

# مقاله پذیرفته شده



## حسگرهای نوری بر پایه کربن کوانتوم دات برای شناسایی یونهای فلزی: روش تهیه و سازوکار شناسایی

نرگس یوسفی لیمائی، یکتا رضایی

مقاله مروری

JSCW-2410-1210

تاریخ دریافت: ۱۸-۰۷-۱۴۰۳

تاریخ اصلاح: ۱۴-۰۹-۱۴۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۷-۰۹-۱۴۰۳

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ن. یوسفی لیمائی، ی. رضایی، "حسگرهای نوری بر پایه کربن کوانتوم دات برای شناسایی یونهای فلزی: روش تهیه و سازوکار شناسایی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، JSCW-2410-1210، ۱۴۰۳.

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

# مقاله پذیرفته شده

## حسگرهای نوری بر پایه کربن کوانتوم دات برای شناسایی یونهای فلزی: روش تهیه و سازوکار شناسایی

نرگس یوسفی لیمائی<sup>۱\*</sup>، یکتا رضایی<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۳- کارشناسی، گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

\* yousefi-n@icrc.ac.ir

### چکیده

با توجه به اینکه یکی از معضلات عصر حاضر، آلودگی محیط زیست در حوزه آب و پساب می‌باشد، راهکارهای متعددی برای تصفیه آنها ارائه شده است. علاوه، از جمله موضوعات مهم دیگر، که بسیار پراهمیت است شناسایی آلاینده‌های زیست محیطی و تعیین میزان آن به منظور انجام اقدام بعدی می‌باشد. بنابراین، نظارت بر میزان آلاینده‌های موجود در آب و پساب، از راهکارهای کنترلی جهت شناسایی و حذف آنها است. فلزات سنگین یکی از این آلاینده‌ها می‌باشند که حضور آنها در آب و پساب، مخاطرات بسیاری را برای زندگی موجودات زنده ایجاد می‌کند. از جمله حسگرهایی که قابلیت تهیه و کاربرد آسان برای شناسایی آلاینده‌های فلزی دارند، حسگرهای نوری می‌باشند که این حسگرها قابلیت شناسایی آلاینده‌ها به صورت رنگ سنجی و فلورئورسانس را دارا هستند. در دهه‌های اخیر، با توجه به ویژگی‌های نوری ویژه کربن کوانتوم دات‌ها، تهیه و کاربرد آنها به عنوان حسگر برای شناسایی فلزات بسیار بررسی شده است. کربن کوانتوم دات‌ها با خواصی همچون پایداری، حلالیت بالا در آب، سازگاری با محیط زیست، سمیت کم، ارزان و در دسترس بودن، گزینه‌ای مناسب جهت تهیه حسگرهای نوری می‌باشند. لذا، در این مقاله به مبانی تهیه حسگرهای نوری بر پایه کربن کوانتوم دات پرداخته خواهد شد. بدین منظور، روش‌های سنتز کربن کوانتوم دات از جمله روش‌های پایین به بالا و بالا به پایین، ذکر می‌شود. در ادامه، منشاء تهیه کربن کوانتوم دات‌ها و سازوکارهای شناسایی یون‌های فلزی توسط آنها بیان خواهد شد.

**کلمات کلیدی:** کربن کوانتوم دات، حسگر نوری، یونهای فلزی، سازوکارهای شناسایی

**چکیده تصویری:**



## CQDs-based Optical Sensors for the Detection of Metal ions: Preparation and Mechanism of Detection

Nargess Yousefi-Limaee\*, Yekta Rezaei

Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

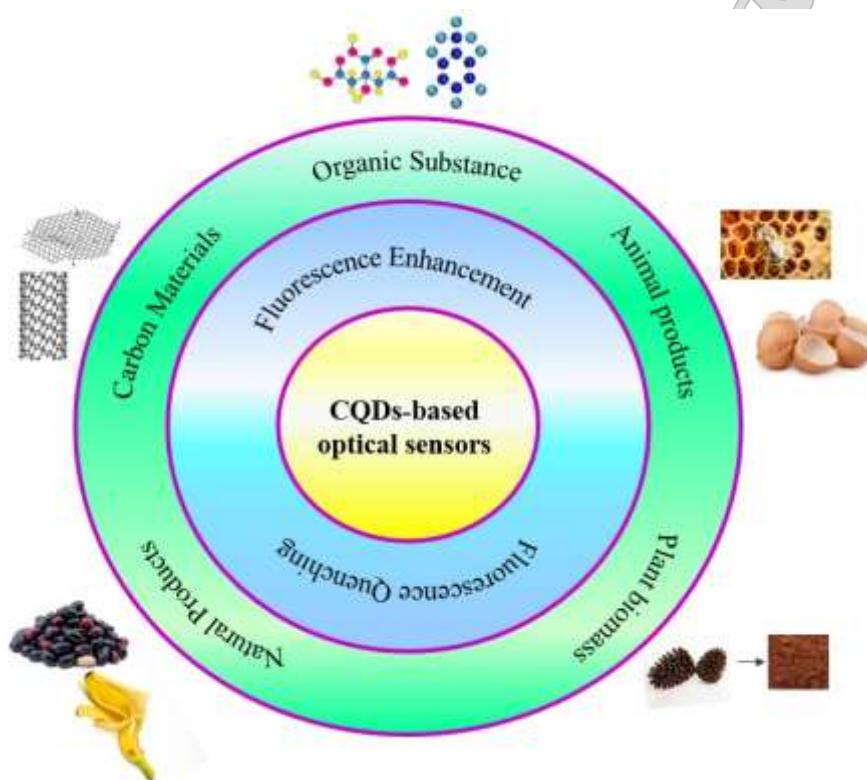
\*yousefi-n@icrc.ac.ir

### Abstract

One of the major challenges of the present age is environmental pollution, particularly in water and wastewater. Several solutions have been proposed for their treatment. Furthermore, an important issue is the identification of environmental contaminants and quantifying their levels to inform further actions. Therefore, monitoring pollutant concentrations is a key strategy for identifying and removing these contaminants. Heavy metals are among the pollutants that pose significant dangers to living organisms. Optical sensors, which can detect metal pollutants through colorimetry and fluorescence, are among the easily fabricated and employed sensors for this purpose. In recent decades, the unique optical properties of CQDs have led to considerable investigation into their use as sensors for detecting metals. Due to their stability, high water solubility, environmental compatibility, low toxicity, affordability, and availability, CQDs are a suitable choice for developing optical sensors. This article will explore the synthesis methods for CQDs, focusing on both bottom-up and top-down approaches. Additionally, it will discuss the origins of CQDs preparation and detection mechanisms of metal ions.

**Keywords:** Carbon Quantum Dot, Optical sensor, Metal ions, Mechanism of detection.

**Graphical abstract:**



# مقاله پذیرفته شده

## ۱- مقدمه

فلزات سنگین به دسته‌ای از فلزات و عناصر متالوئیدی اطلاق می‌شود که دارای محدوده چگالی  $3/5$  تا  $7$  گرم در سانتی‌متر مکعب هستند، از جمله جیوه (Hg)، آرسنیک (As)، کروم (Cr)، کادمیوم (Cd)، سرب (Pb)، روی (Zn)، مس (Cu)، نیکل (Ni)، آهن (Fe) و غیره (۱). این فلزات، عموماً به صورت شیمیایی در پوسته زمین وجود دارند و غیرقابل تجزیه زیستی هستند که می‌توانند از طریق هوا، غذا، آب و غیره وارد بدن انسان شوند. برخی از فلزات سنگین مانند آهن، مس و روی عناصر ضروری در بدن انسان هستند و در غلظت‌های پایین نقش حیاتی در متابولیسم انسان دارند (۲). سایر فلزات سنگین می‌توانند زندگی و سلامتی را حتی در غلظت‌های پایین به خطر بیندازند. آلودگی فلزات سنگین یک مشکل فوری و جدی است که محیط زیست و سلامت انسان را تهدید می‌کند (۳). فلزات سنگین تولید شده در فرآیندهای معدنکاری، ذوب، آبکاری الکتریکی و ... می‌توانند از طریق باران و نشست طبیعی وارد آب و خاک شوند و در نتیجه به تجمع مداوم محتوای فلزات سنگین در طبیعت منجر شوند. فلزات سنگین می‌توانند از طریق زنجیره غذایی وارد موجودات زنده و حتی انسان شده و به دلیل ویژگی‌های انباشتی طولانی مدت و تجزیه ناپذیری، خسارات جبران ناپذیری ایجاد کنند (۴). بنابراین، تشخیص سریع و دقیق فلزات سنگین به یک مشکل فوری تبدیل شده است. روش‌های تحلیلی سنتی برای تشخیص فلزات سنگین عمدتاً شامل طیف‌سنجی جذب اتمی، طیف‌سنجی فلورسانس اتمی (FL) و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی است که زمان‌بر، پرهزینه، عملیات پیچیده و حجیم است. به عنوان جایگزینی برای روش‌های سنتی، فناوری‌های سنسجش سنتی، فناوری‌های سنسجش نوری و حسگر الکتروشیمیایی به دلیل سادگی، طراحی سخت‌افزار ساده و کاربردی بودن، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند (۵). در سال‌های اخیر، مواد مختلفی (مانند نانوذرات فلزی، اکسیدهای نیمه هادی، مواد کامپوزیتی، پلیمرها و چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF)) در حسگرهای نوری و الکترو شیمیایی برای بهبود عملکرد حسگرها استفاده شده است. در میان آنها، نقاط کوانتومی (QD) به دلیل عملکرد عالی آنها مانند پایداری نور، اصلاح سطح آسان و قابلیت تنظیم نوری به طور گسترده در تشخیص فلزات سنگین استفاده می‌شود (۶). در اوایل دهه ۱۹۹۰، پژوهشگرانی همچون مانگی جی. باوندی، لوئیس ای. بروس، و الکسی آی. اکیماو، کربن کوانتوم دات را با اندازه‌ها و ترکیبات قابل تنظیم سنتز کرد (۷). کربن کوانتوم دات‌ها، نانوبلورهای نیمه هادی کلئیدی، عموماً از عناصر گروه II، VI، III یا IV با اندازه بین ۱ نانومتر تا ۱۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. سطح انرژی به دلیل اینکه ابعاد نانوذرات کوچکتر از شعاع بور می‌باشد، کوانتیزه می‌شود. الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده توسط تحریک می‌توانند فلورسانس ساطع کنند و طول موج انتشار را می‌توان با تغییر اندازه و مورفولوژی QD ها تنظیم کرد (۸). در مقایسه با فلوروفورهای آلی، QD ها بازده کوانتومی و ضریب جذب مولی بالاتری دارند. بنابراین، روش‌شناسی QD ها نزدیک به ۲۰ برابر مواد رنگزای آلی سنتی است و پایداری ضد سفیدگری نوری (فوتوبلیچینگ) آن، هزاران برابر مواد رنگزای آلی سنتی است که بر محدودیت‌های مواد رنگزای آلی سنتی غلبه می‌کند. علاوه بر این، اصلاح لیگاند سطحی، غیرفعال سازی سطح و دوپینگ عاملی می‌تواند پایداری کلئیدی، زیست سازگاری و ویژگی تشخیص QD ها را در محیط‌های پیچیده و بافرهای بیولوژیکی بهبود بخشد. در سال‌های اخیر، QD ها به عنوان پروبهای فوتولومینسانس با ارزش، به طور گسترده در زمینه‌های تشخیص یون‌های فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۹). بررسی‌های زیادی نیز در مورد کربن کوانتوم دات‌ها منتشر شده است. برای مثال، جین و همکاران، سنتز و خواص کربن کوانتوم دات‌ها را مورد بحث قرار دادند (۱۰). ونگ و همکاران نانوحسگرهای بر پایه کربن کوانتوم دات را برای تشخیص یون‌های فلزات سنگین با تاکید بر تهیه دستگاه‌های قابل حمل و تشخیص در محل مطالعه کردند (۱۱).

