Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science & Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir
Journal of Studies on Color World, 12, 2(2022), 159-169
Article type: Review article
Open access

مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

Fluorescent Pigments Based on Carbon Quantum Dots: Synthesis methods and Applications

Faraz Mirlou Miavagh, Amir Rezvani Moghaddam*, Hossein Roghani-Mamaqani
Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, P. O. Box: 1996-51335, Tabriz, Iran.

ARTICLE INFO

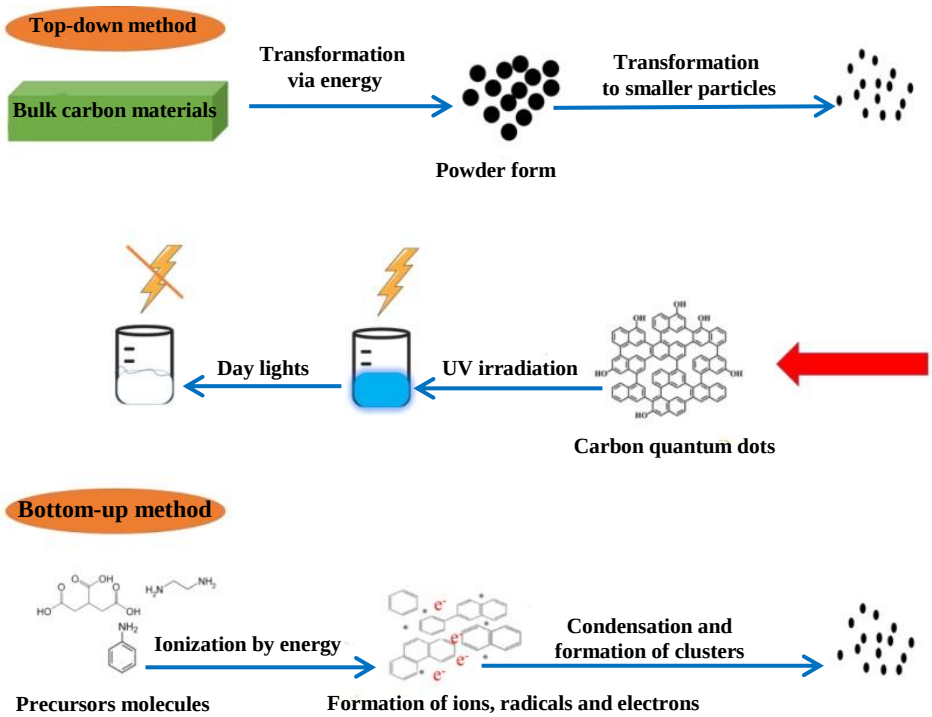
Article history:
Received: 13-08-2022
Accepted:28 -09-2022
Available online: 16-10-2022
Print ISSN: 2251-7278
Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.2.4.1

Keywords:
Carbon quantum dots
Fluorescence
Nanomaterials
Top -down synthesis method
Bottom-up synthesis method

ABSTRACT

The first generation of quantum dots was synthesized based on inorganic materials and was so harmful to human beings, animals, and organisms. Therefore, the researchers synthesized and investigated a new generation of fluorescent materials named carbon quantum dots. They have more fluorescence intensity and no harmful effects on any living. Carbon quantum dots are a type of fluorescent material with a size between 2 to 10 nm. They can be synthesized using different synthesis methods like hydrothermal, microwave-assisted, synthesis simple heating using reflux, pyrolysis, carbonization, and other synthesizing methods via two different synthesizing approaches named top-down method and bottom-up method. These materials can be used in different applications like bioimaging, biosensors, drug delivery systems, solar cells, LEDs, chemical sensors, etc. Another important application of these nanomaterials is using them as anti-counterfeiting inks for security reasons like security printings, and bank-related documents like cheques, etc. This paper will briefly look at carbon quantum dots, the synthesis methods, and their applications.



*Corresponding author: arezvani@sut.ac.ir

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

نشریه علمی
مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه رنگ

دسترسی آنلاین: www.jscw.icrc.ac.ir
نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۲، (۱۴۰۱)۲، ۱۶۹-۱۵۹
نوع مقاله: مروری
دسترسی آزاد

رنگدانه‌های فلورسنتی برپایه نقاط کوانتومی کربنی: روش‌های سنتز و کاربرد

فراز میرلو میاوق[۱]، امیر رضوانی مقدم[۲*]، حسین روغنی ممقانی[۳]

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند ، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶.
۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند ، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶.
۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند ، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶.

اطلاعات مقاله

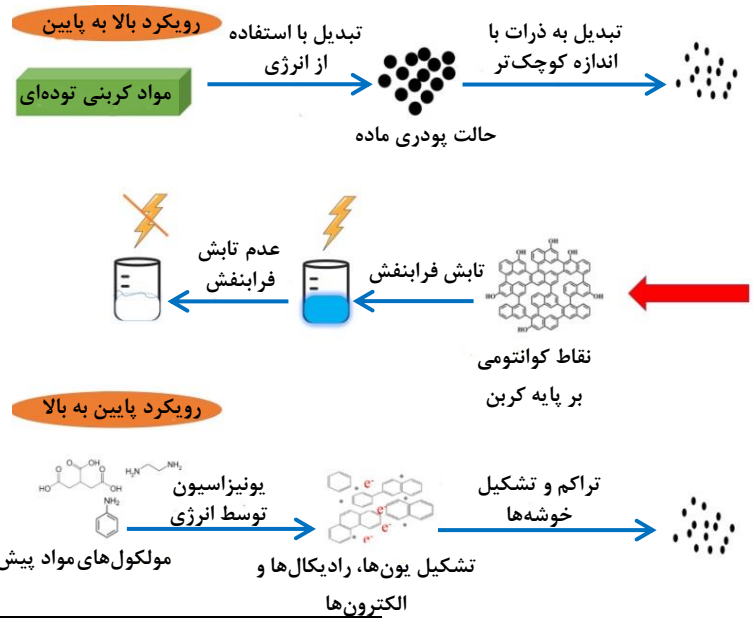
تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۲۲
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۰۶
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۰۷/۲۴
شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.2.4.1

واژه‌های کلیدی:
نقاط کوانتومی برپایه کربن
فلوئورسنت
نانومواد
روش سنتز بالا به پایین
روش سنتز پایین به بالا

چکیده

اولین نسل از نقاط کوانتومی بر اساس مواد معدنی سنتز شدند که برای انسان، حیوانات و موجودات بسیار مضر بودند. بنابراین، نسل جدیدی از مواد فلورسنت به نام نقاط کوانتومی برپایه کربن سنتز و توسط محققان مورد بررسی قرار گرفت. این مواد شدت فلورسانس بیشتری دارند و هیچ اثر مضری برای هیچ جانداری ندارند. نقاط کوانتومی برپایه کربن نوعی ماده فلورسنت با اندازه بین ۲ تا ۱۰ نانومتر هستند که می‌توان با استفاده از روش‌های مختلف سنتزی مانند هیدروترمال، مایکروویو، با استفاده از هیتر و سیستم تقطیر برگشتی، پیرولیز، کربنیزاسیون و سایر روش های سنتز از طریق دو روش سنتز متفاوت به نام های روش از بالا به پایین و روش از پایین به بالا سنتز گردند. از این مواد می توان در کاربردهای مختلفی مانند تصویربرداری زیستی، حسگرهای زیستی، سیستم‌های دارورسانی، سلول های خورشیدی، ال ای دی، حسگرهای شیمیایی و موارد دیگر استفاده کرد. یکی دیگر از کاربردهای مهم این مواد استفاده به عنوان جوهر ضد جعل به منظور مسائل امنیتی مانند چاپ های امنیتی و اسناد بانکی مانند چک ها می باشد. در این مقاله نگاهی کوتاه به نقاط کوانتومی کربن، روش های سنتز و کاربردها آنها خواهیم داشت.



