

# An Overview of the Structure, Optical Properties, Synthesis Methods and Applications of Graphene Quantum Dots

Sahand Kavand, Arman Sedghi\*, Saeed Baghshahi, Morteza Saghafi

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

## ARTICLE INFO

Article history:

Received: 20-12-2022

Accepted: 08-04-2023

Available online: 06-06-2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.1.6.8

## Keywords:

Graphene quantum dots

Photoluminescence

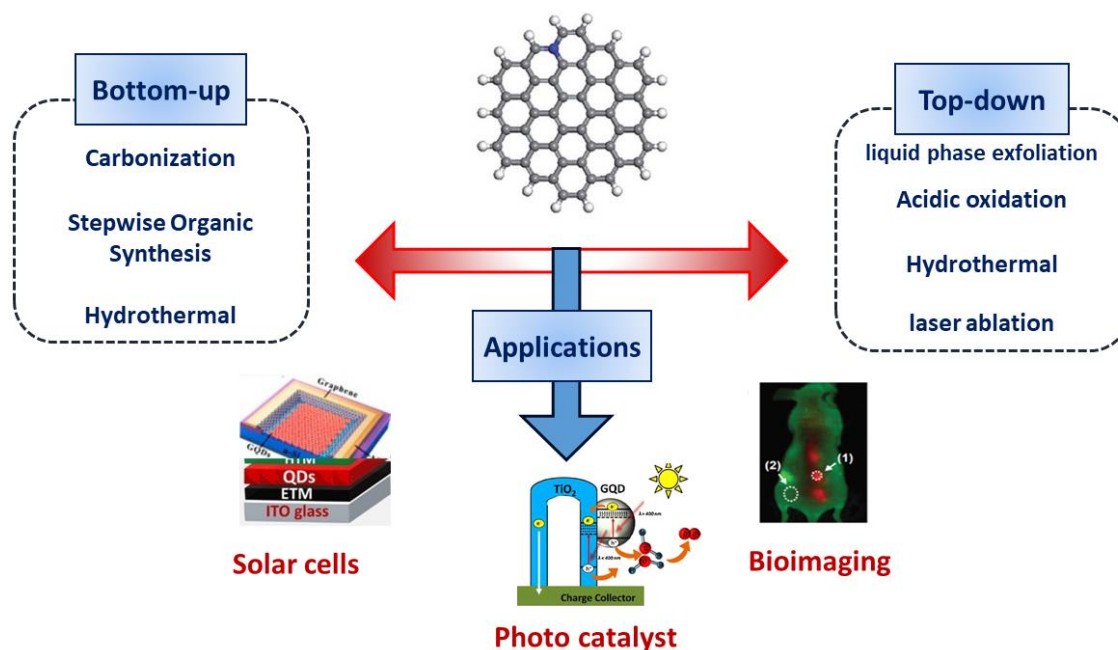
Quantum confinement effect

Bottom-up

Top-down

## ABSTRACT

Graphene quantum dots (GQDs) are considered a new member of the carbon family and shine amongst other members thanks to their superior electrochemical, optical, and structural properties. Graphene quantum dots are zero-dimensional nanostructures of less than 100 nm graphene sheets 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. The characteristics of adjustable luminescence, electrical conductivity, and high specific surface area are all quantum confinement and edge effects. These properties make graphene quantum dots important in various applications such as medicine, catalyst, solar cell, and supercapacitor. This article reviews graphene quantum dots' properties, structure, synthesis methods, and applications.



Corresponding author: [sedghi@eng.ikiu.ac.ir](mailto:sedghi@eng.ikiu.ac.ir)



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



## مروری بر ساختار، خواص نوری، روش‌های سنتز و کاربردهای نقاط کوانتومی گرافن

سه‌پند کاوند<sup>۱</sup>، آرمان صدقی<sup>۲\*</sup>، سعید باغشاهی<sup>۳</sup>، مرتضی ثقفی یزدی<sup>۲</sup>

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

نقاط کوانتومی گرافن عضو جدیدی از خانواده مواد کربنی هستند و به علت داشتن خواص الکتروشیمیایی، نوری و ساختاری برتر در میان سایر اعضای این گروه مورد توجه بسیاری از پژوهشگران واقع شده‌اند. نقاط کوانتومی گرافن، نانوساختارهای صفر بعدی از جنس صفحات گرافن هستند که اندازه آن‌ها 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. اثر محدودیت کوانتومی و اثر لبه‌ها خواصی چون نورتایی قابل تنظیم، هدایت الکتریکی و سطح ویژه بالا را برای این ماده به ارمغان می‌آورد و نقاط کوانتومی گرافن را تبدیل به ماده‌ای مهم در کاربردهای مختلف از جمله پزشکی، کاتالیست، سلول خورشیدی و ابرخازن می‌کند. در این مقاله خواص، ساختار، روش‌های ساخت و کاربردهای  $GQDs$  مرور می‌شود.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۱۹

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۰۳/۱۶

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۲۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.1.6.8

### واژه‌های کلیدی:

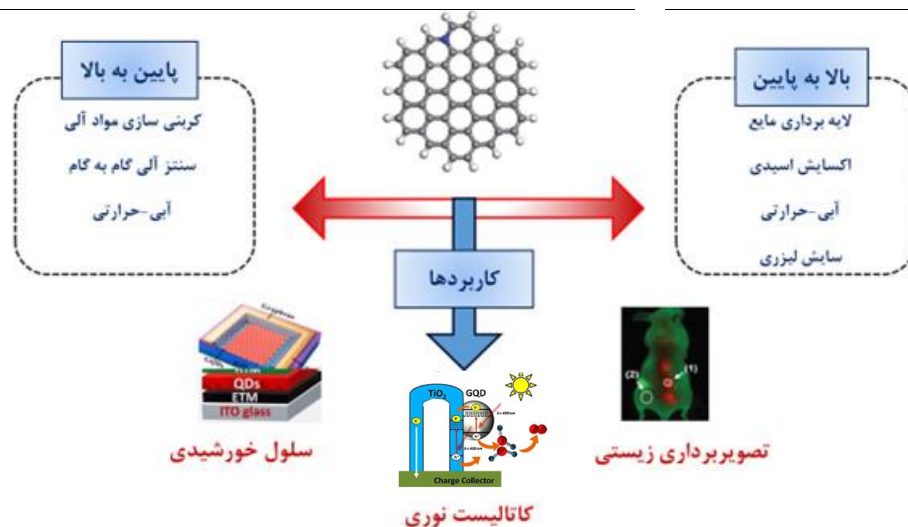
GQDs

نورتایی

اثر محدودسازی کوانتومی

پایین به بالا

بالا به پایین.



## ۱- مقدمه

یکی از دلایل توجه به نانو مواد، افزایش نسبت سطح به حجم است که این افزایش باعث ایجاد اثرات مکانیک کوانتومی جدیدی در این مواد می‌شود [۱]. یکی از نانو ساختارهای کربن که به تازگی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است، نقاط کوانتومی کربن است. نقاط کوانتومی فلزی با تمام خواص منحصر به فردی که دارند، سمی هستند و انحلال پذیری ضعیفی دارند. به همین دلیل کاربردهای آن‌ها در برخی جنبه‌ها محدود شده است [۲]. این عامل باعث شده است نقاط کربنی به عنوان جانشینی مناسب برای نقاط کوانتومی فلزی معرفی شوند. نقاط کربنی (CDs) اغلب به عنوان یک نام کلی برای دسته‌ای از مواد کربنی شامل نقاط کوانتومی کربن (CQD)، نقاط کوانتومی گرافن (GQDs)، نانو نقطه‌های کربنی (CNDs) و نقاط پلیمری کربنی (CPDs) استفاده می‌شود. این اشکال از خانواده CDها بر اساس خواص، گروه‌های عاملی سطحی و ساختارهای هسته کربنی طبقه بندی می‌شوند. نقاط کوانتومی کربن دارای شبکه بلوری کربنی با گروه‌های عاملی سطحی هستند و شکلی کروی دارند. این ماده دارای اثر محدودیت کوانتومی و لومینسانس حالت ذاتی بوده که طول موج فوتولومینسانس ساطع شده توسط نقاط کوانتومی کربنی را می‌توان با تنظیم اندازه آنها تنظیم کرد. در حالی که GQD دارای شبکه گرافنی هستند و از یک یا چند ورقه از قطعات گرافن تشکیل شده‌اند. ارتفاع این نانو ذرات کربنی معمولاً کمتر از ده لایه گرافنی و با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. در GQDs، گروه‌های سطحی، بر روی عیوب بین لایه‌ای یا بر روی لبه‌ها متصل می‌شوند که به اثر محدودیت کوانتومی و خواص لبه نیز کمک می‌کند. بر خلاف نقاط کوانتومی کربنی، اثر محدودسازی در GQDs نه تنها از اندازه آن ناشی می‌شود، بلکه توسط دامنه‌های p مزدوج روی صفحات گرافن نیز کنترل می‌شود.

در سال‌های اخیر گرافن به عنوان یک ماده با کاربردهای بسیار شناخته می‌شود. سطح ویژه زیاد، پایداری حرارتی/شیمیایی عالی، استحکام مکانیکی زیاد از جمله خواص بسیار مهم آن هستند. به دلیل این خواص غیرعادی کاربرد گرافن در حال افزایش است. با تمام این خواص مناسب، این ماده دارای نقاط ضعفی از جمله تجمع و کلوخه‌ای شدن آسان و پراکندگی ضعیف در حلال‌های معمول است. هم‌چنین پهنای گاف نوار این ماده صفر است و به همین دلیل خاصیت نورتایی از خود نشان نمی‌دهد [۴]. GQDs با داشتن خواصی چون نورتایی پایدار قابل تنظیم، نورتایی الکتروشیمیایی، هدایت الکتریکی زیاد، سمیت کم، قابلیت عامل دار شدن آسان، حلالیت زیاد در حلال‌های مختلف و بی‌اثری شیمیایی جایگزین مناسبی برای گرافن در برخی از کاربردها هستند [۴-۶].

## ۲- ساختار

در حدود سال ۲۰۰۷ تحقیقات بر روی GQDs آغاز [۷] و خواص نورتایی GQDs برای نخستین بار توسط پن و همکارانش گزارش شد [۸]. آن‌ها نشان دادند ساختار GQDs از یک یا چند صفحه جدا از هم و گسسته گرافن تشکیل و ابعاد عرضی GQDs چند نانومتر است. از نظر شکل ظاهری بیشتر GQDsهای سنتز شده کروی یا بیضوی شکل هستند. اگرچه شکل‌های مثلثی، مربعی و شش ضلعی این دسته از مواد نیز تهیه شده است [۹].

در ساختار GQDs دو نوع لبه تحت عنوان‌های دسته صندلی ۱ و زیگزاگ ۲ وجود دارد. در لبه‌های از نوع دسته صندلی کربن با پیوندهای سه تایی و سه گانه دیده می‌شود و لبه‌ها دارای ساختار مشابه کربین ۳ هستند. در لبه‌های زیگزاگ دو الکترون والانس غیراشتراکی روی هر اتم کربن در لبه‌ها قرار گرفته و لبه‌های شبه کربین ۴ نامیده می‌شوند (شکل ۱). نوع لبه بر شکل GQDs تأثیر دارد و در نتیجه بر ساختار الکترون‌های آن‌ها و به تبع آن خواص آنها تأثیرگذار است. در صورت وجود لبه‌های زیگزاگ و یا دسته صندلی، زوایای ۱۲۰ درجه دیده می‌شود. در حالی که اگر یک لبه زیگزاگ با دسته صندلی برخورد کند، زوایا به ۹۰ درجه کاهش می‌یابد. وقتی GQDs به صورت شش ضلعی باشند، دارای دو نوع لبه گفته شده با زوایای ۱۲۰ درجه هستند. این در حالی است که نقاط کوانتومی چهارضلعی، دارای دو لبه مذکور با زاویه ۹۰ هستند. لازم به ذکر است که GQDs به شکل‌های مدور و بیضی گون نیز دیده می‌شود اما گوشه‌ها به خوبی گسترش نمی‌یابند [۱۰].

