

Investigating the Effect of Temperature on the Synthesis of Graphene Quantum Dots by Thermal Pyrolysis Method and Its Effect on Photoluminescence Properties

Sahand Kavand, Arman Sedghi*, Saeed Baghshahi

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University,
P. O. Code: 3414896818, Qazvin, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 24- 11- 2022

Accepted: 26 -10 -2023

Available online: 16-01-2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR:20.1001.1.22517278.1401.12.3.6.5

Keywords:

Graphene quantum dots

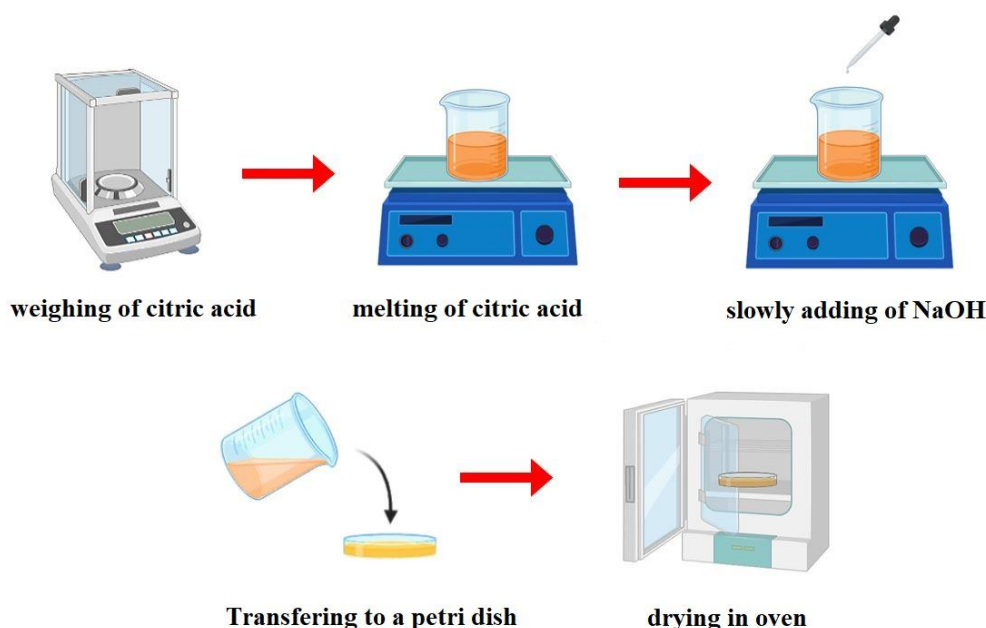
Thermal pyrolysis

Citric acid

Photoluminescent

ABSTRACT

In this paper, Graphene quantum dots are zero-dimensional nanostructures of graphene whose size is less than 100 nm and contain one or more graphene layers. One of the essential features of these materials is the presence of graphene structure, which brings high crystallinity with a multiple carbon structure of SP^2 type. Graphene quantum dots have many applications due to their unique structure and shape. This factor has caused various synthesis methods to be proposed for this substance. The present study synthesized graphene quantum dots at low cost and without needing special equipment by the thermal pyrolysis method. For this purpose, the Inorganic source of citric acid was used, and the effect of temperature on the final product was investigated with the help of infrared spectroscopy, and photoluminescence tests. The results showed that with increasing temperature, the size distribution of the synthesized particles became wider. As a result, the luminescent properties also changed, and the contribution of green light emission increased. The temperature of 220°C was determined as the optimum temperature for synthesizing quantum dot nanoparticles with blue emission.



*Corresponding author: sedghi@eng.ikiu.ac.ir





بررسی اثر دما بر سنتز نقاط کوانتومی گرافن به روش پیرولیز حرارتی و تأثیر آن بر خواص نورتابی

سه‌ند کاوند^۱، آرمان صدقی^{۲*}، سعید باغشاهی^۳

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران، کدپستی: ۳۴۱۴۸۹۶۸۱۸

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران، کدپستی: ۳۴۱۴۸۹۶۸۱۸

۳- استاد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران، کدپستی: ۳۴۱۴۸۹۶۸۱۸

چکیده

در این مقاله، نقاط کوانتومی گرافن، نانو ساختارهای صفر بعدی از جنس گرافن هستند که اندازه آن کمتر از ۱۰۰ نانومتر بوده و شامل یک یا چند لایه گرافن هستند. یکی از ویژگی‌های مهم این مواد، وجود ساختار گرافن در آن است که بلورینگی زیاد با یک ساختار کربنی چندگانه از نوع SP^2 را برای آن به ارمغان می‌آورد. نقاط کوانتومی گرافنی به سبب ساختار و شکل منحصر به فردی که دارند، کاربردهای بسیاری را پیدا کرده‌اند. این عامل باعث شده است روش‌های سنتز مختلفی برای این ماده پیشنهاد شود. در پژوهش حاضر نقاط کوانتومی گرافن با هزینه کم و بدون نیاز به تجهیزات خاص به روش پیرولیز حرارتی سنتز شد. برای این کار از منبع طبیعی سیتریک اسید استفاده و تأثیر دما بر خواص محصول نهایی به کمک آزمون‌های طیف‌سنجی زیر قرمز و فوتولومیسانس بررسی شد. نتایج حاصله نشان داد که با افزایش دما توزیع اندازه ذرات سنتز شده پهن‌تر شده و به تبع آن خواص نورتابی نیز تغییر کرده و سهم تابش نور سبز افزایش می‌یابد. دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه سنتز نانو ذرات نقاط کوانتومی با تابش آبی تعیین شد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۶