روش‌های تهیه کربن کوانتوم دات بر سازوکار شناسایی فلزات سنگین در حسگرهای بر پایه کربن کوانتوم دات موثر می‌باشد. بدین ترتیب که، روش‌های سنتز، در تعیین خواص سطحی و گروه‌های عاملی موجود بر سطح کربن کوانتوم دات موثر بوده و لذا، انتخاب پذیری و ایجاد پیوندهای یونی و کمپلکسی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بعلاوه، روش سنتز، بر اندازه و توزیع اندازه ذرات و همچنین، میزان خواص نوری کربن کوانتوم دات موثر بوده و حساسیت و دقت حسگر را تعیین می‌کند (۱۲، ۱۳).

از آنجا که روش‌های تهیه کربن کوانتوم دات، بر سازوکار شناسایی فلزات سنگین موثر است، لذا، در این مطالعه، علاوه بر ذکر روش‌های مختلف سنتز کربن کوانتوم دات و منشاء مواد مورد استفاده در تهیه آنها، سازوکارهای گوناگون در شناسایی یون‌های فلزی توسط کربن کوانتوم دات بررسی خواهد شد.

## ۲- روش‌های ساخت کربن کوانتوم دات

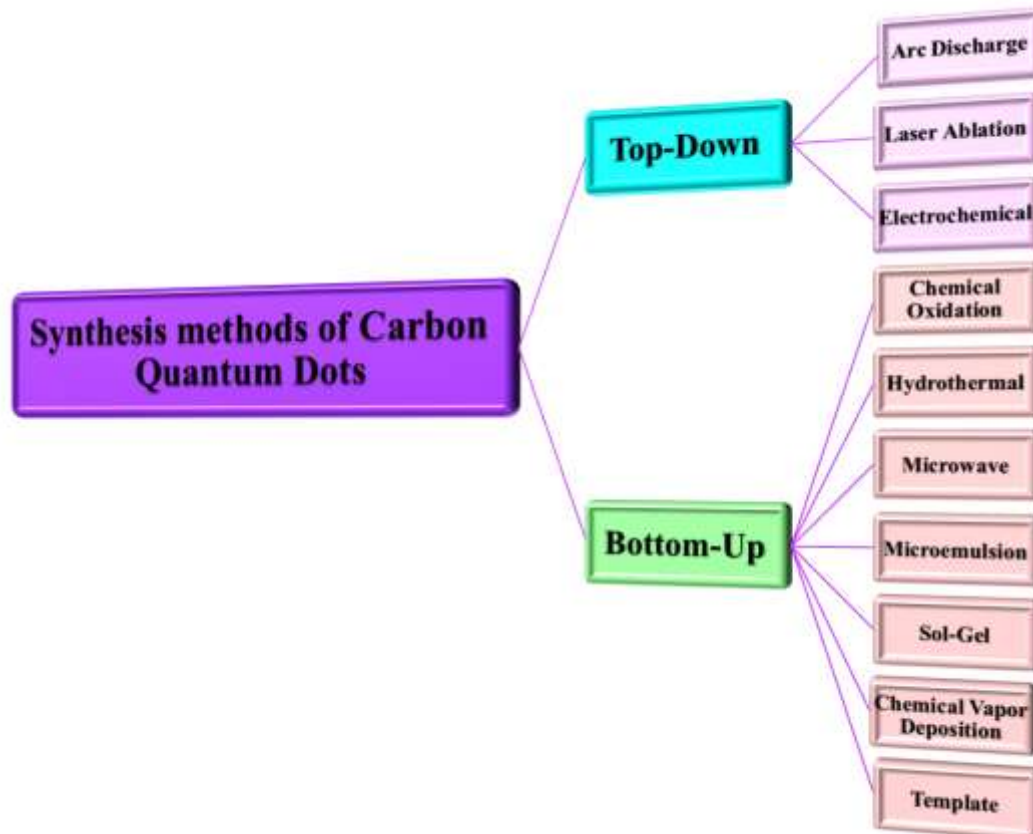
روش‌های تولید کربن کوانتوم دات‌ها شامل روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا می‌باشد (شکل ۱). روش‌های بالا به پایین شامل تخلیه قوس، فرسایش لیتری، و روش‌های الکتروشیمیایی هستند. در رویکرد بالا به پایین، کربن دات‌ها با شکستن منبع توده کربن مانند گرافن، گرافیت، نانولوله کربنی و الیاف کربن به کربن دات‌ها در سطح نانو و به دنبال آن پردازش سطح آماده می‌شوند (۱۴).

<sup>۱</sup> Jain

<sup>۲</sup> Wang

# مقاله پذیرفته شده

تکنیک بالا به پایین امکان تولید مقادیر بیشتری از کوانتوم دات‌ها را فراهم می‌کنند. با این حال این روش نیازمند شرایط تجربی دشوار (مانند اسیدهای قوی و تخلیه قوس)، تجهیزات گران‌قیمت، و چالش‌هایی در کنترل اندازه و شکل کربن دات‌ها است. از سوی دیگر، روش‌های پایین به بالا شامل روش‌های اکسیداسیون شیمیایی، هیدروترمال، میکروویو، میکروامولسیون، سل-ژل، رسوب بخار شیمیایی و قالب‌گیری هستند. در این روش، نقاط کربنی توسط پیش‌سازهای مولکولی (مانند سیتریک اسید، گلوکز، نانوکامپوزیت پلیمری سیلیس، مواد زیستی، کربوهیدرات‌ها، سیترات و غیره) سنتز می‌شوند. روش پایین به بالا اغلب در تولید کربن دات‌هایی استفاده می‌شود که نیاز به کنترل دقیق بر اندازه و شکل آن‌ها دارند. با این وجود باید توجه داشت که این فرآیند پیچیده و زمان‌بر است. اختلافات قابل توجهی در بازده و مورفولوژی کربن کوانتوم دات‌ها در روش‌های مختلف تهیه آن‌ها مشاهده می‌شود (۱۵).



شکل ۱: روش‌های ساخت کربن کوانتوم دات‌ها (۱۴).

Figure 1: Synthesis methods and preparation of Carbon Quantum Dots (14).

## ۱-۲- روش‌های بالا به پایین

### ۱-۱-۲- روش تخلیه قوس<sup>۱</sup>

نخستین کربن کوانتوم دات‌ها توسط ژو و همکاران با استفاده از تکنیک تخلیه قوس در سال ۲۰۰۴ تهیه شدند (۱۶). الکترودهای گرافیتی خالص با چگالی ظاهری  $1/69 \pm 0/06 \text{ g/cm}^3$ ، قطرهای ۱۲ mm و ۶ mm، و طول‌های ۲۰ mm و ۱۰۰ mm توسط چاو<sup>۲</sup> و همکاران به عنوان الکتروده مورد استفاده قرار گرفتند. این الکترودها به ترتیب به عنوان کاتد و آند عمل می‌کردند. تهیه کربن کوانتوم دات‌ها شامل تخلیه قوس در آب مقطر با مقاومت  $1/2 \text{ M}\Omega$  بود. در طول این فرآیند، حباب‌های تشکیل شده در اطراف قوس به عنوان یک راکتور کوچک عمل می‌کردند که توسط آب از اتمسفر جدا شده بود (۱۷). در فرآیند تخلیه قوس غوطه‌ور در آب، محصول به سه فاز تقسیم می‌شود: ماده شناور، ماده معلق و رسوب. رسوب غنی از نانولوله‌های کربنی چند دیواره و مواد شناور می‌باشد، در حالی که ماده معلق در آب عمدتاً شامل کربن کوانتوم دات‌ها و مقادیر کمی از تکه‌های اکسید گرافن است. پس از فرآیند سنتز، ماده شناور برداشته شده

<sup>۱</sup>Arc Discharge

<sup>۲</sup>Xu

<sup>۳</sup>Chao

# مقاله پذیرفته شده

و آب به مدت ۲۴ ساعت رها می‌شود تا ذرات بزرگتر ته‌نشین شوند. سپس ماده معلق در آب به دقت از رسوب جدا می‌شود. این سوسپانسیون کربن کوانتوم دات‌ها برای مشاهده کشت سلولی استفاده می‌شود. همچنین می‌تواند به تدریج تغلیظ یا خشک شود تا برای اهداف شناسایی استفاده شود. اگرچه کربن کوانتوم دات‌های تولید شده از این روش دارای فلورسانس بالایی هستند، اما اندازه ذرات آن‌ها ناهمگون بوده و بازدهی آن‌ها بسیار کم است، که این روش را برای تولید انبوه نامناسب می‌سازد. علاوه بر این، دماها و انرژی‌های بالای موجود در روش تخلیه فوس ممکن است ناخالصی‌هایی وارد کنند که می‌توانند عملکرد و پایداری محصول نهایی را تحت تأثیر قرار دهند و این روش را به یک روش ناکارآمد برای تهیه تبدیل کنند (۱۸).

## ۲-۱-۲- روش فرسایش لیزری<sup>۱</sup>

فرآیند فرسایش لیزری از پالس‌های لیزری با انرژی بالا برای تابش به سطح یک ماده هدف استفاده می‌کند. این فرآیند، ماده را در یک حالت ترمودینامیکی قرار می‌دهد که دماها و فشارهای بالا ایجاد می‌کند و باعث می‌شود ماده به سرعت گرم شده، ذوب شود و به حالت پلاسما تبخیر گردد. سپس بخارهای حاصل در پاسخ به سرما به نانوذرات تبدیل می‌شوند. قدرت لیزر، فرکانس، طول موج و سایر پارامترهای مرتبط در طول کل فرآیند نیاز به کنترل دقیق دارند. پس از فرسایش، کربن کوانتوم دات‌ها می‌توانند از محصولات جدا شوند (۱۹). تولید کربن کوانتوم دات‌ها از طریق فرسایش لیزری به دو روش صورت می‌گیرد: ۱- فرسایش لیزری یک هدف کربنی جامد که در یک مایع غوطه‌ور شده است و ۲- شکست لیزری یک سوسپانسیون حاوی ماده کربنی پودر شده. فرسایش لیزری ویژگی‌های خلوص بالا، یکنواختی و سازگاری با محیط زیست را فراهم می‌کند. با این حال، روش فرسایش لیزری همچنان دارای معایب زیر است: ۱- توزیع ناهموار اندازه: کربن کوانتوم دات‌های تهیه شده توسط فرسایش لیزری دارای پراکندگی مشخصی در اندازه هستند که منجر به تفاوت‌های قابل توجهی در اندازه بین کربن کوانتوم دات‌های مختلف می‌شود. ۲- نقص‌های سطحی: در طول فرسایش لیزری، سطح کربن کوانتوم دات‌ها مستعد نقص‌هایی مانند شکست زنجیره‌های کربنی و جذب ناخالصی‌ها است که ممکن است بر خواص نوری و الکترونیکی آن‌ها تأثیر بگذارد. ۳- بازده کوانتومی پایین: بازده کوانتومی کربن کوانتوم دات‌های تهیه شده با فرسایش لیزری معمولاً پایین است که پتانسیل آن‌ها را در کاربردها محدود می‌سازد. ۴- باقی‌مانده‌های حلال‌های آلی: فرسایش لیزری معمولاً نیاز به استفاده از حلال‌هایی دارد که ممکن است در کربن کوانتوم دات‌ها باقی بمانند و خطرات بالقوه‌ای برای کاربرد و ایمنی محیط زیست آن‌ها ایجاد کنند (۲۰). سون و همکاران برای اولین بار کربن کوانتوم دات را از طریق فرسایش لیزری به دست آوردند. آن‌ها از گاز آرگون و بخار آب به عنوان گازهای حامل برای تهیه پودر کربن استفاده کردند و هدف کربنی را با یک پرتو لیزر در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  و فشار  $75\text{ kPa}$  تحت تابش دادند. پودر کربن تحت اکسیداسیون برگشتی با یک محلول  $\text{HNO}_3$  قرار گرفت. سپس آن را با پلی‌اتیلن گلیکول آمین در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  به مدت ۷۲ ساعت مخلوط کردند. کربن کوانتوم دات‌های پاسیو شده با اندازه ذرات حدود  $5\text{ nm}$  از طریق سانتریفیوژ با سرعت بالا به دست آمدند. کربن کوانتوم دات‌ها فلورسانس روشن و پایداری در ناحیه ماوراء بنفش-مرئی و نزدیک به مادون قرمز نشان دادند، و قله‌های انتشار فلورسانس با افزایش طول موج تحریک به سمت قرمز جابجا شدند. بالاترین بازده کوانتومی فلورسانس تا ۱۰ درصد در  $400\text{ nm}$  رسید (۲۱).