بلورینگی GQDs در مقایسه با نقاط کوانتومی کربنی بیشتر است. با توجه به مسیرهای تهیه GQDs، نقایص مختلف، هترو اتم‌ها و گروه‌های عاملی ایجاد شده، ممکن است ساختار و خواص نوری GQDs به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر کند. به این ترتیب خواص نوری GQDs به مهم‌ترین وجه تمایز این ماده با گرافن تبدیل و راهکارهای مختلفی برای تنظیم این خواص ارائه شده است که در شکل ۲ نشان داده شده است.

## ۳- خواص

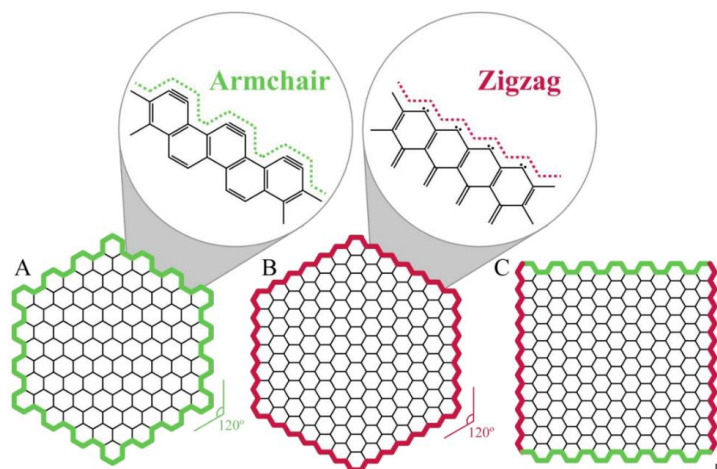
GQDsها به سبب ساختار و شکل منحصر به فردی که دارند، دارای خواص مختلفی هستند که عمده این خواص در سه گروه خواص نوری، الکتریکی و شیمیایی طبقه بندی می‌شوند. در ادامه به شرح هر یک از موارد پرداخته می‌شود.

<sup>1</sup> Armchair

<sup>2</sup> Zigzag

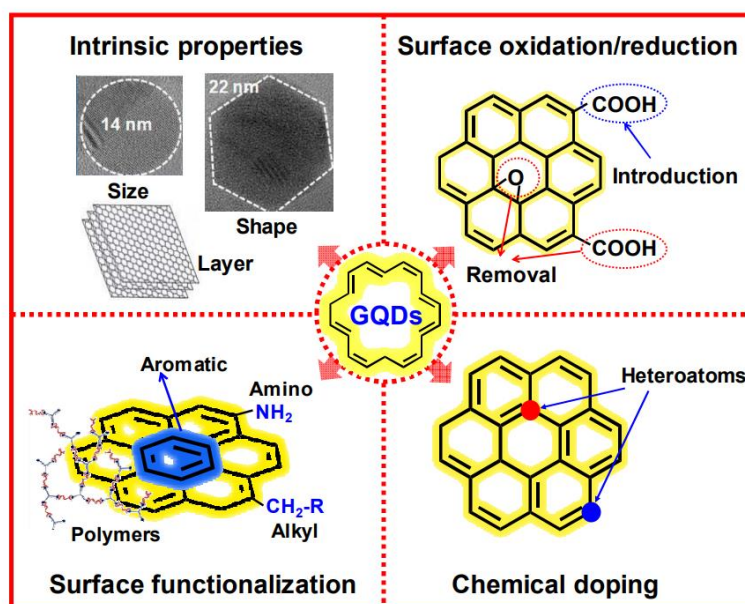
<sup>3</sup> Carbyne

<sup>4</sup> Carbene



شکل ۱: ساختار لبه‌ها در GQDs (الف دسته‌سندلی، ب) زیگزاگ و ج) ترکیب هر دو نوع لبه [۱۰].

Figure 1: Structure of edges in graphene quantum dots a) armchair, b) zigzag c) combination of both types of edges [10].



شکل ۲: روش‌های تغییر خواص GQDs [۱۱].

Figure 2: Methods of adjusting the optical properties of graphene quantum dots [11].

گرافن و به تبع آن تغییر پهنای گاف نوار و تهیه GQDs می‌توانند خواص نوری بسیار جالبی از این ماده دریافت کنند [۱۱]. در ادامه به شرح این خواص پرداخته می‌شود.

### ۲-۳- نورتابی

اساساً خاصیت نورتابی GQDs از محدودسازی کوانتومی الکترون‌های  $\pi$  در شبکه‌ی کربنی  $SP^2$  نشات می‌گیرد و می‌تواند به وسیله تنظیم اندازه، پیکربندی لبه‌ها، شکل، گروه‌های عاملی شیمیایی متصل شده، دوپ کردن هترو اتم و نقایص کنترل شود. این اثر زمانی بروز می‌کند که اندازه نقاط کوانتومی از یک حد بحرانی که به آن شعاع

### ۳-۱- خواص نوری

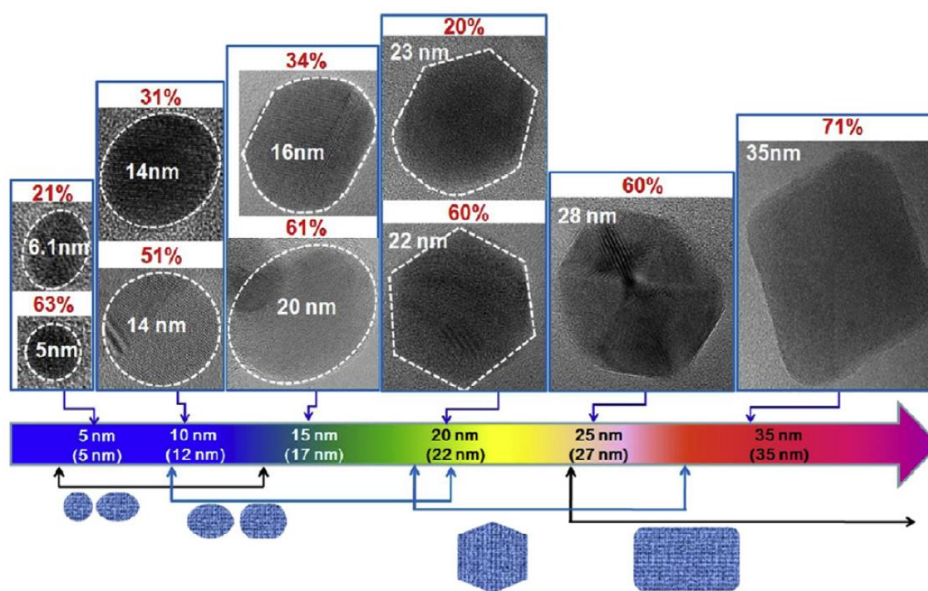
با وجود تمامی خواص منحصر به فردی که گرافن دارد، کاستی‌هایی از جمله تجمع آسان، پراکندگی ضعیف در حلال‌های معمول را نیز دارا بوده و به علت صفر بودن پهنای گاف نوار هیچ‌گونه خاصیت نورتابی از خود نشان نمی‌دهند. وجود این نقایص باعث شد پژوهشگران به دنبال راهی باشند تا خواص نوری مطلوب را نیز برای گرافن ایجاد کنند. آن‌ها در ابتدا با افزودن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار به صفحه پایینی گرافن، خاصیت نورتابی را در این ماده ایجاد کردند اما اندازه بزرگ این ذرات، کاربرد آن‌ها را بسیار محدود می‌کرد. با انجام پژوهش‌های بسیار آن‌ها به این نتیجه رسیدند که با کوچک‌شدن اندازه ذرات

از محدودیت‌های کوانتومی این دسته از مواد است. در تحقیقات انجام‌شده تاکنون محققان موفق شده‌اند GQDs با نورتایی‌های مختلف از نور فرابنفش تا قرمز را سنتز کنند. گروه‌های عاملی دارای سطوح انرژی مختلفی هستند که می‌توانند منجر به ایجاد مجموعه‌ای از تله‌های نشری شوند. هنگامی که نوری در یک طول موج خاص برانگیخته می‌شود، سبب درخشانی GQDs گردیده و در این شرایط حالت سطحی تله‌های نشری تعیین‌کننده انتشار خواهد بود. پس از منفعل ساختن سطح نقاط کوانتومی توسط اکسیدشدن یا سایر واکنش‌های اصلاح سطح، نورتایی به محدوده قرمز انتقال می‌یابد. GQDs در مقایسه با فلورفورهای معمول و قدیمی به عنوان یک مزیت شاخص نورتایی پیوسته و پایداری نوری مطلوب دارند [۱۳].

در شکل ۳ وابستگی نورتایی به اندازه GQDs نشان داده شده است. GQDsها علاوه بر اینکه دارای خاصیت فلورسانس هستند، خواص فسفرسانس نیز از خود نشان می‌دهند. گروه‌های آروماتیک کربونیل موجود در سطح نقاط کربنی حالت مهیج سه‌گانه‌ای را ایجاد می‌کنند که منجر به فسفرسانس می‌شود. خاصیت نورشیمیایی که شامل نشر نور در نتیجه انجام یک واکنش شیمیایی است، ویژگی دیگری است که GQDsها به ارمغان می‌آورند. انرژی واکنش شیمیایی منجر به تولید محصولی در حالت برانگیخته می‌گردد که بعد از بازگشت به حالت پایه نور نشر می‌کند. برخی از مواد مانند پرمنگنات پتاسیم، هیپوکلریت و یون سریم پنج ظرفیتی برای اکسید کردن و ایجاد خاصیت نورتایی شیمیایی GQDsها استفاده می‌شوند. از این خاصیت در حسگرها استفاده می‌شود [۱۴].

اکسایتون بور گفته می‌شود، کمتر باشد. در این حالت خواص نوری و الکتریکی نانوذره با خواص آن در حالت توده‌ای متفاوت است. در یک نیمه‌هادی، الکترون‌ها که در لایه ظرفیت قرار می‌گیرند با جذب انرژی به لایه هدایت منتقل می‌شوند. به تفاوت انرژی بین لایه ظرفیت و هدایت، نور ممنوعه نقاط کوانتومی گفته می‌شود. مقدار نور ممنوعه بسته به نوع ترکیب نیمه‌هادی و اندازه نقاط کوانتومی متفاوت است. با توجه به این که رابطه عکس بین اندازه نقاط کوانتومی و نور ممنوعه وجود دارد، نقاط کوانتومی با اندازه‌های متفاوت رنگ‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهند. نقاط کوانتومی در مقایسه با رنگ‌دانه‌های فلورسانتی، به علت داشتن طول موج نشری قابل تنظیم (بسته به اندازه)، بازده کوانتومی بالا و پایداری رنگی، از مزیت‌های بیشتری برخوردار هستند. علاوه بر این، طیف نشر فلورسانتی این قبیل نانو مواد در مقایسه با رنگدانه‌های آلی، باریک، متقارن و مستقل از طول موج تحریک می‌باشند. مشخص شده است که میزان نشر فلورسانتی نقاط کوانتومی به نوع واکنش و نوع مواد واکنش‌دهنده با نقاط کوانتومی حساس است. به طور معمول خاصیت نورتایی GQDs به دو نوع نشر نسبت داده می‌شود. ۱- نشر ذاتی که این نوع نشر وابسته به اندازه، نوع لبه و ساختار حفره-الکترون است و ۲- نشر غیرذاتی یا حالت نشر معیوب که وابسته به عیوب موجود در ساختار است. وجود این خاصیت در GQDs به همراه ویژگی‌هایی چون زیست‌سازگاری عالی، نورتایی پیوسته و پایداری نوری مطلوب، نقاط کوانتومی برای استفاده در زیست پزشکی به ویژه تصویربرداری زیستی بسیار مناسب ساخته است [۱۲].