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۱۰/۲۶

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.3.6.5

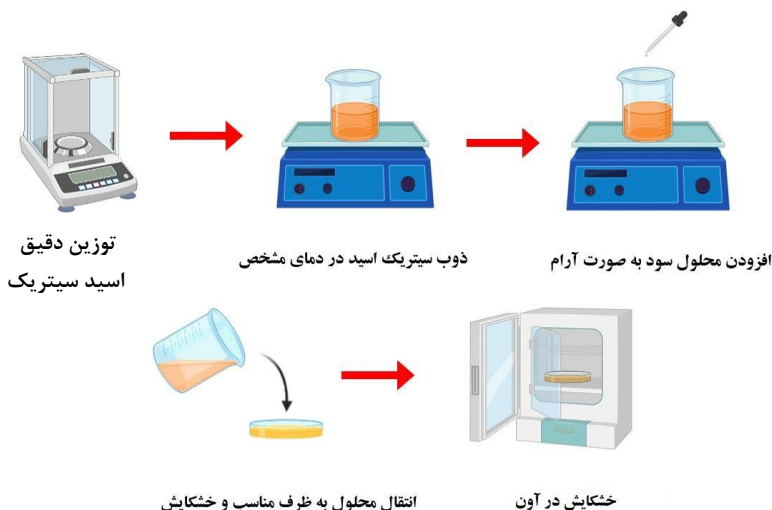
واژه‌های کلیدی:

نقاط کوانتومی گرافن

پیرولیز حرارتی

اسید سیتریک

نورتاب



۱- مقدمه

نقاط کوانتومی ذرات نیمه‌رسانا هستند که در هر سه بعد دارای ابعاد ۱ تا ۱۰ نانومتر هستند. در چند سال اخیر نقاط کوانتومی به دلیل خواص الکترونیکی و نوری، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱]. یکی از نانو ساختارهای کربن که به تازگی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است، نقاط کوانتومی گرافن است. نقاط کوانتومی فلزی با تمام خواص منحصر به فردی که دارند، سمی هستند و انحلال‌پذیری کمی در حلال‌های آبی دارند. به همین دلیل کاربردهای آن‌ها در برخی جنبه‌ها محدود شده است [۲]. از مهم‌ترین خواص نقاط کوانتومی گرافن می‌توان به خاصیت نورتایی پایدار و قابل تنظیم، خواص الکتروشیمیایی، هدایت الکتریکی زیاد، سمی نبودن، قابلیت عامل‌دار شدن با گروه‌های عاملی مختلف، حلالیت زیاد در حلال‌های آلی و آبی و بی‌اثری شیمیایی اشاره کرد [۳، ۴]. برخی خواص مناسب این مواد به وجود اثر محدودسازی کوانتومی^۱ و اثر لبه^۲ در آن‌ها باز می‌گردد و این خواص در سه گروه خواص نوری، الکتریکی و شیمیایی طبقه‌بندی می‌شوند [۵].

برای سنتز نقاط کوانتومی گرافن دو گروه روش وجود دارد. این دو گروه روش شامل روش‌های بالا به پایین و روش‌های پایین به بالا هستند. روش‌های بالا به پایین، بر شکستن و خرد کردن توده مواد حجیم کربنی از جمله نانولوله‌های کربن، ورقه‌های گرافن و الیاف کربن استوار است [۶]. این دسته از روش‌ها شامل مراحل چندگانه است که در آن‌ها از اسیدهای قوی با غلظت زیاد اکسیدکننده‌های قوی در دمای زیاد استفاده می‌شود [۷]. این دسته از روش‌ها دارای یک عیب بزرگ هستند و آن عیب این است که نمی‌توان به کمک این روش‌ها توزیع اندازه و ریخت‌شناسی ذرات تولیدشده را کنترل کرد. همچنین انجام این روش‌ها به علت استفاده از شرایط سخت و گران، مشکل است. از جمله روش‌های بالا به پایین می‌توان به روش لایه‌برداری مایع، آبی-حرارتی، اکسیدشدن اسیدی و روش لیتوگرافی پرتو الکترونی اشاره کرد [۸]. بر خلاف روش‌های بالا به پایین، در روش‌های پایین به بالا می‌توان نقاط کوانتومی گرافن را از مواد پایه کربنی آلی مانند گلوکز، اسید سیتریک، اسید گلوتامیک و غیره به دست آورد [۹]. این روش‌ها نسبتاً ساده‌تر هستند و مراحل کوتاه‌تری دارند و می‌توان با استفاده از روش‌های پایین به بالا به ذراتی با توزیع اندازه‌ی خوب و شکل کنترل شده دست یافت [۱۰]. روش کربنی‌سازی مواد آلی روشی آسان و دوستدار محیط‌زیست است که برای تهیه نقاط کوانتومی کربن و نقاط کوانتومی گرافن استفاده می‌شود. در این روش مولکول‌های آلی کوچک، پیرولیز یا کربونیزه شده و در طی این فرآیند نقاط کوانتومی گرافن شکل