Corresponding author: arezvani@sut.ac.ir

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

۱- مقدمه

نقاط کوانتومی برپایه کربن به دسته‌ای از مواد فلورسنت گفته می‌شود که در آن‌ها الکترون‌های تراز پایه طی تهییج‌های الکترونی توسط نور فرابنفش به مدارهای بالاتر رفته و طی بازگشت به مدار اصلی با نشر نور، انرژی خود را آزاد می‌نمایند. این مواد برای اولین بار در سال ۲۰۰۴ توسط والتر اسکریونز و همکارانش به طور اتفاقی هنگام خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی تک دیواره کشف شد [۱]. این گروه هنگام خالص‌سازی به دو دسته از مواد دست پیدا کردند که دسته‌ای شامل نانولوله های تک‌دیواره بوده و دسته دیگر شامل مواد فلورسنتی بود که حین فرآیند خالص‌سازی به دست آمده بودند. محدوده نشر فلورسنت این مواد می‌تواند نسبت به ماهیت ماده تغییر کرده و حتی به صورت چند پرتوی در تابش‌های متفاوت فرابنفش عمل نماید. این بازه نشر می‌تواند از نور مرئی آبی شروع شده و تا قرمز ادامه داشته باشد.

۱-۱- نقاط کوانتومی بر پایه کربن[1]

نقاط کوانتومی[2] مانند سلنید کادمیم (CdSe) و تلورید کادمیم (CdTe) در طول دهه‌های اخیر به دلیل خاصیت بازتاب نور عالی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. متأسفانه این نقاط کوانتومی غیرآلی حاوی عناصر سرطان‌زا هستند که عموماً برای انسان و سایر موجودات زنده سمی و خطرناک است که به همین دلیل کاربردهای آن‌ها را فقط به دستگاه‌ها و حسگرها محدود کرده است؛ بنابراین، در سالیان اخیر مواد نانو فتولومینسانس آلی غیرسمی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده اند[۲]. این مواد از طریق فرآیند سنتز ساده، دوستدار محیط‌زیست، مقیاس‌پذیر و مقرون‌به‌صرفه تولید می‌شوند. نقاط کوانتومی آلی عمدتاً از مواد کربنی مانند کربن فعال و زغال‌سنگ تولید می‌شوند. ویژگی‌های انتشار نقاط کربنی باقابلیت تنظیم طول‌موج، این نانو مواد را به‌عنوان یک نانو مواد امیدوارکننده برای کاربردهای زیستی تبدیل کرده است. نقاط کربنی فتولومینسانس که عضوی از خانواده نانو مواد می‌باشند و اندازه ذرات آن‌ها معمولاً زیر ۱۰ نانومتر است، در طی دهه گذشته به دلیل خواص بی‌نظیر نوری و الکتریکی خود موردتوجه قرار گرفته‌اند که در ادامه به برخی از موارد استفاده آن‌ها خواهیم پرداخت [۳، ۴].

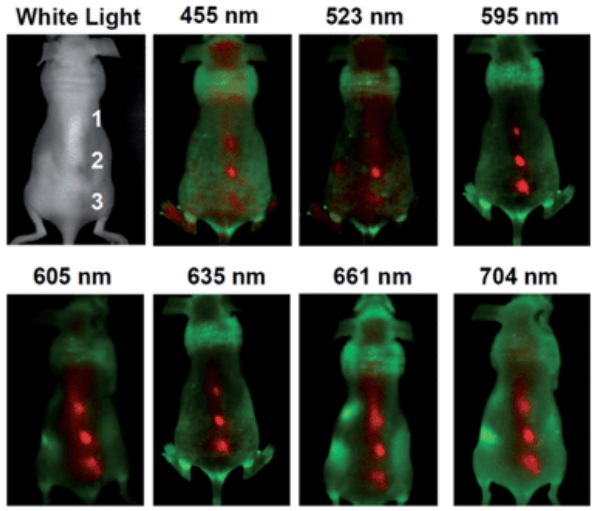
۲- کاربردهای نقاط کوانتومی بر پایه کربن

۲-۱- سلول‌های خورشیدی

با دستیابی به خواص نوری منحصربه‌فرد، نقاط کوانتومی بر پایه کربن را می‌توان در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ (DSSC) و ابر خازن‌ها استفاده کرد. از سوی دیگر، با تغییر خواص الکتریکی این ماده، نقاط کوانتومی بر پایه کربن را می‌توان در حسگرهای زیستی و همچنین در حسگرهای شیمیایی نیز استفاده کرد. همچنین استفاده از نقاط کربنی بر پایه کربن در کاتالیزور نوری را می‌توان با تنظیم خواص نوری و الکتریکی ممکن ساخت. در نتیجه، این مواد پتانسیل زیادی را برای استفاده در کاربردهای مختلف به‌عنوان نانو مواد فلوئوروسنتی با زیست‌سازگاری و سمیت کم را دارا هستند [۵].

۲-۲- تصویربرداری زیستی[3]

نانو مواد فلوئوروسنت به‌عنوان مواد با زیست‌سازگاری بالا و سمیت زیستی کم، نقاط کوانتومی بر پایه کربن را به مواد با پتانسیل بالا برای تصویربرداری زیستی فلوئوروسنت تبدیل کرده و تصویربرداری زیستی چندوجهی از سلول‌ها و بافت‌ها را ممکن ساخته است [۶، ۷]. تصاویر میکروسکوپ کانفوکال نشان‌دار شده با نقاط کوانتومی بر پایه کربن که با پلی اتیلن گلیکول ترکیب شده‌اند در طول‌موج‌های مختلف تحریک در شکل ۱ نشان داده‌شده‌اند. استفاده از این مواد به‌صورت تزریق زیر جلدی در موش‌ها بوده و تصاویر فلوئوروسانس در طول‌موج‌های مختلف تهییج جمع‌آوری شده‌اند. به‌طورکلی، محلول آبی نقاط کربنی بر پایه کربن به‌صورت زیر جلدی به موش‌ها تزریق‌شده و پس‌ازآن تصویربرداری فلوئوروسانس با تهییج در هفت طول‌موج مختلف از ۴۵۵ نانومتر تا ۷۰۴ نانومتر انجام شد. بهترین تباین[4] فلوئوروسانس در تهییج ۵۹۵ نانومتر به دست آمد که در شکل ۱ نتیجه این آزمایش بررسی‌شده است [۸].



شکل ۱: تصویربرداری از موش بعد از تزریق نقاط کوانتومی بر پایه کربن [۸].
Figure 1: In vivo fluorescence images of a CND-injected mouse [8].

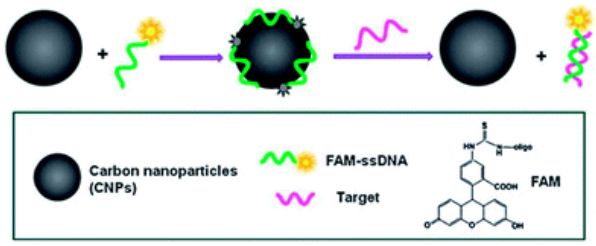
[1] Carbon Quantum Dots
[2] Quantum Dots
[3] Bio imaging
[4] Contrast

۲-۳- حسگر زیستی[1]

نقاط کوانتومی بر پایه کربن به دلیل حلالیت بالا در آب، انعطاف‌پذیری در اصلاح سطح، غیرسمی بودن، انتشار رنگ‌های متفاوت وابسته به طول‌موج تهییج، زیست‌سازگاری عالی، نفوذپذیری سلولی خوب و پایداری نوری بالا به‌عنوان حامل‌های حسگرهای زیستی استفاده‌شده‌اند [۹، ۱۰]. حسگرهای زیستی مبتنی بر نقاط کوانتومی کربن را می‌توان برای بررسی‌های چشمی گلوکز، مس، فسفات، آهن، پتاسیم، pH و اسید نوکلئیک استفاده کرد. مفهوم کلی مبتنی بر جذب شناساگر DNA تک‌رشته‌ای نشان‌دار شده[2] فلوئوروسنت (ssDNA) توسط نقاط کوانتومی کربن از طریق برهم‌کنش‌های بین π-π بوده که با خاموش کردن[3] فلوئوروسانس قابل‌توجهی همراه است و به دنبال آن هیبریداسیون خاص با هدف تشکیل دو رشته‌ای همراه است که این عمل منجر به دفع dsDNA هیبریدی از سطح نقطه کوانتومی کربن شده و باعث شناسایی مشکل در DNA هدف می‌شود که در شکل ۲ نشان داده‌شده است [۱۱].