از جمله خواص مطلوب GQDs خاصیت نورتایی قابل تنظیم ناشی



شکل ۳: وابستگی خاصیت نورتایی GQDs به اندازه و شکل [۱۳].

Figure 3: Dependence of the luminescence properties of graphene quantum dots on size and shape [13].

### ۳-۳- جذب نور

می‌تواند چالش‌هایی ایجاد کند. بر خلاف این مواد، GQDs به راحتی در محدوده وسیعی از حلال‌ها پخش می‌شوند. این ماده دارای توابع اکسیژنی با بار منفی است که این توابع با ایجاد دافعه الکترواستاتیک از انباشته شدن و کلوخه شدن GQDs مانع می‌کنند [۱۶]. علاوه بر این خاصیت قطبی بودن GQDs موجب خاصیت آب‌دوستی این ماده شده و این ماده به راحتی در آب و سایر محلول‌های قطبی توزیع شود. دلیل آن تشکیل پیوندهای هیدروژنی مانند گروه‌های کربونیل بین ذرات GQDs و مولکول‌های حلال است [۱۷].

علاوه بر این نوع لبه نیز قطعاً می‌تواند در توزیع نقش بسزایی داشته باشد، لبه‌های نوع کاربین<sup>۱</sup> (دسته صندلی) غیرقطبی هستند و منجر به حضور باندهای سه‌تایی می‌شوند در حالی که لبه‌های کاربین<sup>۲</sup> (زیگزاگ) دارای بخش‌های قطبی بوده و منجر به جفت الکترون‌های آزاد می‌شود؛ بنابراین GQDs با دو نوع لبه تمایل به توزیع آسان در حلال‌های قطبی و غیرقطبی دارد. مشخصات کوچک اندازه ذرات نیز به توزیع خوب GQDs کمک می‌کند [۱۸].

### ۳-۶- خواص الکتروشیمیایی

یکی دیگر از خواص جالب GQDs، خواص الکتروشیمیایی یا توانایی انتقال الکترون آن است. این خاصیت در GQDs بیشتر از نقاط کوانتومی کربن است و کاربردهای زیادی را برای آن ایجاد کرده است. در عمل توانایی انتقال الکترون مناسب این ماده از سطح ویژه زیاد و لبه‌های فراوان موجود در ساختار و هدایت الکتریکی آن نشأت می‌گیرد. انتقال بار- الکترون در برخی از مولکول‌ها در لبه‌ها بهتر انجام می‌شود و این سبب می‌شود GQDs خاصیت انتقال الکترون بسیار خوبی از خودشان نشان دهند.

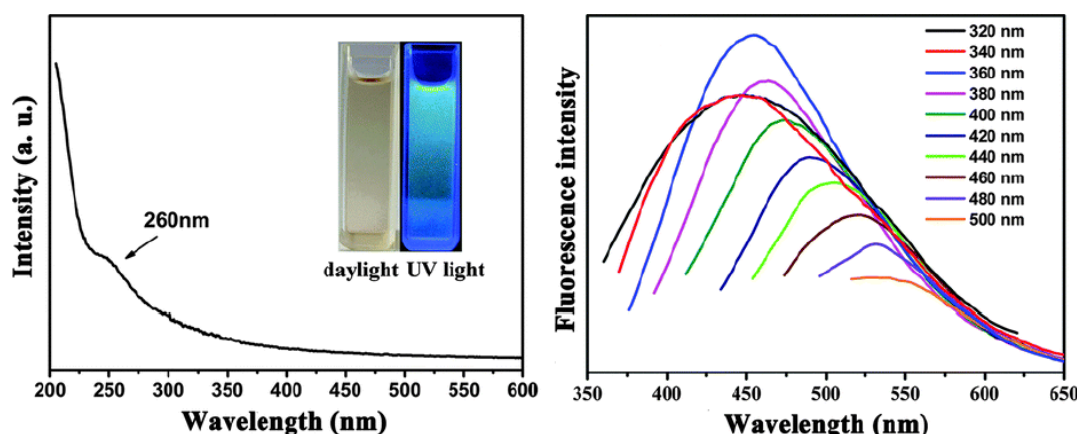
GQDs ویژگی جذب نور خوبی را در ناحیه فرابنفش (UV) معمولاً در محدوده ۲۸۰-۳۶۰ نانومتر) از خود نشان می‌دهند. این خاصیت جذب فوتونی به دلیل انتقال الکترونی  $\pi-\pi^*$  پیوند، C=C در گستره طول‌موج‌های کوتاه رخ می‌دهد. در جذب نور عوامل مختلفی مانند روش تهیه و گروه‌های عاملی روی سطح GQDs تأثیرگذار هستند و گاهی باعث می‌شوند جذب تا ناحیه مرئی هم ادامه پیدا کند [۱۲]. در شکل ۴ خاصیت جذب نور و نورتایی وابسته به طول‌موج GQDs دیده می‌شود.

### ۳-۴- خواص الکتریکی

با تمامی خواص ایده‌آلی که گرافن دارد، به دلیل صفر بودن پهنای گاف نوار خواص الکتریکی جالب توجهی از خود نشان نداده است. نکته جالبی که در رابطه با GQDs وجود دارد این است که این ماده علاوه بر اینکه بسیاری از خواص گرافن را از خود نشان می‌دهد، پهنای گاف نوار آن صفر نیست و بر خلاف نقاط کوانتومی دیگر، مقدار آن در درجه اول وابسته به اندازه ذرات و در مراتب بعدی به شکل، آرایش لبه‌ها و ساختار کلی بستگی دارد. نکته جالبی که در رابطه با خواص الکتریکی GQDs وجود دارد، این است که GQDs به ندرت در حالت اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ زیرا در ترکیب با سایر مواد و تشکیل کامپوزیت موجب کاهش هدایت الکتریکی می‌شود. تغییرات در اتم کربن هیبریدشده از  $SP^2$  به حالت  $SP^3$  معمولاً موجب تخریب هدایت الکتریکی می‌شود [۱۵].

### ۳-۵- خواص شیمیایی

بیشتر نانو مواد پایه کربنی به سختی در واکنش‌های محلولی پایدار باقی می‌مانند و دلیل آن هم مربوط به  $\pi-\pi$  stacking می‌شود. این مشکل در گرافن، اکسید گرافن احیاشده و نانولوله‌های کربنی



شکل ۴: خواص جذب نور و نورتایی وابسته به طول‌موج GQDs [۱۳].

Figure 4: Dependence of the light absorption and the luminescence properties of graphene quantum dots on wavelength [13].

<sup>1</sup> Carbyne

<sup>2</sup> Carbene

#### ۴-۱- روش‌های بالا به پایین

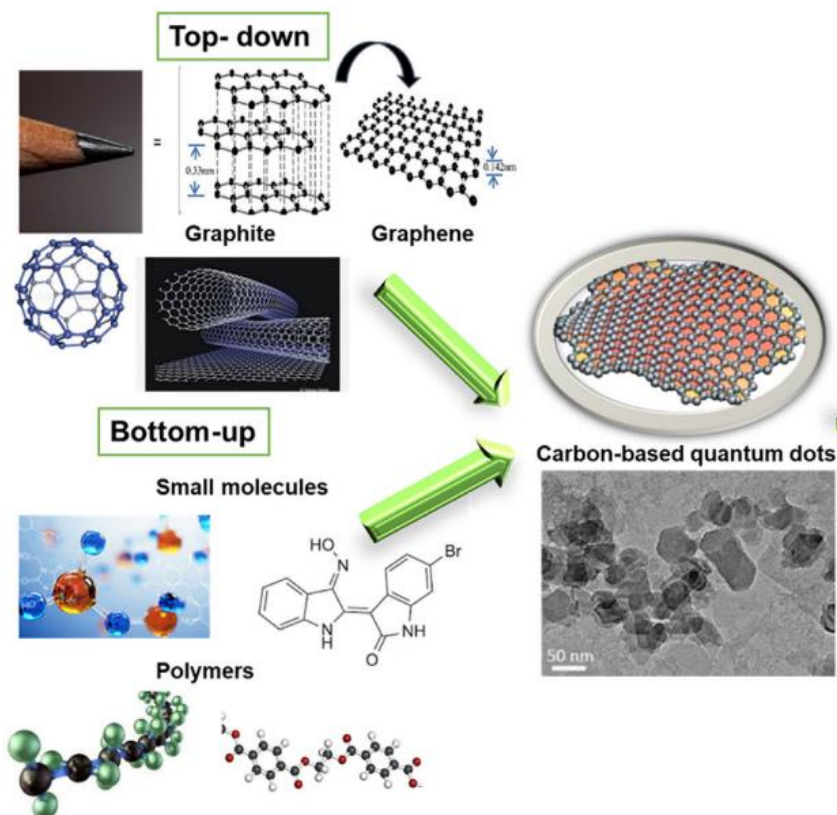
اساس روش‌های بالا به پایین، شکستن و خرد کردن توده مواد حجیم کربنی از جمله نانولوله‌های کربنی، ورقه‌های گرافن و الیاف کربن است. این روش شامل مراحل چندگانه است که از اسیدهای بسیار غلیظ، اکسیدکننده‌های قوی و دمای بالا استفاده می‌شود. در این گروه روش‌ها مواد کربنی به کمک روش‌های فیزیکی یا شیمیایی به قطعات کوچک درمی‌آیند و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن سطح آن‌ها را می‌پوشاند و آنچه به دست می‌آید، ذرات GQDs است. مطالعات نشان می‌دهد که اولین ساختار ساخته شده، با استفاده از این روش‌ها تولید شده است [۲۱]. یکی از معایب این دسته از روش‌ها این است که نمی‌توان توزیع اندازه و ریخت‌شناسی ذرات تولیدشده را کنترل کرد. در بین روش‌های بالا به پایین، روش لایه‌برداری مایع، آبی-حرارتی، اکسیداسیون اسیدی، روش لیتوگرافی پرتو الکترونی روش‌های معمول هستند که مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش‌های غیرمتداول دیگری مانند روش کندوپاش مغناطیسی<sup>۱</sup> نیز برای ساخت این ماده وجود دارند [۲۲]. در ادامه به شرح مهم‌ترین روش‌ها پرداخته می‌شود.

به علت اندازه بسیار کوچک این مواد، تک‌الکترون میان چاه کوانتومی نقطه کوانتومی و پوشش سطح به دام می‌افتد و باعث انتقال الکترون می‌شود [۱۳]. این خاصیت نیز مانند خواص دیگر این ماده وابسته به تعامل نسبتاً پیچیده بین ساختار پایه آن، اتم‌های دوپ شده و گروه‌های عاملی موجود در سطح است. به عنوان مثال هنگامی که گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح قرار می‌گیرند، خواص الکتروشیمیایی شبیه ذرات اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته می‌شود. قرار گرفتن الکترون در صفحه پایه انتقال الکترون را مختل می‌کند و این در حالی است که قرارگیری اکسیژن در لبه‌ها باعث خواص کاتالیزوری نیز می‌شود [۱۹].

#### ۴- روش‌های تهیه GQDs

همانند نانو مواد دیگر برای سنتز GQDs نیز دو روش وجود دارد. این دو روش شامل روش‌های بالا به پایین و روش‌های پایین به بالا هستند. شکل ۵ طرح‌واره ساده‌ای از اصول این روش‌ها را نشان می‌دهد. در ادامه به شرح هر یک از این دو گروه و توضیحات مربوط به آن‌ها پرداخته می‌شود.

