



سنتر نقاط کوانتومی کربن (CQDs) از پوست سخت گردو با روش هیدروترومال

افسانه شهبازی*، الهام دال

پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۲۰
بازنگری: ۱۴۰۱/۱۰/۰۵
پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۱
ارائه آنلاین: ۱۴۰۱/۱۰/۲۰

کلمات کلیدی:

نقاط کوانتومی کربن
سنتر
پوست گردو
هیدروترومال
کربونیزاسیون

خلاصه: در این پژوهش نقاط کوانتومی کربنی (CQDs) زیست سازگار به صورت تک مرحله‌ای به روش هیدروترومال از پوست گردو به عنوان منبع کربنی تهیه شده است. اندازه ذرات، شیمی سطح و ساختار کریستالی نقاط کوانتومی کربنی با استفاده از آنالیزهای FTIR, DLS و XRD و ویژگی‌های نوری ماده با استفاده از آنالیزهای جذبی و فلورسانسی بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که نقاط کوانتومی کربن سنتر شده از توزیع اندازه ذرات مناسبی برخوردار بوده و میانگین اندازه ذرات $2/5 \pm 0/7$ بوده است. البته بیشترین توزیع اندازه ذرات مربوط به ۵ تا ۶ نانومتر است. همچنین اثر دما بر کربونیزاسیون اولیه بررسی شد که با افزایش دمای کوره پیرولیز درصد کربن نیز افزایش پیدا می‌کند که درصد کربن در دمای ۱۵۰ درجه ۴۶ درصد وزنی و در دمای ۴۵۰ درجه ۸۳ درصد وزنی بوده است. البته تفاوت وزنی کربن تولیدی بین دماهای ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه بسیار اندک است و با در نظر گرفتن افزایش ۱۰۰ درجه‌ای دما، دمای ۳۵۰ درجه به عنوان دمای مناسب برای کربونیزاسیون اولیه پوسته گردو در نظر گرفته شد. نتایج اسپکتروم جذبی و فلورسانسی نشان داده که در طول موج ۲۳۸ یک پیک جذبی از نمونه مشاهده می‌شود و نمونه نشر فلورسانسی مطلوبی در طول موج ۴۰۲ نانومتر از خود نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه‌ی طیف FT-IR بررسی شده سطح کوانتوم دانه‌های کربنی از گروه‌های عاملی آبدوستی همچون گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل و آمین پوشیده شده است و بر همین اساس انتظار می‌رود نانو ذرات سنتر شده پراکندگی بالایی در آب نشان دهند.

۱- مقدمه

فیزیکی و شیمیایی برتری نیز هستند. این مواد، نانو اندازه‌های گرافنی با درجات مختلفی از اکسیداسیون هستند. ترکیب شیمیایی این نقاط کوانتومی کربن شامل کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن است که درصد این عناصر بسته به روش سنتر و نوع پیش ماده متفاوت است. شبکه بلوری متشکل از اتم‌های کربن به وضوح در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری در گزارش‌های نقاط کوانتومی کربن، ماهیت گرافیتی آن‌ها را تأیید کرده است. نقاط کوانتومی کربن توانایی نشر نور در گستره‌ی وسیع مرئی، ماورای بنفش و مادون قرمز نزدیک را دارند، به همین دلیل بسیار شبیه به نقاط کوانتومی نیمه رسانا هستند [۲]. تحقیقات بر روی نقاط کوانتومی کربن به تازگی آغاز شده است. کشف نقاط کوانتومی کربن نیز مانند بسیاری از اکتشافات دیگر به صورت اتفاقی بوده است. این نقاط کوانتومی کربن شبه کروی در سال ۲۰۰۴ برای اولین بار به طور تصادفی به هنگام خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی تک دیواره از طریق الکتروفورز به دست آمد. این نانو ذرات فلورسانس دار که بعدها نقاط کوانتومی کربن نامیده شدند، از ناخالصی‌های کربن باقی‌مانده طی سنتر

نقاط کوانتومی کربن با نام‌های دیگری مانند نانو ذرات کربن و نقاط کوانتومی گرافن، گروه دیگری از نانو مواد کربنی هستند. از لحاظ ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی نقاط کوانتومی کربن بسیار شبیه گرافن اکسید هستند و اختلاف‌های آن‌ها ناشی از اختلاف اندازه‌ی بین آن‌هاست، که نقاط کوانتومی کربن گرافیتی اندازه‌ی زیر ۱۰ نانومتر دارند. برای هزاران سال گرافیت و الماس تنها دو ماده شناخته شده از اتم‌های کربن خالص بودند. در دهه‌های اخیر یک سری از نانو ساختارهای کربنی کشف شده است. نانو مواد کربنی با اندازه‌ی بین ۱ نانومتر تا ۱ میکرومتر قابل مقایسه با پروتئین‌ها (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) و اسید نوکلئیک (۲ تا ۳ نانومتر). اندازه مطلوب نانو ذرات کربنی آن‌ها را به عنوان نانو حامل‌ها و نانو کپسول‌های ایده‌آلی برای انتقال دارو و ژن به هدف خاصی در بدن تبدیل کرده است [۱]. این مواد به دلیل اندازه کوچک‌تری که نسبت به سایر نانو ذرات کربنی دارند، دارای خواص

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: a_shahbazi@sbu.ac.ir



صورت گرفت. نقاط کوانتومی گرافن با برش شیمیایی از اکسید گرافن سنتز شد، که تصویربرداری با وضوح بالا و تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی، تولید موفقیت آمیز نانومواد را تأیید کرد. نقاط کوانتومی سنتز شده بر پایه کربن از نظر طبیعت بسیار فلورسانس بوده و در معرض فیلتر UV با رنگ آبی دیده شدند. میزان جذب آن‌ها در دامنه ۲۶۰-۳۵۰ نانومتر است تجزیه و تحلیل نوری همچنین ماهیت فلورسنت بالاتر نقاط کوانتومی کربن با عملکرد کوانتومی ۲۵/۷٪ نسبت به نقاط کوانتوم گرافن نشان داد [۱۹].