می‌گیرند. روش پیرولیز حرارتی مبتنی بر تجزیه حرارتی است. وقتی مولکول‌های آلی در دمای بالاتر از نقطه‌ی ذوبشان حرارت داده می‌شوند، منجر به تغلیظ، هسته‌زایی و به دنبال آن تشکیل نقاط کوانتومی بزرگ‌تر می‌شوند. در اثر حرارت مولکول‌های ماده تجزیه می‌شوند [۱۱]. سازوکار تشکیل نقاط کوانتومی در روش پیرولیز اسید سیتریک، شامل چند گام است. در مرحله اول گروه‌های C-OH، C(O)-OH و CH₂ اسید سیتریک تجزیه شده و با کربنی شدن اسید سیتریک، پیش‌سازهای کربنی شکل می‌گیرند. در گام بعدی، پیش‌سازهای کربنی به عنوان جوانه در نظر گرفته می‌شوند و طی انجام جوانه‌زنی همگن، نقاط کوانتومی گرافن شکل می‌گیرند. سازوکار تشکیل هسته در نقاط کوانتومی کربنی، هنوز کاملاً واضح و روشن نیست؛ اما پژوهشگران عقیده دارند که ابتدا هسته‌های کوچک کربنی تشکیل می‌شوند و سپس خوشه‌ها به یکدیگر و بعد به سطح هسته می‌چسبند و فرآیند آب‌زدایی و کربنی شدن هسته نیز ادامه پیدا می‌کند. به این ترتیب زمان بیشتر واکنش منجر به بزرگ‌تر شدن هسته می‌شود [۱۲]. یکی از مهم‌ترین خواص نقاط کوانتومی گرافن، خواص نورتایی آن است که این خاصیت مهم به علت وجود اثر محدودسازی کوانتومی الکترون‌های π در شبکه‌ی کربنی SP² ایجاد می‌شود و به عواملی چون تنظیم اندازه، پیکربندی لبه‌ها، شکل، گروه‌های عاملی شیمیایی متصل شده، آلاییده شدن با اتم‌هایی مانند کربن و نیتروژن و سایر نقایص بستگی دارد [۱۳]. بر این اساس می‌توان به کمک بررسی خواص نوری ماده، رفتار تشکیل آن را مطالعه کرد. با توجه به مطالعات انجام‌شده، تاکنون نقش دما در روش پیرولیز حرارتی و تأثیر آن بر خواص نورتایی نقاط کوانتومی گرافن مورد بررسی قرار نگرفته است. در این پژوهش نقاط کوانتومی گرافن به کمک ماده اولیه اسید سیتریک که ماده ارزان و در دسترس شناخته می‌شود، سنتز شد و تأثیر دما بر خواص نوری این ماده مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

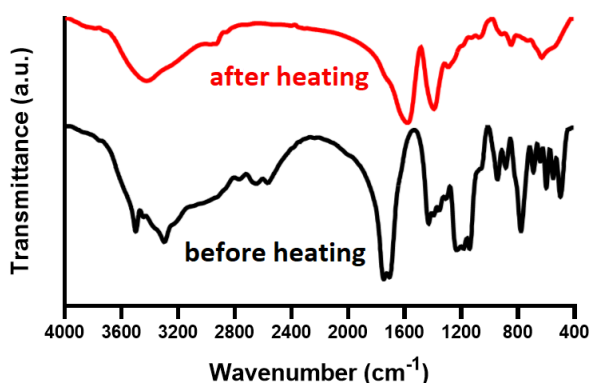
۲-۱- مواد

در این پژوهش از اسید سیتریک مونو هیدرات با خلوص ۹۸ درصد و هیدروکسید سدیم ۹۷ درصد ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. برای ساخت نقاط کوانتومی گرافن ابتدا ۲ گرم اسید سیتریک وزن شد و به مدت نیم ساعت روی صفحه داغ در دماهای مختلف (۱۸۰، ۲۲۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شد. پس از سرد شدن، محلول سود با غلظت ۰/۵ مول بر لیتر قطره‌قطره به آن اضافه شد تا pH آن به ۸ برسد. محلول حاصل در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و محصول آن در مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

¹ Quantum Confinement² Edge Effects

۲-۲- روش کار

دست داده است. با افزایش دما پیک‌های موجود در عدد موج cm^{-1} ۲۸۰۰ که مربوط به پیوند C-H موجود در اسید سیتریک هستند، به طور کامل از بین رفته‌اند. همچنین شدت پیک جذبی حوالی ۱۷۰۰ که مربوط به (C(O)-OH) موجود در مولکول اسید سیتریک است، کاهش قابل توجهی از خود نشان داده است. این مشاهدات نشان می‌دهد که گرمایش اسید سیتریک در شرایط مذکور، منجر به تغییرات قابل توجهی در ساختار اسید سیتریک شده است. پیک‌های جذبی موجود در cm^{-1} ۱۳۰۰-۱۱۵۰ در طیف اسید سیتریک حرارت داده شده به گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل نسبت داده می‌شوند. این بررسی‌ها با نتایج حاصل از پژوهش پیمپنگ و همکارانش مطابقت دارد [۱۴]. و تأییدکننده کربنی شدن مولکول اسید سیتریک و تشکیل نقاط کوانتومی با روش حرارت‌دهی صفحه داغ است.



شکل ۱: طیف زیرقرمز تبدیل فوریه اسید سیتریک قبل و بعد از گرمایش در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد.

Figure 1: Fourier transform infrared spectrum of citric acid before and after heating at 220 °C.

جدول ۱: پیک‌های شاخص در طیف اسید سیتریک خالص قبل حرارت‌دهی.

Table 1: Indicative peaks in pure citric acid spectrum before heating.

Bond	Molecular bond	Wave number (cm^{-1})
O-H	(R-C(O)-OH)	3290
C=O	(C(O)-OH)	1721
C-OH	-	1105
CH ₂	-	778

جدول ۲: پیک‌های شاخص در طیف اسید سیتریک بعد از حرارت‌دهی.

Table 2: Indicator peaks in citric acid spectrum after heating.