۲-۴- سامانه دارورسانی[4]

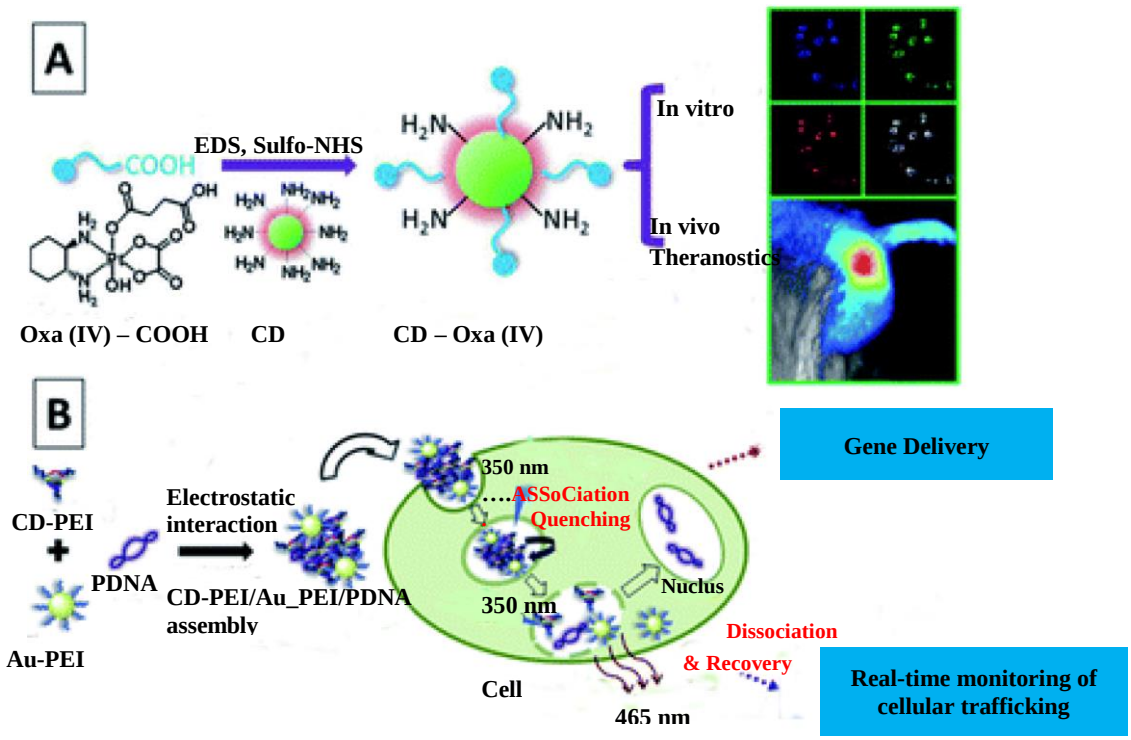
ترکیب درمان پزشکی و تشخیص تصویربرداری زیستی برای توزیع چشمی دارو و نظارت بر اثربخش بودن دارو دستاوردی بزرگ می‌باشد [۱۲]. برای این کار یک عامل ترانوستیک[5] چندمنظوره (CD-Oxa) با ترکیب یک عامل ضدسرطانی (اگزالیپلاتین اکسید شده، oxa(iv)-COOH) بر روی سطح نقاط کوانتومی بر پایه کربن حاوی گروه‌های آمین تهیه شد. همان‌طور که از شکل ۳ مشخص می‌باشد CD-Oxa با موفقیت خواص نوری نقاط کوانتومی کربن و عملکرد درمانی اگزالیپلاتین اکسید را با یکدیگر ادغام می‌کند.



شکل ۲: تصویر شناسایی اسید نوکلوییک فلورسنتی مبتنی بر CNP [۱۱].

Figure 2: Schematic illustrating the CNP-based fluorescent nucleic acid detection [11].

[1] Bio Sensors
[2] Labeled single-stranded DNA
[3] Quenching
[4] Bio-medicine delivering system
[5] Theranostics



شکل ۳: CD-Oxa، ادغام کننده خواص نوری نقاط کوانتومی برپایه کربن و خواص ضدسرطانی اگزالیپتالین که می‌تواند باعث امکان دارورسانی هم‌زمان و ردگیری فلورسنتی هنگام استفاده شود [۱۴].

Figure 3: CD-Oxa, which integrates the optical properties of CDs and the anticancer function of oxalipatalin, could be used for simultaneous drug delivery and fluorescent tracking [14].

نتایج نشان می‌دهد که CD-Oxa دارای زیست‌سازگاری و عملکرد تصویربرداری زیستی خوب و اثرات ضدسرطانی است که با این نتایج می‌توان مسیر یا توزیع دارو را با نظارت بر سیگنال فلوئوروسانس CD-Oxa دنبال کرد که به سفارشی‌سازی زمان تزریق و دوز دارو کمک می‌کند [۱۴، ۱۳].

۲-۵- ال‌ای‌دی‌ها[1]

نقاط کوانتومی بر پایه کربن به دلیل ساطع‌کردن نور پایدار، هزینه کم و سازگاری با محیط‌زیست، یک ماده بهینه برای ساخت LED ها هستند [۱۷-۱۵]. نقاط کوانتومی بر پایه کربن غنی از نیتروژن؛ نور مرئی گسترده و درخشانی را تحت تابش فرابنفش از خود نشان می‌دهند که بر ارزش آن‌ها جهت استفاده در کاربردهایی مانند این نوع نمایشگرها می‌افزاید. در مقیاس بزرگ (۲۰ × ۲۰ سانتی‌متر) فیلم‌های درخشان از نقاط کوانتومی بر پایه کربن در بستر PMMA ساخته شد. این بستر پلیمری نه‌تنها می‌تواند پشتیبانی مکانیکی را فراهم کند، بلکه می‌تواند نقاط کوانتومی بر پایه کربن را برای جلوگیری از خاموش شدن حالت جامد، پراکنده کند. فیلم‌های به‌دست‌آمده مقرون‌به‌صرفه، کاملاً انعطاف‌پذیر، از نظر حرارتی پایدار، سازگار با محیط‌زیست و از نظر مکانیکی مقاوم هستند و پتانسیل بالایی در سیستم‌های روشنایی حالت جامد در مقیاس بزرگ از خود نشان می‌دهند. با تنظیم ساختار دستگاه و چگالی جریان تزریقی (با تغییر ولتاژ اعمالی)، می‌توان تابش چندرنگ آبی، فیروزه‌ای، سرخابی و سفید را از نقاط کوانتومی کربن به دست آورد [۱۸].

۲-۶- حسگرهای شیمیایی[2]

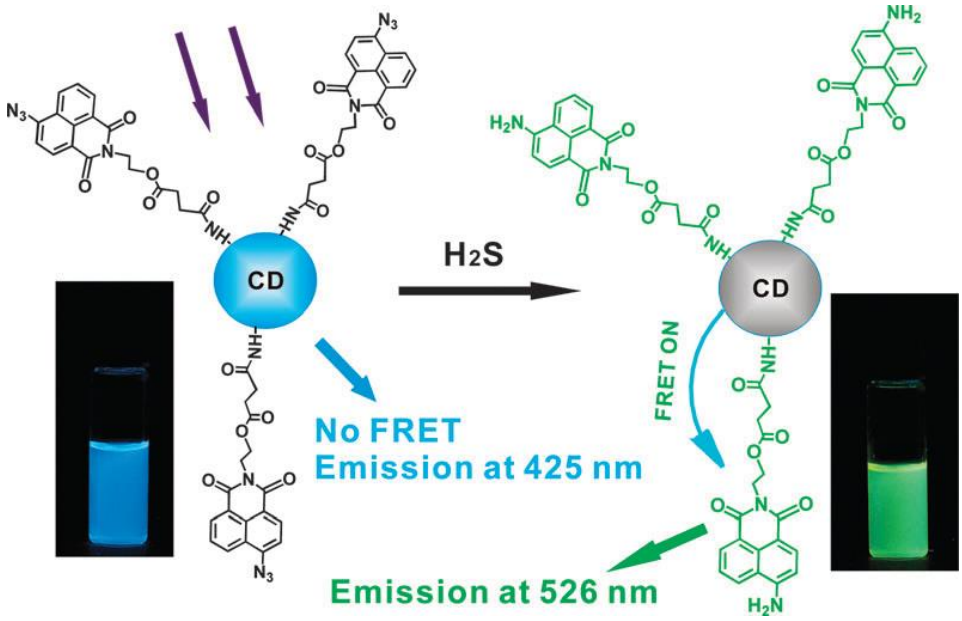
با بررسی تغییرات شدت فلوئوروسانس از مواد کوانتومی بر پایه نقاط کربنی تحت محرک‌های فیزیکی یا شیمیایی خارجی، می‌توان از این مواد برای شناسایی مواد و مقادیری مانند DNA [۹]، PO_4^{3-}، ترومبین، نیتریت، گلوکز، بیوتیول، Fe^{3+} [۱۹، ۲۰]، pH [۱۰]، Ag^{+} [۲۱]، Hg^{2+} [۲۲] و Cu^{2+} [۲۳] نیز استفاده کرد که نمونه‌ای از این کار در شکل ۴ نشان داده‌شده است.