در پژوهش صورت گرفته توسط سندپ پندی^۲ در سال (۲۰۱۹) با عنوان سنتز انبوه نانو ذرات گرافن از زباله‌های پلاستیکی، یک گزارش از اصلاح قوی برای تبدیل زباله‌های پلاستیکی جامد به ورق‌های گرافن نانو در تولید انبوه از طریق روش مقرون به صرفه با استفاده از نانوسپله را ارائه شد که سنتز نانوذرات گرافن را از پلاستیک زباله نشان داده است. طیف‌سنجی رامان، TEM، FT-IR و EDX برای تایید سنتز نانوذرات گرافن از جمله شناسایی گروه کارکردی و تجزیه کمی برای عناصر انجام شد. این روش بسیار کارآمد است و یک پلاستیک جامد ۳۵ کیلوگرمی را به ۵/۲۵ کیلوگرم نانوسیم‌های گرافن خالص در یک دسته واحد زباله تبدیل می‌کند [۲۰].

در پژوهشی که توسط انومپا تاکور و همکاران^۳ در سال (۲۰۱۸) با عنوان سنتز سبز نقاط کربن درخشان از تفاله کاریکا پاییا و کاربرد آن به عنوان ردیاب برای تشخیص کروم در آب انجام گرفت، نقاط کربن سنتز شده دارای عملکرد کوانتومی ۲۳/۷٪ و از ابعاد کمتر از ۱۰ نانومتر است. سی‌دی‌های به دست آمده با EDTA اصلاح شده و برای تشخیص کل کروم در آب با حد تشخیص نظری ۰/۷۰۸ ppb نشان داده شده است. سنسور شیمیایی توسعه یافته می‌تواند هر دو Cr (III) و Cr (VI) را شناسایی کند، بدون اینکه هیچ مرحله‌ای از پیش کاهش یا اکسیداسیون داشته باشد و آن را به یک سیستم حسگر منحصر به فرد تبدیل کند [۲۱].

در مطالعه صورت گرفته توسط بیپین روو^۴ در سال (۲۰۱۸) با عنوان سنتز سبز نقاط کوانتومی کربن از گلبرگ‌های گلدانی توبروز برای شناسایی مس و آهن که نقاط کوانتومی کربن (CQD) از طریق یک روش ساده، کم هزینه و به عنوان روش سبز با استفاده از گلبرگ توبروز به عنوان منبع کربن برای اولین بار ساخته شد. نتایج تجربی این واقعیت را نشان می‌دهد که نمونه نقاط کوانتومی کربن سنتز شده، خاصیت فلورسانس خوبی را نشان می‌دهد، و ما قادریم بدون تغییر در سطح، Fe₂ و Cu₂ را به صورت انتخابی و حساس

نانولوله‌های کربنی توسط روش قوس الکتریکی جدا شدند. پژوهش‌ها در زمینه این نانو ذرات با سنتز این مواد با روش‌های مختلف گسترش یافت و پیشرفت‌های زیادی در زمینه درک فرآیند شیمی فیزیکی از منشأ فلورسانس ذاتی این مواد انجام پذیرفت. مشخص شده است که قدرت فلورسانس ذاتی این مواد با رویبندی سطح آن‌ها افزایش می‌یابد [۳]. پیش‌ماده‌های زیادی برای تولید نقاط کوانتومی کربن مانند: گرافیت [۴]، فولرن [۵]، نانولوله‌های کربنی تک و چند دیواره [۶]، گرافن [۷]، فیبر کربنی [۸]، دوده شمع [۹]، گلیسرول [۱۰]، گلوکز [۱۱]، ترکیبات آلی آروماتیک [۱۲] و بسیاری از مواد زیستی آلی مانند ابریشم [۱۳]، آب پرتقال [۱۴]، آب موز [۱۵]، عسل [۱۶] حتی زباله‌های مواد غذایی [۱۷] استفاده شده است. گرچه چند ساختار تو خالی از نقاط کوانتومی کربن نیز گزارش شده، اما آن‌ها نانوبلورها یا ساختارهای آمورف با خوشه‌ی کربن sp₂ هستند. نقاط کوانتومی کربن شبکه‌ی گرافیتی مسطحی هستند که در آن طول پیوند کربن-کربن به دلیل حضور گروه‌های عاملی حدود ۰/۱۸ تا ۰/۲۴ نانومتر و فاصله‌ی بین لایه‌های در حدود ۰/۳۳۴ نانومتر است. نقاط کربنی به دلیل سمیت کمتر، حلالیت در آب، پایداری نوری بالا و پایداری شیمیایی زیاد به عنوان حسگرهای شیمیایی به کار می‌روند. یکی از اولین تلاش‌ها از کاربرد نقاط کربنی در حسگرهای شیمیایی، تشخیص انتخابی یون جیوه در محلول‌های آبی است [۱۸]. از آنجایی که نقاط کوانتومی کربن ابعاد نانویی داشته و از نسبت سطح به حجم بالایی برخوردار هستند، قادرند یون‌های فلزی مضر از جمله یون سرب و کادمیم را با بازدهی بالایی جذب و از محیط آبی حذف کنند. ضمن آن که این نانو ذرات به دلیل برخورداری از خاصیت فوتوکاتالیستی قوی توانایی تخریب بسیاری از آلاینده‌های موجود در فاضلاب و پساب به راحتی تحت تابش نور مرئی دارند. نقاط کوانتومی یا نانوبلورها امروزه به صورت گسترده‌ای توسط محققان مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این نانوساختارها در دیوذهای نشر کننده نور، لیزرها، سلول‌های خورشیدی، نشانه فلورسانس کننده در عکس‌برداری از بافت‌های زیستی حذف رنگ‌های سمی از آب، جذب آلاینده‌های محیط زیستی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پژوهش هدف ما معرفی یک روش ساده و با قابلیت بالا برای تهیه نقاط کوانتومی کربن با استفاده از پسماندهای موجود در طبیعت به عنوان منبع کربن بوده است.

در مطالعه‌ای که توسط هیمانی باوجا و همکاران^۱ در سال (۲۰۱۹) تحت عنوان سنتز اقتصادی و سبز گرافن و کربن کوانتوم از زباله‌های کشاورزی

2 Sandeep pandey

3 Thakur

4 Bipin Rooj

1 Himani Baweja

در زمینه نانو مواد کربنی ایجاد کردند. این نانو مواد کربنی به طور اختصاصی فقط شامل اتم کربن با هیبرید sp_2 هستند که به صورت حلقه‌های ۶ عضوی و ۵ عضوی به هم متصل شده‌اند. گروه دیگری از این نانو مواد که توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند. شامل نقاط کوانتومی کربن هستند که مخلوطی از اتم‌های کربن sp_2 و sp_3 هستند و دارای نقص در سطح و حضور اتم‌های ناچور در ساختار خود می‌باشند [۲۵].

