



مروری بر روش‌های سنتز نانودات‌های کربن و بررسی خصوصیات نشری آنها

محمد غفارزاده^{۱*}، مهتاب ادیسی^۲

۱- استادیار، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۳۵-۱۸۶

۲- دانشجوی دکتری، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۳۵-۱۸۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۱۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۴/۱۰/۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۳ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۴/۱۰/۱۵

چکیده

کربن نانودات‌ها (کربن دات‌ها) نسلی جدید از ساختارهای نانوکربنی (فولرن‌ها، نانولوله‌های کربنی، گرافن‌ها) هستند که تاکنون شناخته شده‌اند. این نقاط کوانتومی کربنی دارای سطوح اثرناپذیری می‌باشند که به دلیل پایداری بسیار زیاد نسبت به رنگ پایداری در برابر تابش نور، زیست سازگاری، سمیت پایین، صرفه اقتصادی، و فراوانی مواد اولیه آن در طبیعت توجهات بسیاری را به خود جلب نموده‌اند. عموماً کربن نانودات‌ها حاوی تعداد کثیری از گروه‌های کربوکسیلیک اسید بر روی سطح خود می‌باشند، به همین دلیل حلالیت بسیار خوبی در آب داشته و برای عامل‌دارشدن توسط انواعی از گونه‌های آلی، پلیمری، معدنی یا زیستی مناسب می‌باشند. ساختار یک‌دست آنها همراه با ابعاد بسیار ریز، قابلیت دست‌کاری و عامل‌دار نمودن سطح و تنوع گسترده در روش‌های سنتزی ساده، سریع و ارزان سبب گردیده است تا کربن نانودات‌ها به عنوان جایگزین سایر نانوکربن‌ها (فولرن‌ها، نانوالماس‌ها، نانولوله‌های کربنی) معرفی گردند. البته قابل توجه‌ترین مسئله در مورد کربن نانودات‌ها، قابلیت جایگزینی آنها با کوانتوم دات‌های بر پایه فلزات سمی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

کربن نانودات، دوست‌دار محیط‌زیست، فلورسنت، کوانتوم دات.

چکیده تصویری



A review on the synthesis of carbon nano-dots and investigation of their photoluminescence properties

Mohammad Ghaffarzadeh*, Mahtab Edrisi

Science and New Technologies Department, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran, P.O. Box: 14335-186.

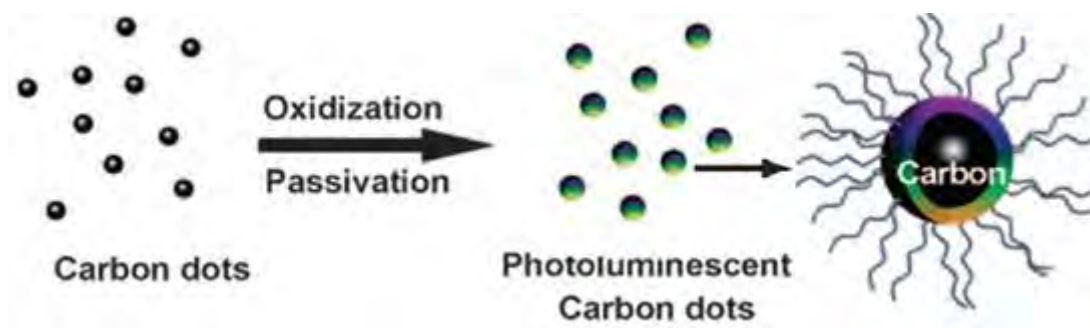
Abstract

Carbon nanodots (C-dots) are a new class of carbon nanomaterials (grapheme, carbon nanotube, fullerene) which have been identified. This carbon quantum dots have passivated surface which due to the resistance to photobleaching, ease of bioconjugation, without incurring the burden of intrinsic toxicity or elemental scarcity have attracted a great deal of attention. Carbon nano-dot generally contains carboxylic acid moieties at their surface, so imparting them with excellent water solubility and suitability for subsequent functionalization with various organic, polymeric, inorganic, or biological species. Their well-defined, nearly isotropic shapes together with their ultrafine dimensions, tunable surface functionalities, and the sheer variety of simple, fast, and cheap synthetic routes available provide an encouraging technological platform for C-dot emitters as alternatives to other nanocarbons (fullerenes, nanodiamonds, carbon nanotubes) in a host of applications. However, the most notable point about the carbon nanodots is their replacement capacity with the toxic quantum dot-based metals.