<sup>۱</sup> Magnetron sputtering technique



شکل ۵: اصول روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا [۲۰].

Figure 5: Principles of top-down and bottom-up methods [20].

به عنوان مثال برای این روش می‌توان به پژوهشی که ژو و همکارانش با استفاده از روش حلال-حرارتی برای تهیه GQDs استفاده کردند، اشاره نمود. در این پژوهش GQDs با ورقه کردن صفحات گرافن اکسید در حلال دی متیل فرم آمید با استفاده از امواج فراصوت به دست آمد [۲۶].

#### ۴-۱-۳- اکسایش اسیدی

اکسایش اسیدی روش پرکاربرد دیگری است که برای تهیه GQDs از آن استفاده می‌شود. در این روش گرافیت یا پیش‌ماده‌های کربنی دیگر در طول فرآیند اکسایش اسیدی به صفحات کوچک گرافن اکسید تبدیل می‌شوند و در ادامه با انجام فرآیند احیا به GQDs تبدیل می‌شوند. روش اکسایش اسیدی روشی مناسب برای تهیه نقاط کوانتومی کربنی در مقیاس زیاد است. در این روش از الیاف کربن و اسید استفاده می‌شود و اندازه‌ی نانو ذرات با تغییر دما تغییر می‌کند. با تغییر اندازه پهنای گاف نوار نیز تغییر کرده و این امر که منجر به ایجاد GQDs با تابش سبز، زرد و آبی می‌شود. این روش بسیار ارزان، پربازده و قابل تجاری‌سازی بوده اما شرایط کاری سخت، زمان واکنش زیاد و اینکه حذف اسید اضافی موجود در واکنش امکان‌پذیر نیست، استفاده از این روش را بسیار مشکل می‌کند [۲۷].

#### ۴-۱-۴- لایه‌لایه کردن الکتروشیمیایی

در این روش GQDs با استفاده از تورق سازی الکتروشیمیایی پیش‌ماده‌های کربنی ساخته می‌شود. این پیش‌ماده‌ها می‌توانند شامل گرافن‌های رشد داده شده از طریق انباشت روش تبخیر شیمیایی در حالت سه بعدی، نانولوله‌های کربنی، میله‌های گرافیتی، لایه‌های نازک گرافن اکسید می‌باشند. عملکرد پیشنهادی تولید نقاط کوانتومی در این روش بدین صورت است که رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^\bullet$ ) و اکسیژن ( $\text{O}^\bullet$ ) حاصل شده از اکسید شدن آب به عنوان قیچی‌های شیمیایی عمل می‌کنند و سبب رهاسازی GQDs می‌شود. این فرایند شکستن پیوندها در مکان‌هایی مانند لبه‌های ساختار شروع می‌شود و در محل نواقص ساختاری تسریع می‌شود [۲۸].

وابسته به ماهیت الکترولیت مورد استفاده، ممکن است گروه‌های عاملی یا هترو اتم در GQDs تهیه شده، وارد شوند. روش‌های الکتروشیمیایی ساده هستند و غالباً تک‌مرحله‌ای بوده و بازده زیادی دارند [۲۹].

#### ۴-۱-۵- روش سایس لیزری

همان‌طور که گفته شد، در روش اکسیداسیون نیاز شدیدی به اسیدهای قوی وجود دارد که این‌ها می‌توانند در دراز مدت به تجهیزات آسیب شدیدی وارد کنند و از نظر اقتصادی نیز به صرفه نیستند. روش سایس لیزری روش جایگزینی است که این معایب را ندارد. نخستین بار

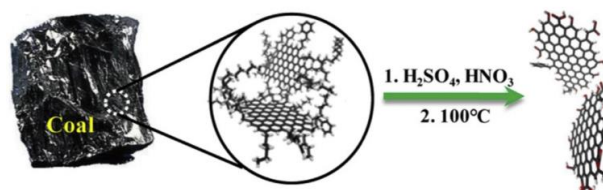
#### ۴-۱-۱- لایه‌برداری مایع<sup>۱</sup>

ایده استفاده از این روش برای تولید GQDs، از تولید گرافن گرفته شده است. اساس این روش به این صورت است که ابتدا منبع کربنی مناسب که معمولاً شامل نانو ذرات کربن، نانو ذرات گرافیت یا اکسید گرافیت است، به کمک امواج فراصوت در حلال پراکنده می‌شود و در طی این فرآیند و در حضور اکسیدکننده‌های قوی ذرات گرافن و ذرات GQDs تولید می‌شود. اسیدهای قوی که در این روش استفاده می‌شوند، دو اثر مخرب به‌جا می‌گذارند. اول اینکه به دلیل استفاده از اکسیدکننده‌های قوی در این روش، محصول باید به دقت شسته شود تا هیچ‌گونه ماده اضافی باقی نماند. این کار باعث شده است که روش لایه‌برداری مایع به روشی وقت‌گیر تبدیل شود. علاوه بر این اگر پیش ماده کربنی بیش از حد اکسید شود، پیوندهای چندگانه  $\text{SP}^2$  به صورت ناقص تشکیل می‌شوند و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن باقی می‌مانند [۲۳].

#### ۴-۱-۲- آبی-حرارتی

به صورت عمده در روش آبی-حرارتی از حرارت برای کاهش عدد اکسایش صفحات گرافن اکسید به عنوان پیش ماده استفاده می‌شود، سپس از عوامل اکسیدکننده مثل (اسید نیتریک و ازن) برای نشان دادن گروه‌های اپوکسی بر روی شبکه کربنی و ورقه کردن آن‌ها استفاده می‌شود. در این روش قبل از عمل حرارت دهی، ورقه‌های اکسید گرافن با کنترل اکسید شدن در مخلوطی از اسیدسولفوریک و اسید نیتریک به ورقه‌های کوچک تبدیل می‌شود. این عمل تحت امواج فراصوت انجام می‌گیرد. بعد از مرحله‌ی اکسیداسیون ورقه‌های گرافنی کوچک اکسید شده تحت شرایط فشار و دمای مناسب، در محیط قلیایی و دمای بالا احیا می‌شوند (شکل ۶).

در روش آبی-حرارتی GQDs با برش شیمیایی اتصالات کربنی و کاهش عدد اکسایش اتم‌های کربن، در محیط قلیایی (به طور مثال هیدروکسید سدیم و آمونیاک) ساخته می‌شود [۲۴، ۲۵].



شکل ۶: طرح‌واره روش گرمایی برای تهیه GQDs از زغال سنگ [۲۴].

Figure 6: Schematic of a hydrothermal method for preparing graphene quantum dots from coal [24].

<sup>1</sup> Liquid phase exfoliation (LPE)



#### ۴-۲-۱- کربنی‌سازی مواد آلی

روش کربنی‌سازی مواد آلی روشی آسان و دوست‌دار محیط‌زیست است که برای تهیه نقاط کوانتومی کربن و QDs استفاده می‌شود. در این روش مولکول‌های آلی کوچک پیرولیز یا کربونیزه شده و در طی این فرآیند QDs شکل می‌گیرند. وقتی مولکول‌های آلی در دمای بالاتر از نقطه‌ی ذوبشان حرارت داده می‌شوند، منجر به تغلیظ، هسته‌زایی و به دنبال آن تشکیل نقاط کوانتومی بزرگ‌تر می‌شود. در شکل ۷ طرح‌واره تهیه QDs به این روش نشان داده شده است. در روش پیرولیز پیش‌ماده‌های آلی را می‌توان به دو دسته پیش‌ماده تک مولکولی و پیش‌ماده چند مولکولی تقسیم‌بندی کرد. در این روش پیش‌ماده‌های مختلفی استفاده می‌شوند که شامل اکتاداسیل-آمونیم سیترات، دی اتیلن گلیکول سیترات، آمونیم، گلیسرول، اسید L-گلوتامیک، اسید آسکوربیک، اسید سیتریک، نمک دی سدیم اتیلن دی آمین تترا استیک اسید هستند. در حالت پیش ماده تک مولکولی تنها از یک ماده استفاده می‌شود و طی واکنش آب‌زدایی و کربوکسیل زدایی QDs شکل می‌گیرد. سیتریک اسید یک پیش ماده رایج برای سنتز نقاط کوانتومی کربنی با استفاده از روش پیش‌ماده تک مولکولی است. این روش برای تهیه نقاط کوانتومی خالص و نقاط کوانتومی آلاییده شده استفاده می‌شود [۳۵]. در صورت تمایل به تهیه نقاط کوانتومی آلاییده شده با هترو اتم‌ها، باید پیش‌ماده‌ای را انتخاب کرد که هترو اتم مورد نظر در پیش‌ماده وجود داشته باشد و با زنجیره‌ی کربنی، پیوند کووالانسی داشته باشد. در این رویکرد هترو اتم به طور مستقیم درون هسته QDs قرار می‌گیرد. این روش ساده، کم‌هزینه و قابل تولید در مقیاس زیاد است. در این روش هترو اتم‌های موجود در پیش‌ماده‌ها به طور طبیعی درون ساختار QDs قرار می‌گیرند. دما و زمان دو عامل تأثیرگذار در خواص محصول به دست آمده در این روش هستند [۳۶]. در شکل ۸ خواص نورتایی وابسته به زمان سنتز QDs دیده می‌شود. همان‌طور که مشخص است، در زمان‌های کم ماده هیچ‌گونه خاصیت نورتایی از خود نشان نداده است.

#### ۴-۲-۲- سنتز آلی گام‌به‌گام

رویکرد سنتز شیمیایی محلولی، روش دیگری است که برای تهیه QDs با توزیع اندازه ذرات مناسب مورد استفاده قرار می‌گیرد. این و همکارانش نخستین بار از این روش برای تهیه QDs استفاده کردند. برای این کار آن‌ها از پیش‌ماده‌های ۳-یدو-۴-برموآنیلین استفاده کردند و از طریق انجام واکنش‌های شیمیایی محلولی مرحله‌به‌مرحله و انجام تراکم اکسایشی، موفق به تهیه این نقاط کوانتومی شدند. تراکم اکسایشی گروه‌های آریل پلی فنیلن دندرتیک منجر به تخریب اجزای گرافن و سرانجام تشکیل نقاط کوانتومی می‌شود [۳۹].

ناراسپهان و همکارانش از این روش برای تهیه QDs استفاده کردند. آن‌ها یک صفحه گرافیتی را در محلول پلی اتیلن گلیکول غوطه‌ور کردند و پرتو یک لیزر پالسی از نوع نانوثانیه را در جهت موازی با آن به مدت ۳۰ دقیقه تاباندند. تابش لیزر باعث سایش گرافیت و تولید QDs می‌شود. در پایان نیز ذرات درشت به وسیله صاف کردن جدا می‌شوند [۳۰]. لازم به ذکر است که منبع کربنی موردنیاز محدود به ورق گرافیت نبوده و ذرات پولکی شکل گرافیت نیز می‌توانند به عنوان منبع کربنی استفاده شوند [۳۱].