۳- مواد و روش

۳-۱- مواد

پوست گردو از باغ‌های محلی جمع‌آوری شده، اسید فسفریک (H_2PO_4)، سدیم کلراید (NaCl)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، نیتریک اسید (HNO_3) و سدیم هیدروکسید (NaOH) از شرکت مرک آلمان خریداری شده و مورد استفاده قرار گرفتند.

۳-۲- سنتز نقاط کوانتومی کربن

ساختار شیمیایی پوست گردو که عمدتاً از سلولز طبیعی تشکیل شده است. (سلولز حدود ۲۴٪، همی سلولز حدودا ۲۳٪، لیگنین حدودا ۵۰٪ و خاکستر حدود ۳٪) در شکل ۱ نشان داده شده است.

پوست گردوها به قطعات کوچک خرد شدند تا سطح موثر آن‌ها افزایش یابد. سپس پوست‌ها با آب مقطر کاملاً شسته شدند و درون آن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شدند، تا کاملاً خشک شوند. بعد از خشک شدن، نمونه‌ها را از آن خارج کرده، سپس ۱۰ گرم از پوست گردو در ۵۰۰ میلی لیتر محلول آبی شامل اسید فسفریک ۱ مولار و سدیم کلراید ۰/۸ مولار مخلوط شد و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق باقی ماند سپس پوسته‌ها از محلول اسیدی خارج شدند و درون آن با دمای ۷۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد تا کاملاً خشک شود. بعد از خشک شدن، نمونه را برای اکسیداسیون اولیه در کوره پیرولیز در دمای مختلف (درجه سانتی‌گراد) با شیب دمایی ۵ درجه بر دقیقه در حضور هوا قرار داده و بعد از رسیدن دما به دمای مورد نظر نیتروژن وارد کوره شد و با همان سرعت ۵ درجه بر دقیقه دمای کوره به ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد رسید تا فرآیند کربنیزاسیون آغاز شود و به مدت ۲۵ دقیقه نمونه در همین دما باقی ماند. لازم به ذکر است که در این مطالعه اثر دمای کوره بر میزان کربنه شدن قطعات پوسته گردو مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور دماهای ۱۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰، ۴۵۰ درجه مورد بررسی قرار گرفت. سپس به کوره اجازه داده شد تا در دمای اتاق سرد شود. بعد از کربنیزاسیون ۱/۸ گرم از نمونه

حس کنیم. حد تشخیص حساس برای Cu^{2+} حدود ۲۰۰ نانومول است که پایین‌تر از غلظت توصیه شده یون‌های مس در آب آشامیدنی است [۲۲]. در پژوهشی که توسط محمد ثابت و همکاران در سال (۲۰۱۸) با عنوان سنتز سبز نقاط کوانتومی کربن با فتولامینانس بالا با نیتروژن از چمن از طریق یک روش هیدروترومال برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و غیرآلی آب انجام گرفت، نقطه کوانتومی کربن غنی شده با نیتروژن بسیار (N-CQD) از طریق یک روش ساده هیدروترومال با هزینه بسیار پایین و مواد سبز سنتز شده است. برای تأیید سنتز نقاط کوانتومی از آنالیزهای مختلفی از قبیل پراش اشعه ایکس استفاده شد. و همچنین از روش‌های تجزیه و تحلیل فوتولومینسانس استفاده شده است و محصولات حاصل، شدت بالایی از فوتولومینسانس را دارا بودند. برای بررسی فعالیت فتوکاتالیستی محصول، پنج رنگ یعنی اسید آبی، اسید قرمز آئوزین، اوئوکروم سیاه و متیل اورانژ و متیلن بلو تحت تابش تجزیه شد. تجزیه و تحلیل XRD نشان داد که یک قله آمورف گسترده‌ای در ۲۲/۶ درجه است که کاملاً سنتز N-CQD را تأیید می‌کند. تجزیه و تحلیل EDS نشان داد علاوه بر کربن، عناصر نیتروژن در محصول سنتز نقاط کوانتومی کربن تقویت شده با نیتروژن را تأیید کرد. همچنین نتایج نشان می‌دهد در کنار کربن و نیتروژن، عنصر اکسیژن در ساختار وجود دارد که عمدتاً به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در سطوح نقطه کربن است. می‌توان نتیجه گرفت که N-CQD سنتز شده در هر دو جذب فتوکاتالیستی و سطح بسیار فعال است و می‌تواند برای حذف آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین از آب آشامیدنی استفاده شود [۲۳].

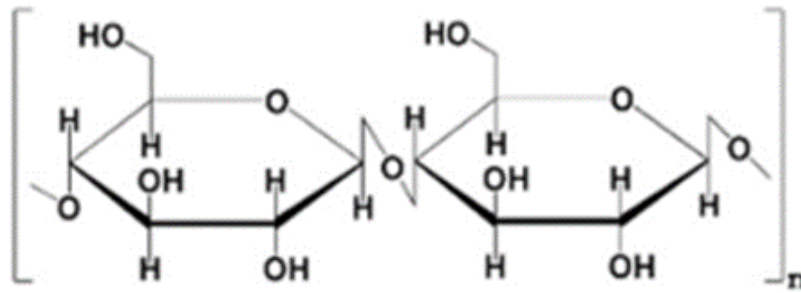
۲- مبانی نظری و بررسی مفاهیم

۲-۱- معرفی نقاط کوانتومی

در واقع نقاط کوانتومی بلورهای نیمه‌رسانا هستند که دامنه‌ی معمول اندازه‌ی این نانو بلورها ۲ تا ۱۰ نانومتر است که از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰۰ اتم تشکیل شده‌اند و اندازه‌ی آن‌ها با یک پروتئین درشت برابری می‌کند.

۲-۲- نانوساختارهای کربنی

عصر حاضر را شاید بتوان عصر کربن نام نهاد. کربن یک عنصر فوق‌العاده است زیرا که توانایی برقراری پیوند کووالانسی با اوربیتال‌های هیبرید مختلف را دارد. اولین عضو از این گروه فولرن‌ها بودند که در سال ۱۹۸۵ توسط کروتو، کرل و اسمالی گزارش شدند [۲۴]. دو آلوتروپ دیگر آن شامل نانولوله‌های کربنی و گرافن در سال ۱۹۹۱ و ۲۰۰۴ انقلاب عظیمی را



شکل ۱. ساختار شیمیایی پوست گردو

Fig. 1. Chemical structure of walnut skin.