Keywords

Carbon nanodots, Eco-friendly, Fluorescent, Quantum dots.

Graphical abstract



*Corresponding author: mghaffarzadeh@ccerci.ac.ir

۱- مقدمه

نانوذرات کربنی فوتولومینسنت^۱ یا کربن دات‌ها نسل جدیدی از ترکیبات کربنی حاوی اکسیژن می‌باشند که خصوصیات متنوع دیگری از مواد بر پایه کربن را از خود نشان می‌دهند. کربن نانوذات‌ها که دارای هندسه کروی با اندازه کمتر از ۱۰ nm هستند، به دلیل داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی برتر در سال‌های اخیر توجهات بسیار زیادی را به خود جلب نموده‌اند [۱-۳]. این نانوذرات شبه کروی در سال ۲۰۰۴ برای اولین بار به صورت تصادفی بهنگام خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی تک دیواره از طریق الکتروفورز به دست آمدند [۴]. در مقایسه با نقاط کوانتومی نیمه‌رسانا و رنگدانه‌های آلی، کربن نانوذات‌ها از نظر دارا بودن حلالیت بالا در آب، درخشندگی نوری برجسته (فوتولومینسنت)، خواص زیست سازگاری و دسترسی زیستی^۲ مطلوب، اثرناپذیری شیمیایی، سهولت عامل‌دار شدن سطح، پایداری بالا نسبت به رنگ‌پریدگی و سمیت پایین برتری فزاینده‌ای دارند [۵، ۶]. دلیل اصلی گسترش کربن نانوذات‌ها که اخیراً توجهات بسیاری به خود جلب نموده است، فلئورسانس بسیار قوی آنها می‌باشد به همین دلیل به این ترکیبات کربن‌های فلئورسنت نیز اطلاق می‌شود [۷]. از زمان کشف اولیه کربن نانوذات‌ها، مطالعات بسیاری در زمینه روش‌های تهیه این نانوساختارها صورت پذیرفته است و گروه‌های تحقیقاتی متعددی در تلاش‌اند تا به درک عمیق‌تری از خاستگاه و رفتار فیزیک نوری این ترکیبات همراه با دست‌یابی به روش‌های سنتزی بهتر و توسعه کاربردهای جدید این نانو مواد تازه ظهور یافته برسند [۸، ۹]. عموماً کربن دات‌ها حاوی گروه‌های کربوکسیلیک اسید بسیاری بر روی سطح خود هستند و به همین دلیل حلالیت عالی در آب داشته و برای عامل‌دارشدن توسط انواعی از گونه‌های آلی، پلیمری، معدنی و یا زیستی مناسب می‌باشند [۸]. کربن نانوذات‌ها علاوه بر دارا بودن فتولومینسنت پایین دگرگون یا نرمال^۳، فتولومینسنت بالا دگرگون^۴ بسیار عالی نیز از خود نشان می‌دهند [۱۰].

براین اساس، امکان طراحی سیستم‌های پیچیده کاتالیزوری بر پایه کربن نانوذات‌ها به منظور استفاده مؤثر، مفید و مقرون به صرفه از تمام طیف نور خورشیدی فراهم گردیده است. این امر در ابعاد بزرگ‌تر اندازه ذرات امکان‌پذیر نبوده و خاصیت فلئورسنتی نیز مشاهده نمی‌شود. همچنین با توجه به این که اندازه ذرات کربن نانوذات‌ها کمتر از ۱۰ nm می‌باشد، باعث افزایش خاصیت کاتالیزوری به دلیل دارا بودن سطح ویژه بیشتر می‌باشد [۱۱، ۱۲]. روش‌های سنتزی کربن نانوذات‌ها به دو دسته عمده بالا-پایین^۵ و پایین-بالا^۶ تقسیم‌بندی می‌شود. روش بالا-پایین شامل لایه لایه شدن توده گرافیتی یا ماده کربنی از قبیل نانوالماس^{۱۳}، نانولوله‌های کربنی [۱۴]، دوده [۱۵]، کربن فعال [۱۶] و اکسید گرافیت [۱۷] به ابعاد نانو توسط روش‌های شیمیایی یا فیزیکی می‌باشد. این روش‌ها شامل