Bond	Molecular bond	Wave number (cm^{-1})
C-H stretching	-	2983
C=O stretching	(C(O)-OH)	1725
C-OH stretching	-	1182
C-O stretching	-	1022

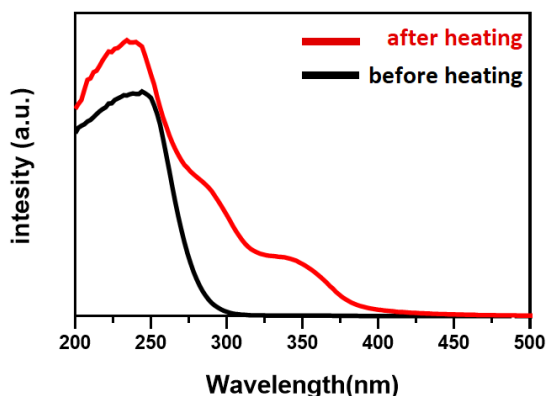
بررسی پیوندهای شیمیایی با آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز انجام شد. دستگاه استفاده‌شده در این آزمون مدل Tesor 27 Bruker ساخت کشور آلمان بود و این آزمون در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا cm^{-1} ۴۰۰۰ انجام شد. خاصیت جذب نور نمونه‌ها در طول موج مشخص، به کمک دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش با مدل UV-1800 با تفکیک‌پذیری ۱ نانومتر ساخت کشور چین مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار ۱ میلی‌گرم از پودر نمونه در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده شد. برای اندازه‌گیری خاصیت نورتایی نمونه‌ها از دستگاه Photoluminescent spectroscopy مدل F2700 ساخت شرکت هیتاچی کشور آلمان استفاده شد. نمونه‌های با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر در آب مقطر آماده شدند و در طول موج‌های تهییج مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور شناسایی ترکیبات فازی نمونه‌های به دست آمده تحت شرایط مختلف، از روش XRD استفاده شد. الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها به وسیله یک دستگاه XRD مدل PW1730، ساخت شرکت PHILIPS کشور هلند، مجهز به یک تولیدکننده پرتو Cu K α با ولتاژ شتاب‌دهنده ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA بدست آمد.

برای مشاهده ریزساختار نمونه از میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا با مدل TEC9G20 استفاده شد. نخست مقدار مناسبی از نمونه در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده شد. چند قطره از این محلول بر روی گرید مسی پوشش داده‌شده با کربن ریخته شد و مورد بررسی قرار گرفت.

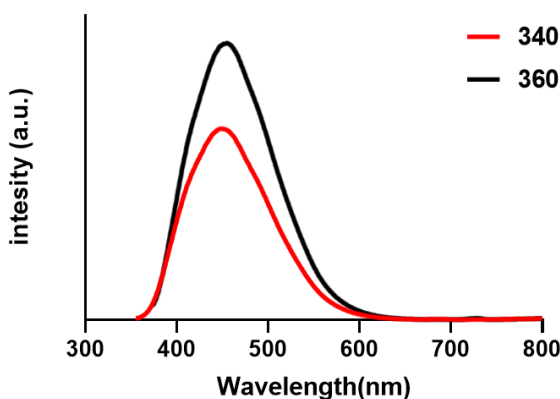
۳- نتایج و بحث

در روش پیرولیز حرارتی، دما عامل بسیار مهم و تعیین‌کننده خواص است. از این‌رو نحوه افزایش دما و کنترل آن حائز اهمیت است. همان‌طور که گفته شد، کربنی شدن اسید سیتریک باعث تشکیل نقاط کوانتومی گرافن شده و در مقالات مختلف تأکید زیادی بر روی رنگ محلول شده است و نشان دادن رنگ نارنجی تیره به عنوان زمان اتمام واکنش شناخته می‌شود [۱۳، ۱۲]. در واقع تغییر رنگ ماده در حین گرمایش حاکی از تغییرات مولکول آن است و مطالعه تغییرات صورت گرفته و به تبع آن بررسی تشکیل ماده، به کمک آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه قابل انجام است. کربنی شدن اسید سیتریک مولکول اسید سیتریک، مهم‌ترین عامل نشان‌دهنده تغییر مولکول و تشکیل ساختارهای کربنی مانند نقاط کوانتومی گرافن است. در شکل ۱ طیف زیر قرمز اسید سیتریک قبل و بعد از حرارت‌دهی با روش صفحه داغ در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد و در جدول‌های ۱ و ۲ پیک‌های مشخصه و عدد موج‌های مربوط آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، وقتی اسید سیتریک در دمای ۲۲۰ درجه گرم می‌شود، شدت پیک حوالی cm^{-1} ۳۲۰۰ کاهش می‌یابد و این نشان می‌دهد که ماده در حین حرارت‌دهی گروه‌های OH خود را از

داده شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد بیشتر از سایر دماهاست. وقتی نمونه در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد حرارت می بیند، فرآیند با سرعت زیاد انجام می شود و ماده به طور کامل تجزیه شده و فرآیند تشکیل نقاط کوانتومی گرافن بسیار سریع است و احتمالاً بخشی از اسید سیتریک تجزیه شده در فرآیند تشکیل نقاط کوانتومی شرکت نمی کند. در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد، چون فرآیند کمی آهسته تر است، مقدار اسید سیتریک تجزیه شده کمتر است و احتمالاً فرصت کافی برای تجزیه ماده به طور کامل وجود داشته است. پیک جذبی موجود در عدد موج ۱۷۰۰ مربوط به پیوند کششی C=O است که با افزایش دما شدیدتر می شود. شدت این پیک در نقاط کوانتومی گرافن بیشتر از اسید سیتریک خالص است و زیاد شدن آن نشان می دهد که نقاط کوانتومی گرافن به میزان بیشتری وجود دارند.



شکل ۲: طیف مرئی-فرابنفش اسید سیتریک قبل و بعد از حرارت دهی.
Figure 2: Visible-ultraviolet spectrum of citric acid before and after heating.



شکل ۳: طیف نورتابی نمونه حرارت داده شده در دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد.