مورد استفاده Philips X'pert MPD diffractometer, Hol-land مجهز به آند مس بود. طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) برای تجزیه و شناسایی پیوندها مورد استفاده قرار گرفت. تقریباً تمامی ترکیباتی که پیوند کوالانسی دارند، اعم از آلی یا معدنی، فرکانس‌های متفاوتی از اشعه الکترومغناطیسی را در ناحیه مادون قرمز، جذب می‌کنند که سبب ارتعاش آن‌ها می‌گردد. دستگاه Bruker Vector 22infrared spectro-photometer, UK مورد استفاده قرار گرفت و طیف مادون قرمز در محدوده 600 تا 4000 cm^{-1} ثبت گردید. آنالیز توزیع اندازه ذرات با استفاده از دستگاه Nano-ZS90 analyzer, Malvern, UK انجام شد. آنالیز اسپکترومتر جذبی برای مشخص شدن ویژگی نوری کربن دات سنتز شده، با استفاده از دستگاه UV-Vis, Lambda 35, Perki-nElmer, USA انجام شد.

۴- نتایج

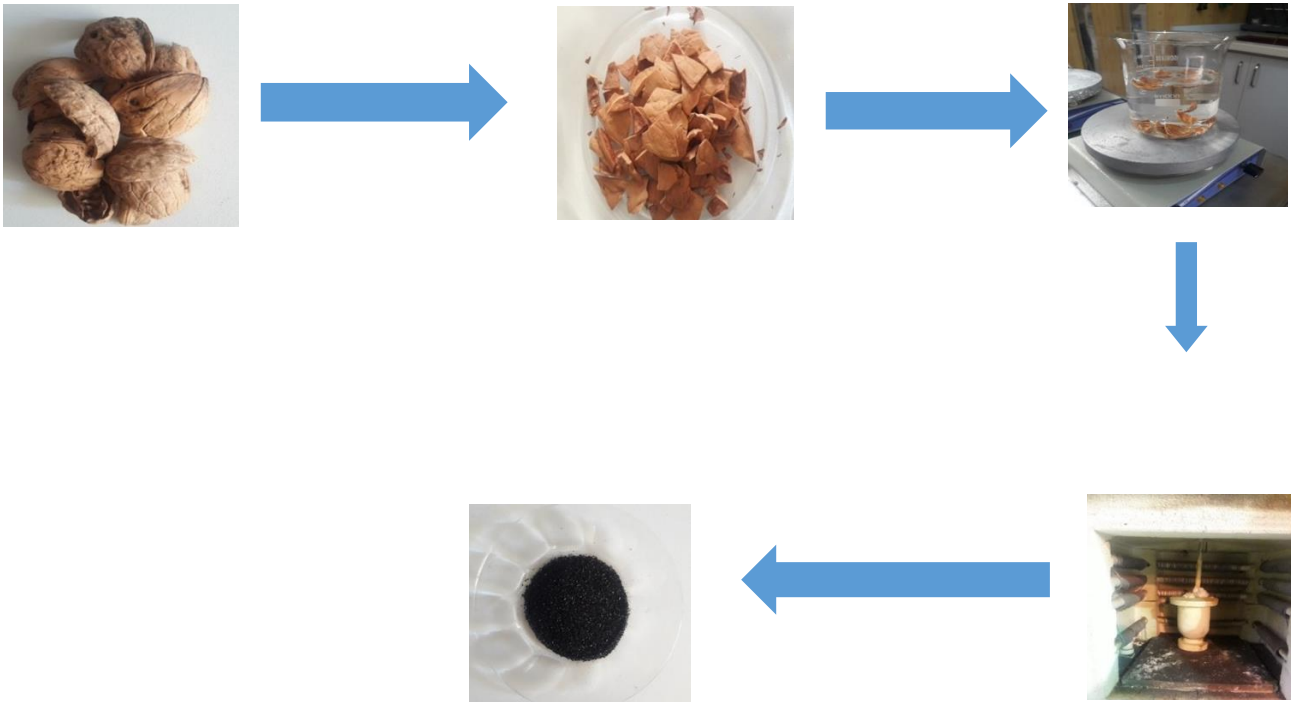
۴-۱- نتایج اثر دما بر کربونیزاسیون اولیه

نتایج آنالیز عنصری در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است با افزایش دمای کوره پیرولیز درصد تولید کربن بیشتر بوده است. درصد کربن در دمای 150 درجه در حدود 46 درصد وزنی و در دمای 450 درجه در حدود 83 درصد وزنی بوده است که در حدود 80 درصد میزان کربن تولیدی بیشتر شده و افزایش یافته است. البته تفاوت وزنی کربن تولیدی بین دماهای 350 و 450 درجه بسیار اندک است و با در نظر گرفتن افزایش 100 درجه‌ای دما به نظر می‌رسد که افزایش درصد کربن تولیدی

کربنیزه شده در 240 میلی‌لیتر نیتریک اسید و اسید سولفوریک به نسبت $3:1$ در حمام روغن به مدت 12 ساعت در دمای 100 و 12 ساعت در دمای 140 درجه قرار داده شد. رنگ محلول در این مرحله ابتدا قهوه‌ای روشن و سپس به قهوه‌ای بسیار تیره تغییر پیدا کرد. بعد از این مرحله pH محلول با سدیم هیدروکسید (NaOH) 1 مولار به 7 رسانده شد. پس از کربن‌سازی پوسته‌های گردو و تیمارهای اسیدی نقاط کربنی تشکیل شدند. در نهایت محلول به دست آمده با استفاده از فیلتر 0.22 میکرومتر صاف گردید. محلول رد شده از صافی با استفاده از سانتریفیوژ با دور 3000 دور بر دقیقه چندین مرتبه سانتریفیوژ شد. لازم به ذکر است که در هر بار محلول رویی برای مرحله بعدی سانتریفیوژ کردن مورد استفاده قرار گرفت. برای حفظ ساختار شیمیایی ماده سنتز شده در یخچال نگهداری شد. شکل ۲ نمایی از مراحل سنتز نقاط کوانتومی کربن را نشان می‌دهد.