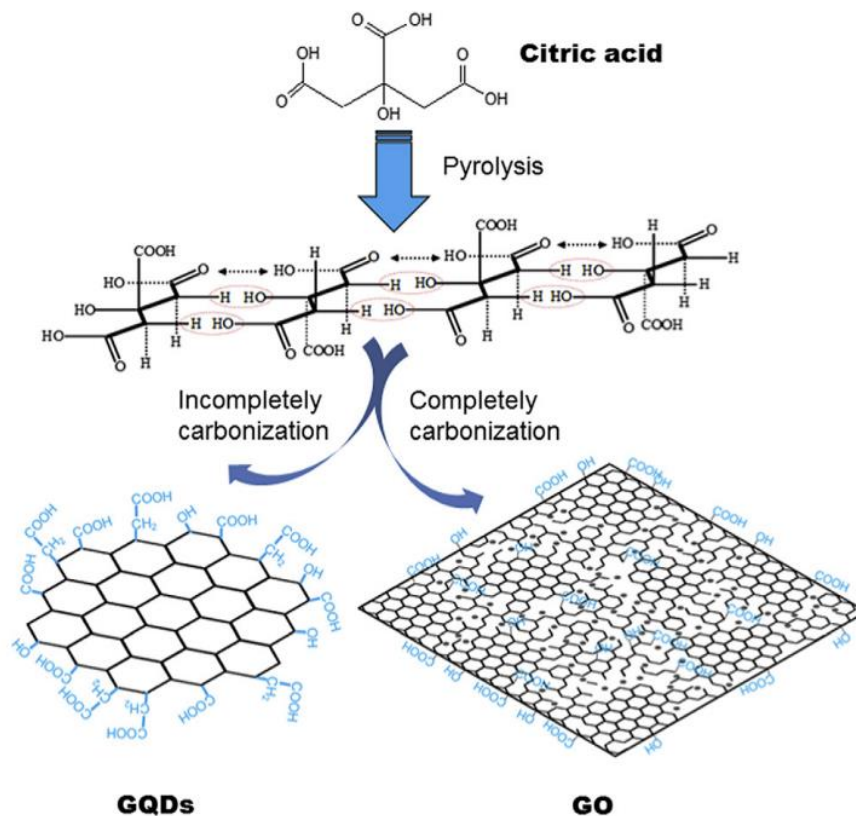
#### ۴-۱-۶- روش‌های فیزیکی

اضافه شدن برخی از روش‌های فیزیکی مانند استفاده از امواج ماکروویو یا اعمال امواج فراصوت به روش‌های ذکرشده در بالا می‌تواند باعث تسریع انجام فرآیند و افزایش بازده تولید شود. تابش ماکروویو، گرمای واکنش را به سرعت و به طور یکنواخت فراهم می‌کند؛ بنابراین زمان واکنش به طور چشمگیر کوتاه می‌شود، بازده و کیفیت محصولات بهبود بخشیده می‌شود [۳۲]. استفاده از امواج فراصوت نیز منجر به تشکیل و انفجار شدید حباب‌های کوچک شده و در طی این فرآیند نیروهای برشی هیدرودینامیکی قوی تولید می‌شود که سبب شکستن ساختارهای کربنی لایه‌ای و تشکیل نقاط کوانتومی می‌شود. استفاده از این روش زمان واکنش را بسیار کوتاه می‌کند. ژو و همکارانش یک روش ساده فراصوت اسیدی را برای سنتز QDs به کار بردند، آن‌ها با این موفق به تهیه نانو ذرات با لبه‌های بیرون زده و با اندازه ۳ تا ۵ نانومتر شدند [۳۳].

#### ۴-۲-۴- روش‌های پایین به بالا

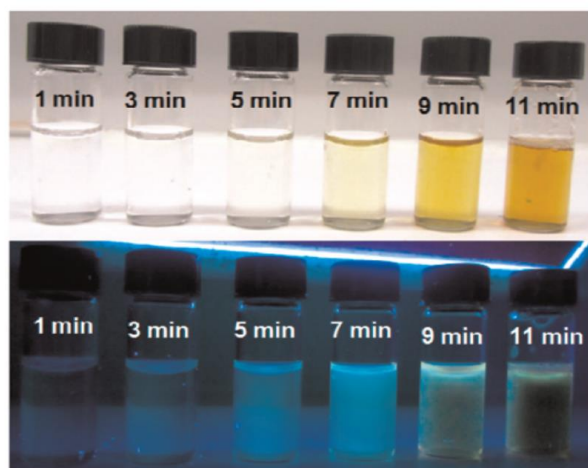
با تمام مزایایی که روش‌های بالا به پایین دارند، چالش‌هایی نیز در استفاده از آن‌ها وجود دارد. آماده‌سازی QDs با استفاده از روش‌های پایین به بالا نیازمند به کارگیری شرایط بسیار سخت، انجام واکنش‌های پیچیده و مواد آلی مختلف است. لازم به ذکر است که تولید QDs با قطر یکنواخت با استفاده از روش بالا به پایین، از موفقیت کمی برخوردار بوده است. در مقابل محصولات تهیه‌شده از روش‌های پایین به بالا دارای عیوب کمتری بوده و در این روش‌ها قابلیت کنترل دقیق‌تری روی اندازه و شکل QDs وجود دارد [۳۴]. در این دسته از روش‌ها از یک منبع کربنی استفاده می‌شود و نانو ساختارها از واحدهای اولیه به ساختار نهایی می‌رسند و به عبارت دیگر رشد کرده و تبدیل به QDs می‌شوند. محصول این روش‌ها معمولاً حاوی گروه‌های عاملی -OH، -COOH، -C=O و -NH<sub>2</sub> هستند [۱۶]. در ادامه به توضیح مهم‌ترین روش‌های پایین به بالا پرداخته می‌شود.

<sup>1</sup> Zhuo



شکل ۷: طرح‌واره تهیه GQDs به روش کربنی‌سازی [۳۶].

Figure 7: Schematic of preparation of graphene quantum dots by carbonization method [36].



شکل ۸: وابستگی خاصیت نورتابی GQDs به زمان سنتز در روش پیرولیز حرارتی [۳۷].

Figure 8: Dependence of the luminescence properties of graphene quantum dots on time in thermal pyrolysis method [37].

#### ۴-۲-۳-آبی-حرارتی

همان‌طور که در بالا ذکر شد، پیرولیز روش حرارتی معمولی است که به طور گسترده برای تهیه مواد کربنی از مواد زیست‌توده استفاده می‌شود. با این حال، نقطه‌ضعف این روش این است که منبع کربنی به تدریج و در طی انجام یک سری واکنش‌هایی که به دماهای زیاد و

لازم به ذکر است که در این روش مقدار GQDs تولیدشده اندک است و همچنین به دلیل جاذبه پیوند  $\pi$ - $\pi$  احتمال تراکم این نقاط و تشکیل توده‌هایی از آن‌ها وجود دارد.

کاربردهای پزشکی هم در داخل و هم در خارج بدن هستند. البته بدیهی است که خواص GQDs از جمله سمیت آن‌ها به طور قابل توجهی به مسیرهای ساخت قابل استفاده وابسته است.

جدول ۱: مقایسه روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا [۳۳].

Table 1: Comparison of top-down and bottom-up methods [33].

Top-down	Bottom-Up
Complex purification conditions and ultrafiltration	Simplicity and no need for special equipment
Complex and long steps	Single or few steps procedure
Wide particle size distribution	Ability to control particle size and shape

جدول ۲: بازده کوانتومی GQDs تهیه شده به روش‌های مختلف [۴۱].

Table 2: Quantum efficiency of graphene quantum dots prepared by different methods [38].

Methods	Quantum Yield (%)
Chemical oxidation	27.5
Exfoliation	14
Hydrothermal	18.6
Carbonization	78
The step-by-step method from organic solution	2

این مواد، فرصت‌های بی‌مانندی را برای تصویربرداری زیستی و حسگرهای نوری به وجود آورده‌اند. همچنین اندازه کوچک و زیست سازگاری این دسته از مواد آن‌ها را مناسب دارورسانی کرده، به گونه‌ای که هم‌زمان با دارورسانی می‌توان نحوه رهایش دارو را نیز مشاهده کرد. به علاوه خواص کاتالیزوری، فیزیکی و شیمیایی GQDs زمینه مناسبی را برای استفاده از این مواد در کاربردهای متنوع پزشکی ایجاد کرده است [۴۳].

### ۵-۱-۱- تصویربرداری زیستی

یکی از مهم‌ترین کاربردهای GQDs، تهیه تصاویر زیستی است. این مواد می‌توانند به عنوان عامل تابین در تصویربرداری استفاده شوند و به تعیین موقعیت سلول‌ها به خصوص سلول‌های سرطانی کمک کنند. تصاویر بخش کاندوکال نشان داده شده است که GQDs به راحتی به سلول‌های بنیادی نفوذ می‌کنند اما به هسته وارد نمی‌شوند و این نشان می‌دهد که اختلالات ژنتیکی در سلول‌های بنیادی توسط GQDs اتفاق نمی‌افتد. همچنین دریافت شده است که GQDs پایداری نوری بالایی در سلول‌ها و سمیت کمی نشان می‌دهند [۴۴].

زمان‌های واکنش طولانی نیاز دارد، به نقاط کوانتومی تبدیل می‌شود. برای رفع این مشکل، روش گرمایی پیشنهاد شده است. این روش شامل تجزیه حرارتی در شرایط ملایم‌تری است که منجر به بازده بیشتر نیز می‌شود. در این روش معمولاً از پیش‌ماده‌های ساده مانند گلوکز، ساکارز، اسید سیتریک و مواد پیچیده‌تر، مانند زباله‌های زیست‌توده استفاده می‌شود [۴۰]. به عنوان مثال وانگ و همکارانش GQDs را با اندازه متوسط حدود ۴ نانومتر و ۲ تا ۳ لایه گرافن سنتز کردند. آن‌ها برای این کار از پوسته برنج به عنوان پیش ماده استفاده کردند و آن را در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت در اتوکلاو با پوشش تفلون حرارت دادند. خواص این ماده نشان داد که به طور پیوسته در آب پراکنده می‌شود و خاصیت نورتایی خوبی را از خود نشان می‌دهد [۴۱]. با توجه به مطالب گفته شده، می‌توان روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا را با هم مقایسه نمود. در جدول ۱ مقایسه این دو گروه آورده شده است.

علاوه بر مقایسه روش‌ها از نظر فرآیند، می‌توان آن‌ها را بر اساس خواص نهایی محصول نیز با هم مقایسه کرد. همان‌طور که گفته شد، خواص نورتایی GQDs از جمله خواص مهم این مواد است. برای کمی‌سازی این خاصیت از معیاری به نام بهره کوانتومی استفاده می‌شود. بازده کوانتومی به صورت نسبت تعداد فوتون‌های تابش شده به تعداد فوتون‌های جذب شده تعریف می‌شود. بازده کوانتومی ارتباطی مستقیم با مواد اولیه یا روش سنتز ماده دارد. بیشینه مقدار بازده کوانتومی برابر با ۱۰۰ درصد یا ۱ است به این معنی که در اثر جذب هر فوتون، یک فوتون گسیل خواهد شد. در جدول ۲ بازده کوانتومی GQDs تهیه شده به روش‌های مختلف آورده شده است.

## ۵- کاربردهای GQDs

خواص نوری GQDs، کلید اصلی برای استفاده از آن‌ها در کاربردهای مختلف است. نورتایی و سمیت کم GQDs منجر به استفاده از آن‌ها در کاربردهای پزشکی، انرژی و سایر موارد شده است.

### ۵-۱- پزشکی

برای اینکه یک ماده بتواند در پزشکی کاربرد داشته باشد، باید در درجه اول زیست سازگار باشد. از آنجا که کربن یکی از عناصر اصلی سازنده مولکول‌های ترکیبات زیستی است، GQDs نسبت به نانو مواد دیگر زیست‌سازگارتر هستند. محققان محلول GQDs (با غلظت ۲۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر) را بر رفتار سلول‌های بنیادی عصبی که یکی از گونه‌های سلولی حساس است، مورد آزمایش قرار دادند و هیچ‌گونه تغییر رفتار مخربی در زنده‌مانی سلول، تکثیر و فعالیت متابولیسمی سلول‌ها مشاهده نکردند [۴۲]. این بررسی و سایر بررسی‌ها نشان می‌دهد که GQDs گزینه بسیار مناسبی برای

### ۵-۱-۲- رهایش دارو

صفحات گرافن در اندازه‌های نانومتری توانایی بارگذاری دارو یا ژن را به دلیل مساحت سطح ویژه بالا و برهم‌کنش پایدار با انواع مولکول‌ها از طریق انباشتگی، برهم‌کنش آب‌دوست، برهم‌کنش الکترواستاتیک یا جذب فیزیکی دارند. GQDs ها علاوه بر این که این ویژگی‌های مطلوب را دارا هستند، اندازه‌های کوچک‌تری دارند که سبب جذب سلولی راحت‌تر می‌شود و به دلیل سازگاری بیشتر با محیط‌زیست، اثرات سمیت را به حداقل می‌رسانند [۱۲].