## ۲-۱-۳- روش الکتروشیمیایی

کربن کوانتوم دات‌ها می‌توانند از طریق واکنش اکسیداسیون الکتروشیمیایی مواد منبع کربنی سنتز شوند که در آن پارامترهای واکنش مانند پتانسیل و جریان با دقت تنظیم می‌شوند. ابتدا یک منبع کربنی مناسب انتخاب شده و یک الکترواد آماده می‌شود. سپس منبع کربنی در یک محلول الکترولیتی حل شده و الکترواد در محلول غوطه‌ور می‌شود. در نتیجه آن، اتم‌های کربن و یون‌های فلزی موجود در محلول، تحت تأثیر جریان یا پتانسیل الکتریکی قرار می‌گیرند و واکنش‌های الکتروشیمیایی انجام می‌شود که منجر به تشکیل کربن کوانتوم دات‌ها می‌گردد. روش‌های الکتروشیمیایی در مقایسه با روش‌های دیگر مزایای زیادی از جمله سادگی، سهولت در اجرا و سازگاری با محیط زیست دارند. این روش امکان تنظیم شرایط واکنش و کنترل اندازه و ساختار کربن کوانتوم دات‌ها در حین تهیه را فراهم می‌کند. به‌طور معمول، بهینه‌سازی سرعت اسکن و تنظیم pH و غلظت الکترولیت می‌تواند بازده کوانتومی را افزایش دهد، در حالی که بهینه‌سازی زمان واکنش یا تغییر انتخاب پیش ماده‌ها نیز می‌تواند اندازه و ساختار کربن کوانتوم دات‌ها را تنظیم کند. با این وجود در فرآیند الکتروشیمیایی بالا به پایین برای تولید کربن دات‌ها، الکتروادهای حاوی کربن مانند میله‌های گرافیتی یا گرافن سه‌بعدی، معمولاً به عنوان منبع کربن استفاده می‌شوند، بنابراین انتخاب منبع کربن محدود است. همچنین این روش ممکن است دارای نقص‌های دیگری مانند ساختار ناقص، نقص‌های سطحی، توزیع اندازه ناهمگون و اثر محصور شدگی کوانتومی باشد که همه این‌ها ممکن است باعث تغییر در خواص نوری، الکترونیکی و شیمیایی آن‌ها و فعالیت کاتالیزوری شان شود (۲۲). سان و همکاران در سال ۲۰۲۳، به روش الکتروشیمیایی

<sup>۱</sup>Laser Ablation

<sup>۲</sup>Sun

<sup>۳</sup>Sun

# مقاله پذیرفته شده

کربن کوانتوم دات‌های دوپ شده با نیکل تولید کردند. بازده کوانتومی  $6/3$  درصد به دست آمد و بیش از  $90$  درصد خاصیت فلورسانس آن در بازه pH  $3$  تا  $12$  پایدار بود. حسگر کربن کوانتوم دات دوپ شده توانست دو یون  $Fe^{3+}$  و  $Cu^{2+}$  را به ترتیب در بازه خطی  $1000 - 100$   $\mu M$  و  $1000 - 300$   $\mu M$  به طور انتخابی شناسایی کند. حد پایین تشخیص برای این دو یون نیز به ترتیب  $10/17 \mu M$  و  $7/88 \mu M$  گزارش شده است (۲۳).

## ۲-۲-۲- روش‌های پایین به بالا

### ۲-۲-۲-۱- روش اکسیداسیون شیمیایی

اکسیداسیون شیمیایی به تبدیل اکسایشی مواد خام آلی به کربن کوانتوم دات‌ها از طریق حل کردن ماده منبع کربن در یک محلول اکسیدان شیمیایی و انجام یک فرآیند واکنش شیمیایی اشاره دارد، که در این فرایند معمولاً از نیتریک اسید به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌شود. روش اکسیداسیون شیمیایی برای تهیه کربن کوانتوم دات‌ها قادر است مولکول‌های بزرگ و کوچک را اکسید کند. این روش نیازی به تجهیزات ویژه ندارد و منابع کربنی مورد نیاز در آن متنوع، ساده و قابل دسترس هستند، بنابراین این روش یک رویکرد سنتز موثر و انبوه است. با این حال، استفاده از برخی اکسیدکننده‌های قوی باعث بالا رفتن هزینه‌ها می‌شود و ممکن است محیط زیست را نیز آلوده کند (۲۴). پنگ<sup>۱</sup> و همکارانش یک روش ساده برای سنتز کربن کوانتوم دات‌ها ارائه دادند. در این روش، کربوهیدرات‌ها با استفاده از سولفوریک اسید غلیظ، دهیدراته شده و مواد کربنی تولید می‌شوند. طول موج تابش کربن کوانتوم دات‌ها می‌تواند با تغییر ماده اولیه و مدت زمان نیتریک اسید تنظیم شود. این کربن کوانتوم دات‌های تولید شده از خود رنگ‌های گوناگون ساطع می‌کنند و غیرسمی و بی‌خطر می‌باشند که آن‌ها را برای کاربردهای واقعی و تحقیقات علمی ارزشمند می‌سازد (۲۵). وانگ<sup>۲</sup> و همکاران در سال ۲۰۲۰، با استفاده از سوخت‌های مایع غنی از ترکیبات کربنی آلیفاتیک و آروماتیک، به روش اکسیداسیون شیمیایی موفق به ساخت کربن دات شدند. این مواد توانستند یون  $Cu^{2+}$  را به عنوان حسگر شناسایی نمایند. حد پایین تشخیص  $0/39$  و بازه خطی تشخیص  $4 - 0$   $\mu M$  به دست آمد (۲۶).

### ۲-۲-۲-۲- روش هیدروترمال

روش هیدروترمال از یک واکنش هیدروترمال برای سنتز کربن کوانتوم دات‌ها از طریق حل شدن یک منبع کربن در مخلوطی از آب و یک حلال آلی استفاده می‌کند. یک منبع کربن در آب یا حلالی آلی حل می‌شود و سپس تحت دما و فشار بالا در یک راکتور فشار بالا قرار می‌گیرد. این واکنش معمولاً چند ساعت به طول می‌انجامد که در طی آن اندازه و مورفولوژی کربن کوانتوم دات‌ها می‌تواند با تنظیم فشار بخار آب در طول واکنش کنترل شود. برای تنظیم خواص سطحی و پایداری شیمیایی کربن کوانتوم دات‌ها، برخی از عوامل فعال‌کننده سطحی، کربن یا سایر ترکیبات به عنوان افزودنی‌ها در راکتور استفاده می‌شوند. این فرایند یک مرحله‌ای ترکیبات قلیایی قوی، مانند آمونیاک را حذف می‌کند. کربن کوانتوم دات‌های حاصل دارای بازده کوانتومی بالا و خواص انتشار فلورسانس قابل تنظیم هستند. تهیه کربن کوانتوم دات به روش هیدروترمال نسبتاً ساده بوده، دستیابی به بازده کوانتومی بالا را آسان می‌سازد و نیاز به تجهیزات گران‌قیمت ندارد. با این حال، تهیه کربن دات‌ها با تکنیک‌های هیدروترمال در تولید کربن کوانتوم دات‌ها با مورفولوژی سطحی متغیر و اندازه‌های با قابلیت کنترل کم‌تر، محققان را به بررسی راه‌حل‌های ممکن برای غلبه بر این نقص سوق داده است (۲۷). ژانگ<sup>۳</sup> و همکارانش اولین کسانی بودند که از روش هیدروترمال برای تهیه کربن کوانتوم دات استفاده کردند. آن‌ها آسکوربیک اسید را در آب دیونیزه حل کرده و با اتانول مخلوط کردند، سپس آن را در یک راکتور فشار بالا قرار داده و در دمای بالا گرم نمودند. محصول به دست آمده استخراج و دیالیز شد تا کربن کوانتوم دات‌ها به دست آیند (۲۸).

جمعی از محققان در سال ۲۰۲۳ موفق شدند با استفاده از شیر و فسفریک اسید به طریق روش هیدروترمال، کربن کوانتوم دات‌های دوپ شده با فسفر سنتز کنند. کربن کوانتوم دات‌های دوپ شده به عنوان حسگر توانستند کاتیون فلزی  $Au^{+3}$  را با حد تشخیص  $4/2$  nM و محدوده خطی  $140 - 10$   $\mu M$  با حساسیت بالا شناسایی نماید. این حسگر می‌تواند برای نمونه‌های واقعی آب نیز به کار گرفته شود (۲۹).

### ۲-۲-۳- روش مایکروویو

تکنیک پیرولیز مایکروویو به دلیل کارایی قابل توجه خود در تسهیل سنتز سریع و تجاری‌سازی، مورد توجه و پذیرش قابل توجهی در روش‌های پایین به بالا قرار گرفته است (۳۰). ژو<sup>۴</sup> و همکارانش در یک مطالعه با استفاده از یک روش ساده پیرولیز مایکروویو، موفق شدند

<sup>۱</sup>Pen

<sup>۲</sup>Wang

<sup>۳</sup>Zhang

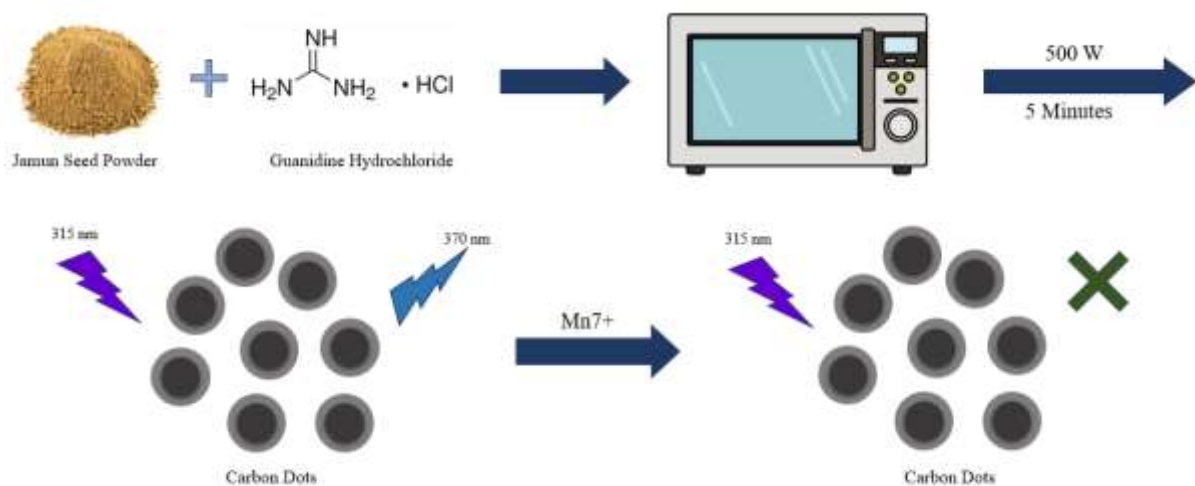
<sup>۴</sup>Zhu

# مقاله پذیرفته شده

کربن کوانتوم دات تولید کنند. این روش شامل ترکیب پلی اتیلن گلیکول و یک ساکارید (مانند گلوکز یا فروکتوز) در محیط آبی بود که منجر به تشکیل یک محلول شفاف شده و سپس محلول در یک مایکروویو حرارت داده شد. کربن کوانتوم دات‌های به دست آمده ویژگی‌های فتولومینسانسی داشتند. این مطالعه رویکردی ساده، کارآمد و سازگار با محیط زیست برای سنتز کربن کوانتوم دات‌ها با غلظت بالای گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن ارائه می‌دهد. این گروه‌ها به عنوان سایت‌های هم‌مانندی برای یون‌های فلزی عمل می‌کنند و امکان توسعه الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر کربن را فراهم می‌سازند (۳۱).