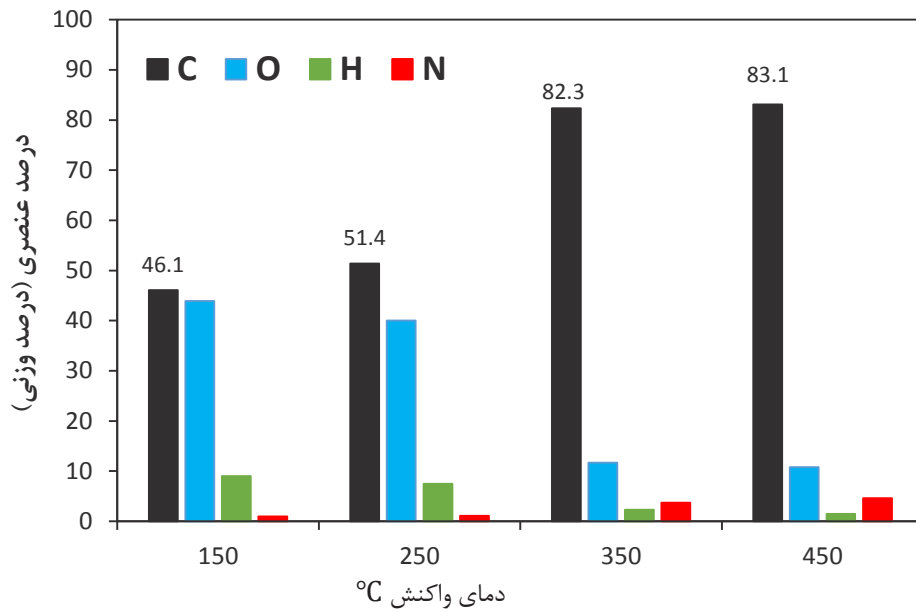
۳-۳- روش‌های شناسایی ماده سنتز شده

آنالیز پرتو ایکس (XRD)، مخفف X-ray diffraction و یکی از تکنیک‌های مهم در آنالیز ساختارهای مزوپوری، آنالیز و تعیین مشخصات کریستال‌ها است. از جمله مواردی که می‌توان در آنالیز با دستگاه XRD تعیین کرد، تشخیص فاز کریستال، اندازه و دانه شکل کریستال، تعیین جهت‌گیری و موقعیت بلور، ترکیب اتم‌های کریستال و ساختار آن می‌باشد. الگوی پراش اشعه X برای هر ماده یکتا و منحصر به فرد می‌باشد. در این آنالیز ابتدا نمونه‌ها تبدیل به قرص شدند. سپس هر نمونه در معرض بمباران پرتوهای اشعه ایکس با طول موج $1.0-1.1$ آنگستروم قرار داده شد. دستگاه



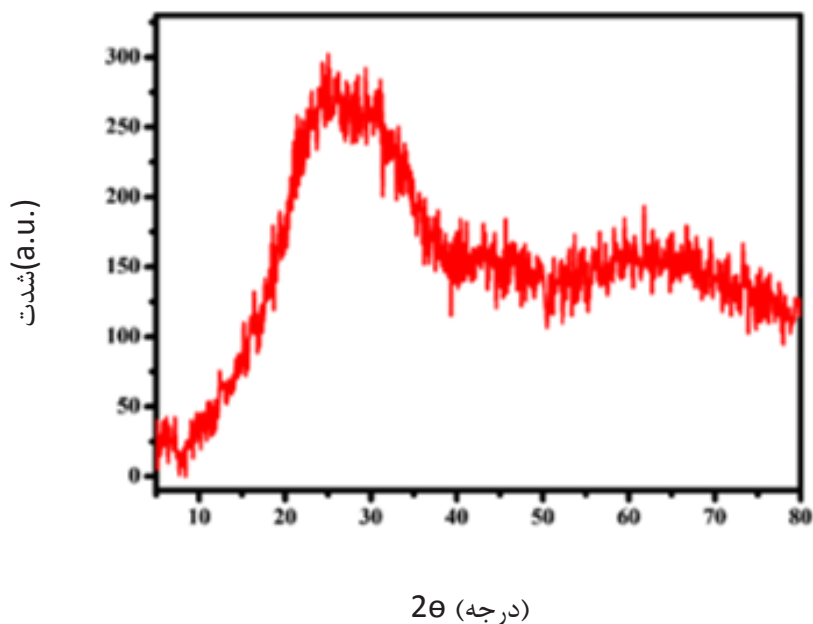
شکل ۲. شمایی از سنتز نقاط کوانتومی کربن

Fig. 2. Illustration of the synthesis of carbon quantum dots



شکل ۳. تاثیرات دما بر درصد تولید کربن

Fig. 3. The effects of the temperature on the percentage of carbon production.



شکل ۴. الگوی پراکنش اشعه ایکس برای ذرات کربن دات

Fig. 4. X-ray scattering pattern for carbon dot particles

داده شده است. بر اساس نتایج پیک گروه کربونیل (C=O) و آروماتیک C=N به ترتیب در 1714 و 1606 cm^{-1} قابل مشاهده است. پیک در ناحیه 3457 مربوط به حرکات کششی گروه OH و آب سطحی بر روی نمونه است. این پیک تا حدی بر روی پیک N-H هم پوشانی پیدا کرده است. پیک‌های 1637 ، 1371 و 1023 به ترتیب مربوط به ارتعاش C-O-C، CH₂ و C-N که پیک‌های شاخص کربن دات می‌باشند، مشاهده شد. نتایج این آنالیز حاکی از آن است که سطح کربن دات سنتز شده کاملاً هیدروفیل است و گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل و آمین روی سطح حضور دارند. لذا انتظار می‌رود که به دلیل هیدروفیل بودن ماده، این ماده به خوبی در آب پراکنده شود [۳۳ و ۳۲].

۴-۴ نتایج آنالیز توزیع اندازه

نتایج آنالیز توزیع اندازه ذرات در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس شکل، میانگین اندازه ذرات $2/5 \pm 5/7$ است. البته بیشترین توزیع اندازه ذرات مربوط به ۵ تا ۶ نانومتر است [۳۴].