کندگی با لیزر [۱۸، ۱۹]، تخلیه قوسی [۴]، اکسیداسیون شیمیایی [۲۰]، الکتروشیمیایی [۲۱، ۲۲] و غیره می‌باشد. به هر حال، نانوذرات گرافیتی سنتز شده توسط این روش‌ها فلئورسانس نمی‌باشند و مرحله دیگر اثرناپذیر ساختن سطح^۷ مورد نیاز است تا نشر نوری از خود ایجاد نمایند. در روش‌های پایین-بالا مانند روش‌های اکسیداسیون احتراقی/پیرولیز/هیدروترمال [۲۳-۲۷]، مایکروویو/فراصوت [۲۸-۳۰] و از طریق واکنش‌های شیمیایی [۳۱-۳۳] منابع کربنی غیرگرافیتی به نانوذرات گرافیتی تبدیل شوند. در پنج سال گذشته روش‌های پایین-بالا به دلیل روش‌های تهیه ساده و منابع کربنی ارزان قیمت توجه بسیاری را به خود جلب نموده‌اند. همچنین کربن نانوذات حاصله لومینسنت بوده و می‌تواند از منابع زیست سازگار تهیه شود.

۲- سنتز کربن نانوذات‌ها

۲-۱- سنتز کربن نانوذات به روش بالا-پایین

۲-۱-۱- روش تخلیه قوسی

در روش تخلیه قوسی کربن نانوذات‌ها از یک ساختار کربنی بزرگ‌تر تشکیل می‌شوند. زو و همکارانش^۸ [۴] به هنگام خالص‌سازی کربن نانولوله‌های تک دیواره به روش تخلیه قوسی نانوماده فلئورسنت ناشناخته‌ای از کربن را جمع‌آوری نمودند. سپس به منظور بهبود خواص آب‌دوستی، آن را با اسید نیتریک ۳/۳ نرمال اکسید نمودند تا گروه‌های عاملی کربوکسیل به روی آن قرار گیرند. در ادامه استخراج ته نشست آن با محلول سود ۴/۸ pH منجر به تشکیل سوسپانسیون پایداری گردید. این سوسپانسیون توسط ژل الکتروفورز به کربن نانولوله تک دیواره، کربن‌های لوله‌ای کوتاه و ماده دیگری با فلئورسنت بسیار زیاد که اکنون به عنوان کربن نانوذات شناخته می‌شود، جداسازی گردید. کربن دات‌ها به سه نوار الکتروفورز جداسازی می‌شوند و تحت برانگیزش در ۳۶۶ nm سه طیف رنگی سبز-آبی، زرد، و نارنجی از خود ساطع می‌کنند. آنالیز طیف FT-IR این نانوساختارها مشخص نمود که گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید در کربن نانوذات‌ها وجود دارد و مهم‌تر از آن در سطوح پیوندی اتصال کربن-هیدروژن هیچگونه هیدروکربن پلی آروماتیکی دیده نشده است. همچنین بر اساس آنالیز عنصری مشخص گردید که این نانوساختارها حاوی ۵۳/۹٪ کربن، ۲/۶٪ هیدروژن، ۱/۲٪ نیتروژن و ۴۰/۳٪ اکسیژن می‌باشند.

۲-۱-۲- روش کندگی با لیزر

در این روش از فشار گرمایشی تحت جریان آرگون استفاده می‌گردد. سان و همکارانش^۹ [۳۴] کربن نانو دات‌ها را از طریق کندگی لیزر هدف کربنی در حضور بخار آب در دمای ۹۰۰ °C و فشار ۷۵ کیلو پاسکال تهیه نمودند. پس از تقطیر برگشتی نمونه در اسید نیتریک ۲/۶ مولار به مدت ۱۲ ساعت کربن دات‌ها با اندازه ذراتی از ۳ تا ۱۰ نانومتر به دست آمدند. سپس سطح

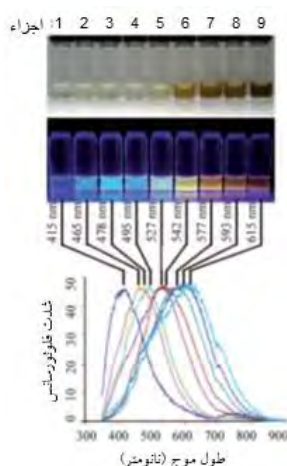
^۱ Photoluminescent^۲ Bioavailability^۳ Down-Converted^۴ Up-Converted^۵ Top-Down^۶ Bottom-Up^۷ Surface Passivation^۸ Xu et al^۹ Sun et al

داد (شکل ۲).