کین<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۲۴ موفق شدند کربن کوانتوم دات‌هایی با انتشار سبز رنگ به وسیله روش مایکروویو سنتز کنند. این کربن کوانتوم دات‌ها به عنوان حسگر توانستند یون  $\text{Cu}^{2+}$  را با دقت بالا و به صورت انتخابی در نمونه‌های واقعی آب شناسایی نمایند. حد تشخیص این کاتیون فلزی  $2/46 \text{ nM}$  و محدوده خطی غلظت  $0.1-1 \text{ }\mu\text{M}$  به دست آمد (۳۲).

سوادی<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۲۴، کربن کوانتوم دات دوپ شده با نیتروژن را با استفاده از روش مایکروویو تهیه نمودند. کربن کوانتوم دات تهیه شده با اندازه ذرات  $7/1 \pm 5/2 \text{ nm}$  و به شکل کروی، انتخاب پذیری و حساسیت بالایی در شناسایی یونهای  $\text{Mn}^{7+}$  نشان داد (شکل ۲) (۳۳).



شکل ۲: ساخت کربن دات به روش مایکروویو برای شناسایی یون  $\text{Mn}^{7+}$  (۳۳).

Figure 2: Synthesis of carbon dots via microwave approach for  $\text{Mn}^{7+}$  sensing (33).

## ۲-۲-۴- روش میکرومولسیون

روش میکرومولسیون، کوانتوم دات‌ها را از طریق انتخاب دقیق پیش‌ماده‌های مناسب، شامل نمک‌های فلزی و لیگاندها یا عوامل پوششی، و تعیین حلال‌های مناسب برای هر دو فاز پیوسته و پراکنده سنتز می‌کند. این روش شامل ایجاد یک میکرومولسیون است که با مخلوط کردن حلال فاز پراکنده با عوامل فعال کننده سطحی از طریق هم زدن مکانیکی تا تشکیل یک میکرومولسیون شفاف یا نیمه‌شفاف به دست می‌آید. سپس محلول‌های پیش‌ماده حاوی نمک‌های فلزی و لیگاندها آماده شده و در حالی که هم زده می‌شود، به میکرومولسیون تزریق می‌شوند تا توزیع یکنواخت تضمین شود. درون قطرات نانومقیاس تشکیل شده در میکرومولسیون، هسته‌زایی کوانتوم دات‌ها رخ می‌دهد، زیرا یون‌های فلزی با هم تعامل داشته و هسته‌ها را تشکیل می‌دهند. کنترل بر شرایط واکنش از جمله دما، pH و غلظت پیش‌ماده، برای اثرگذاری بر ویژگی‌های کوانتوم دات‌ها ضروری است. نظارت بر سینتیک واکنش امکان کنترل دقیق بر فرایندهای هسته‌زایی و رشد را فراهم می‌کند. پس از دستیابی به اندازه و ویژگی‌های مطلوب کوانتوم دات‌ها، واکنش با حذف محلول‌های پیش‌ماده و توقف هم زدن پایان می‌یابد. پس از سنتز، میکرومولسیون حاوی کوانتوم دات‌ها تحت فرایند خالص سازی قرار می‌گیرد تا مواد اضافی و محصولات جانبی را حذف کند. تکنیک‌هایی مانند سانتریفوژ یا استخراج حلال معمولاً برای خالص سازی استفاده می‌شوند (۳۴).

در پژوهشی در سال ۲۰۲۲، پژوهشگران توانستند کربن دات‌های عامل دار شده با آمینو و سولفیدریل بر پایه زیست توده به روش میکرومولسیون معکوس تولید کنند. این مواد به عنوان حسگر عمل کرده و توانستند یون  $\text{Fe}^{3+}$  را با حد تشخیص  $3/2 \text{ nM}$  و بازه خطی  $200-0.06 \text{ }\mu\text{M}$  شناسایی کنند (۳۵).

<sup>۱</sup>Qian

<sup>۲</sup>Swathi



# مقاله پذیرفته شده

## ۲-۲-۵- روش سل-ژل<sup>۱</sup>

روش سل-ژل برای سنتز کربن کوانتوم دات‌ها بسیار سازگار است. این روش شامل کنترل دقیق واکنش‌های هیدرولیز و تراکم مولکول‌های پیش‌ماده حل شده در حلال می‌باشد. ابتدا پیش‌ماده‌های حاوی کربن مانند سیتریک اسید یا گلوکز به دلیل ترکیب غنی از کربن انتخاب می‌شوند که اساس تشکیل کربن کوانتوم دات‌ها را فراهم می‌کنند. به صورت اختیاری، پیش‌ماده‌های حاوی هترواتم‌ها ممکن است برای افزودن ویژگی‌های خاص به کربن کوانتوم دات‌ها اضافه شوند. pH محلول برای تسهیل هیدرولیز تنظیم شده که باعث شکافتن مولکول‌های پیش‌ماده و واکنش‌های تراکم بعدی می‌شود. این فرآیند منجر به توسعه یک ساختار ژل سه‌بعدی می‌گردد. زمان ماند ژل تحت شرایط کنترل شده تراکم را افزایش داده و به رشد و کامل شدن کربن کوانتوم دات‌ها کمک می‌کند. فرایند زمان ماند، به‌طور قابل توجهی بر اندازه، مورفولوژی و ویژگی‌های نوری کربن کوانتوم دات‌ها تاثیرگذار می‌باشد. پس از گذشت زمان ماند، ژل به کربن کوانتوم دات‌ها تبدیل می‌شود که اغلب از طریق اصلاح حرارتی، مانند پیرولیز، انجام می‌گردد. این مرحله به‌طور موثری پیش‌ماده‌های آلی را کربنیزه می‌کند و کربن کوانتوم دات‌ها با ویژگی‌های مورد نظر به‌دست می‌آیند. تکنیک‌های خالص‌سازی برای اطمینان از خلوص کربن کوانتوم دات‌های سنتز شده به‌کار گرفته می‌شوند. روش‌های استاندارد شامل فیلتراسیون، دیالیز یا استخراج حلال هستند که به‌طور موثری پیش‌ماده‌ها و ناخالصی‌های باقی‌مانده را حذف می‌کنند (۳۶).

## ۲-۲-۶- روش رسوب بخار شیمیایی<sup>۲</sup>

سنتز کربن کوانتوم‌ها از طریق رسوب شیمیایی بخار شامل یک سری مراحل سیستماتیک می‌باشد. ابتدا پیش‌ماده‌های فلزی آلی و نیمه‌رسانای مناسب انتخاب شده و در حلال‌های مناسب حل می‌شوند تا محلول‌های پیش‌ماده تشکیل شوند. سپس بستر که معمولاً یک تراشه سیلیکونی تمیز یا اسلاید شیشه‌ای است، تحت فرایند پاک‌سازی دقیق قرار می‌گیرد تا آلاینده‌ها حذف شوند و در صورت نیاز، اصلاح سطحی برای افزایش چسبندگی یا هسته‌زایی کوانتوم دات‌ها انجام می‌شود. محلول‌های پیش‌ماده آماده شده در سیستم راکتور رسوب شیمیایی بخار، جایی که کنترل دقیق نرخ جریان برای دستیابی به رسوب یکنواخت حیاتی است، بارگذاری می‌شوند، سپس، پیش از آن که گازهای حامل وارد شوند تا جو کنترل شده‌ای ایجاد گردد، بستر در داخل محفظه راکتور رسوب شیمیایی بخار قرار گرفته و تا سطح خلا مطلوب تخلیه می‌شود. بستر تا دمای مطلوب، معمولاً در محدوده صد تا چند صد درجه سانتی‌گراد، گرم می‌شود. محلول‌های پیش‌ماده با رسیدن به دمای مورد نیاز به محفظه وارد می‌شوند. آن‌ها بر روی سطح گرم شده بستر، تجزیه گردیده و اتم‌های فلز و نیمه‌رسانای ضروری برای تشکیل کوانتوم دات‌ها آزاد می‌شوند. هسته‌زایی در ابتدا رخ می‌دهد، زیرا اتم‌های فلز و نیمه‌رسانا به هم می‌پیوندند، تا خوشه‌های کوچک یا هسته‌هایی بر روی سطح بستر تشکیل دهند که به عنوان هسته برای رشد بیشتر عمل می‌کنند. مولکول‌های پیش‌ماده اضافی بر روی این هسته‌ها رسوب کرده و منجر به تشکیل کوانتوم دات‌های بزرگ‌تر می‌شوند. فرایند رشد با تنظیم پارامترهایی مانند غلظت پیش‌ماده، دما و زمان رسوب به‌طور دقیق کنترل می‌شود. هنگامی که اندازه و تراکم مطلوب کوانتوم دات‌ها به‌دست آمد، فرآیند رسوب با قطع جریان پیش‌ماده و خنک کردن راکتور متوقف می‌شود (۳۷).

هم‌چنین در پژوهشی در سال ۲۰۲۱، پژوهشگران موفق شدند با استفاده از پوست تخم مرغ به عنوان پیش‌ساز و به روش رسوب بخار شیمیایی، کربن کوانتوم دات تولید کنند (۳۸).

## ۲-۲-۷- روش قالب‌گیری

اصل روش قالب‌گیری بر پایه‌ی جذب، واکنش یا کپسوله‌سازی بر روی سطح ماده‌ی پشتیبان استوار است تا منبع کربن به ماده‌ی پشتیبان متصل شود. پس از آن، ماده‌ی پشتیبان با استفاده از پیرولیز با دمای بالا، حذف حلال یا خوردگی اسیدی-بازی حذف می‌شود تا کربن کوانتوم دات به دست آید. روش قالب‌گیری مزایای کنترل مورفولوژی، اندازه و ساختار کربن کوانتوم دات‌ها را برای افزایش بازده کوانتومی فلورسانس و پایداری آن‌ها فراهم می‌کند. اما با این وجود، فرایند تهیه پیچیده است، هزینه بالا می‌باشد، عامل قالب‌گیری به سختی به‌طور کامل حذف می‌شود، جداسازی و خالص‌سازی دشوار بوده و بازده معمولاً کم است (۲۴).

<sup>۱</sup>Sol-Gel

<sup>۲</sup>Chemical vapor deposition (CVD)

# مقاله پذیرفته شده

زونگ<sup>۱</sup> و همکاران مطالعه‌ای بر روی سنتز کربن کوانتوم دات‌ها با استفاده از ریزکره‌های آسیلیکا مزوپور به عنوان ماده قالب انجام دادند. سیتریک اسید بر روی سیلیس مزو متخلخل به عنوان منبع کربن بارگذاری شد. پس از تجزیه در اثر حرارت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت، مواد سیلیکا مزوپور با اچ کردن با استفاده از سدیم هیدروکسید و دیالیز حذف شدند. کربن کوانتوم دات‌های حاصل، اندازه ۱ نانومتر داشتند و پایداری شیمیایی و نوری بسیار خوبی از خود نشان دادند (۳۹).