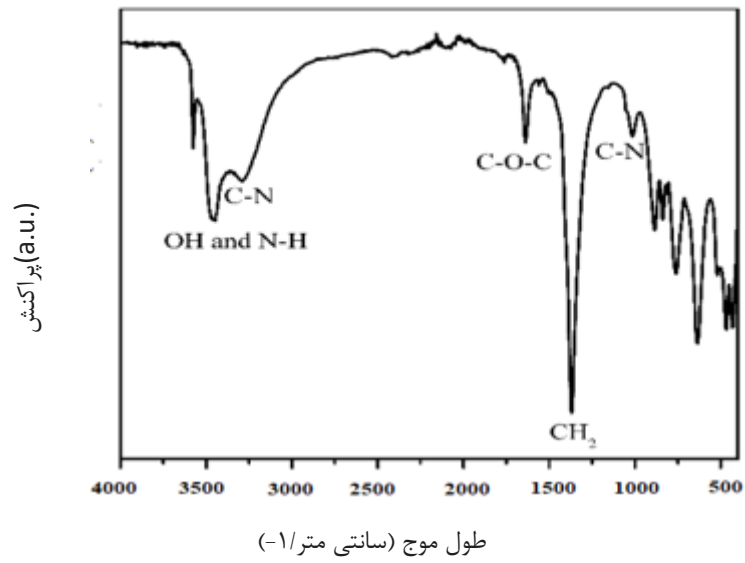
در دمای 450 درجه چندان مقرون به صرفه نیست. لذا در این مطالعه دمای 350 درجه به عنوان دمای مناسب برای کربونیزاسیون اولیه پوسته گردو در نظر گرفته شد.

۴-۲ نتایج آنالیز XRD

نتایج آنالیز XRD کربن دات سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. در پیک 25° دارای اوج شدید می‌باشد، پیک مشاهده شده در $25/3^\circ$ مربوط به صفحه کریستالی 002 است. این نتایج نشانگر ماهیت بلوری نقاط کربن است که در مقایسه با مطالعات قبلی که انجام شده یک نتیجه تازه‌ای است [۲۶ و ۲۷]. شکل‌گیری پیک مذکور بر اساس رفرنس‌های متعدد نشان دهنده‌ی تشکیل کربن خالص می‌باشد [۳۱ و ۲۸].

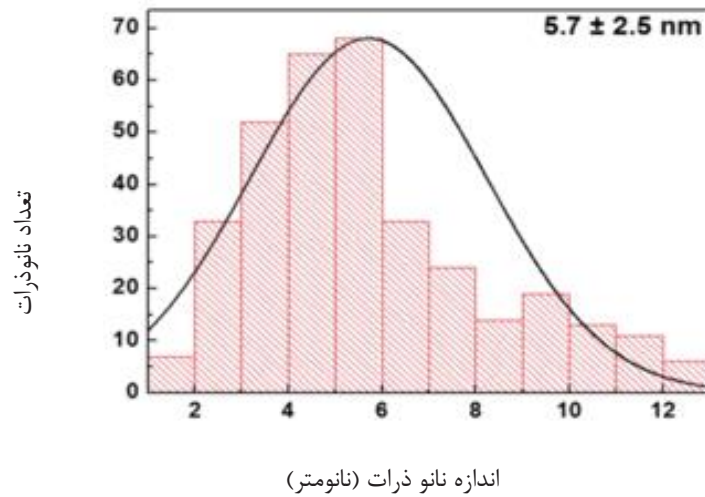
۴-۳ نتایج آنالیز FTIR

به منظور شناسایی گروه‌های عاملی و ویژگی شیمی سطح کربن دات سنتز شده، آنالیز FTIR انجام شد. نتایج آنالیز FTIR در شکل ۵ نشان



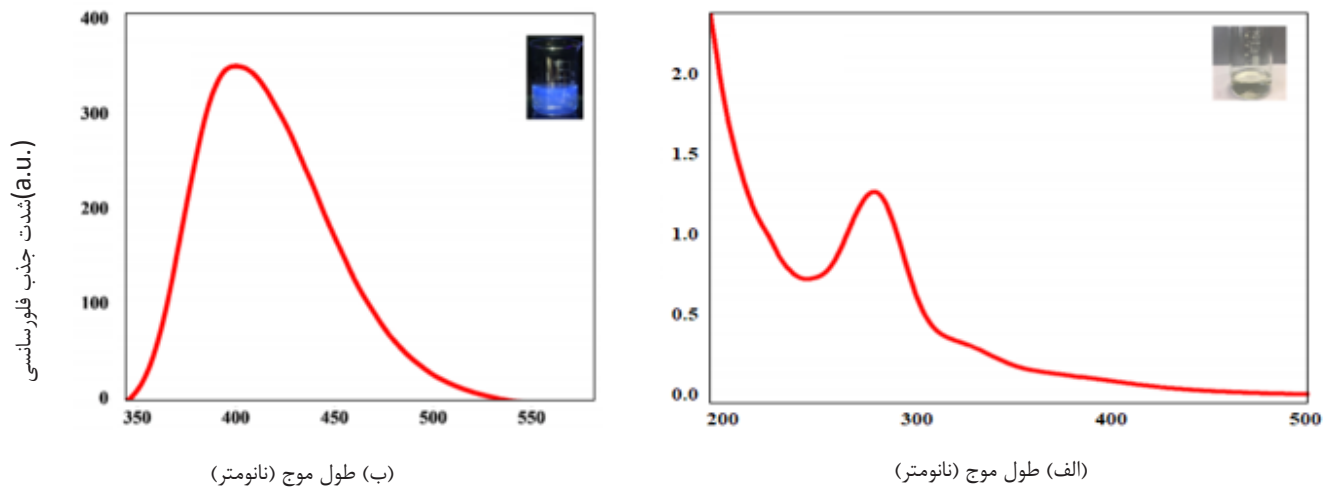
شکل ۵. طیف FTIR مربوط به نقاط کربنی سنتز شده

Fig. 5. FTIR spectrum of synthesized carbon dots



شکل ۶. آنالیز توزیع اندازه ذرات

Fig. 6. Analysis of particle size distribution



شکل ۷. الف) آنالیز اسپکترومتری جذبی، ب) آنالیز فلورسانسی.