نانو سامانه‌ها در رهایش دارو با ویژگی‌های چندمنظوره برای درمان سرطان مورد توجه بسیاری قرار گرفته است چرا که اثربخشی دارو به منظور درمان را افزایش می‌دهد. GQDs به دلیل دارا بودن کربن‌های  $sp^2$  غنی از الکترون‌های  $\pi$  و گروه‌های عاملی مختلف از جمله هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و اپوکسی خواص جذاب بسیاری دارند. به علاوه کاهش اندازه GQDs و پاسخ‌های شیمیایی آن در مقایسه با سایر مواد بر پایه گرافن از جمله اکسید گرافن یا نانولوله‌های کربن از دیگر جذابیت‌های آن است. این مشخصات منجر می‌شود که GQDs به عنوان کاندیدای مناسبی برای رهایش داروهای مختلف به ویژه داروهای ضدسرطان از طریق اثر متقابل  $\pi$ - $\pi$  و برهم‌کنش سریع آن با گروه‌های عاملی اکسیژن باشد. ویژگی‌های GQDs سبب شده است که نانو حامل داروهای درمان انواع سرطان، مهم‌ترین کاربرد این ماده به عنوان حامل دارو باشد. نورتایی یکی از خصوصیات برجسته GQDs است که در اثر محدودسازی کوانتومی و اثرات لبه‌ای ایجاد می‌شود. این ویژگی، نقاط کوانتومی را به عنوان یک سطح ایده‌آل برای تحویل قابل‌ردیابی عوامل شیمی‌درمانی به سمت سلول‌های سرطانی، بدون دخالت بر چسب‌های فوتولومینسانس اضافی می‌سازد [۴۵].

### ۵-۱-۳- دارو

یکی از ویژگی‌های جالب GQDs که آن را از بسیاری از مواد زیستی متمایز می‌کند، این است که این ماده علاوه بر حمل دارو و رهایش آن، به عنوان دارو در درمان بسیاری از بیماری‌ها نیز استفاده می‌شود. یکی از مهم‌ترین نقش‌های دارویی این ماده، درمان بیماری‌های مغز و اعصاب از جمله آلزایمر و پارکینسون است. محققان گزارش کرده‌اند که GQDs ها مانع تجمع رسوب آمیلوئید  $\beta$  که عامل بیماری آلزایمر است، می‌شوند [۴۶]. همچنین به علت اندازه کوچک و زیست سازگاری مناسب، قابلیت عبور از سد خونی مغزی را نیز دارا هستند و به این ترتیب در درمان بیماری پارکینسون استفاده می‌شوند [۴۷].

### ۵-۱-۴- زیست حسگرها

تشخیص و اندازه‌گیری مولکول‌های زیستی اهمیت زیادی در حوزه تشخیص و درمان بیماری‌ها دارد. تشخیص و اندازه‌گیری این مواد باید در

کوتاه‌ترین زمان ممکن انجام شود، گزینش پذیری زیادی داشته باشد و از همه مهم‌تر دقت آن زیاد باشد. یکی از موادی که برای تشخیص مواد زیستی در روش‌های بر پایه طیف‌سنجی استفاده می‌شود، نقاط کوانتومی، به خصوص GQDs است. پژوهشگران در ابتدا از گرافن استفاده می‌کردند اما مشکلی که در استفاده از گرافن وجود داشت، پایداری کم و باقی ماندن گرافن در سلول‌های زیستی بود [۴۸].

یکی دیگر از کاربردهای GQDs به عنوان زیست حسگر، تشخیص دیابت است. با بالا رفتن سطح قند خون و طی متابولیسم ناقص چربی در بیماران مبتلا به دیابت کنترل نشده، در زمان گرسنگی ترکیبات کتونی شامل استن تولید می‌شود. محدوده جذبی استن در ناحیه ۲۲۰ تا ۳۲۰ نانومتر است. از این‌رو برای تشخیص استن موجود در بازدم افراد بیمار استفاده می‌شود. هنگامی که فرد دیابتی به درون محلول حاوی GQDs بدمد، شدت طیف جذبی قوی‌تر می‌شود و این حاکی از سوخت‌وساز ناقص بدن بیمار دیابتی است. لازم به ذکر است که می‌توان با استفاده از قانون بیر-لامبرت غلظت استن بازدم بیمار را به دست آورد [۴۹].

### ۵-۲- نوری

پایداری نوری و پایداری حرارتی مواد نورتاب، دو عامل بسیار مهم و حیاتی برای کاربردهای نوری آن‌هاست. نیمه‌هادی‌های مختلف به واسطه خواص نوری و الکتریکی‌شان، در دستگاه‌های الکترونیکی نوری استفاده می‌شوند؛ اما متأسفانه خواص آن‌ها به آسانی با تغییر اندازه تخریب می‌شود و این به پایداری ساختاری کم آن‌ها بازمی‌گردد. GQDs به دلیل ساختار بلوری خود در مقایسه با نقاط کوانتومی فلزی دارای مزایایی هستند. ساختار GQDs متشکل از خوشه‌های کربنی با پیوند  $sp^2$  است که با گروه‌های عاملی مختلف دارای اکسیژن احاطه شده‌اند. این ساختار ویژه، خواص مهمی نظیر پایداری حرارتی و بی‌اثری نوری-شیمیایی<sup>۱</sup> را برای GQDs به ارمغان می‌آورد [۵۰]. ژائو و همکارانش پایداری نوری GQDs را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند خواص نورتایی این ماده پس از ۲۰ ساعت قرارگیری تحت تابش پرتو فرابنفش بدون هیچ‌گونه کاهش یا رنگ‌بری نوری<sup>۲</sup> باقی می‌ماند. این خاصیت در کامپوزیت‌های این ماده هم دیده می‌شود و نسبت به حالت خالص و کامپوزیت نقاط کوانتومی فلزی، بسیار قابل توجه است. شکل ۱۰ شاهدهی بر این ادعاست. هم‌چنین قابل ذکر است که طبق نتایج آزمون وزن‌سنجی، GQDs تا دمای ۳۵۰ درجه پایدار هستند و این پایداری حرارتی باعث می‌شود انتقال بار در این ماده به صورت پایدار انجام شود. این خواص GQDs را جایگزینی مناسب برای تابنده‌های آلی کوچک تبدیل کرده است [۵۱].

<sup>1</sup> Photochemical inertness

<sup>2</sup> Photobleaching

روتینیوم، ایریدیوم و پلاتین به عنوان الکتروکاتالیزورهای با کارایی بسیار زیاد استفاده می‌شوند. ولی این مواد بسیار گران‌قیمت هستند و منابع محدود و پایداری کمی دارند [۵۳]. به همین دلایل استفاده تجارتي از آن‌ها برای دستگاه‌های تبدیل انرژی محدود شده است. یکی از بهترین جایگزین‌های کاتالیزورهای الکتريکی ذکر شده، GQDs است. این ماده با دارا بودن خواصی چون قیمت پایین، سمیت کم، نورتایی زیاد، بی‌اثری شیمیایی و فعالیت الکتروکاتالیزوری زیاد، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران این حوزه قرار گرفته است. یکی از کاربردهای کاتالیزوری این ماده، پیل سوختی است. آلایدن گرافن با عناصری مانند نیتروژن، گوگرد و فسفر می‌تواند این خاصیت را تقویت کند [۵۴]. کاربرد الکتروکاتالیزوری GQDs محدود به واکنش احیای اکسیژن نمی‌شود. وو<sup>۱</sup> و همکارانش از GQDs به عنوان کاتالیزور باطری‌های لیتیوم-اکسیژن استفاده کردند. آن‌ها با اندازه حدود ۳ نانومتر را به کمک روش آبی-حرارتي از منبع طبیعی گلوکز تهیه کردند و به چگالی جریان ۲ آمپر بر گرم دست یافتند [۵۵].

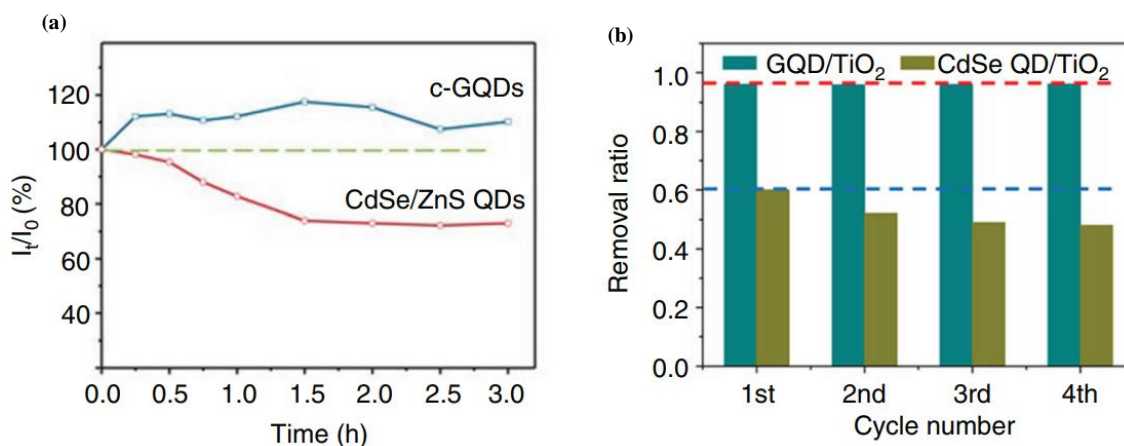
کاتالیزورهای نوری بر پایه نقاط کوانتومی فلزی یکی از امیدهای نویدبخش برای حل مشکل آلودگی‌های محیط زیستی هستند. کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی ترکیباتی هستند که در اثر تابش نور، واکنش‌های شیمیایی در سطح آن‌ها سریع می‌شود. در صورتی که نور با طول موج مشخصی به کاتالیزور نوری تابیده شود، امکان اکسید یا احیا کردن ترکیباتی که در مجاور آن قرار می‌گیرد، وجود دارد. یک کاتالیزور نوری مناسب باید به راحتی قابل استفاده باشد و ترجیحاً در محدوده نور مرئی یا نزدیک فرابنفش عمل کند، ارزان باشد، در محیط واکنش پایدار باشد و در نهایت غیرسمی باشد.

یکی از کاربردهای GQDs، نمایشگرهای بر پایه نقاط کوانتومی است. نقاط کوانتومی فلزی برای تابش نور آبی باید اندازه بسیار کوچکی داشته باشند (کمتر از ۲ نانومتر). علاوه بر این خواص آن‌ها نیز پایدار نیست و به همین دلیل استفاده از آن‌ها بسیار دشوار است. GQDs به آسانی جایگزین این مواد می‌شوند و خواص بسیار عالی از خود نشان می‌دهند. از طرفی قابلیت تنظیم پهنای گاف نوار GQDs، امکان تابش طیف گسترده‌ای از رنگ‌های دیگر، مانند سبز، نارنجی و قرمز را نیز فراهم می‌کند. دیودهای تابش کننده نور سفید، بستر دیگری برای کاربرد نقاط کوانتومی گرافن هستند. نور سفید با استفاده از دو یا چند دیود تابشی LED با دو رنگ مکمل یا مخلوط کردن سه دیود با رنگ‌های مختلف ایجاد می‌شود. نقاط کوانتومی گرافن به عنوان مبدل رنگ در این دیودها استفاده می‌شوند و در مقایسه با مواد دیگر، بازده تبدیل بیشتری از خود نشان دهند [۵۱]. آشکارسازهای نوری، نمونه دیگری از کاربردهای نوری نقاط کوانتومی گرافن هستند. همان‌طور که پیش از این گفته شد، GQDs در محدوده فرابنفش خاصیت جذب از خود نشان می‌دهند. این خاصیت باعث می‌شود این مواد به عنوان آشکارساز نوری در طول موج‌های کم استفاده شوند [۵۲].