## ۲-۳- جداسازی و خالص‌سازی کربن کوانتوم دات‌ها

در روش بالا به پایین، به دلیل استفاده از ترکیباتی نظیر گرافیت یا گرافن در تهیه کربن کوانتوم دات‌ها و استفاده از منشاء کربنی خالص بکار رفته، خلوص بالایی بدست می‌آید. ولیکن، در این رویکرد، حضور آلودگی‌های ناشی از مواد بکار رفته، ابزار یا فرایند، سبب کاهش خلوص می‌گردد، بنابراین، از روش‌های خالص‌سازی جهت دستیابی به خلوص بیشتر استفاده می‌گردد. در مقایسه، روش پایین به بالا، با توجه به پیش‌ماده‌های متغیر مورد استفاده، خلوص کمتری دارند. در این رویکرد، با استفاده از ترکیبات آلی خالص و کنترل گروه‌های عاملی و عوامل سطحی می‌توان خلوص را افزایش داد (۱۳). در حال حاضر خلوص کربن کوانتوم دات‌های تولید شده در مقیاس بزرگ به‌طور کلی پایین بوده و معمولاً کم‌تر از ۱۳ درصد می‌باشد. بنابراین لازم است روش‌های خالص‌سازی موثرتری برای تهیه کربن کوانتوم دات‌ها در مقیاس بالا پیدا شود. کربن کوانتوم دات‌ها معمولاً با استفاده از دیالیز، سانتریفیوژ، الکتروفورز، کروماتوگرافی و فیلتراسیون خالص‌سازی می‌شوند (۴۰).

## ۲-۴- مقایسه روش‌های مختلف تهیه کربن کوانتوم دات از نظر کاربرد و اقتصادی

روش‌های سنتز از بالا به پایین شامل شرایط آزمایشی و مراحل عملیاتی سخت، مدت زمان طولانی واکنش، استفاده از مواد و تجهیزات گران قیمت می‌باشند که کاربرد عملی آن‌ها را بسیار محدود می‌کند. به علاوه، کربن کوانتوم دات‌های تهیه شده با استفاده از روش‌های از بالا به پایین بدون مراحل خالص‌سازی و اصلاح سطح، عموماً دارای لومینسانس ضعیف و بازده کوانتومی پایین هستند (۴۱). در میان روش‌های سنتز از بالا به پایین، مطالعات کمی برای سنتز کربن کوانتوم دات‌های با کیفیت بالا به روش تخلیه قوس وجود دارد، ولیکن، این روش یکی از بهترین روش‌ها برای تولید نانوذرات است (۴۲). روش فرسایش لیزری روشی ساده و سریع برای تولید کربن کوانتوم دات‌ها است، ولیکن، انرژی زیادی مصرف می‌کند و بازده کوانتومی پایینی دارد. به علاوه، این روش پرهزینه بوده و نمی‌تواند کنترل اندازه نانوذرات را تضمین کند (۹). در مطالعات انجام شده به روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی، با استفاده از الکتروده‌های میله گرافیت، فیبر کربن و خمیر کربن، کربن کوانتوم دات‌های با خلوص و بازدهی بالا با مورفولوژی و اندازه قابل تنظیم ایجاد شده است، اما به دلیل روش‌های فرآوری گسترده، استفاده از آن محدود می‌باشد (۴۳).

در مقابل، رویکردهای از پایین به بالا، معمولاً برای ایجاد کربن کوانتوم دات‌های لومینسانس در مقیاس بزرگ، کم هزینه و کارآمد مناسب هستند که این امر برای کاربردهای عملی ضروری می‌باشد. رویکرد پایین به بالا، نه تنها سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه است، بلکه کربن کوانتوم دات‌های تشکیل شده نیز دارای بازده کوانتومی فلورسانس نسبتاً بالایی هستند. رویکردهای دیگری برای روش‌های پایین به بالا وجود دارد که امکان استفاده از پیش‌سازهای طراحی شده دقیق و فرایندهای آماده‌سازی را فراهم می‌کند. در نتیجه، کربن کوانتوم دات‌ها را می‌توان در نمونه‌هایی با وزن مولکولی، اندازه، شکل و ویژگی مورد نظر تهیه نمود (۴۲).

از جمله روش‌های پایین به بالا، روش اکسیداسیون شیمیایی می‌باشد که به استفاده از یک اکسیدکننده قوی وابسته است که پیش‌ساز کربن را به کربن کوانتوم دات اکسید می‌کند. این روش، یک روش بسیار ساده برای تولید کربن کوانتوم دات‌ها در مقیاس وسیع است. با این وجود، عدم یکنواختی در توزیع اندازه ذرات حاصل مشکلات مهم این رویکرد است (۴۴).

روش هیدروترمال، یکی دیگر از روش‌های پایین به بالا می‌باشد که با اختلاف، رایج‌ترین روش برای سنتز کربن کوانتوم دات‌های ساده و دوپ شده است. این روش چندین مزیت از جمله سبز بودن و سازگاری با محیط زیست، شرایط عملیاتی ملایم، سنتز در یک مرحله و پراکندگی عالی در محلول را ارائه می‌دهد. در نتیجه، طیف گسترده‌ای از پیش‌سازها در سنتز کربن کوانتوم دات‌ها به روش هیدروترمال استفاده شده‌اند. این روش هم از نظر مقرون به صرفه بودن و هم از نظر سادگی کارآمد است، اما ذرات حاصل توزیع یکنواختی از نانوذرات ندارند (۴۵). همچنین، روش مایکروویو که با زمان واکنش کوتاه آن شناخته می‌شود، یک رویکرد سنتز مستقیم و مقرون به صرفه را ارائه می‌دهد. این روش علی‌رغم نیاز به انرژی بالا، امکان تولید ذرات با اندازه کنترل‌شده و بازده بالا را فراهم می‌کند. در عین حال، این روش توسط شرایط واکنش غیرقابل پیش‌بینی محدود شده است (۴۶).

# مقاله پذیرفته شده

## ۳- مواد مورد استفاده برای تهیه کربن کوانتوم دات‌ها

### ۳-۱- مواد آلی

تهیه کربن کوانتوم دات‌ها معمولاً شامل استفاده از مولکول‌های کوچک آلی به عنوان مواد خام است. ژنگ<sup>۱</sup> و همکارانش یک روش ساده برای سنتز کربن دات‌هایی که فلورسانس قوی دارند گزارش کرده‌اند. آن‌ها از مولکول‌های آلی بر پایه ویتامین با ساختار حلقه بنزنی به عنوان پیش‌ماده استفاده نمودند. تشکیل کربن دات‌ها به ساختار حلقه فنلی فولیک اسید نسبت داده می‌شود که اجازه می‌دهد ساختار هسته کربنی از طریق سازوکار خودآرایی  $\pi$ - $\pi$  تشکیل شود. با این حال، برخی گروه‌های آمینو و کربوکسیل در فولیک اسید پس از تشکیل هسته‌های کربنی باقی می‌مانند که منجر به تشکیل گروه‌های عاملی سطحی در سطح کربن دات‌ها می‌شود (۴۷). یو<sup>۲</sup> و همکارانش از روش تابش لیزر نامتمرکز برای ایجاد کربن کوانتوم دات‌ها با استفاده از تولون<sup>۳</sup> به عنوان پیش‌ماده کربنی استفاده کردند. فرآیند تشکیل کربن کوانتوم دات‌ها از تولون<sup>۴</sup> از طریق شناسایی لحظه‌ای تغییرات فلورسانس در محلول مورد ارزیابی قرار گرفت. تنگ<sup>۵</sup> و همکارانش از تکنیک کربنیزاسیون با کمک میکروویو با استفاده از گلوکز و پلی‌سپارتیک اسید به عنوان پیش‌ماده‌ها برای سنتز کربن کوانتوم دات‌ها استفاده نمودند (۴۸).

### ۳-۲- مواد کربنی

سنتز الکترو شیمیایی کربن کوانتوم دات‌ها ابتدا توسط ژو<sup>۶</sup> و همکارانش گزارش شد. آن‌ها از نانولوله کربنی چند دیواره به عنوان الکتروود که از طریق رسوب شیمیایی بخار روی کاغذ کربنی ساخته شده، با استفاده از سیم پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی،  $Ag/AgClO_4$  به عنوان الکتروود مرجع و محلول استونیتریل حاوی تترا بوتیل آمونیوم پرکلرات  $0.1 M$  به عنوان الکترولیت، استفاده کردند. کربن کوانتوم دات‌های تهیه شده از این روش دارای لومینسانس آبی بودند (۴۹). هو<sup>۷</sup> و همکارانش، کربن کوانتوم دات‌ها را با استفاده از مخلوط استون و سدیم هیدروکسید پس از چند روز واکنش طبیعی تهیه کردند و محصول جامد قهوه‌ای به دست آمده جدا گردید. این روش به دلیل سادگی، کم هزینه بودن، بازده بالا، غیر سمی بودن و پایداری، برای تولید در مقیاس بزرگ مناسب می‌باشد (۵۰).

### ۳-۳- محصولات طبیعی

محصولات طبیعی فراوان، کم هزینه و سازگار با محیط زیست موجود در طبیعت می‌توانند به طور موثر نیاز به تولید در مقیاس بالای کربن کوانتوم دات‌ها را برطرف کرده و کاربردهای پایدار را ترویج دهند. شاهبا<sup>۸</sup> و همکارانش کربن کوانتوم دات‌های فوتولومینسانس با بازده بالا را از طریق روش هیدروترمال با کمک آسیاب از میوه کاج سنتز کردند؛ این کربن دات‌ها دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بالا بودند و توانستند مواد رنگزا را تخریب کرده و ۱۰۰ درصد  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  را از آب جذب کنند (۵۱). لیو<sup>۹</sup> و همکارانش نانودات‌های پلیمری فوتولومینسانس با نیتروژن دوپ شده کربنی را با استفاده از علف به عنوان منبع کربن و نیتروژن سنتز کردند. آنان دریافتند که افزایش دمای واکنش، اندازه ذرات را کاهش داده و در عین حال بازده کوانتومی و شدت فلورسانس آن‌ها را افزایش می‌دهد. این مطالعه نشان داد که این مواد می‌توانند به عنوان یک پلتفرم سنجش فلورسانس مؤثر برای تشخیص حساس و انتخابی یون‌های  $Cu(II)$  عمل کنند. حد پایین تشخیص ۱ nM بود. علاوه بر این، نانودات‌های پلیمری فوتولومینسانس با نیتروژن دوپ شده کربنی با موفقیت برای شناسایی یون‌های  $Cu(II)$  در نمونه‌های آب واقعی استفاده شدند (۵۲). وانگ<sup>۱۰</sup> و همکارانش، کربن کوانتوم دات‌های دوپ شده با نیتروژن فلورسانس را با استفاده از شیر به عنوان منبع کربن و نیتروژن از طریق روش هیدروترمال تهیه کردند. مورفولوژی، ساختار، ترکیب و خواص نوری کربن کوانتوم دات‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید که بسیار یکنواخت، پایدار و زیست‌سازگار هستند (۵۳).