Fig. 7. a) Absorption spectrometry analysis, b) Fluorescence analysis

۴-۵- بررسی ویژگی‌های نوری کربن دات سنتز شده

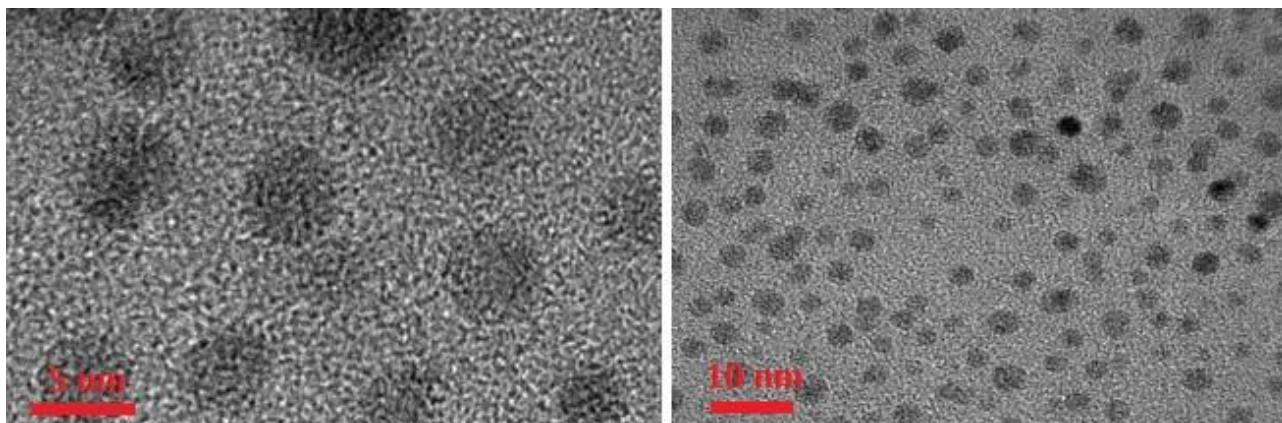
ویژگی‌های نوری ماده با استفاده از آنالیزهای جذبی و فلورسانسی بررسی شد. طیف جذبی و فلورسانس نقاط کوانتومی کربن در طول موج‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اسپکتروم جذبی و فلورسانسی در شکل ۷ نشان داده شده است. نمونه در طول موج ۲۳۸ یک پیک جذبی نشان داد که بیانگر تغییر و $\pi-\pi$ transition در پیک $C=C$ است. همچنین وقتی که نمونه کربن دات در طول موج ۳۳۰ نانومتر برانگیخته شد، یک باند فلورسانسی کامل قوی در طول موج ۴۰۲ نانومتر از خود ساطع نمود. طول موج تحریک و نشر فلورسانس به ترتیب در ۳۵۰ و ۴۲۰ نانومتر است. شدت فلورسانس با تغییر طول موج تحریک ۳۷۰ تا ۴۱۰ به وضوح تغییر و در ۴۰۰ نانومتر بیشترین شدت را داشت و در واقع این طول موج به عنوان بهینه طول موج تحریک انتخاب شد. نتایج نشان داد که نمونه کربن دات حل شده در آب در مقابل نور خورشید به رنگ زرد و در مقابل طیف UV به رنگ آبی بود. نتایج تحقیق نشان داد که کربن دات‌های ساخته شده از خواص نوری خوبی برخوردار بوده و توزیع اندازه ذرات آن بسیار مناسب است. بر اساس نتایج به دست آمده نقاط کوانتومی کربن با موفقیت از پوست گردو سنتز شده‌اند. همچنین آنالیز بر روی مواد محلول انجام شده است [۳۴].

۴-۶- نتایج میکروسکوپ الکترونی (TEM)

اندازه و ساختار بلور نانو ذرات را با استفاده از روش TEM به طور دقیق تعیین کرد. در این روش تصویربرداری از نمونه بر اساس عبور الکترون از آن صورت می‌گیرد. بنابراین هر چه هسته اتم‌های موجود در نمونه سنگین‌تر باشد در تصاویر TEM، تیره‌تر دیده می‌شود. از آنجایی که نانو ذرات کربنی سنتز شده عدد اتمی کمی دارند، در صورتی که از بستر کربنی برای نگهداری آن‌ها استفاده شود، وضوح تصاویر بسیار کم خواهد بود. برای رفع این مشکل از بستر گرافنی که دارای عدد اتمی کمتری نسبت به بستر کربنی است استفاده می‌شود. به منظور ثبت تصویر، نمونه سنتز شده در شرایط بهینه، توسط همگن‌کننده فراصوت، یکنواخت شده و چند قطره از آن به همراه بستر گرافنی بر روی گرید قرار گرفت، پس از خشک شدن نمونه، آنالیز صورت گرفت. بر اساس شکل ۸ نانو ذرات سنتز شده ساختاری شبیه کروی دارند و اندازه آن‌ها زیر ۱۰ نانومتر می‌باشد.

۵- نتیجه‌گیری

انتخاب پیش ماده مناسب برای دستیابی به ویژگی‌های مطلوب حائز اهمیت می‌باشد. در این پژوهش پوست گردو به عنوان پیش ماده برای سنتز



شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نقاط کوانتومی کربن سنتز شده

Fig. 8. Transmission electron microscopy image of synthesized carbon quantum dots

منابع

- [1] N.Yang, X. Jiang, and D.-W. Pang, Improving the functionality of carbon nanodots: doping and surface functionalization. Carbon, (2016).
- [2] H.Li, Z. Kang, Y. Liu, et al., Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. Journal of materials chemistry, 22 (2012) 24230-24253.
- [3] X.Xu, R.Ray, Y. Gu, et al., Electrophoretic Analysis and purification of single_walled Carbon Nanotubes fragments. Journal of the American Chemical Society, 126 (2004) 12736-12737.
- [4] S. Hu, K. Niu, J.Sun, J.Yang, et al., One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation. Journal of Materials Chemistry, 19(2009) 484-488.
- [5] J. Lu, P. Yeo, C. Gan, et al., Transforming C60 molecules into graphene quantum dots. Nature nanotechnology, 6 (2011) 247-252.
- [6] J. Zhou, C. Booker, R. Li, et al., An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). Journal of the American Chemical Society, 129(2007) 744-745.
- [7] D.Pan, J. Zhang, Z. Li, et al., Hydrothermal Route

نقاط کوانتومی استفاده شد. این مواد به دلیل نامحلول بودن در آب بعد از سنتز به راحتی جدا شده و مزاحمتی برای محصول سنتز شده ندارد. و همچنین به دلیل سمیت کم نسبت به پیش ماده‌های شیمیایی، در دسترس بودن و ارزان بودن پیش ماده‌ی مناسبی برای تولید نقاط کوانتومی کربن می‌باشد. افزایش دمای کوره پیرولیز بر میزان تولید کربن دات‌ها تاثیر گذار بوده و دمای بهینه برای این سنتز ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد است. این نقاط سنتز شده از پایداری خوبی برخوردار هستند و همچنین ذرات سنتز شده هیدروفیل بوده در آب به خوبی پراکنده می‌شوند، گروه‌های عاملی هیدروکسیلی، کربونیل و آمین در سطح آن وجود دارند. ماده سنتز شده از خواص نوری خوبی برخوردار بوده و همچنین توزیع اندازه ذرات بسیار مناسب و ابعاد نقاط کوانتومی سنتز شده کمتر از ۶ نانومتر بوده. با توجه به این نتایج و آنالیزهای که انجام گرفت سنتز کوانتوم دات‌ها از پوست گردو موفقیت آمیز بوده است.