۲-۲- سنتز کربن نانودات به روش پایین بالا

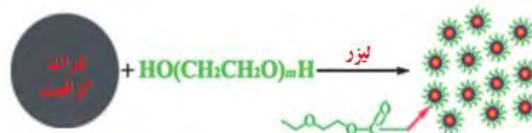
۲-۲-۱- روش حرارتی / احتراقی

ساده‌ترین منابع کربن نانودات‌ها شامل دوده به دست آمده از احتراق شمع بدون بو و یا اشکال سوخته شده با گاز طبیعی می‌باشد. مانو و همکارانش^۳ به عنوان اولین گروه تحقیقاتی این زمینه جذاب از سنتز نانوساختارهای فلوئورسنت را با قرار دادن تکه‌ای از ورقه نازک آلومینیم در بالای یک شمع و جمع‌آوری دوده حاصل بررسی نمودند [۱۵]. در ادامه دوده جمع‌آوری شده با اسید نیتریک ۵ مولا مخلوط شد و به مدت ۱۲ ساعت تقطیر گردید تا سطح ذرات آن اکسید گردد. پس از سرد شدن، کربن نانودات با قطر تقریبی کمتر از ۲ nm تشکیل شده و توسط سانتریفیوژ با دیالیز جمع‌آوری شده و در معرض الکتروفورز ژل پلی آکریل آمید (PAGE) جداسازی گردید. تحرک الکتروفورزی کربن نانودات‌ها با نشر رنگی فوتولومینسنت آنها در ارتباط بود به گونه‌ای که در طول موج‌های کوتاه‌تر کربن نانودات‌ها نشر سریع‌تری داشتند (شکل ۳).



شکل ۳- خصوصیات نوری کربن نانودات تولید شده از دوده شمع توسط الکتروفورز ژل پلی آکریل آمید. تصاویر تحت نور سفید (بالا) و نور فرابنفش (پایین) گرفته شده است. بیشینه طول موج نشر در بالای طیف نشان داده شده است [۱۵]

کربن نانودات‌ها با استفاده از عامل پلیمری مانند ترکیبات پلی اتیلن گلیکول یا پلی پروپیونیل اتیلن ایمین که دارای عامل آمینی انتهایی می‌باشند عامل‌دار نمودند و پس از فرآیند خالص‌سازی توسط دیالیز و یک مرحله سانتریفیوژ کربن نانودات خالص از محلول رویی به دست آمد. روش‌های بهبود یافته این فرآیند با استفاده از پودر ^{13}C و شرایط کنترل شده منجر به دستیابی به کربن دات‌های غنی از ^{13}C با قطر ۴-۵ nm می‌شود که بازده کوآنتومی فوتولومینسنت خوبی (تا ۲۰٪) به هنگام برانگیختگی در ۴۴۰ nm دارند. روش تک مرحله‌ای سنتز کربن نانودات‌ها همراه با بی اثرسازی سطح توسط هو و همکارانش^۱ گزارش گردیده است [۳۵]. در این روش از لیزر پالسی Nd:YAG برای تابش به کربن سیاه یا گرافیت در هیدرات دی ایمین، دی اتانل آمین یا پلی اتیلن گلیکول PEG_{200N} به مدت ۲ ساعت تحت شرایط فراصوت که به پراکندگی ذرات کمک می‌کند، استفاده گردید (شکل ۱). سپس توسط سانتریفیوژ پسماندهای کربن ته نشست داده شد در حالی که کربن نانودات‌های با قطر میانگین ۳ nm به صورت سوسپانسیون باقی ماندند.



شکل ۱- سنتز یک مرحله‌ای کربن نانودات‌ها در حلال پلی اتیلن گلیکول [۳۵].