### ۳-۳-۱- زیست توده گیاهی<sup>۹</sup>

<sup>۱</sup>Zheng

<sup>۲</sup>Yu

<sup>۳</sup>Tang

<sup>۴</sup>Zhou

<sup>۵</sup>Hou

<sup>۶</sup>Shahba

<sup>۷</sup>Liu

<sup>۸</sup>Wang

<sup>۹</sup>Plant biomass

# مقاله پذیرفته شده

زیست توده گیاهی را می توان به عنوان وزن کل گیاه زنده هم در بالا و هم در زیر زمین در یک زمان معین تعریف کرد که می تواند به عنوان یک ماده پیش ساز کربنی مناسب برای ساخت کربن دات ها عمل کند. زیست توده گیاهی دارای مقدار زیادی لیگنین، سلولز و همی سلولز، کربوهیدرات هایی مانند قند (مانوز، گالاکتوز و آرابینوز)، نشاسته و پلی ساکاریدها به عنوان هتروپلیمرهای اولیه است. این ترکیبات غنی از کربن، نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و فسفر هستند و سنتز کربن دات ها با گروه های عاملی متنوع (OH, COOH, NH<sub>2</sub>, SH و غیره) را در سطح آن ها تسهیل می کنند. کربن دات های تهیه شده از زیست توده دارای مزایای زیادی از جمله استفاده از مواد خام ارزان قیمت، کنترل آسان واکنش ها، تولید انبوه و بازده بالا هستند. بخش های مختلف گیاه، خوراکی یا غیر خوراکی از جمله ریشه، برگ، ساقه، جوانه و میوه به طور موثری به عنوان منبع ارزان قیمت مواد خام غنی از کربن برای تهیه کربن دات هایی با ویژگی های فیزیکی و شیمیایی متفاوت برای کاربردهای شناسایی استفاده می شوند (۴۲).

## ۳-۳-۲- محصولات حیوانی

محصولات حیوانی علاوه بر وجود مواد معدنی مانند روی، کلسیم، ویتامین B<sub>12</sub> و آهن، دارای منابع غنی پروتئین و چربی اشباع شده هستند. آن ها به استثنای محصولات شیر، دارای مقدار ناچیزی کربوهیدرات بوده و از این رو می توانند به عنوان مواد خام ایده آل برای سنتز کربن دات ها استفاده شوند. یانگ<sup>۱</sup> و همکاران سنتز کربن دات ها با استفاده از عسل به عنوان منبع کربن از طریق روش هیدروترومال را گزارش کرده اند. این کربن دات ها با قطر ۲ nm، فلورسانس آبی را در زیر نور UV نشان دادند و به عنوان حسگر برای اندازه گیری یون Fe<sup>3+</sup> با حد تشخیص ۱/۷ nM استفاده شدند (۵۴). وانگ<sup>۲</sup> و همکاران یک استراتژی تجزیه در اثر حرارت با کمک مایکروویو برای ساخت کربن دات با استفاده از پشم به عنوان یک ماده خام بی اثر به کار بردند. این ماده به طور موثر برای تشخیص دقیق گلیفوسات<sup>۳</sup> در نمونه های غلات با حد تشخیص ۱۲ ng mL<sup>-1</sup> استفاده شد (۵۵).

## ۴- سازوکار شناسایی یون های فلزی

سازوکار شناسایی یون های فلزی به دلیل ماهیت پیچیده عواملی که در آن دخیل هستند، هم چنان تحت بررسی می باشد. یکی از سازوکارهای پیشنهادی توسط پژوهشگران، اتصال یون ها است. تعامل کربن کوانتوم دات ها با یون های فلزی می تواند از طریق روش های رنگ سنجی و فلورسانس شناسایی شود. روش رنگ سنجی معمولاً شامل استفاده از چشم انسان است. در این روش تغییرات رنگ محلول مشاهده می شود. برای مشاهده نشر در روش فلورسانس، از طیف سنجی فلورسانس استفاده شده و تغییرات در طیف های نشر به عنوان نتیجه برخی واکنش های شیمیایی، مانند خاموش شدن (quenching) مشاهده می شود. تغییر در طیف های نشر کمک می کند تا رفتار کربن کوانتوم دات ها مشاهده شود. خاموش شدن یا کاهش طیف های نشر کربن کوانتوم دات ها می تواند به واسطه انتقال انرژی بین کربن کوانتوم دات ها و یون های فلزی ایجاد شود. شناسایی یون های فلزی مختلف توسط کربن کوانتوم دات ها می تواند از طریق چند سازوکار توضیح داده شود که در ادامه مورد بحث قرار گرفته اند (شکل ۳) (۵۶).



شکل ۳. سازوکارهای کربن کوانتوم دات ها در شناسایی فلزات سنگین (۵۶).

Figure 3. Sensing mechanisms of Carbon Quantum Dots for detecting heavy metals (56).

<sup>۱</sup>Yang

<sup>۲</sup>Wang

<sup>۳</sup>Glyphosate

# مقاله پذیرفته شده

## ۴-۱- خاموش شدن فلورسانس<sup>۱</sup>

یکی از سازوکارهایی که به طور مکرر برای توضیح شناسایی یون‌های فلزی با کربن کوانتوم دات‌ها مورد بحث قرار می‌گیرد، خاموش شدن فلورسانس است. در این سازوکار، حضور یون‌های فلزی خاص باعث خاموش شدن فلورسانس کربن کوانتوم دات‌ها می‌شود. چندین سازوکار از جمله انتقال انرژی، انتقال بار و ایجاد ترکیبات غیر فلورسانس، می‌توانند منجر به خاموش شدن شوند. یون‌های فلزی می‌توانند انرژی یا الکترون‌ها را از کربن کوانتوم دات‌های برانگیخته شده دریافت کرده و باعث کاهش شدت فلورسانس شوند. غلظت یون‌های فلزی و تمایل آن‌ها به سطح کربن کوانتوم دات‌ها دو متغیری هستند که بر میزان خاموش شدن تاثیر می‌گذارند. از آن‌جا که یون‌های فلزی مختلف دارای کارایی‌های متفاوتی در خاموش شدن هستند، شناسایی انتخابی یون‌ها امکان‌پذیر است (۵۷).

## ۴-۲- فلورسانس تقویت‌شده توسط فلز<sup>۲</sup>

زمانی که فلورسانس کربن کوانتوم دات‌ها در حضور یون‌های فلزی خاص افزایش می‌یابد، به این پدیده فلورسانس تقویت‌شده توسط فلز گفته می‌شود و این سازوکار نیز برای توضیح شناسایی یون‌های فلزی توسط کربن کوانتوم دات‌ها استفاده می‌شود. تشکیل کمپلکس‌های فلورسانس تقویت‌شده توسط فلز بستگی به تعامل یون‌های فلزی با کربن کوانتوم دات‌ها دارد. میدان الکترومغناطیسی تقویت‌شده می‌تواند در اطراف کربن کوانتوم دات‌ها به دلیل توانایی یون‌های فلزی در ایجاد اثرات رزونانس پلاسمون سطح ایجاد شود. سرعت زوال تابشی کربن کوانتوم دات‌ها توسط میدان الکترومغناطیسی تقویت‌شده افزایش می‌یابد که در نتیجه آن، نشر فلورسانس تقویت می‌شود. برای شناسایی یون‌های فلزی خاص، می‌توان تقویت فلورسانس را به طور سفارشی و اختصاصی طراحی نمود. برخی دیگر از سازوکارها مانند تبادل لیگاند و واکنش اکسایش-کاهش نیز می‌توانند با تاثیر بر طیف‌های فلورسانس به شناسایی یون‌های فلزی منجر شوند (۵۸). خاموشی فلورسانس کربن کوانتوم دات‌ها با یون‌های فلزی می‌تواند بر اساس سازوکارهای مختلف به دسته‌های مختلف تقسیم شود. خاموش شدن فلورسانس می‌تواند توسط خاموشی استاتیک و خاموشی دینامیک ایجاد گردد. انتقال انرژی می‌تواند شامل هر یک از انواع زیر باشد: انتقال انرژی رزونانس<sup>۳</sup>، انتقال انرژی دکستر<sup>۴</sup>، انتقال انرژی سطحی<sup>۵</sup>، اثر فیلتر داخلی<sup>۶</sup> یا انتقال الکترون ناشی از نور<sup>۷</sup> (۵۹).

خاموشی استاتیک در حین تعامل خاموش‌کننده با کربن کوانتوم دات‌ها از طریق تشکیل یک کمپلکس غیر فلورسانس رخ می‌دهد که پس از جذب نور به حالت پایه بازمی‌گردد. بنابراین می‌توان گفت که کمپلکس قبل از برانگیختگی از حالت پایه تشکیل می‌شود. خاموشی استاتیک با افزایش دما کاهش می‌یابد. در خاموشی استاتیک هیچ تغییری در عمر فلورسانس رخ نمی‌دهد، بنابراین اسپکتروسکوپی جذب به طور مکرر برای اندازه‌گیری این نوع خاموشی استفاده می‌شود. این پدیده می‌تواند مواد معدنی مانند  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Hg}^{2+}$ ،  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$ ، و همچنین مواد آلی مانند دوپامین، نیکوتینیک اسید و غیره را شناسایی کند.

خاموشی دینامیک (خاموشی برخوردی) نوعی خاموشی حالت برانگیخته است که زمانی رخ می‌دهد که حالت برانگیخته پس از برخورد بین کربن کوانتوم دات‌ها و خاموش‌کننده به حالت پایه بازمی‌گردد. در این حالت تغییری در عمر فلورسانس رخ نمی‌دهد، بنابراین اسپکتروسکوپی فوتولومینسانس به طور مکرر برای اندازه‌گیری این پدیده خاموشی استفاده می‌شود. کارایی خاموشی دینامیک به غلظت خاموش‌کننده بستگی دارد. طیف‌های نشر کربن کوانتوم دات‌ها و طیف جذب خاموش‌کننده در این‌جا نقشی ندارند. حضور خاموشی دینامیک در سیستم می‌تواند با اندازه‌گیری عمر فلورسانس قبل و بعد از واکنش تعیین شود (۶۰).

## ۴-۳- سازوکار PET

استراتژی PET به طور گسترده در حسگرهای شیمیایی مبتنی بر فسفرسانس «روشن» و «خاموش» القا شده با یون پذیرفته شده است. در PET، انتشار کمپلکس‌ها اغلب بر روی آنالیت از طریق کوئوردیناسیون یونی خاموش می‌شود. هنگامی که گیرنده به آنالیت متصل می‌شود، کمپلکس تشکیل شده PET را مهار (یا القا) می‌کند تا متعاقباً انت‌شار (یا تضعیف) انت‌شار ناشی از کمپلکس را بازیابی کند (یا تضعیف نماید). در یک سیستم مبتنی بر فسفرسانس، آنالیت توسط یک مکان شناسایی خاص به گیرنده متصل می‌شود. ارتباط بین

<sup>۱</sup>Fluorescence Quenching

<sup>۲</sup>Metal-Enhanced Fluorescence (MEF)

<sup>۳</sup>Förster resonance energy transfer (FRET)

<sup>۴</sup>Dexter energy transfer (DET)

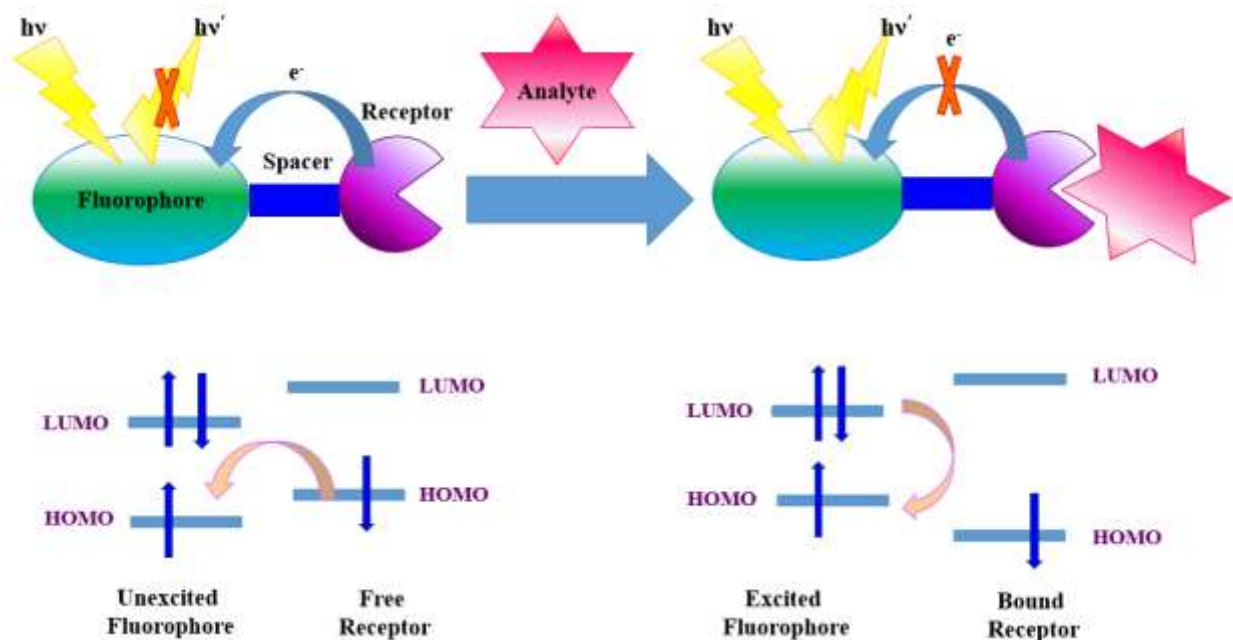
<sup>۵</sup>Surface energy transfer (SET)