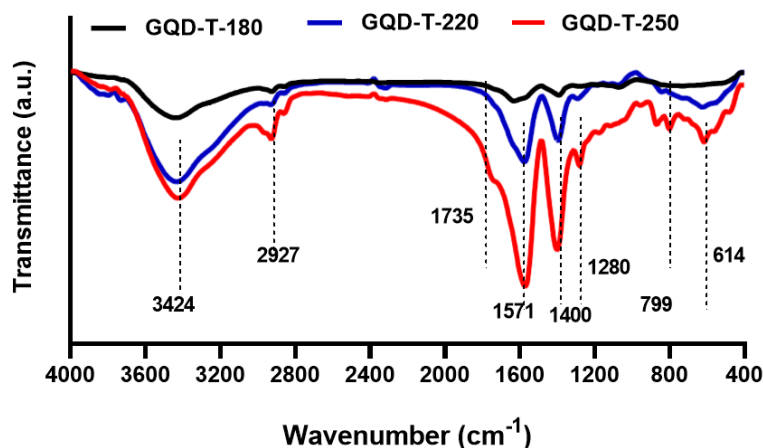
Figure 3: The luminescence spectrum of the sample heated at 220 °C.

افزایش درجه کربنی شدن باعث می شود که حالت مولکولی هسته کربنی اسید سیتریک در طول گرمایش به تدریج تغییر کند. از طرفی برای اطمینان بیشتر از صحیح بودن روش انتخابی، طیفسنجی مرئی-فرابنفش نیز انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ آورده شده است. مطابق شکل در نمونه اسید سیتریک پیش از حرارت دهی هیچ گونه جذبی در ناحیه ۲۵۰-۴۰۰ نانومتر دیده نمی شود؛ اما هنگامی که ماده در دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد حرارت می بیند، یک پیک جذبی در طول موج ۳۵۰ نانومتر مشاهده می شود. که بر اساس پژوهش شهاب و همکارانش نقاط کوانتومی گرافن یک پیک جذبی در حوالی ۳۰۰ تا ۳۵۰ نانومتر از خود نشان می دهد که مربوط به پیوند $n-\pi^*$ موجود در این ماده است [۱۵]. علاوه بر این برای اطمینان بیشتر، نمونه حرارت داده شده در دو طول موج ۳۶۰ و ۳۴۰ نانومتر تهییج شد. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، ماده تهیه شده در این دو طول موج دارای خاصیت نورتابی است. یکی از ویژگی های بارز نقاط کوانتومی گرافن اثر محدودیت کوانتومی است. بر این اساس، وقتی اندازه نقاط کوانتومی گرافن تغییر می کند، پهنای باند ممنوعه نیز تغییر کرده و این مسئله سبب تغییر طول موج نشری نقاط کوانتومی گرافن می شود [۱۱]. از آنجایی که اسید سیتریک پس از حرارت دهی، خاصیت نورتابی از خود نشان داده است و این خاصیت وابسته به طول موج تهییج است، احتمالاً بخش قابل توجهی از اسید سیتریک تبدیل به نقاط کوانتومی شده است. حال با احتمال بیشتری می توان ادعا کرد که در طی واکنش، نقاط کوانتومی گرافن تشکیل شده است.

۳-۱- تعیین دمای بهینه سنتز نقاط کوانتومی

علاوه بر روش حرارت دهی، میزان دما نیز در خواص ماده تشکیل شده بسیار تأثیرگذار است؛ بنابراین به منظور اطمینان از دمای انتخابی ۲۲۰ درجه سانتی گراد، با توجه به نقطه ذوب اسید سیتریک (حدود ۱۸۰ درجه سانتی گراد) سه دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد، ۲۲۰ درجه سانتی گراد و ۲۵۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۴ نتایج طیفسنجی زیر قرمز نمونه های سنتز شده در دماهای مختلف آورده شده است.

با افزایش دما شدت پیک جذبی نسبتاً پهن که در حوالی ۳۴۰۰ بر سانتی متر وجود دارد، افزایش می یابد. این پیک جذبی و پیک جذبی موجود در حوالی ۱۲۸۰ بر سانتی متر، مربوط به پیوند کششی متقارن و نامتقارن -OH و -COO موجود در گروه های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل است. با افزایش دما، واکنش به سرعت پیشرفت می کند و تعداد گروه های عاملی آب دوست موجود در سطح زیاد می شود. پیک جذبی در حوالی ۲۹۰۰، ۷۹۹ و 1400 cm^{-1} به پیوند C-H موجود در اسید سیتریک نسبت داده می شود [۱۶]. همان طور که در طیف دیده می شود، شدت این پیک در نمونه حرارت



شکل ۴: طیف زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه‌ها در دماهای مختلف

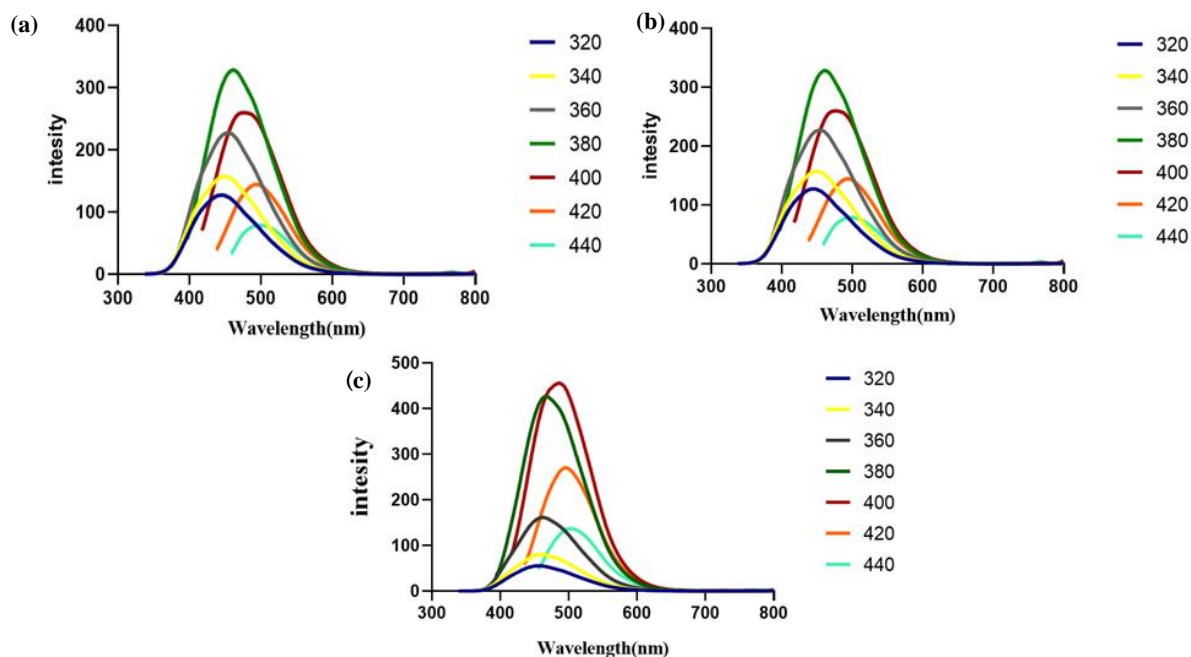
Figure 4: Fourier transform infrared spectrum of samples at different temperatures.