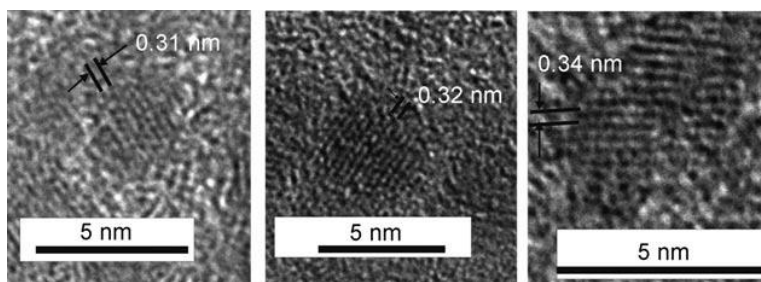
۳-۱-۲- سنتز الکتروشیمیایی

سنتز الکتروشیمیایی کربن نانودات‌ها برای اولین بار توسط ژو و همکارانش^۲ هنگام سنتز کربن نانولوله‌های چنددیواره تشکیل شده از لایه‌های گرافنی انجام پذیرفت [۱۴]. این نانولوله‌ها به عنوان الکتروود کار در سل الکتروشیمیایی شامل سیم پلاتینی و الکتروود مرجع Ag/AgClO_4 با محلول استونیتریل گاززدایی شده حاوی تترا بوتیل آمونیم پرکلرات (TBA) ۰/۱ مولار به عنوان الکتروولیت طراحی شده‌اند. کربن نانودات تولید شده کروی بوده و با قطری در حدود 0.5 ± 0.8 nm فاصله شبکه‌ای سازگار با نانو بلورهای گرافیت داشته و نشر فوتولومینسانس وابسته به λ_{ex} از خود نشان

¹ Hu et al

² Zhou et al

³ Mao et al



شکل ۲- تصویر میکروسکپ الکترونی HRTEM کربن نانودات‌ها [۱۴].

جلوگیری به عمل می‌آید. لیو و همکارانش^۲ [۳۶] از مواد فعال سطح اصلاح شده با سیلیکا به عنوان بستر استفاده نمودند (شکل ۴). در مرحله اول، کامپوزیتی از واکنش بین همبسیار دسته‌ای دوگانه دوست^۳ (F127) و سیلیکای کروی تهیه شد. در ادامه پیش ماده کربن که در واقع همان رزین فنل/فرمالدهید (رزول^۴) است وارد ساختار کامپوزیتی SiO₂/F127 شده و به دنبال آن پلیمریزه شد. عامل اصلی جذب رزول سورفکتانت F127 است که از طریق پیوند هیدروژنی به جذب رزول کمک نموده و در نتیجه آن فرآیند پلیمریزاسیون بر روی سطح SiO₂ کروی صورت پذیرفت. گرمایش بیشتر این کامپوزیت به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰۰ °C و تحت گاز آرگون منجر به تشکیل کامپوزیت کربن دات/سیلیسیم دی اکسید گردید. پس از آن با استفاده از محلول سود ۲ مولا سیلیسیم دی اکسید حذف شده و کربن نانودات آزاد شد. این روش منجر به تشکیل کربن دات‌های با هیبرید SP² و SP³ در اندازه ۱/۵ تا ۲/۵ nm متشکل از ۹۰/۳٪ کربن، ۱/۴٪ هیدروژن، و ۸/۳٪ اکسیژن گردید. در ادامه با استفاده از اسید نیتریک ۳ مولا و تقطیر به مدت ۲۴ ساعت و سپس خنثی‌سازی و خالص‌سازی، گروه‌های کربوکسیل در سطح کربن نانودات قرار گرفتند. طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه نیز حضور گروه‌های کربونیل را تأیید نمود. در ادامه سطح کربن نانودات توسط امواج فراصوت با پلی اتیلن گلیکول (PEG_{1500N}) به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۱۲۰ °C مورد واکنش قرار گرفته و نشر فوتولومینسنت در گستره طول موجی ۴۰۰ تا ۵۸۰ nm از خود نشان داد.