۳- روش‌های سنتز نقاط کوانتومی بر پایه کربن

۳-۱- روش سنتز رویکردی بالا به پایین

در رویکرد بالا به پایین، ذرات کربنی با شکستن مواد اولیه نسبتاً بزرگ به نانو ساختار تبدیل‌شده و به اندازه‌های دلخواه تقسیم می‌شوند. به‌طورکلی، نقاط کوانتومی بر پایه کربن را می‌توان با شکستن پیوند اپوکسی که به انتهای ساختار شیمیایی ماده حاوی کربن متصل است، به دست آورد. نمونه‌هایی از منابع کربن گزارش‌شده با استفاده از رویکردهای بالا به پایین عبارت‌اند از نانولوله‌های کربنی، پودر گرافیت، میله های کربن، الیاف کربن و دوده شمع. همه این مواد مبتنی بر کربن دارای ساختار sp^2 هستند. رایج‌ترین روش از بالا به پایین، روش اکسیدشدن شیمیایی با استفاده از اسیدهای سولفوریک یا نیتریک بسیار غلیظ در واکنش است [۲۵، ۲].

[1] Light Emitting Devices
[2] Chemical Sensors



شکل ۴: شمایی از ساختار حسگر مبتنی بر نقاط کربنی و نسبت سنجی هیدروژن سولفید [۲۴].

Figure 4: Schematic illustration for the structure of the carbon-dot-based sensor and ratiometric of H_2S [24].

در نتیجه، مواد کربن ابتدا به‌صورت تجمیع شده[1] بوده سپس به قطعات کوچک‌تر تبدیل می‌شوند و سطوح این قطعات توسط گروه‌های مبتنی بر اکسیژن طی فرآیند اکسیدشدن اصلاح می‌شوند که در نتیجه محصولات کربنی کوچکی به نام نقاط کوانتومی کربنی تولید می‌شوند. سایر رویکردهای بالا به پایین شامل الکتروشیمی، روش هیدروترمال، حلالیت گرمایی و فرسایش لیزری است. در فرآیند الکتروشیمی، ساختار الکترود میله گرافیت در طول فرآیند الکتروشیمیایی شکسته می شود تا نقاط کوانتومی کربنی تشکیل شوند. الکترولیت اعمال شده معمولاً حاوی مونوسدیم فسفات (NaH_2PO_4)، پرکلرات تترا بوتیل آمونیم (TBAP) و محلول سالین بافر فسفات (PBS) است. سپس میدان الکتریکی، کربن با اندازه نانو را از طریق چسبندگی لایه گرافیت یا واکنش رادیکالی از الکترود جدا می کند. از سوی دیگر، در روش های هیدروترمال، حلالیت گرمایی، مواد کربن اکسید شده که دارای گروه های شیمیایی مبتنی بر نقص یا گروه‌های مبتنی بر اکسیژن هستند، تحت دما و فشار بالا به قطعات کوچک تقسیم می‌شوند [۲۵، ۲].

۳-۲- روش سنتز رویکردی پایین به بالا

در رویکرد پایین به بالا، نقاط کوانتومی بر پایه کربن با اتصال مولکول های پیش‌ساز کوچک مانند سیترات یا اسید اسکوربیک با استفاده از روش‌های حرارتی مختلف مانند تجزیه در اثر حرارت، کربنی‌شدن هیدروترمال یا روش ماکروویو تشکیل می‌شود. استفاده از منابع زیست‌توده مانند کیتوسان یا مواد لیگنوسلولزی به‌عنوان مواد پیش ساز نیز می‌تواند در همان استراتژی‌های سنتزی طبقه‌بندی شوند. روش‌های مختلفی برای انجام آب‌گیری، پلیمری‌شدن و کربنیزه کردن در سنتز نقاط کوانتومی بر پایه کربن گزارش شده‌اند که از این روش ها می‌توان به پیرولیز، هیدروترمال در اسیدهای غلیظ، روش ماکروویو/ فراصوت، روش احتراق، کربنی‌کردن زیست‌توده طبیعی به‌عنوان منابع کربن و روش هیدروترمال اشاره نمود . به‌طور معمول در این روش پیش ماده استفاده‌شده از گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و آمین تشکیل می‌شود. در یک کار تحقیقاتی گزارش‌شده، نقاط کوانتومی بر پایه کربن به‌دست‌آمده از دوده شمع بدون عطر با استفاده از تقطیر برگشتی اسید، سانتریفیوژ و فرآیند الکتروفورز منجر به ایجاد نقاط کربنی کوچک و پایدار در آب با اندازه های کمتر از ۲ نانومتر شدند که رنگ های مختلفی را تحت نور UV منتشر می‌کنند. در همین حال، نقاط کوانتومی تهیه‌شده از طریق روش هیدروترمال آسان و با خروجی بالا با استفاده از اسیدسیتریک و اتیلن دی آمین نیز توسط گروه دیگری گزارش‌شده است. هزینه تولید کم، زمان واکنش کوتاه‌تر و توانایی تولید انواع نقاط کوانتومی بر پایه کربن تنها در یک مرحله، از مزایای این روش می‌باشد. همان‌طور که در کار تحقیقاتی دیگری گزارش‌شده است، نقاط کوانتومی بر پایه کربن با استفاده از پیرولیز ماکروویو با مخلوط کردن PEG200 و شکر در آب به منظور تشکیل محلول شفاف تهیه شد و متعاقباً برای چند دقیقه در ماکروویو حرارت داده شد. گروه دیگری یک فرآیند ماکروویو یک مرحله‌ای را برای سنتز نقاط کوانتومی بر پایه کربن محلول در آب با استفاده از اسیدسیتریک و محلول اوره پیشنهاد کردند. یک گروه دیگر، سنتز نقاط کربنی به کمک ماکروویو را گزارش کرد که با نیتروژن و فسفر دوپ‌شده بود که منجر به انتشار درخشندگی دوگانه و بازده کوانتومی بالا شد [۲۵، ۲].

شکل ۵ نشانگر تفاوت بین رویکرد بالا به پایین و پایین به بالا است که در تصویر اشاره‌شده است که در رویکرد پایین به بالا مواد کوانتومی بر پایه کربن از مواد کربنی کوچک‌تری (مواد آلی کوچک) با اعمال انرژی و با روش‌های سنتزی مانند حل‌شدن گرمایی[2]، پیرولیز، کربنی‌شدن، تجزیه حرارتی، هیدروترمال سنتز شده‌اند که در این روش ابتدا مولکول‌های مادر یونیزه سپس تفکیک و بعد تبخیر یا تصعید می‌شوند و باعث تشکیل نقاط کوانتومی بر پایه کربن می‌شوند. در روش رویکردی بالا به پایین این مواد از مواد دارای ساختار کربنی بزرگ به مواد بسیار ریز با اعمال انرژی‌های مختلفی مانند روش‌های مکانیکی، گرمایی، شیمیایی و امواج فراصوت شکسته می‌شوند.