<sup>۶</sup>Inner filter effect (IFE)

<sup>۷</sup>Photoinduced electron transfer (PET)

# مقاله پذیرفته شده

گیرنده و آنالیت با برهم زدن سطوح انرژی حالت‌های برانگیخته کربن کوانتوم دات‌ها باعث تبدیل بین حالت‌های انتقال بار می‌شود. در نتیجه، تغییری در سیگنال فسفرسانس مشاهده می‌شود که اساس تشخیص را تشکیل می‌دهد. این سازوکار PET اساس حسگرهای شیمیایی فسفر سنت را تشکیل می‌دهد و اغلب توسط رویکرد «واحد ایجاد سیگنال کانجوگه-گیرنده» برای کیلیت کردن گیرنده و واحد ایجاد سیگنال به خوبی انجام می‌شود (شکل ۴) (۶۱).



شکل ۴. شماتیک سازوکار انتقال الکترون ناشی از نور (PET) در حسگرهای فلوروسنت (۶۱).

Figure 4. Schematic illustration of PET mechanism in fluorescent probes (61).

## ۴-۴- سازوکار FRET

سازوکار شناسایی مبتنی بر FRET در درجه اول به انتقال انرژی بین واحدهای دهنده و گیرنده پس از اتصال آنالیت متکی است. این فرایند با خاموش کردن فلورسانس هم‌زمان واحد دهنده و تحریک الکترونیکی واحد گیرنده بیان می‌شود، که سپس می‌تواند فوتونی با انرژی کم‌تر در یک مسیر غیر تابشی ایجاد کند. علاوه بر این، نسبت انتقال انرژی توسط این عوامل تعیین می‌شود: ۱- میزان هم‌پوشانی طیفی بین نشر عامل دهنده و جذب عامل گیرنده، ۲- بازده کوانتومی فلورسانس واحد دهنده، ۳- جهت‌گیری هندسی نسبی عامل‌های دهنده و گیرنده، دوقطبی‌های انتقالی و ۴- فاصله نسبی بین مولکول‌های دهنده و گیرنده، که باید کوتاه باشد (۶۲).

## ۴-۵- سازوکار IFE

IFE یک سازوکار انرژی غیر تابشی است که به دلیل جذب تابش برانگیخته شده توسط فلوروفورها و کروموفورها در سیستم رخ می‌دهد. این سازوکار می‌تواند به دو صورت رخ دهد: ۱- یکی از طیف‌های جذبی خاموش‌کننده با طیف برانگیختگی کربن کوانتوم دات‌ها هم‌پوشانی دارد، بنابراین خاموش‌کننده، نور را جذب می‌کند و خاموشی اتفاق می‌افتد. ۲- جذب مجدد: فوتون‌ها توسط یک گونه منتشر و توسط گونه‌های دیگر در محلول جذب می‌شوند و این به دلیل تضعیف جذب یا تابش برانگیختگی توسط خاموش‌کننده و کربن کوانتوم دات‌های استفاده نشده در محلول است، بنابراین در تعریف نمی‌توان آن را فرآیند خاموشی نامید (۶۳).

## ۴-۶- سازوکار SET و DET

انتقال انرژی دکستر (DET) در واقع انتقال الکترون بین دهنده و گیرنده بوده و با پتانسیل اکسایش-کاهش مشابه است. این انتقال زمانی رخ می‌دهد که فاصله بین آن‌ها کم‌تر از  $1/5 \text{ nm}$  باشد، در حالی که انتقال انرژی سطحی (SET) هنگامی مشاهده می‌شود که شامل یک

# مقاله پذیرفته شده

دوقطبی آلی و سطح فلزی است و زمانی که اندازه کربن کوانتوم دات‌ها از ۱۵ nm بیشتر می‌شود اهمیت می‌یابد (۶۴).

## ۵- نتیجه‌گیری

افزایش فعالیت‌های انسانی موجب ورود فزاینده‌ی آلاینده‌های حاوی فلزات سنگین در سیستم‌های آبی شده است که تهدیدی جدی برای انسان و محیط زیست محسوب می‌شود. اثرات مخرب این عناصر سمی و غیرقابل تجزیه بر سلامت و محیط زیست، نیازمند راه‌حل‌های فوری از جمله نظارت در منابع آبی است. حسگرهای شیمیایی نوری مبتنی بر نانومواد بی‌تردید حساسیت و گزینش پذیری بالایی نسبت به این آلاینده‌های سمی دارند. در این راستا، تحقیقات در خصوص تهیه مواد حسگر دو ستدار محیط زیست و پایدار همچنان ادامه دارد. کربن کوانتوم دات‌ها موادی ارزان، فراوان، زیست‌سازگار، و دوستدار محیط زیست با خواص نوری تقویت‌شده هستند که آن‌ها را به نانومواد برتر برای شناسایی فلزات سنگین در آب تبدیل کرده است. این مقاله مروری به جامعه تحقیقاتی کمک می‌کند تا روش‌های سنتز کربن کوانتوم دات‌ها از جمله روش‌های گوناگون سنتز پایین به بالا و بالا به پایین را بشناسند و علاوه بر سنتز از طریق روش‌های سبز آشنا شوند. علاوه بر بررسی پژوهش‌های انجام شده نشان داد که روش‌های سنتز از بالا به پایین شامل مراحل عملیاتی سخت، استفاده از تجهیزات گران قیمت و مدت زمان طولانی واکنش، می‌باشند. در مقایسه، رویکردهای از پایین به بالا، معمولاً برای ایجاد کربن کوانتوم دات‌های لومینسنس در مقیاس بزرگ و کم هزینه مناسب هستند.

همچنین، سازوکارهای مختلف شناسایی فلزات سنگین توسط کربن کوانتوم دات‌ها به طور کامل در این مقاله توضیح داده شده و بدین ترتیب، به ارتقا روش‌های حسگری نوری اعم از فلورسنت و بصری کمک خواهد کرد. در نهایت، چالش‌های مرتبط با حسگرهای مبتنی بر کربن کوانتوم دات و طراحی سیستم‌های تشخیص در محل و کاربرپسند باید به طور گسترده مورد بررسی قرار گیرد تا استفاده از آن‌ها در کاربردهای واقعی حسگری گسترش یابد.

## تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

## ۲- مراجع

1. Pandiyan J, Mahboob S, Govindarajan M, Al-Ghanim KA, Ahmed Z, Al-Mulhm N, et al. An assessment of level of heavy metals pollution in the water, sediment and aquatic organisms: A perspective of tackling environmental threats for food security. *Saudi J Biol Sci.* 2021;28(2):1218-25. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.11.072>.
2. Yue R, Niu J, Li Y, Ke G, Huang H, Pei J, et al. In vitro cytocompatibility, hemocompatibility and antibacterial properties of biodegradable Zn-Cu-Fe alloys for cardiovascular stents applications. *Mater Sci Eng C.* 2020;113:111007. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111007>.
3. Yousefi-Limae N, Peik-Rayekan L, Seifpanahi-Shabani K. A review of ion-imprinted polymer for the removal and colorimetric detection of lead: preparation, mechanism and application. *J stud color world.* 2024; 14(3):253-264. <https://dorl.net/dor/10.30509/JSCW.2024.167332.1195> [In Persian].
4. Qin G, Niu Z, Yu J, Li Z, Ma J, Xiang P. Soil heavy metal pollution and food safety in China: Effects, sources and removing technology. *Chemosphere.* 2021;267:129205. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129205>.
5. Yousefi-Limae N, Rouhani S. A review on the application of molecularly imprinted polymers in the detection of pollutants: A case study of optical sensors. *J stud color world.* 2021;10(4):53-68. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1399.10.4.5.2> [In Persian].

6. Ullah N, Mansha M, Khan I, Qurashi A. Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: Recent advances and challenges. *TrAC, Trends Anal Chem.* 2018;100:155-66. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.01.002>.
7. Shaker M, Riahifar R, Li Y. A review on the superb contribution of carbon and graphene quantum dots to electrochemical capacitors' performance: synthesis and application. *FlatChem.* 2020;22:100171. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2020.100171>.
8. Kirkwood N, Monchen JO, Crisp RW, Grimaldi G, Bergstein HA, Du Fossé I, et al. Finding and fixing traps in II–VI and III–V colloidal quantum dots: the importance of Z-type ligand passivation. *J Am Chem Soc.* 2018;140(46):15712-23. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07783>.
9. Zhu C, Chen Z, Gao S, Goh BL, Samsudin IB, Lwe KW, et al. Recent advances in non-toxic quantum dots and their biomedical applications. *Prog Nat Sci: Mater Int.* 2019;29(6):628-40. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.11.007>.
10. Jain S, Bharti S, Bhullar GK, Tripathi S. I-III-VI core/shell QDs: Synthesis, characterizations and applications. *J Lumin.* 2020;219:116912. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116912>.
11. Wang X, Kong L, Zhou S, Ma C, Lin W, Sun X, et al. Development of QDs-based nanosensors for heavy metal detection: A review on transducer principles and in-situ detection. *Talanta.* 2022;239:122903. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122903>.
12. Shabbir H, Csapó E, Wojnicki M. Carbon Quantum Dots: The Role of Surface Functional Groups and Proposed Mechanisms for Metal Ion Sensing. *Inorganics.* 2023;11:262. <https://doi.org/10.3390/inorganics11060262>.
13. Molaei MJ. Principles, mechanisms, and application of carbon quantum dots in sensors: a review. *Anal Methods.* 2020;12(10):1266-87. <https://doi.org/10.1039/C9AY02696G>.
14. Dhiman R, Kumar J, Singh M. Fluorescent carbon dots for sensing applications: a review. *Anal Sci.* 2024;40(8):1387-96. <https://doi.org/10.1007/s44211-024-00609-4>.
15. Zhou J, Sheng Z, Han H, Zou M, Li C. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. *Mater Lett.* 2012;66(1):222-4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.081>.
16. Xu X, Ray R, Gu Y, Ploehn HJ, Gearheart L, Raker K, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *J Am Chem Soc.* 2004;126(40):12736-7. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>.
17. Chao-Mujica F, Garcia-Hernández L, Camacho-López S, Camacho-López M, Camacho-López M, Reyes Contreras D, et al. Carbon quantum dots by submerged arc discharge in water: Synthesis, characterization, and mechanism of formation. *J Appl Phys.* 2021;129(16). <https://doi.org/10.1063/5.0040322>.
18. Wang Y, Hu A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *J Mater Chem. C.* 2014;2(34):6921-39. <https://doi.org/10.1039/C4TC00988F>.
19. Wu X, LING Y. Progress of quasi-one-dimension nanomaterials synthesized by laser ablation. *Laser Technol.* 2005;29(6):575-8.
20. Luo PG, Yang F, Yang S-T, Sonkar SK, Yang L, Broglie JJ, et al. Carbon-based quantum dots for fluorescence imaging of cells and tissues. *Rsc Adv.* 2014;4(21):10791-807. <https://doi.org/10.1039/C3RA47683A>.
21. Sun Y-P, Zhou B, Lin Y, Wang W, Fernando KS, Pathak P, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *J Am Chem Soc.* 2006;128(24):7756-7.
22. Niu F, Xu Y, Liu M, Sun J, Guo P, Liu J. Bottom-up electrochemical preparation of solid-state carbon nanodots directly from nitriles/ionic liquids using carbon-free electrodes and the applications in specific ferric ion detection and cell imaging. *Nanoscale.* 2016;8(10):5470-7. <https://doi.org/10.1039/C6NR00023A>.
23. Sun S, Sun Y, Yang F, Che S, Zhang X, Zhang G, et al. Electrochemical synthesis of Ni doped carbon quantum dots for simultaneous fluorometric determination of Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ion facilely. *Green Chem Eng.* 2023;4(1):115-22. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2022.05.004>.