² Liu et al

³ Amphiphilic triblock copolymer

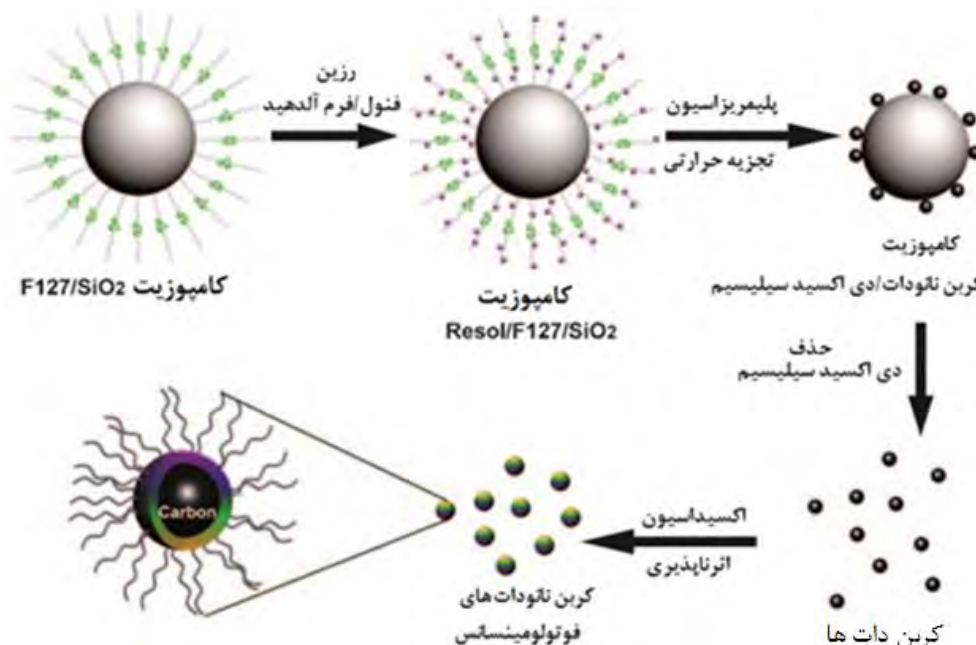
⁴ Resols

با استفاده از AFM مشخص گردید که کربن نانودات حاصله تقریباً ۱ nm می‌باشد. با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته کربن ¹³CNMR، سه نوع سیگنال حاصل از پیوندهای C=C خارجی، پیوندهای C=C داخلی و پیوندهای C=O مشاهده شد. نکته مهم این که، هیچ سیگنالی مبتنی بر وجود کربن با هیبریداسیون sp³- مشاهده نگردید. آنالیز عنصری کربن نانودات حاصله (۳۶/۸٪ کربن، ۵/۹٪ هیدروژن، ۹/۶٪ نیتروژن، و ۴۴/۷۷٪ اکسیژن) نسبت به دوده اولیه (۹۱/۷٪ کربن، ۱/۸٪ هیدروژن، ۱/۸٪ نیتروژن، و ۴/۴٪ اکسیژن)، بسیار متفاوت بوده میزان قابل توجه اکسیژن در کربن نانودات‌ها به دلیل حضور گروه‌های کربونیل سطحی می‌باشد. حلالیت کربن نانودات در آب، متانل، دی متیل فرم آمید، و دی متیل سولفوکساید به ترتیب ۳۰، ۱۸، ۲۰ و ۴۱ میلی گرم بر میلی لیتر تعیین گردید. خصوصیات فوتولومینسنت کربن نانودات‌ها به pH و λ_{ex} وابسته بوده و بیشترین میزان نشر آنها در محدوده ۶۱۵-۴۱۵ nm می‌باشد. جالب توجه است که در این روش برای دستیابی به نانوساختار فوتولومینسنت نیازی به بی‌اثرسازی سطح خارجی نمی‌باشد.

۲-۲-۲- روش سنتز بر روی پایه^۱

روش سنتز بر روی پایه از دیگر روش‌های سنتزی پایین-بالا است که به طور گسترده‌ای به منظور دستیابی به نانوساختارهای مونودیسپرس شامل غربال‌های مولکولی، کربن‌های متخلخل و غیره به کار گرفته می‌شود. در این روش از یک بستر استفاده می‌شود که در نتیجه آن در طول انجام واکنش هنگامی که درجه حرارت بالا است از تجمع و تراکم نانوذرات

¹ Supported



شکل ۴- سنتز کربن نانودات‌های فوتولومینسنت بر روی سطح سیلیکا [۳۶].