۳-۲-۱- روش سنتز هیدروترمال

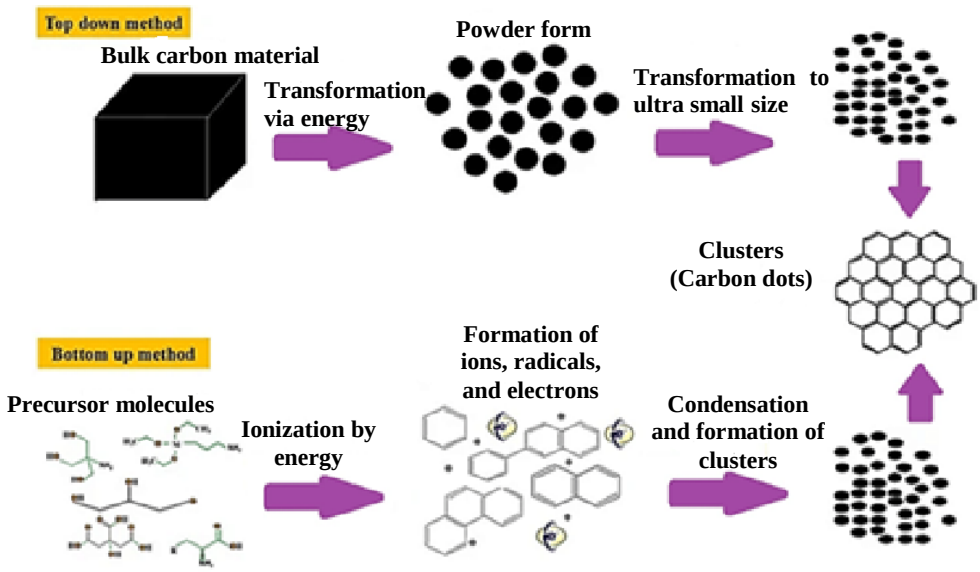
این روش با استفاده از رآکتور اتوکلاو انجام می‌گیرد. روش سنتز به‌صورت یک مرحله‌ای بوده که ابتدا تمام مواد موردنیاز سنتز داخل محفظه داخلی رآکتور قرار داده‌شده و سپس محفظه به‌صورت کامل بسته می‌شود. بعد از انجام عملیات ابتدایی، رآکتور داخل کوره در دمای ۱۵۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد که به شرایط سنتز موردنظر وابسته است، به مدت ۶-۲۴ ساعت قرار می‌گیرد. فشار احتمالی واکنش در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد و مدت‌زمان ۱۲ ساعت به‌اندازه ۳۰ بار اشاره‌شده است [۲۶، ۲۷].

۳-۲-۲- روش سنتز ماکروویو

روش سنتز ماکروویو با استفاده از دستگاه‌های معمولی و خانگی ماکروویو نیز قابل انجام است که در این سنتز ابتدا مواد موردنیاز سنتز بعد از آماده‌سازی داخل ظرف بدون درب قرار می‌گیرد. سپس دستگاه در توان موردنیاز سنتز بین محدوده ۱۰۰۰-۶۰۰ وات به مدت ۱۵-۵ دقیقه به‌صورت مداوم کارکرده و ماده سنتز شده به‌صورت فیلم یا پودر تولید می‌شود [۲۸، ۲۹].

[1] Aggregate

[2] Solvothermal



شکل ۵: تفاوت روش‌های رویکردی بالا به پایین و پایین به بالا .که در رویکرد پایین به بالا نقاط کوانتومی کربنی از ذرات ریز کربن (مولکول های ریز آلی) با اعمال انرژی تشکیل می‌شوند. در رویکرد بالا به پایین نقاط کوانتومی برپایه کربن از تبدیل ذرات بزرگ کربن به ذرات بسیار ریز با اعمال انرژی تشکیل می‌شود. [۲۵].

Figure 5: General synthesis methods of CDs. Bottom up approach: CDs are synthesized from smaller carbon units (small organic molecules) via applying energy. Top down approach: CDs are synthesized by transformation of larger carbon structures into ultra-small fragments via applying energy [25].

۳-۲-۳- روش سنتز با استفاده از گرم‌کن و تقطیر برگشتی[1]

در این روش سنتز کلیه مراحل آماده‌سازی مشابه با روش‌های دیگر است. در این روش سنتز مواد داخل بالن ریخته شده و سیستم تقطیر برگشتی متصل می‌شود و محلول داخل بالن طی زمان واکنش موردنظر در حضور گاز نیتروژن قرار می‌گیرد [۳۰].

۳-۲-۴- روش سنتز بهینه

در بین روش سنتزهای اشاره شده روش سنتز هیدروترمال به دلیل دارا بودن خواص نوری بهینه در تمامی مواد سنتزی نسبت به دو روش دیگر دارای ارجحیت بوده و روش سنتز ماکروویو به دلیل زمان واکنش پایین‌تر و بازده کوانتومی بالا در بعضی از مواد سنتزی از جمله نقاط کوانتومی دوپ شده توسط نیتروژن، می‌تواند جایگزینی برای روش سنتز هیدروترمال باشد. از جمله مشکلات روش سنتز هیدروترمال می‌توان به دمای واکنش بسیار بالا و زمان بالا که به طور تقریبی مابین ۸ الی ۲۴ ساعت قرار دارد، اشاره کرد. از جمله مشکلات روش سنتزی هیدروترمال نیز می‌توان به قابلیت عدم نتیجه‌گیری در تمام مواد سنتزی اشاره کرد. روش سنتز هیتر و سیستم تقطیر برگشتی نیز به دلیل زمان واکنش بسیار بالا و بازده کوانتومی بسیار پایین نسبت به روش‌های دیگر غالبا کمتر مورد استفاده محققین قرار می‌گیرد. به طور مثال در اغلب مقالات یاد شده روش سنتز هیدروترمال به دلیل نتیجه‌گیری بهینه و روش یک مرحله ای بودن به عنوان روش سنتز اصلی پیشنهاد می‌شود.

۴- فرآیند دوپ‌شدن

دوپ شدن به فرآیندی گفته می‌شود که در آن گروه‌های مختلفی می‌توانند وارد ساختار نقاط کوانتومی بر پایه کربن شده و باعث بهبود خواص این ماده از جمله شدت فلوئوروسنتی و قدرت جذب بیشتر نور نسبت به حالت دوپ نشده گردند. فرآیند دوپ کردن در مدت‌زمان انجام واکنش اتفاق می‌افتد که اتم موردنظر هم به‌صورت فیزیکی و هم به‌صورت شیمیایی می‌تواند وارد ساختار ماده موردنظر شود [۳۱، ۳۲].

۴-۱- عامل‌های دوپ شدن[2]

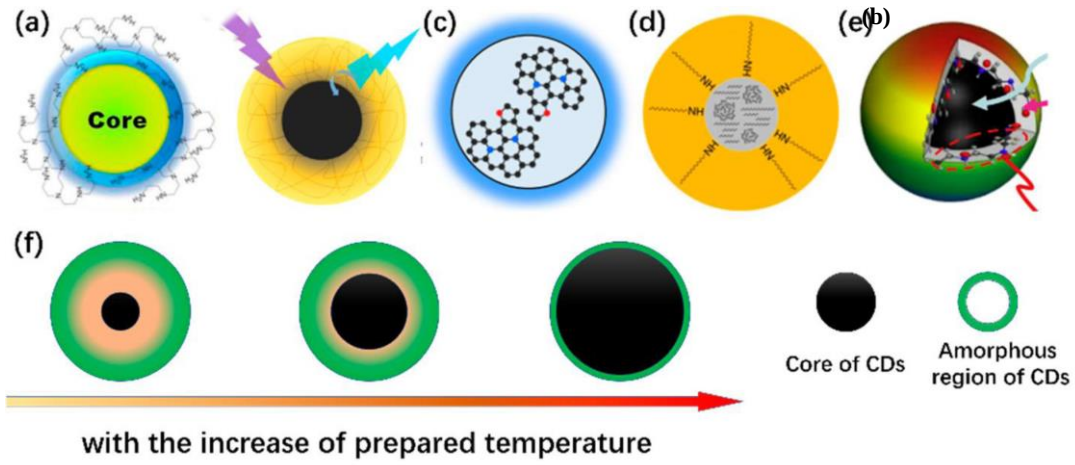
گروه‌هایی مانند بور، فلور، نیتروژن، فسفر و گوگرد می‌توانند به‌صورت تکی یا به‌صورت جفت دوپ‌شده برای سنتز نقاط کوانتومی بر پایه کربن مورداستفاده قرار گیرند که با تغییر هر عامل دوپ امکان تغییر رنگ فلوئوروسنت برگشتی یا نور انتشاریافته وجود دارد [۳۳، ۳۴].