در نمونه GQD-T-220 با افزایش طول موج برانگیختگی از ۳۲۰ تا ۳۸۰ نانومتر شدت نور تابیده شده افزایش یافته و بعد از آن کاهش می‌یابد. با تحریک نمونه با طول موج‌های ۳۲۰ تا ۳۸۰ نانومتر، یک پیک در طول موج تابش ۴۵۰ نانومتر وجود دارد که با افزایش طول موج تحریک، شدت آن بیشتر می‌شود. همان‌طور که گفته شد، این تابش مربوط به رنگ آبی است و مقدار آن از نمونه GQD-T-250 بیشتر است. از آنجایی که طول موج تابشی این نمونه با افزایش طول موج برانگیختگی از ۳۲۰ تا ۳۸۰ نانومتر دارای کمترین تغییر است، می‌توان گفت که توزیع اندازه ذرات با تابش نور آبی در این نمونه، تقریباً یکنواخت است. با افزایش طول موج برانگیختگی از ۴۰۰ تا ۴۴۰ نانومتر، طول موج نور تابش شده به تدریج افزایش یافته و شدت تابش آن نیز کم می‌شود.

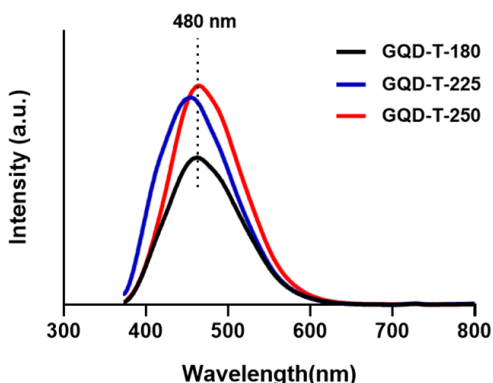
در نمونه GQD-T-180 با افزایش طول موج برانگیختگی از ۳۲۰ تا ۴۰۰ نانومتر شدت نور تابیده شده افزایش یافته و بعد از آن کاهش می‌یابد. با تحریک نمونه با طول موج‌های ۳۲۰ تا ۳۶۰ نانومتر، یک پیک در طول موج تابش ۴۵۵ نانومتر ایجاد می‌شود که با افزایش طول موج تحریک، شدت آن بیشتر می‌شود. در طول موج برانگیختگی از ۳۸۰ و ۴۰۰ نانومتر، شدت نور تابش شده به بیشینه مقدار خود می‌رسد و طول موج تابش این دو نور تابیده شده حدود ۵۰۰ نانومتر است. این نشان می‌دهد که نمونه دارای تابش رنگ سبز است. به طور خلاصه می‌توان گفت هر سه نمونه تابش سبز و آبی از خود نشان می‌دهند که در نمونه GQD-T-220 سهم ذرات با تابش آبی بیشتر از ذرات با تابش نور سبز است. تابش نور آبی به ذرات کوچک‌تر نسبت داده می‌شود. با کاهش اندازه ذرات، پهنای باند ممنوعه و طول موج نشری آن‌ها تغییر می‌کند و با کاهش انرژی، به سمت تابش رنگ آبی حرکت می‌کند و رفته‌رفته هرچه اندازه‌ی ذرات بزرگ‌تر می‌شوند طول موج تابشی به سمت طول موج نور سبز میل می‌کند [۲].

طبق اطلاعات موجود در مراجع، اصلی‌ترین پیک موجود در طیف زیر قرمز که نشان‌دهنده تشکیل نقاط کوانتومی گرافن است، در عدد موج حوالی 1600 cm^{-1} خود را نشان می‌دهد. این پیک جذبی مربوط به پیوند $C=C$ است [۱۷]. با افزایش دما شدت این پیک زیاد شده و این نشان‌دهنده افزایش کربنی شدن با افزایش دماست. با افزایش دما ابتدا هسته‌های کوچک کربنی در حوزه‌های SP^2 تشکیل می‌شود و سپس خوشه‌ها به یکدیگر و سپس به سطح هسته می‌چسبند و فرآیند آبدزایی و کربنی شدن هسته نیز ادامه پیدا می‌کند. به این ترتیب زمان بیشتر واکنش منجر به بزرگ‌تر شدن هسته می‌شود. هر چقدر درجه کربنی شدن بیشتر باشد، ذرات درشت‌تر شده و در نهایت بعد از یک شرایط خاص، به جای نقاط کوانتومی گرافن، نقاط کوانتومی گرافن اکسید تشکیل می‌شود. افزایش درجه کربنی شدن باعث می‌شود که حالت مولکولی هسته کربنی به تدریج تغییر کند. هنگامی که واکنش بین مولکول‌های کوچک محلول و گروه‌های عاملی سطحی به تعادل برسد، نقاط کوانتومی رشد می‌کنند.