۶- فهرست علائم

DLS: پراکندگی نوری

XRD: آنالیز پرتو ایکس

FTIR: طیف‌سنجی مادون قرمز

TEM: میکروسکوپ الکترونی عبوری

EDX: طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

EDTA: اتیل دی آمین تترا استیک اسید

- Large-scale Synthesis, Properties and Bio-medical Applications. ACS applied materials & interfaces, 6(2014) 3365-3370.
- [18] S.Hu et al., Chemical regulation of carbon quantum dots from synthesis to photocatalytic activity. Chemistry–An Asian Journal, 8(5)2013 1035-1041.
- [19] H. Baweja. K. Jeet. Economical and Green Synthesis of Graphene and Carbon Quantum Dots from Agricultural Waste. materials Research Express 6(8)(2019).
- [20] S. Pandi. M. Karakoti. S. Dhali. etal., Bulk synthesis of graphene nanosheets from plastic waste: An invincible method of solid waste management for better tomorrow Waste management 88(2019) 49-55.
- [21] D. P. Singh, A. Thakur, P. Kumar. Green Synthesis of Glowing Carbon Dots from Carica papaya Waste Pulp and Their Application as a Label-free Chemo probe for Chromium Detection in Water. Sensors and Actuators: B. (2018).
- [22] B. Rooj. A. Dutta, S. Islam, etal., Green Synthesized Carbon Quantum Dots from Polianthes tuberosa L. Petals for Copper (II) and Iron (II). Detection. Journal of Fluorescence 28(5)(2018) 1261-1267.
- [23] M. Sabet. K. Mahdari, Green Synthesis of High Photoluminescence Nitrogen-doped Carbon Quantum Dots from Grass via a Simple Hydrothermal Method for Removing Organic and Inorganic Water Pollutions. Applied surface science 46(32)(2018) 83-291.
- [24] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien ,etal., This Week's Citation Classic C60: Buckminsterfullerene. Nature 318 (1985)162-163.
- [25] K.S.G.Novoselov, A.K. Morozov, S.V. Jiang, etal., Synergistic Effect of Fullerene-Capped Gold Nanoparticles on Graphene Electrochemical Supercapacitors. Science,360 (2004) 666-669.
- [26] A. Himaja, P. Karthik, B. Sreedhar, etal., Synthesis of Carbon Dots from Kitchen Waste: Conversion of Waste to Value Added Product. Journal of Fluorescence 24 (2014)1767-1773.
- [27] B. De, N. Karak, A green and facile approach for the synthesis of water for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots. Advanced materials,22 (2010)734-738.
- [8] J. Peng,W. Gao, B.K Gupta, etal., Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers . Nano letters, 12 (2012) 844-849.
- [9] H. Liu, T.Ye, and C. Mao, Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot .Angewandte Chemie International Edition, 46(2007)6473-6475.
- [10] C.H. Lee,R.M.-S Rajendran., Jeong, etal., Bioimaging of targeting cancers using aptamer-conjugated carbon nanodots . Chemical Communications,49 (2013) 6543-6545.
- [11] Z-C.Yang, M. Wang, A.M.Yong,etal., Intrinsically fluorescent carbon dots with tunable emission derived from hydrothermal treatment of glucose in the presence of monopotassium phosphate . 47(2011)11615-11617.
- [12] X. Yan, X.Cui, B. Li, and Li, L.-s., White Light Emission from Unmodified Graphene Quantum Dots . Nano letters,10 (2010)1869-1873.
- [13] Z.L. Wu, P.Zhang, M.X.Gao,M.Xetal., One-pot hydrothermal synthesis of highly luminescent nitrogen-doped amphoteric carbon dots for bio imaging from Bombyx mori silk – natural proteins. Journal of Materials Chemistry B, 1(2013) 2868-2873.
- [14] S.Sahu, B. Behera, T.K. Maiti, and S.Mohapatra, Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. Chemical Communications, 48(2012)8835-8837.
- [15] B. De, and N.Karak, A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice. Rsc Advances,3 (2013) 8286-8290.
- [16] Wu, Li, M.Luderer, X.Yang, surface passivation of carbon nanoparticles with branched macromolecules influences near infrared bioimaging. Theranostics, 3(2013)677-686.
- [17] S.Y.Park,H.U. Lee, E.S. Park, Photoluminescent Green Carbon Nanodots from Food Waste-derived Sources:

- [31] E. Arkan, A. Barati, M. Rahmanpanah, et al., Green Synthesis of Carbon Dots Derived from Walnut Oil and an Investigation of Their Cytotoxic and Apoptogenic Activities toward Cancer Cells. *Advanced pharmaceutical Bulletin* 8(1) (2018) 149-155.
- [32] Q. Liang, W. Ma, Y. Shi, et al., Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications. *Carbon* 60 (2013) 421-428.
- [33] B. Rooj, A. Dutta, S. Islam, et al., Green Synthesized Carbon Quantum Dots from Polianthes tuberosa L. Petals for Copper (II) and Iron (II). *Detection. Journal of Fluorescence* 28(5) (2018) 1261-1267.
- [34] H. Baweja, K. Jeet, Economical and Green Synthesis of Graphene and Carbon Quantum Dots from Agricultural Waste. *materials Research Express* 6(8) (2019) soluble fluorescent carbon dots from banana juice. *RSC Advances* 3(22)(2013) 8286-8290.
- [28] E. Schneider, A. Bartsch, W. Stark, et al., Safe One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Quantum Dots from Lemon Juice for a Hands-On Experience of Nanotechnology. *Journal of chemical Education* 96(3) (2019) 540-545.
- [29] M. Liu, B. Chen, C. Li, et al., Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. *Green chemistry*, 21 (2019) 449.
- [30] M. Sabet, K. Mahdari, Green Synthesis of High Photoluminescence Nitrogen-doped Carbon Quantum Dots from Grass via a Simple Hydrothermal Method for Removing Organic and Inorganic Water Pollutions. *Applied surface science* 46(32) (2018) 83-291.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

A. Shabazi, E. Dall, *Synthesis of quantum carbon dots (CQDs) from hard walnut skin by hydrothermal method*, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 55(3) (2023) 493-504.

DOI: 10.22060/ceej.2023.21041.7614