### ۵-۳- کاتالیزور

کاربرد GQDs در حوزه کاتالیزور به دو بخش کلی الکتروکاتالیزور و کاتالیزور نوری تقسیم می‌شود. واکنش احیای اکسیژن نقش اساسی را در بسیاری از دستگاه‌های مبدل و ذخیره انرژی از قبیل پیل‌های سوختی و باطری‌ها ایفا می‌کند و به علت کم بودن سرعت این واکنش، استفاده از یک الکتروکاتالیزور مناسب، بسیار حیاتی است. انتخاب نانو مواد به عنوان کاتالیزور یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های محققان برای واکنش احیای اکسیژن است. فلزات گران‌بهای مانند

<sup>۱</sup> Wu



شکل ۱۰: مقایسه پایداری خواص GQDs با سایر نقاط کوانتومی (a) مقایسه پایداری نوری با گذشت زمان، (b) مقایسه پایداری نوری در چرخه‌های مختلف [۵۱].

Figure 10: Comparison of the stability of graphene quantum dots with other quantum dots (a) Comparison of optical stability over time (b) Comparison of optical stability in different cycles [51].

روی سطح GQDs سبب می‌شود بازده سلول‌های خورشیدی افزایش یابد. امروزه انواع مختلفی از سلول‌های خورشیدی (از نوع آلی و غیرآلی) بر پایه GQDs گزارش شده‌اند [۶۰]. در جدول ۳ خواص و بازده انواع کامپوزیت‌های ساخته شده با نقاط کوانتومی گرافن برای مقایسه گردآوری شده‌اند.

### ۵-۵- ابر خازن

در بین ابزار مختلف نظیر باتری‌ها، پیل‌های سوختی و ابرخازن‌ها، ابرخازن‌ها جزء مهم‌ترین وسایل تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی قرار می‌گیرند. برخلاف باتری‌های قابل شارژ که روند ذخیره‌سازی انرژی در آن‌ها بر پایه نفوذ یون به درون حجم ماده‌ی فعال شده است، سازوکار ذخیره‌سازی انرژی در ابرخازن‌ها غیرنفوذی است و واکنش‌های الکتروشیمیایی بر روی سطح ماده فعال یا در داخل لایه بسیار نازکی از سطح رخ می‌دهد. این ویژگی سبب می‌شود که سرعت تغذیه تخلیه انرژی در ابرخازن‌ها بسیار بیشتر از باتری شود. در نتیجه ابرخازن‌ها از چگالی توان بسیار بیشتری در مقایسه با باتری‌ها برخوردارند [۶۱]. برای توسعه خازن با بازده بالا، الکترودهایی با مساحت سطح بالا، هدایت بالا و محدوده پتانسیل گسترده مورد نیاز است. برای عملکرد خوب خازن، چگالی توان بالا، عمر طولانی، توانایی جذب و واجذب سریع مورد نیاز است. امروزه مقالات زیادی درباره مزیت کاربرد GQDs به عنوان خازن‌های الکتروشیمیایی گزارش شده است [۶۲].

<sup>1</sup> Hot carrier

از آنجایی که GQDs دارای پهنای گاف نوار قابل تنظیم هستند، به راحتی و با قیمت کم تهیه می‌شوند و سمی نیستند و به عنوان جایگزین نیمه‌هادی‌های فلزی استفاده می‌شوند [۵۶].

### ۵-۴- سلول خورشیدی

سلول‌های خورشیدی مبتنی بر نقاط کوانتومی یکی از انواع نویدبخش سلول‌های خورشیدی نانو ساختار هستند. ویژگی منحصر به فردی که سبب به کارگیری نقاط کوانتومی در سلول‌های خورشیدی می‌شود، توانایی کنترل طیف جذب این نقاط با تغییر اندازه است. جایگزینی نقاط کوانتومی با رنگ‌دانه‌ها باعث افزایش ضریب جذب، تناسب طیف جذبی و تولید مضاعف حاملین بار می‌شود. نقاط کوانتومی مانند CdSe, CdTe, PbS از جمله مهم‌ترین مواد به کار گرفته شده در سلول‌های خورشیدی هستند [۵۷]. با تمام کاربردهایی که این مواد دارند، پویایی نسبتاً کم این مواد و سمیت آن‌ها، پژوهشگران را به تحقیق درباره نقاط کوانتومی دیگر واداشته است.

یکی از بهترین گزینه‌های موجود برای جایگزینی این مواد، GQDs هستند [۵۸]. دلیل اصلی این انتخاب، قیمت کم، قابلیت تولید در مقیاس زیاد، هدایت الکتریکی زیاد، پایداری شیمیایی و سمیت کم است. از آنجایی که این نقاط دارای اثر محدودسازی کوانتومی و اثرات لبه هستند، خواص الکتریکی و پهنای گاف نوار آن‌ها به دقت قابل تنظیم است. هم‌چنین طول عمر حامل‌های داغ<sup>۱</sup> در GQDs نسبتاً زیاد است و این عامل منجر به افزایش بازده سلول خورشیدی می‌شود [۵۹]. امکان اعمال گروه‌های عاملی مختلف بر

جدول ۳: مقایسه خواص کامپوزیت‌های نقاط کوانتومی گرافن برای کاربرد سلول خورشیدی [۵۸].

Table 3: Comparison of properties of graphene quantum dot composites for solar cell application [55].

Solar cell materials	Jsc (mA/ cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	η (%)	QY (%)
P3HT:GQD	6.33	0.67	0.3	1.28	-
CQDs/N719	16.60	0.721	0.72	8.68	3.12
ZnO nanorods: CQDs	0.674	0.265	0.43	0.077	11.6
ANI:GQDs	2.65	0.62	0.47	0.77	-
CQDs/TiOx/ MAPbI3	21.36	1.136	0.78	18.89	-
CQDs/PTB7:PC71BM	16.7	0.76	0.65	8.34	-
CQDs/MAPbI3	16.4	0.79	0.61	7.62	-
P3HT/PCBM/GQDs	26.46	0.60	0.33	5.24	-

## ۶- نتیجه‌گیری

است و نیاز به بررسی‌های بیشتری وجود دارد. در میان کاربردهای مختلف GQDs، تحقیق بر برخی از آن‌ها مانند تصویربرداری زیستی سابقه طولانی‌تری داشته و احتمال بیشتری برای تجاری شدن آن وجود دارد. در مجموع پیش‌بینی می‌شود در آینده تحقیقات بر روی کاربردهای فعلی و کاربردهای جدید مانند انواع حسگرها توجه بیشتری را به خود جلب کند.

## 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 قدردانی می‌نمایند.

## تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

در این مقاله ساختار، خواص، روش‌های ساخت و کاربردهای GQDs مرور شد. GQDs دارای خواص منحصر بفردی مانند نورتایی قابل تنظیم، جذب نور در محدوده طول‌موج ۲۸۰ تا ۳۶۰ نانومتر، حلالیت زیاد در حلال‌های آبی و سطح ویژه زیاد هستند. با توجه به مسیرهای تهیه GQDs، نقایص مختلف، هترو اتم‌ها و گروه‌های عاملی ایجادشده، ساختار و خواص نوری GQDs به طور قابل‌ملاحظه‌ای تغییر می‌کند و تهیه GQDs در محدوده اندازه ذره ۲ تا ۱۰ نانومتر میسر می‌شود. لازم به ذکر است که بسته به روش تهیه و اندازه ذرات نقاط کوانتومی بازده کوانتومی بین ۲ تا ۷۸ درصد تغییر می‌کند. با وجود اینکه تاکنون پژوهش‌های زیادی برای شناخت رفتار این ماده انجام شده است، هنوز سازوکار دقیق و کاملاً روشنی برای توجیه خواص نورتایی این ماده و عوامل موثر بر آن ارائه نشده

## ۷- مراجع

1. K. Patel, R. Singh, H. Kim, "Carbon-based nanomaterials as an emerging platform for Theranostics", *Mater. Horizons*. 6, 434–469, **2014**. <https://doi.org/10.1039/C8MH00966J>.
2. 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**. <https://doi.org/10.1002/sml.201402648>.
3. YR. Kumar, K. Deshmukh, KK. Sadasivuni, SK. Pasha, "Graphene quantum dot based materials for sensing, bio-imaging and energy storage applications: a review", *RSC Adv*. 10, 23861–23898, **2010**. <https://doi.org/10.1039/D0RA03938A>.
4. F. Liu, Y. Sun, Y. Zheng, N. Tang, M. Li, W. Zhong, "Gram-scale synthesis of high-purity graphene quantum dots with multicolor photoluminescence", *RSC Adv*. 5, 103428–103432, **2015**. <https://doi.org/10.1039/C5RA19219F>.
5. X. Yan, X. Cui, B. Li, LS. Li, "Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics", *Nano. Lett*. 10, 1869–1873, **2010**. <https://doi.org/10.1021/nl101060h>.
6. X. Yan, X. Cui, LS. Li, "Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size", *J. Am. Chem. Soc*. 132, 17, 5944–5955, **2010**. <https://doi.org/10.1021/ja1009376>.
7. H. Sun, L. Wu, W. Wei, X. Qu, "Recent advances in graphene quantum dots for sensing", *Mater. Today*. 16, 11, 433–442, **2013**. <https://doi.org/10.1186/s12951-020-00698-z>.
8. D. Pan, J. Zhang, Z. Li, M. Wu, "Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots", *Adv. Mater*. 22, 6, 734–738, **2010**. <https://doi.org/10.1002/adma.200902825>.
9. R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, "Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology", *J. Am. Chem. Soc*. 133, 39, 15221–15223, **2011**. <https://doi.org/10.1021/ja204953k>.
10. MHM. Facure, R. Schneider, LA. Mercante, DS. Correa, "A review on graphene quantum dots and their nanocomposites: From laboratory synthesis towards agricultural and environmental applications", *Environ. Sci Nano*. 7, 3710–3734, **2020**. <https://doi.org/10.1039/DOEN00787K>.
11. X. Hai, J. Feng, X. Chen, J. Wang, "Tuning the optical properties of graphene quantum dots for biosensing and bio imaging", *J. Mater. Chem B*. 6, 3219–3234, **2018**. <https://doi.org/10.1039/C8TB00428E>.
12. MA. SK, 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**. <https://doi.org/10.1039/C4TC01191K>.
13. Y. Li, H. Shu, S. Wang, J. Wang, "Electronic and optical properties of graphene quantum dots: The role of many-body effects", *J. Phys. Chem. C*. 119, 4983–4989, **2015**. <https://doi.org/10.1021/jp506969r>.
14. M. Su, P. Chen, Y. Dong, H. Sun, "Chemiluminescence of graphene quantum dots induced by acidic potassium permanganate and its application to quenchometric flow-injection assays of hydroquinone in water", *J. Lumin*. 177, 204–208, **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.051>.
15. KA. Ritter, JW. Lyding, "The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons", *Nat. Mater*. 8, 235–242, **2009**. <https://doi.org/10.1038/nmat2378>.