۵- ساختار کلی و احتمالی نقاط کوانتومی بر پایه کربن

ساختار احتمالی نقاط کوانتومی بر پایه کربن و نحوه قرارگیری اتم‌ها در اطراف آن در شکل ۶ نشان داده‌شده است. قسمت‌های a،b،c،d،e شکل ۶ نشان‌دهنده ساختار احتمالی موجود ثبت‌شده در انواع مقالات و بررسی هسته کربنی و گروه‌های جانبی متصل به کربن می‌باشد.

[1] Simple Heating Synthesis

[2] Doping Agents



شکل ۶: قسمت a-e) نشانگر مدل های متفاوت از ساختار نقاط کوانتومی است. قسمت f) بیانگر تاثیر افزایش دما در مرحله کربنی‌شدن است [۳۵].

Figure 6: a-e) Different models of CD structure diagram, f) Structure change of CDs with the increase of temperature during the carbonization step [35].

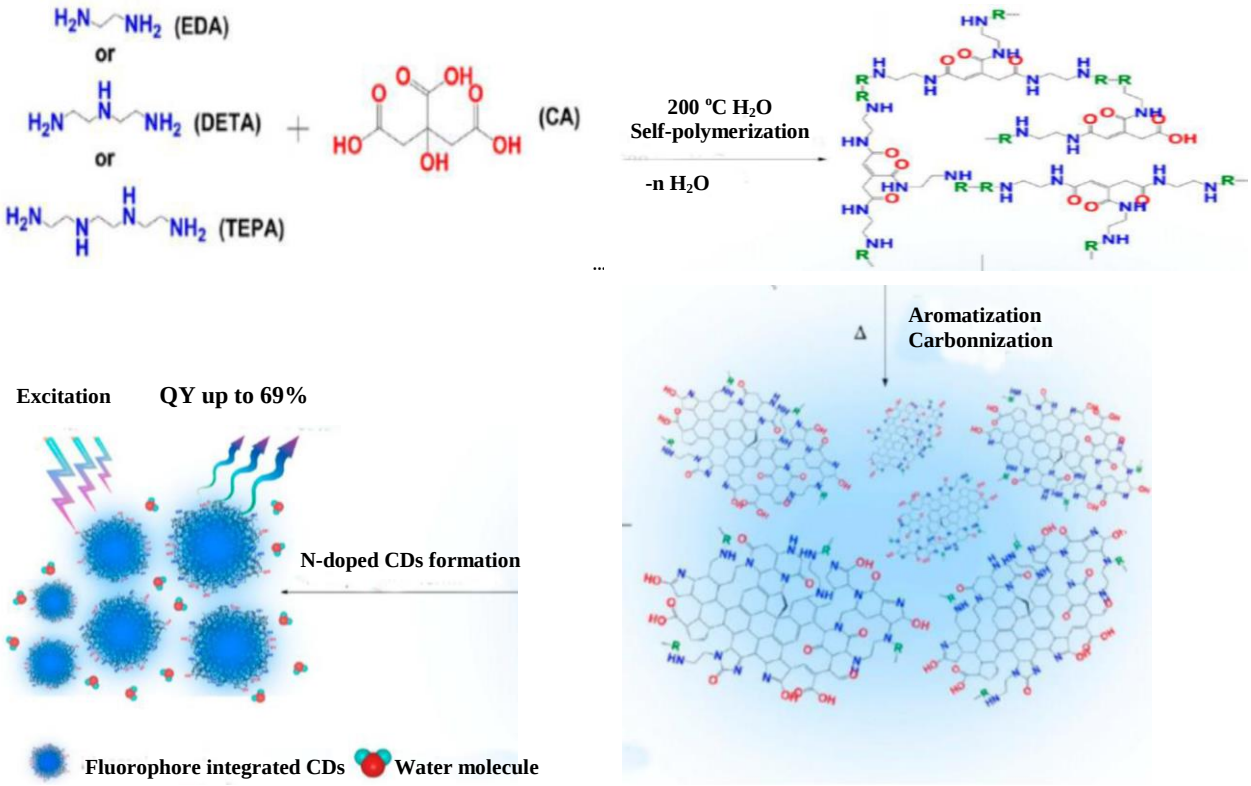
قسمت f این تصویر به بررسی اثر دما در حین سنتز بر شکل‌گیری هسته کربنی مواد اشاره‌شده می‌پردازد که بیان‌گر این مورد می‌باشد که هرچقدر دمای سنتز این مواد بیشتر باشد هسته نقاط کوانتومی بر پایه کربن بزرگ‌تر بوده و قسمت بی‌شکل یا بی‌نظم در ساختار کمتر می‌شود [۳۵]. پس می‌توان از این تحقیق نتیجه گرفت که دمای سنتز رابطه مستقیمی بر نحوه تشکیل این مواد دارد و اگر دمای سنتز ماده کمتر از مقدار موردنیاز آن باشد ساختار کربنی این ماده به‌صورت کامل تشکیل نشده و خلوص و درنتیجه بازده کوانتومی در این ماده کمتر خواهد شد. پس ازاین‌رو هرچقدر دمای واکنش تشکیل نقاط کوانتومی بر پایه کربن بیشتر و نزدیک‌تر به دمای ذوب ماده استفاده‌شده در سنتز باشد، ماده به‌دست‌آمده دارای درخشندگی فلوئوروسنتی بیشتری خواهد بود و انتشار بیشتری از خود نشان خواهد داد. البته میزان درخشندگی نوری فقط وابسته به دمای واکنش نبوده و شرایط واکنش از جمله فشار، نحوه انجام واکنش، روش سنتز واکنش، انتخاب رآکتور با حجم مناسب برای روش سنتزی هیدروترمال از شرایط مهم برای انتشار فلوئوروسنتی این مواد هستند [۳۵].

شکل ۷ نشانگر روش سنتز هیدروترمال از اسید سیتریک با ۳ مولکول مختلف خطی آمینی است که به ترتیب عبارتند از اتیلن دی آمین، دی اتیلن تری آمین و تترا اتیلن پنتا آمین که بازده کوانتومی هر ماده به ترتیب ۳۳/۴، ۶۶، ۶۹/۳ به دست آمده است و زمان طول عمر هر ماده به ترتیب مقادیر ۱۰، ۱۳، ۱۴ نانوثانیه اشاره‌شده است. از شکل ۷ می‌توان به این نتیجه رسید که یک مرحله خود پلیمریزه شدن ابتدا در مرحله اول سنتز که در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است اتفاق می‌افتد. سپس در مرحله بعدی کربنی‌شدن حلقه‌های آروماتیک اتفاق می‌افتد و در مرحله آخر ساختار نهایی احتمالی نقاط کوانتومی بر پایه کربن تشکیل می‌گردد که البته کل مراحل واکنش محدود به همین مراحل نیست [۳۶].

همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود مراحل سنتز و نحوه انجام واکنش مرحله‌به‌مرحله در این تصویر مشخص است که ابتدا تیواستیک اسید در دما و فشار بالا از طریق انجام مرحله آب‌زدایی واکنش می‌دهد که منجر به تشکیل نانو ذرات پلیمری با اندازه بزرگ شده و در طی گرمایش، هسته‌زایی با شکافتن نانو ذرات پلیمری شروع به شکل‌گیری کرده که منجر به هم‌زیستی پلیمرها و تشکیل مواد کوانتومی بر پایه کربن دوپ‌شده با گوگرد شده است. در نهایت با افزایش زمان گرمایش و افزایش دمای حرارت، اندازه پلیمرهای تشکیل‌شده کمتر شده و به تعداد مواد کوانتومی بر پایه کربن دوپ‌شده افزوده می‌شود و در نهایت فقط مواد کوانتومی بر پایه کربن دوپ‌شده با گوگرد به‌صورت تنها در سیستم باقی می‌ماند [۳۳].

