circ\text{C}$  به عنوان مؤثرترین دما جهت تولید انتخاب شد. زیرا در این حالت کم‌ترین میزان پراکندگی

محدوده  $400\text{--}340\text{ nm}$  منجر به ظهور یک پیک قوی در حدود  $450\text{ nm}$  می‌شود که این مسئله نشان‌دهنده یکنواخت بودن اندازه ذرات نقاط کوانتومی گرافن در نمونه‌ها می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، با استفاده از روش تولید پایین به بالا تحت عنوان کربوره‌کردن، نقاط کوانتومی گرافن از منبع کربنی گلوتامیک اسید ساخته شد. با توجه به اهمیت این ماده در تصویربرداری زیستی که دلیل آن خواص نوری نقاط کوانتومی گرافن کاربردی می‌باشد، مؤلفه‌های دما و زمان کلسینه‌شدن در فرآیند تولید، به ترتیب در سه و دو سطح مختلف مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. بدین صورت که دما در مقادیر  $210^\circ\text{C}$

همچنین در نمونه B بیشترین میزان نشر در طول موج تحریک  $380\text{nm}$  نمایان شده است.

### تشکر و سپاسگزاری

این مقاله مستخرج شده از رساله دکتری مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر می باشد. بدینوسیله از حمایت های معنوی دانشگاه فوق الذکر تشکر می شود.

### تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

اندازه ذرات مشاهده می شود. در حقیقت نمونه حاصل، از یکنواختی بیش تری در ابعاد و اندازه بهره مند می باشد به گونه ای که طبق نمودار بیشترین فراوانی (۸۵ درصد) در محدوده ذرات با اندازه  $2-4\text{nm}$  مشاهده شد. در حالی که افزایش زمان کلسینه شدن از  $60$  به  $90$  ثانیه، موجب رشد اندازه ذرات شده و محدوده آن ها را به  $8-1\text{nm}$  توسعه می دهد. در بررسی خواص جذبی نیز می توان گفت نمونه B، از شدت جذب بیشتر و طول موج جذبی کم تری بهره مند شده که نشان دهنده ریز بودن ابعاد ذرات نمونه در مقایسه با سایر نمونه ها می باشد. در بررسی خواص فتولومینسانس در تمامی نمونه ها وجود یک پیک قوی حدود  $450\text{nm}$  ثبت شده که این مسئله نشان دهنده یکنواخت بودن اندازه ذرات نقاط کوانتومی گرافن محصول می باشد.

### واژه نامه

1. graphene quantum dot (GQD)
2. carburization
3. photophysical
4. agglomeration
5. ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis)
6. photoluminescence (PL)
7. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
8. dynamic light scattering (DLS)
9. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
10. high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM)
11. SAED Pattern

### مراجع

1. Chen W, Lv G, Hu W, Li D, Chen S, Dai Z. Synthesis and applications of graphene quantum dots: a review. *Nanotechnol Rev.* 2018;7(2):157-85. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0199>
2. Bacon M, Bradley SJ, Nann T. Graphene quantum dots. *Part Sys Charact.* 2014;31(4):415-28. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300252>
3. Zhu Y, Murali S, Stoller MD, Ganesh KJ, Cai W, Ferreira PJ, Pirkle A, Wallace RM, Cychosz KA, Thommes M, Su D. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science.* 2011; 24; 332(6037):1537-41. <https://doi.org/10.1126/science.1200770>
4. Zheng P, Wu N. Fluorescence and sensing applications of graphene oxide and graphene quantum dots: a review. *Chem Asian J.* 2017;12(18): 2343-53. <https://doi.org/10.1002/asia.201700814>
5. Li X, Rui M, Song J, Shen Z, Zeng H. Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review. *Adv Funct Mater.* 2015;25(31): 4929-47. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501250>
6. Sun H, Wu L, Wei W, Qu X. Recent advances in graphene quantum dots for sensing. *Mater today.* 2013;16(11):433-42. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.10.020>
7. Chung S, Revia RA, Zhang M. Graphene quantum dots and their applications in bioimaging, biosensing, and therapy. *Adv Mater.* 2021;33(22):1904362. <https://doi.org/10.1002/adma.201904362>
8. Iannazzo D, Pistone A, Salamò M, Galvagno S, Romeo R, Giofrè SV, Branca C, Visalli G, Di Pietro A, Tian P, Tang L, Teng KS, Lau SP. Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Mater today chem.* 2018;10:221-58. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.09.007>
9. Graphene quantum dots for cancer targeted drug delivery. *Int J Pharm.* 2017;518(1-2):185-92. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.12.060>
10. Xu X, Gao F, Bai X, Liu F, Kong W, Li M. Tuning the photoluminescence of graphene quantum dots by photochemical doping with nitrogen. *Mater.* 2017; 10(11):1328. <https://doi.org/10.3390/ma10111328>

11. Facure MH, Schneider R, Mercante LA, Correa DS. A review on graphene quantum dots and their nanocomposites: from laboratory synthesis towards agricultural and environmental applications. *Environ Sci Nano*. 2020;7(12):3710-34. <https://doi.org/10.1039/D0EN00787K>
12. Zhu S, Zhang J, Qiao C, Tang S, Li Y, Yuan W, Li B, Tian L, Liu F, Hu R, Gao H. Strongly green-photo luminescent graphene quantum dots for bioimaging applications. *Chem Comm*. 2011; 47(24): 6858-60. <https://doi.org/10.1039/C1CC11122A>
13. Lu H, Li W, Dong H, Wei M. Graphene quantum dots for optical bioimaging. *Small* 2019;15(36): 1902136. <https://doi.org/10.1002/sml.201902136>
14. Li K, Zhao X, Wei G, Su Z. Recent advances in the cancer bioimaging with graphene quantum dots. *Curr Med Chem*. 2018;25(25):2876-93. <https://doi.org/10.2174/0929867324666170223154145>
15. Tang S, Deng J, Wang S, Liu W. Fabrication and characterization of an ultra-high-temperature carbon fiber-reinforced ZrB<sub>2</sub>-SiC matrix composite. *J Am Ceram Soc*. 2007;90(10):3320-2. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01876.x>
16. Sun YP, Zhou B, Lin Y, Wang W, Fernando KS, Pathak P, Meziani MJ, Harruff BA, Wang X, Wang H, Luo PG. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *J Am Chem Soc*. 2006; 128(24):7756-7. <https://doi.org/10.1021/ja062677d>
17. Zhu S, Song Y, Zhao X, Shao J, Zhang J, Yang B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon Nano dots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Res*. 2015:355-81. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>
18. Wu X, Tian F, Wang W, Chen J, Wu M, Zhao JX. Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing. *J Mater Chem C* 2013;1(31): 4676-84. <https://doi.org/10.1039/C3TC30820K>