16. S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang & B. Yang, "The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nano Dots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective", *Nano Res.* 8, 355–381, **2015**. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>.
17. M. Bacon, S.J. Bradley, T. Nann, "Graphene quantum dots", *Part. Syst. Charact.* 31, 415–428, **2014**. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300252>.
18. M.W. Lee, J. Kim, J.S. Suh, "Characteristics of graphene quantum dots determined by edge structures: Three kinds of dots fabricated using thermal plasma jet", *RSC. Adv.* 5, 67669–67675, **2015**. <https://doi.org/10.1039/C5RA12223F>.
19. H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S.T. Lee, "Carbon Nanodots: Synthesis, properties, and applications", *J. Mater. Chem.* 22, 46, 24230–24353, **2012**. <https://doi.org/10.1039/C2JM34690G>.
20. K. Li, W. Liu, Y. Ni, D. Li, D. Lin, Z. Su, "Technical synthesis and biomedical applications of graphene quantum dots", *J. Mater. Chem. B.* 5, 25, 4811–4826, **2017**. <https://doi.org/10.1039/C7TB01073G>.
21. M. Ozhukil Valappil, V.K. Pillai, S. Alwarappan, "Spotlighting graphene quantum dots and beyond: Synthesis, properties, and sensing applications", *Appl. Mater. Today.* 9, 350–371, **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.09.002>.
22. S. Kundu, V.K. Pillai, "Synthesis and characterization of graphene quantum dots", *Phys. Sci. Rev.* 5, 35-51, **2020**. <https://doi.org/10.1515/psr-2019-0013>.
23. M. Buzaglo, M. Shtein, O. Regev, "Graphene Quantum Dots Produced by Microfluidization", *Chem. Mater.* 28, 21–24, **2016**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03301>.
24. 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**. <https://doi.org/10.1039/C1NJ20658C>.
25. P. Luo, X. Guan, Y. Yu, X. Li, F. Yan, "Hydrothermal synthesis of graphene quantum dots supported on three-dimensional graphene for supercapacitors", *Nanomater.* 9, **2019**. <https://doi.org/10.3390/nano9020201>.
26. 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, **2016**. <https://doi.org/10.1039/C1CC11122A>.
27. L. Lin, M. Rong, F. Luo, D. Chen, Y. Wang, X. Chen, "Luminescent graphene quantum dots as new fluorescent materials for environmental and biological applications", *TrAC – Trends. Anal. Chem.* 54, 83–102, **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.11.001>.
28. J. Lu, J. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K.P. Loh, "One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids", *ACS. Nano.* 3, 2367–2375, **2009**. <https://doi.org/10.3390/molecules27155027>.
29. Y. Li, Y. Hu, Y. Zhao, G. Shi, L. Deng, Y. Hou, "An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics", *Adv. Mater.* 23, 776–780, **2011**. <https://doi.org/10.1002/adma.201003819>.
30. A.K. Narasimhan, S.B. Lakshmi, T.S. Santra, M.S.R. Rao, G. Krishnamurthi, "Oxygenated graphene quantum dots (GQDs) synthesized using laser ablation for long-term real-time tracking and imaging", *RSC. Adv.* 7, 85, 53822–53829, **2017**. <https://doi.org/10.1039/C7RA10702A>.
31. S. Kang, J.H. Ryu, B. Lee, K.H. Jung, K.B. Shim, H. Han, "Laser wavelength modulated pulsed laser ablation for selective and efficient production of graphene quantum dots", *RSC. Adv.* 9, 13658–13663, **2019**. <https://doi.org/10.1039/C9RA02087J>.
32. L. Li, G. Wu, G. Yang, J. Peng, J. Zhao, J.J. Zhu, "Focusing on luminescent graphene quantum dots: Current status and future perspectives", *Nanoscale.* 5, 4015–4039, **2013**. <https://doi.org/10.1039/C3NR33849E>.
33. J. Wen, M. Li, J. Xiao, C. Liu, Z. Li, Y. Xie, "Novel oxidative cutting graphene oxide to graphene quantum dots for electrochemical sensing application", *Mater. Today. Commun.* 8, 127–133, **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2016.07.006>.
34. K.S. Samra, M. Manpreet, A. Singh, "Facile synthesis of graphene quantum dots and their optical characterization", *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructures.* 29, 638–642, **2011**. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1878152>.
35. 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, 283-291, **2022**. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1401.12.3.6.5> (In Persian).
36. Y. Dong, J. Shao, C. 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**. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.002>.
37. L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K. Teng, M. Luk, S. Zeng, J. Hao, S. Lau, "Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots", *ACS. Nano.* 6, 5102–5110, **2012**. <https://doi.org/10.1021/nn300760g>.
38. L. Yunhai, S. Huabing, N. Xianghong, W. Jinlan, "Electronic and optical properties of edge-functionalized graphene quantum dots and the underlying mechanism", *J. Phys. Chem. C.* 119, 24950-24957, **2015**. <https://dorl.net/dor/10.1021/acs.jpcc.5b05935>.
39. V. Bressi, A. Ferlazzo, D. Iannazzo, C. Espro, "Graphene quantum dots by eco-friendly green synthesis for electrochemical sensing: Recent advances and future perspectives", *Nanomater.* 11, 5, **2021**. <https://dorl.net/dor/10.3390/nano11051120>.
40. W. Wang, Z. Wang, J. Liu, Y. Peng, X. Yu, W. Wang, "One-pot facile synthesis of graphene quantum dots from rice husks for Fe<sup>3+</sup> sensing", *Ind. Eng. Chem. Res.* 28, 9144–9150, **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00913>.
41. S. Zhou, H. Xu, W. Gan, Q. Yuan, "Graphene quantum dots: recent progress in preparation and fluorescence sensing applications", *RSC. Adv.* 6, 110775–110788, **2016**. <https://doi.org/10.1039/C6RA24349E>.
42. W. Shang, X. Zhang, M. Zhang, Z. Fan, Y. Sun, M. Han, "The uptake mechanism and biocompatibility of graphene quantum dots with human neural stem cells", *Nanoscale.* 6, 11, 5799–5806, **2014**. <https://doi.org/10.1039/C3NR06433F>.
43. X. Wu, F. Tian, W. Wang, J. Chen, M. Wu, J.X. 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, 31, 4676–4684, **2013**. <https://doi.org/10.1039/C3TC30820K>.
44. Q. Lu, W. Wei, Z. Zhou, Y. Zhang, S. Liu, "Electrochemiluminescence resonance energy transfer



- between graphene quantum dots and gold nanoparticles for DNA damage detection", *Analyst*. 139, 10, 2404–2410, **2014**. <https://doi.org/10.1039/C4AN00020J>.
45. Y. Lei, C. Yang, J. Hou, F. Wang, S. Min, X. Ma, "Strongly coupled CdS/graphene quantum dots nano hybrids for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution: Unraveling the essential roles of graphene quantum dots", *Appl. Catal. B. Environ.* 216, 59–69, **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.063>.
  46. Y. Liu, LP. Xu, W. Dai, H. Dong, Y. Wen, X. Zhang. "Graphene quantum dots for the inhibition of  $\beta$  amyloid aggregation", *Nanoscale*. 7, 19060–19065, **2015**. <https://doi.org/10.1039/C5NR06282A>.
  47. D. Kim, JM. Yoo, H. Hwang, J. Lee, SH. Lee, SP. Yun, "Graphene quantum dots prevent  $\alpha$ -synucleinopathy in Parkinson's disease", *Nat. Nanotechnol.* 13, 812–818, **2018**. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0179-y>.
  48. J. Li, J. Qu, R. Yang, L. Qu, P. A. Harrington, "Sensitive and selective electrochemical sensor based on graphene quantum dot/gold nanoparticle nanocomposite modified electrode for the determination of quercetin in biological samples", *Electroanalysis*. 28, 1322–1330, **2016**. <https://doi.org/10.1002/elan.201500490>.
  49. S. Salmani, F. Daneshmand, A. Divsalar, S. Mousavi, "Synthesis of solution graphene quantum dots for diagnostic diabetes mellitus by exhaled breath", *Nanoscale*. 5, 225–234, **2018**. <https://doi.org/10.1039/C8NR06282A>.
  50. V. Chabot, D. Higgins, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen, J. Zhang, "A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment", *Energy. Environ. Sci.* 7, 1564–1596, **2014**. <https://doi.org/10.1039/C3EE43385D>.
  51. H. Yoon, M. Park, J. Kim, TG. Novak, S. Lee, S. Jeon. "Toward highly efficient luminescence in graphene quantum dots for optoelectronic applications", *Chem. Phys. Rev.* 2, 031303, **2021**. <https://doi.org/10.1063/5.0049183>.
  52. CO. Kim, SW. Hwang, S. Kim, DH. Shin, SS. Kang, JM. Kim, "High-performance graphene-quantum-dot photodetectors", *Sci. Rep.* 4, **2014**. <https://doi.org/10.1002/adom.202201889>.
  53. Q. Li, S. Zhang, L. Dai, Li. LS, "Nitrogen-doped colloidal graphene quantum dots and their size-dependent electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction", *J. Am. Chem. Soc.* 34, 18932–18935, **2012**. <https://doi.org/10.1021/ja309270>.
  54. C. Hoang, K. Dave, V. Gomes, "Carbon Quantum Dot-Based Composites for Energy Storage and Electrocatalysis: Mechanism, Applications, and Prospects", *Nano. Energy*. 66, 6104093, **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104093>.
  55. W. Yuanguo, Z. Xingbao, J. Xin, L. Weilong, W. Weihua, W. Yu, P. Xingyu, L. Zhe, "Graphene quantum dots as a highly efficient electrocatalyst for lithium–oxygen batteries", *J. Mater. Chem. A*. 8, 22356–22368, **2020**. <https://doi.org/10.1039/D0TA07587F>.
  56. Y. Yan, J. Chen, N. Li, J. Tian, K. Li, J. Jiang, "Systematic bandgap engineering of graphene quantum dots and applications for photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction", *ACS. Nano*. 12, 4, 3523–3532, **2018**. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00498>.
  57. C. Chuang, PR. Brown, V. Bulović, MG. Bawendi, "Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering", *Nat. Mater.* 13, 8, 796–801, **2014**. <https://doi.org/10.1038/nmat3984>.
  58. Y. Deng, D. Zhao, X. Chen, F. Wang, H. Song, D. Shen, "Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots", *Chem. Commun.* 49, 5751–5453, **2013**. <https://doi.org/10.1039/C3CC42600A>.
  59. W. Wu, H. Wu, M. Zhong, S. Guo, "Dual role of graphene quantum dots in active layer of inverted bulk heterojunction organic photovoltaic devices", *ACS. Omega*. 4, 14, 16159–16565, **2019**. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02348>.
  60. Y. Wang, A. Hu, "Carbon quantum dots: Synthesis, properties, and applications", *J. Mater. Chem. C*. 34, 6921–6939, **2014**. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-43911-2>.
  61. J. Jiang, Y. Li, Liu. J, X. Huang, C. Yuan, X. Lou, "Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage", *Adv. Mater.* 24, 38, 5166–5180, **2012**. <https://doi.org/10.1002/adma.201202146>.
  62. Z. Zhang, J. Zhang, N. Chen, L. Qu, "Graphene quantum dots: An emerging material for energy-related applications and beyond", *Energy. Environ. Sci.* 5, 8869–8890, **2012**. <https://doi.org/10.1039/C2EE22982J>.

#### How to cite this article:

S. Kavand, Arman Sedghi, S. Baghshahi, M. Saghafi, An overview of the structure, optical properties, synthesis methods and applications of graphene quantum dots, *J. Stud. Color world*, 12, 4(2022), 75-91.

**DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.1.6.8**