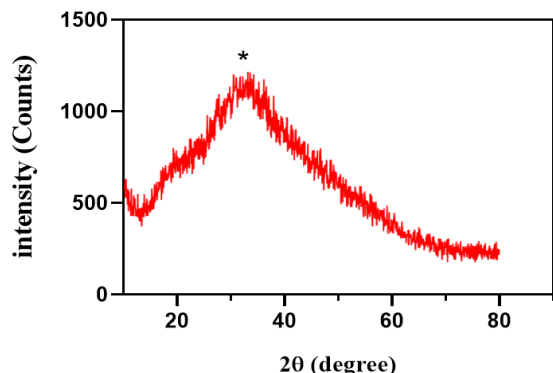
در شکل ۵ طیف‌های نورتایی نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف آورده شده است. در نمونه GQD-T-250 با افزایش طول موج برانگیختگی از ۳۲۰ تا ۴۰۰ نانومتر شدت نور تابیده شده افزایش یافته و بعد از آن کاهش می‌یابد. با تحریک نمونه با طول موج‌های ۳۲۰ تا ۳۶۰ نانومتر، یک پیک در طول موج تابش ۴۵۰ نانومتر وجود دارد که با افزایش طول موج تحریک و شدت آن بیشتر می‌شود. این تابش مربوط به رنگ آبی است. طول موج تابشی این نمونه در طول موج‌های برانگیختگی ۳۲۰، ۳۴۰ و ۳۶۰ نانومتر تقریباً ثابت است و این احتمالاً به اندازه یکنواخت نانو ذرات در این محدوده بازمی‌گردد. بیشینه شدت تابش این نمونه در طول موج تهییج ۴۰۰ نانومتر رخ داده و این طیف تابشی در طول موج ۴۸۵ نانومتر بیشترین تابش را از خود نشان داده است که این تابش مربوط به رنگ سبز است. کمترین شدت تابش نیز در طول موج تابش ۵۰۰ نانومتر دیده می‌شود [۱۳].



شکل ۵: طیف نورتایی نمونه‌ها در دماهای مختلف (a) QD-T-250، (b) QD-T-220 و (c) QD-T-180. Figure 5: Light spectrum of samples at different temperatures a) GQD-T-250 b) GQD-T-220 and c) GQD-T-180.



شکل ۶: مقایسه شدت تابش در طول موج تهییج ۳۶۰ نانومتر در دماهای مختلف. Figure 6: Comparison of radiation intensity at the excitation wavelength of 360 nm at different temperatures.



شکل ۷: طیف پراش پرتو ایکس نقاط کوانتومی بهینه. Figure 7: X-ray diffraction spectrum of optimal quantum dots.

برای تحلیل دقیق‌تر می‌توان طیف نورتایی سه نمونه در یک موج تهییج مشخص مقایسه کرد. طیف در شکل ۶ نیز شدت تابش نمونه در طول موج نشر ۴۸۰ نانومتر که مربوط به رنگ سبز است، در دماهای مختلف با هم مقایسه شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، شدت تابش رنگ سبز در نمونه حرارت داده شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد از سایر نمونه‌ها بیشتر است و مشابه نمونه حرارت داده شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، در مقایسه با حرارت داده شده در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد، کمی جا به جا شده است.

طیف پراش پرتو ایکس نقاط کوانتومی گرافن در شکل ۷ نشان داده شده است. این طیف دارای یک پیک مشخصه نسبتاً پهن در ۳۲ درجه است که این پیک مربوط به صفحه (۰۰۲) در مواد کربنی است (مطابق با شماره کارت ۴۱-۱۴۸۷). در مقایسه با نقاط کوانتومی گرافن سنتز شده در پژوهش دانگ [۱۲] پیک مشخصه حدود ۳ درجه جا به جا شده است. این جابجایی می‌تواند به تفاوت فاصله صفحات نقاط کوانتومی گرافن سنتز شده در این پژوهش با پژوهش‌های دیگر نسبت داده شود. وجود گروه‌های عاملی مختلف در سطح نقاط کوانتومی می‌تواند منجر به تغییر فاصله صفحات شود [۱۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیچ‌گونه پیک مشخص دیگری در این طیف دیده نمی‌شود و این حاکی از خالص بودن ماده تهیه شده است. لازم به ذکر است که وجود به‌هم‌ریختگی در طیف ممکن است در اثر وجود گروه‌های عاملی مانند کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نقاط کوانتومی گرافن به روش پیرولیز تهیه شد و اثر دماهای مختلف بررسی شد. با توجه به بررسی‌های انجام شده مشاهده شد که با تغییر دما و زمان گرمایش، خواص نوری نقاط کوانتومی گرافن و به تبع آن اندازه ماده تغییر می‌کند. با افزایش دما، اندازه هسته اولیه بزرگ‌تر شده و توزیع اندازه آن گسترده‌تر خواهد شد. در این پژوهش شرایط بهینه برای تهیه نقاط کوانتومی گرافن با توزیع اندازه نسبتاً یکنواخت، دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳۰ دقیقه به دست آمد. نقاط کوانتومی تهیه‌شده با این شرایط دارای خلوص زیاد و اندازه متوسط ۸ تا ۱۰ نانومتر بودند و در طول موج تهییج ۳۶۰ نانومتر از خود تابش آبی و سبز منتشر کردند. همچنین شدت زیاد طول‌موج‌های تهییج شده مختص به رنگ آبی، متوسط اندازه ذرات کوچک‌تر برای نقاط کوانتومی ساخته‌شده در دمای بهینه را نشان داده است.