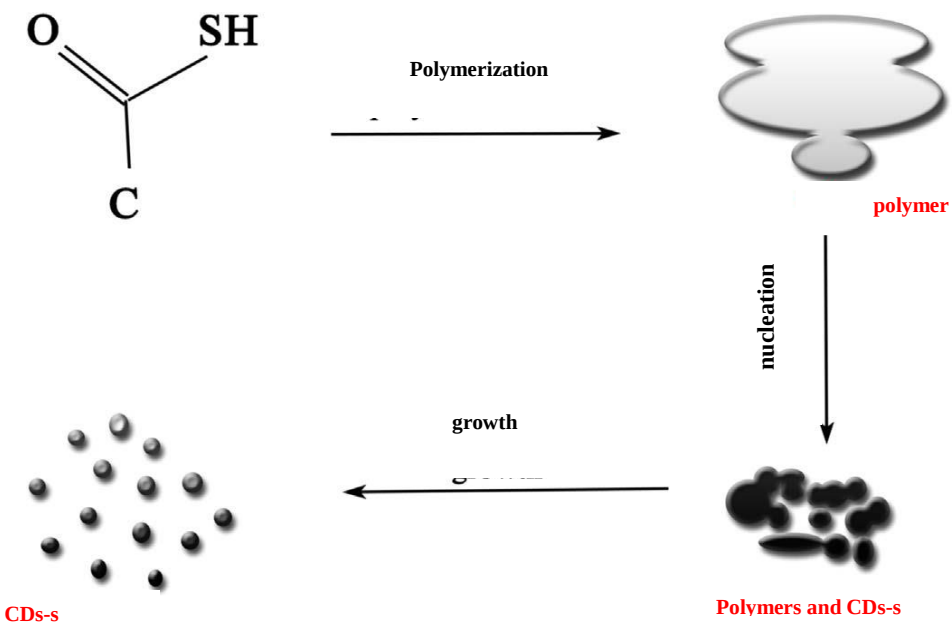
در تحقیقی دیگر، محققان با استفاده از اسیدسیتریک و پلی‌اتیلن ایمین خطی[1] به دلیل دارا بودن گروه‌های آمینی، اقدام به تولید مواد کوانتومی کربنی بر پایه نیتروژن نمودند. شکل ۹ نمایانگر طرح‌واره کار انجام‌شده در این تحقیق می‌باشد. همان‌طور که از قسمت a تصویر مشخص است، آب‌زدایی در سیستم اتفاق می‌افتد. مرحله پلیمری‌شدن که در قسمت b تصویر مشخص‌شده است، منجر به تشکیل خوشه‌های آروماتیک می‌گردد. در همین حین پلی‌اتیلن ایمین خطی با ساختاری که دارای نیتروژن فراوان است نیز می‌تواند به‌صورت جداگانه با اسیدسیتریک واکنش دهد که منجر به تولید گروه آمید می‌شود. تصاویر c و d بیانگر تولید آمید و تشکیل نقاط کوانتومی بر پایه کربن دوپ‌شده توسط نیتروژن هستند[۳۷].

[1] Linear-Structured Polyethyleneimine (LPEI)



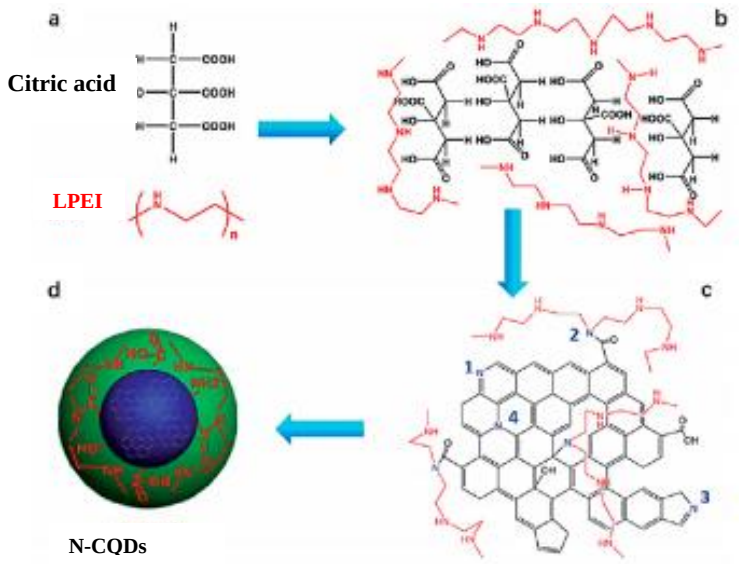
شکل ۷: نشانگر مسیر احتمالی سنتز نقاط کوانتومی برپایه کربن دوپ شده به وسیله نیتروژن [۳۶].

Figure 7: Proposed formation pathway of N-doped CDs [36].



شکل ۸: نشانگر سازوکار احتمالی تشکیل نقاط کوانتومی برپایه کربن دوپ شده با گوگرد [۳۳].

Figure 8: A proposed formation mechanism of the CDs-S [33].



شکل ۹: مسیر تشکیل پیشنهادی. تشکیل و ساختار نقاط کوانتومی دوپ شده با نیتروژن [۳۷].
Figure 9: Proposed formation pathway. Composition and structures of as-obtained N-CQDs [37].

۶- نتیجه‌گیری

با توجه به موارد ذکر شده مواد سنتزی نقاط کوانتومی برپایه کربن در موارد و کاربردهای بسیاری مانند حسگرهای زیستی، تصویربرداری‌های زیستی، ال ای دی ها، حسگرهای شیمیایی، سلول های خورشیدی و موارد متنوع دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند. دلیل روی آوردن محققین به نقاط کوانتومی نسل جدید که برپایه کربن تولید می‌گردند، سمیت فراوان نقاط کوانتومی سنتزی غیرآلی بود که می‌توانستند باعث ایجاد سرطان و سمیت های بسیار برای انسان و حیوانات زنده گردند. نقاط کوانتومی برپایه کربن می‌توانند از طریق روش‌های سنتزی رویکرد بالا به پایین مانند اکسیدشدن شیمیایی و الکتروشیمیایی و یا روش‌های سنتزی رویکرد پایین به بالا مانند هیدروترمال، ماکروویو، پیرولیز و احتراق تولید گردند. در بین روش سنتزهای اشاره شده روش سنتز هیدروترمال به دلیل دارا بودن خواص نوری بهینه در تمامی مواد سنتزی نسبت به روش‌های دیگر دارای ارجحیت بوده و روش سنتز ماکروویو به دلیل زمان واکنش پایین‌تر و بازده کوانتومی بالا می‌تواند جایگزینی برای روش سنتز هیدروترمال باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی سهند می‌باشد. نویسندگان این مقاله از حمایت های مادی و معنوی دانشگاه صنعتی سهند تشکر و قدردانی می‌نمایند.