24. Ge G, Li L, Wang D, Chen M, Zeng Z, Xiong W, et al. Carbon dots: Synthesis, properties and biomedical applications. *J Mater Chem B*. 2021;9(33):6553-75. <https://doi.org/10.1039/D1TB01077H>.
25. Peng H, Travas-Sejdic J. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates. *Chem Mat*. 2009;21(23):5563-5. <https://doi.org/10.1021/cm901593y>.
26. Wang C, Pan C, Wei X, Yang F, Wu W, Mao L. Emissive carbon dots derived from natural liquid fuels and its biological sensing for copper ions. *Talanta*. 2020;208:120375. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120375>.
27. Nazibudin NA, Zainuddin MF, Abdullah CAC. Hydrothermal Synthesis of Carbon Quantum Dots: An Updated Review. *J Adv Res Fluid Mech Therm Sci*. 2023;101(1):192-206. <https://doi.org/10.37934/arfmts.101.1.192206>.
28. Zhang B, Liu Cy, Liu Y. A novel one-step approach to synthesize fluorescent carbon nanoparticles. Wiley Online Library; 2010. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000622>.
29. Zhang L, Li B, Zhou Y, Wu Y, Sun Q, Le T. Preparation of phosphorus-doped cow milk-derived carbon quantum dots and detection of Au<sup>3+</sup>. *J Food Process Eng*. 2023;46(7):e14349. <https://doi.org/10.1111/jfpe.14349>.
30. Choi Y, Thongsai N, Chae A, Jo S, Kang EB, Paoprasert P, et al. Microwave-assisted synthesis of luminescent and biocompatible lysine-based carbon quantum dots. *J Ind Eng Chem*. 2017;47:329-35. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.002>.
31. Zhu H, Wang X, Li Y, Wang Z, Yang F, Yang X. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. *Chem Commun*. 2009(34):5118-20. <https://doi.org/10.1039/B907612C>.
32. Qian X, Wang Z, Chen Z, El-Bahy SM, Li D, Qin L, et al. Green-emitting carbon quantum dots as efficient fluorescent probes for Cu<sup>2+</sup> and EDTA detection by "turn-on-off" strategy. *Colloids Surf A: Physicochem Eng*. 2024;693:134089. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134089>.
33. Swathi R, Reddy GB, Rajkumar B, Ramakrishna D, Swamy PY. Jamun Seed-Derived Nitrogen-Doped Carbon Dots: A Novel Microwave-Assisted Synthesis for Ultra-Bright Fluorescence and Mn<sup>7+</sup> Detection. *J Fluoresc*. 2024;34(5):2287-98. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03438-2>.
34. Drozd D, Zhang H, Goryacheva I, De Saeger S, Beloglazova NV. Silanization of quantum dots: challenges and perspectives. *Talanta*. 2019;205:120164. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120164>.
35. Zhang D, Zhang F, Wang S, Hu S, Liao Y, Wang F, et al. Energy-efficient Preparation of Amino and Sulfhydryl Functionalized Biomass Carbon Dots via a Reverse Microemulsion for Specific Recognition of Fe<sup>3+</sup> and L-cysteine. *J Fluoresc*. 2023;33(3):1111-23. <https://doi.org/10.1007/s10895-022-03054-6>.
36. Zhao F, Li X, Zuo M, Liang Y, Qin P, Wang H, et al. Preparation of photocatalysts decorated by carbon quantum dots (CQDs) and their applications: A review. *J Environ Chem Eng*. 2023;11(2):109487. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109487>.
37. Yan L, Yang Y, Ma C-Q, Liu X, Wang H, Xu B. Synthesis of carbon quantum dots by chemical vapor deposition approach for use in polymer solar cell as the electrode buffer layer. *Carbon*. 2016;109:598-607. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.058>.
38. Wang H, Chen Q, Tang X, Peng X, Deng H. Facile synthesis of carbon quantum dot-carbon nanotube composites on an eggshell-derived catalyst by one-step chemical vapor deposition. *Diam Relat Mater*. 2021;120:108657. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108657>.
39. Zong J, Zhu Y, Yang X, Shen J, Li C. Synthesis of photoluminescent carbogenic dots using mesoporous silica spheres as nanoreactors. *Chemical Comm*. 2011;47(2):764-6. <https://doi.org/10.1039/C0CC03092A>.
40. Kong J, Wei Y, Zhou F, Shi L, Zhao S, Wan M, et al. Carbon Quantum Dots: Properties, Preparation, and Applications. *Molecules*. 2024;29(9):2002. <https://doi.org/10.3390/molecules29092002>.

41. Mikhraliieva A, Zaitsev V, Aucélio RQ, da Motta HB, Nazarkovsky M. Benefit of porous silica nanoreactor in preparation of fluorescence carbon dots from citric acid. *Nano Express*. 2020;1(1):010011. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/ab7e0d>.
42. Ullal N, Muthamma K, Sunil D. Carbon dots from eco-friendly precursors for optical sensing application: an up-to-date review. *Chemical Papers*. 2022;76(10):6097-127. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02353-3>.
43. Devi NR, Kumar TV, Sundramoorthy AK. Electrochemically exfoliated carbon quantum dots modified electrodes for detection of dopamine neurotransmitter. *J Electrochem Soc*. 2018;165(12):G3112. <https://doi.org/10.1149/2.0191812jes>.
44. Ventrella A, Camisasca A, Fontana A, Giordani S. Synthesis of green fluorescent carbon dots from carbon nano-onions and graphene oxide. *RSC Adv*. 2020;10(60):36404-12. <https://doi.org/10.1039/D0RA06172G>.
45. Chen B, Li F, Li S, Weng W, Guo H, Guo T, et al. Large scale synthesis of photoluminescent carbon nanodots and their application for bioimaging. *Nanoscale*. 2013;5(5):1967-71. <https://doi.org/10.1039/C2NR32675B>.
46. Hinterberger V, Wang W, Damm C, Wawra S, Thoma M, Peukert W. Microwave-assisted one-step synthesis of white light-emitting carbon dot suspensions. *Opt Mater*. 2018;80:110-9. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.039>.
47. Zheng Y, Yang D, Wu X, Yan H, Zhao Y, Feng B, et al. A facile approach for the synthesis of highly luminescent carbon dots using vitamin-based small organic molecules with benzene ring structure as precursors. *RSC adv*. 2015;5(110):90245-54. <https://doi.org/10.1039/C5RA14720D>.
48. Zhai X, Zhang P, Liu C, Bai T, Li W, Dai L, et al. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. *Chem Commun*. 2012;48(64):7955-7. <https://doi.org/10.1039/C2CC33869F>.
49. Zhou J, Booker C, Li R, Zhou X, Sham T-K, Sun X, et al. An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). *J Am Chem Soc*. 2007;129(4):744-5. <https://doi.org/10.1021/ja0669070>.
50. Hou H, Banks CE, Jing M, Zhang Y, Ji X. Carbon quantum dots and their derivative 3D porous carbon frameworks for sodium-ion batteries with ultralong cycle life. *Adv. Mater*. 2015;27(47):7861-6. <https://doi.org/10.1002/adma.201503816>.
51. Shahba H, Sabet M. Two-step and green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots and carbon nanofibers from pine fruit. *J Fluoresc*. 2020;30:927-38. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02562-7>.
52. Liu S, Tian J, Wang L, Zhang Y, Qin X, Luo Y, et al. Hydrothermal treatment of grass: a low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu (II) ions. *Adv Mater*. 2012;24(15):2037. <https://doi.org/10.1002/adma.201200164>.
53. Wang L, Zhou HS. Green synthesis of luminescent nitrogen-doped carbon dots from milk and its imaging application. *Anal Chem*. 2014;86(18):8902-5. <https://doi.org/10.1021/ac502646x>.
54. Yang X, Zhuo Y, Zhu S, Luo Y, Feng Y, Dou Y. Novel and green synthesis of high-fluorescent carbon dots originated from honey for sensing and imaging. *Biosens Bioelectron*. 2014;60:292-8. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.04.046>.
55. Wang L, Bi Y, Hou J, Li H, Xu Y, Wang B, et al. Facile, green and clean one-step synthesis of carbon dots from wool: application as a sensor for glyphosate detection based on the inner filter effect. *Talanta*. 2016;160:268-75. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.020>.
56. Shabbir H, Csapó E, Wojnicki M. Carbon quantum dots: the role of surface functional groups and proposed mechanisms for metal ion sensing. *Inorganics*. 2023;11(6):262. <https://doi.org/10.3390/inorganics11060262>.

57. Song Y, Zhu S, Xiang S, Zhao X, Zhang J, Zhang H, et al. Investigation into the fluorescence quenching behaviors and applications of carbon dots. *nanoscale*. 2014;6(9):4676-82. <https://doi.org/10.1039/C4NR00029C>.
58. Zhang Y, Goncalves H, da Silva JCE, Geddes CD. Metal-enhanced photoluminescence from carbon nanodots. *Chem Commun*. 2011;47(18):5313-5. <https://doi.org/10.1039/C0CC03832F>.
59. Zu F, Yan F, Bai Z, Xu J, Wang Y, Huang Y, et al. The quenching of the fluorescence of carbon dots: a review on mechanisms and applications. *Mikrochim Acta*. 2017;184:1899-914. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2318-9>.
60. Jiang W, Zhao Y, Zhu X, Liu H, Sun B. Carbon dot-based biosensors. *Adv NanoBiomed Res*. 2021;1(6):2000042. <https://doi.org/10.1002/anbr.202000042>.
61. Devi P, Rajput P, Thakur A, Kim K-H, Kumar P. Recent advances in carbon quantum dot-based sensing of heavy metals in water. *TrAC, Trends Anal Chem*. 2019;114:171-95. <https://doi.org/10.1039/D3SU00375B>.
62. Cui X, Zhu L, Wu J, Hou Y, Wang P, Wang Z, et al. A fluorescent biosensor based on carbon dots-labeled oligodeoxyribonucleotide and graphene oxide for mercury (II) detection. *Biosens Bioelectron*. 2015;63:506-12. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.085>.
63. Wang T, Zeng L-H, Li D-L. A review on the methods for correcting the fluorescence inner-filter effect of fluorescence spectrum. *Appl Spectrosc Rev*. 2017;52(10):883-908. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1345758>.
64. Jin T, Uhlikova N, Xu Z, Zhu Y, Huang Y, Egap E, et al. Competition of Dexter, Förster, and charge transfer pathways for quantum dot sensitized triplet generation. *J Chem Phys*. 2020;152(21). <https://doi.org/10.1063/5.0009833>.