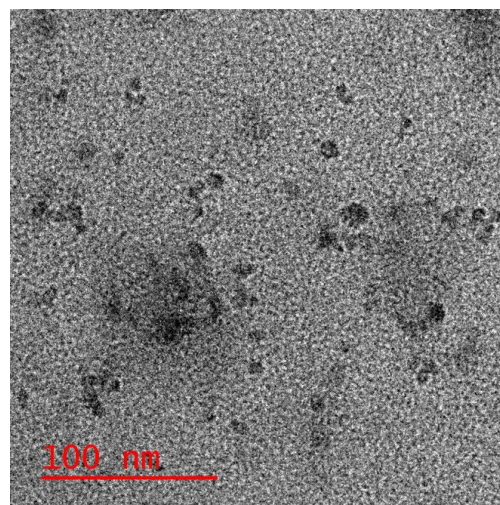
تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشجوی دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) است. نویسندگان مقاله از حمایت‌های مادی و معنوی این دانشگاه و مشاوره‌ی جناب آقای دکتر ثقفی و خانم دکتر نورمحمدی قدردانی می‌نمایند.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

پهن‌شدگی پیک‌ها نیز دلیلی بر ریز بودن اندازه‌ی بلورک‌های ماده است و این نشان می‌دهد که ساختار نقاط کوانتومی گرافنی تهیه‌شده، متفاوت با ساختار بلوری اسید سیتریک خالص است [۱۲]. در این پژوهش ریزساختار، شکل و اندازه نانو ذرات نقاط کوانتومی گرافن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه بهینه که در شکل ۸ نمایش داده‌شده، نشان می‌دهد که ذرات تهیه‌شده کروی شکل هستند. اندازه نقاط کوانتومی گرافن نشان داده‌شده در تصویر در دو بزرگ‌نمایی مختلف به کمک نرم‌افزار ImageJ اندازه‌گیری شد و میانگین اندازه ذرات حدود ۸ تا ۱۰ نانومتر به دست آمد. (تصویری که تعداد بیشتری از ذرات نقاط کوانتومی را نشان می‌داد، در شکل ۸ آورده شده است) همچنین قابل ذکر است که به دلیل تضاد الکتریکی پایین بین ذرات نقاط کوانتومی و پوشش کربن، کیفیت تصویر از نظر اختلاف رنگ، پایین‌تر است.



شکل ۸: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه بهینه.

Figure 8: Transmission electron microscope image of the optimal sample.

۵- مراجع

1. XT. Zheng, A. Ananthanarayanan, KQ. Luo, P. Chen, "Glowing graphene quantum dots, and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications", *Small*, 11, 1620-1636, 2015.
2. Y. Wang, A.Hu, "Carbon quantum dots: Synthesis, properties, and applications", *J. Mater. Chem. C*, 2, 6921-6939, 2014.
3. X. Hai, J. Feng, X. Chen, J. Wang, "Tuning the optical properties of graphene quantum dots for biosensing and bioimaging", *J. Mater. Chem. B*, 6, 3219-3234, 2018.
4. J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, J. Zong, J. Zhang, C. Li, "One-pot hydrothermal synthesis of graphene quantum dots surface-passivated by polyethylene glycol and their photoelectric conversion under near-infrared light", *New J. Chem.* 36, 97-101, 2012.
5. CO. Kim, SW. Hwang, S. Kim, DH. Shin, SS. Kang, JM. Kim, "High-performance graphene-quantum-dot photodetectors", *Sci. Rep.* 4, 4-9, 2014.
6. S. Kundu, VK. Pillai, "Synthesis and characterization of graphene quantum dots", *Phys. Sci. Rev.* 5, 1-35, 2020.
7. S. Zhu, J. Zhang, C. Qiao, S. Tang, Y. Li, W. Yuan, "Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications", *Chem. Commun.* 47, 6858-6860, 2011.
8. S. Zhu, J. Shao, Y. Song, X. Zhao, J. Du., L. Wang, H. Wang, K. Zhang, J. Zhang, B. Yang. "Investigating the surface state of graphene quantum dots", *Nanoscale*, 7, 7927-7933, 2015.
9. KS. Samra, A. Singh, "Facile synthesis of graphene quantum dots and their optical characterization, Fullerenes Nanotubes Carbon", *Nanostruct.* 29, 638-642, 2021.

10. V. Bressi, A. Ferlazzo, D. Iannazzo, C. Espro, "Graphene quantum dots by eco-friendly green synthesis for electrochemical sensing: Recent advances and future perspectives", *Nano Mater.* 11, **2021**.
11. X. Wu, F. Tian, W. Wang, J. Chen, M. Wu, JX. Zhao, "Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing", *J. Mater. Chem. C.* 1, 4676-4684, **2013**.
12. Sk. MA, A. Ananthanarayanan, L. Huang, KH. Lim, P. Chen, "Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots", *J. Mater. Chem. C.* 2, 6954-6960, **2014**.
13. P. Pimpang, R. Sumang, S. Choopun, "Effect of concentration of citric acid on size and optical properties of fluorescence graphene quantum dots prepared by tuning carbonization degree", *Chiang Mai J. Sci.* 45, 2005-2014, **2018**.
14. M. Shahab, S Ebrahim. M. Soliman. "Graphene Quantum Dots Prepared From Glucose as Optical Sensor for Glucose", *J. Lumin.* 184, 110-116, **2017**.
15. W. Dong, J. Shao, S. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin, G. Chen, "Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid", *Carbon.* 50, 4738-4743, **2012**.
16. R. Liu, D. Wu, X. Feng, "Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology", *J. Am. Chem. Soc.* 133, 15221-15223, **2011**.
17. Z.Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, S. Teng, C. Luk, S. Zeng, J. Hao, P. Lau, "Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots", *ACS Nano.* 6, 6, 5102-5110, **2012**,

How to cite this article:

S. Kavand, A.Sedghi, S. Baghshahi, Investigating the Effect of Temperature on the Synthesis of Graphene Quantum Dots by Thermal Pyrolysis Method and Its Effect on Photoluminescent Properties, *J. Stud. Color world*, 12, 3(2022), 283-291.

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.3.6.5