تعارض منافع

در این مقاله هیچ گونه تعارض منافعی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

۷ـ مراجع

1. M. Ghaffarzadeh, M. Edrisi. "A review on the synthesis of carbon nano-dots and investigation of their photoluminescence properties", J. Stud. Color world, 5, 85-96,**2016.**
2. Y. Zhou, S. Sharma, Z. Peng, R. Leblanc, "Polymers in carbon dots: A Review", Polym. 9, **2017**.
3. N. Khairol Anuar, H. Tan, Y. Lim, M. So'aib, N. Abu Bakar, "A review on multifunctional carbon-dots synthesized from biomass waste: design/ fabrication, characterization and applications", Front. Energy Res. **2021.**
4. M. Taherian, A.A. Sabagh Alvani, F. Tabtabaie Hosseini, R. Salimi, S. Mousakhani. "Quantum dots: from fabrication to applications", J. Stud. Color world. 2, 9-16, **2012**.
5. Y Wang, L. Yan, G. Ji, C. Wang, H. Gu, Q. Luo, "Synthesis of N,S-Doped carbon quantum dots for use in organic solar cells as the zno modifier to eliminate the light-soaking effect", ACS. Appl. Mater. Interfaces.2243-2253. **2019**.
6. A. M Alam, B. Y Park, Z. K Ghouri, M. Park, H.Y Kim, "Synthesis of carbon quantum dots from cabbage with down- and up-conversion photoluminescence properties: excellent imaging agent for biomedical applications", Green Chem. 7, 3791-3797, **2015.**
7. R. Atchudan, T. Jebakumar Immanuel Edison, M. Shanmugam, S. Perumal, T. Somanathan, Y. Lee

"sustainable synthesis of carbon quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for in vivo bioimaging", Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct. 126, **2021.**
8. Y. Song, S. Zhu, B.Yang, "bioimaging based on fluorescent carbon dots", RSC Adv. 4, 27184-27200, **2014.**
9. R. Guo, B. Chen, F. Li, S. Weng, Z. Zheng, M. Chen, "Positive carbon dots with dual roles of nanoquencher and reference signal for the ratiometric fluorescence sensing of DNA", Sens. Actuators B Chem. 264, 193-201. **2018.**
10. Z. Yi, X. Li, H. Zhang, X. Ji, W. Sun, Y. Yu, "High quantum yield photoluminescent N-doped carbon dots for switch sensing and imaging", Talanta. 222, **2021.**
11. H. Li, Y. Zhang, L. Wang, J. Tian, X. Sun. "Nucleic acid detection using carbon nanoparticles as a fluorescent sensing platform", Chem. Commun. 47, 961-963, **2011.**
12. Q. Zeng, D. Shao, X. He, Z. Ren, W. Ji, C. Shan, "Carbon dots as a trackable drug delivery carrier for localized cancer therapy in vivo", J. Mater. Chem. B. 4, 5119-5126, **2016.**
13. Y. Wang, A. Hu "Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications", J. Mater. Chem. 2, **2014.**
14. M. Zheng, S. Liu, J. Li, D. Qu, H. Zhao, X. Guan, "Integrating oxaliplatin with highly luminescent carbon dots: an unprecedented theranostic agent for personalized medicine", J. Adv. Mater. 26, 3554-3560, **2014.**
15. P. He, Shi Y, Meng T, Yuan T, Li Y, Li X, "Recent advances in white light-emitting diodes of carbon quantum dots", Nanoscale. 12, 4826-4832, **2020.**
16. B. Cui, X. Feng, F. Zhang, Y. Wang, X. Liu, Y. Yang, "The use of carbon quantum dots as fluorescent materials in white LEDs", New Carbon Mater.. 32, 385-401, **2017.**
17. X. Chen, W. Wu, W. Zhang, Z. Wang, Z. Fu, L. Zhou, "Blue and green double band luminescent carbon quantum dots: Synthesis, origin of photoluminescence, and application in white light-emitting devices", Appl. Phys. Lett. 118, 153102, **2021.**
18. M. Zvaigzne, A. Alexandrov, A. Tkach, D. Lypenko, I. Nabiev, P. Samokhvalov, "Optimizing the PMMA electron-blocking layer of quantum dot light-emitting diodes", J. Nanomater. 11, **2021.**
19. M. Picard, S. Thakur, M. Misra, A. Mohanty, "Miscanthus grass-derived carbon dots to selectively detect Fe^{3+} ions", RSC Adv. 9, 8628-8637, **2019.**
20. L. Zhu, D. Shen, Q. Liu, C. Wu, S. Gu, "Sustainable synthesis of bright green fluorescent carbon quantum dots from lignin for highly sensitive detection of Fe^{3+} ions", Appl. Surf. Sci. 565, 150526, **2021.**
21. G. Zuo, A. Xie, J. Li, T. Su, X. Pan, W. Dong "Large emission red-shift of carbon dots by fluorine doping and their applications for red cell imaging and sensitive intracellular ag^{+} detection", J. Phys. Chem. C.121, 26558-26565, **2017.**
22. Y. Xu, C. Tang, H. Huang, C Sun, Y. Zhang, Q. Ye, "Green synthesis of fluorescent carbon quantum dots for detection of $hg^{2+"}$, Chinese J. Anal. Chem. 42, 1252-1258, **2014.**
23. H Hosseinzadeh, S Pashaei, S Hosseinzadeh, Z Khodaparast, S Ramin, Y. Saadat , "Preparation of novel multi-walled carbon nanotubes nanocomposite adsorbent via RAFT technique for the adsorption of toxic copper ions", Sci Total Environ .640-641, 303-314, **2018.**
24. C. Yu, X. Li, F. Zeng, F. Zheng, S.Wu, "Carbon-dot-based ratiometric fluorescent sensor for detecting hydrogen sulfide in aqueous media and inside live cells", Chem. Commun. 49, 403-405, **2013**
25. A. Sharma, J. Das, "Small molecules derived carbon dots: synthesis and applications in sensing, catalysis, imaging, and biomedicine", J. Nanobiotechnology. 17, **2019.**
26. Chen W, Hu C, Yang Y, Cui J, Liu Y. "Rapid synthesis of carbon dots by hydrothermal treatment of lignin", Polym. 9, **2016.**
27. Y. Guo, Z. Wang, H. Shao, X. Jiang, "Hydrothermal synthesis of highly fluorescent carbon nanoparticles from sodium citrate and their use for the detection of mercury ions, Carbon", 52, 583-589, **2013.**
28. G Gyulai, F Ouanzi, I Bertoti, M Mohai, T Kolonits, K Horvati, "Chemical structure and in vitro cellular uptake of luminescent carbon quantum dots prepared by solvothermal and microwave assisted techniques", J. Colloid Interface Sci. 549, 150-61, **2019.**
29. M. Hosseinnezhad, S. Rouhani, "Review of recent research into synthesis of fluorescent dyes using microwave method", J. Stud. Color world, 1, 59-69, **2019.**
30. B. De, N. Karak, "A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice", RSC Adv. 3, 8286, **2019.**
31. X. Chen, Z. Song, S. Li, N. Tat Thang, X. Gao, X. Gong, "Facile one-pot synthesis of self-assembled nitrogen-doped carbon dots/cellulose nanofibril hydrogel with enhanced fluorescence and mechanical properties", Green Chem. 22, 3296-3308, **2020.**
32. W Lu, X Gong, M. Nan, Y. Liu, S. Shuang, C. Dong, "Comparative study for N and S doped carbon dots: Synthesis, characterization and applications for Fe(3+) probe and cellular imaging", Anal. Chim. Acta. 898, 116-27, **2015.**
33. B. Dai, C. Wu, Y. Lu, D. Deng, S. Xu, "Synthesis and formation mechanism of s-doped carbon dots from low-molecule-weight organics", J. Lumin. 190, 108-14, **2017.**
34. W. Wang, Z. Zeng, G. Zeng, C. Zhang, R. Xiao, C. Zhou, "Sulfur doped carbon quantum dots loaded hollow tubular g-C_3N_4 as novel photocatalyst for destruction of Escherichia coli and tetracycline degradation under visible light", J. Chem. Eng. 378, **2019.**
35. J. Ren, L. Malfatti, P. Innocenzi "Citric acid derived carbon dots, the challenge of understanding the synthesis-structure relationship", Carbon. 7, **2020.**
36. J Wang, P Zhang, C Huang, G Liu, K. Leung, Y.Wáng, "High performance photoluminescent carbon dots for in vitro and in vivo bioimaging: effect of nitrogen doping ratios", Langmuir. 31, 8063-8073, **2015.**
37. J. Liu, X. Liu, H. Luo, Y. Gao, "One-step preparation of nitrogen-doped and surface-passivated carbon quantum dots with high quantum yield and excellent optical properties", RSC Adv. 4, 7648-7654. **2014.**

How to cite this article:

F. Mirlou Miavagh, A. Rezvani Moghaddam, H. Roghani-Mamaqani, Fluorescent Pigments Based on Carbon Quantum Dots: Synthesis methods and Applications, *J. Stud. Color world,* 12, 2(2022), 159-169.

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.2.4.1