طولانی تر قرار گرفتن و گرمایش تحت امواج مایکرو سبب گردید تا کربن نانودات‌ها از نظر اندازه کمی بزرگتر شده و در طول موج‌های بالاتری نیز نشر داشته باشند. برای مثال کربن نانودات‌های با قطر میانگین ۲/۷۵ و ۳/۶۵ nm به ترتیب با اعمال زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه تابش‌دهی امواج مایکرو به دست آمدند. با حذف پلی اتیلن گلاپکول نیز تغییرات رنگی مشابهی حاصل گردید اما به دلیل این که کربن نانودات حاصله تحت این شرایط خصوصیات فوتولومینسانس ضعیف و بی‌قاعده‌ای دارد، ارزشمند نیست. پنگ و تراواس^۳ روشی ساده برای تهیه کربن نانودات‌ها با استفاده از کربوهیدرات در محلول آبی ارائه داده‌اند [۳۸]. در ابتدا کربوهیدرات با استفاده از اسید سولفوریک غلیظ آب‌گیری شد تا توده مواد کربنی تولید گردد. در ادامه این مواد با تقطیر در اسید نیتریک ۲ مولار به کربن نانودات‌ها تبدیل شدند. پس از خنک‌شدن تا دمای محیط، محلول با استفاده از سدیم کربنات خنثی‌سازی شده و آب آن تحت خلأ حذف گردید. پس از آن با استفاده از کیسه دیالیز کربن نانودات خالص‌سازی شد تا نمک اضافی آن حذف شود. کربن نانودات حاصله در این مرحله دارای قطر ۵ nm بوده و خصوصیات فوتولومینسانس ضعیفی نیز از خود نشان می‌داد. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه یک نوار کششی در در ناحیه 1572 cm^{-1} منطبق با پیوند دوگانه کربن=کربن، و یک نوار ارتعاشی در ناحیه 1375 cm^{-1} منطبق با پیوند کربن-هیدروژن را مشخص نمود. سطح کربن نانودات از طرق واکنش با ۴ و ۷ و ۱۰-تری اکسا-۱ و ۱۳-تری دکان دی آمین، اتیلن دی آمین، اولئیل آمین، یا پلی اتیلن گلاپکول در دمای 120°C و به مدت ۷۲ ساعت تحت جو نیتروژن بی‌اثرسازی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد که ساختار بلوری آن متشکل از فضای شبکه‌ای مشابه است. آنالیز عنصری نیز مشخص نمود که کربن دات‌های حاصله غنی از کربن و اکسیژن با درصد وزنی ۵۷٪ کربن، ۷/۵٪ هیدروژن، ۸/۵٪ نیتروژن، و ۲۷٪ اکسیژن (درصد وزنی) هستند.

ژو و همکارانش^۱ روشی ساده برای تهیه کربن نانودات آب‌دوست با استفاده از مزوپروس سیلیکا (MS) کروی به عنوان نانوراکتور طراحی نمودند [۳۷]. بدون نیاز به واکنش اضافی، کربن نانودات حاصل نه تنها مونودیسپرس بوده، بلکه سمیت کم، پایداری نوری و خصوصیات بسیار عالی لومینسانس از خود نشان داد. روش کلی سنتز آن در شکل ۵ نشان داده شده است. در ابتدا نانوراکتور مزوپروس سیلیکا کروی با استفاده از ماده فعال سطح N-هگزادسیل آمین و تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان پیش ماده سیلیکا و با استفاده از آمونیاک به عنوان کاتالیزور آماده شد. پس از آن، نانوراکتور مزوپروس سیلیکا با محلولی از کمپلکس نمک و اسید سیتریک مخلوط گردید. در ادامه با کلسینه کردن^۲ و حذف مزوپروس سیلیکا کربن نانودات آب‌دوست ایجاد گردید. ویژگی مهم این روش به کارگیری حوزه‌های مزوپروس سیلیکا به عنوان بستر است که نه تنها منجر به توزیع نانوذرات به صورت یکنواخت می‌شود، بلکه مانع از تجمع کربن دات‌های در ابعاد نانو نیز می‌گردد.

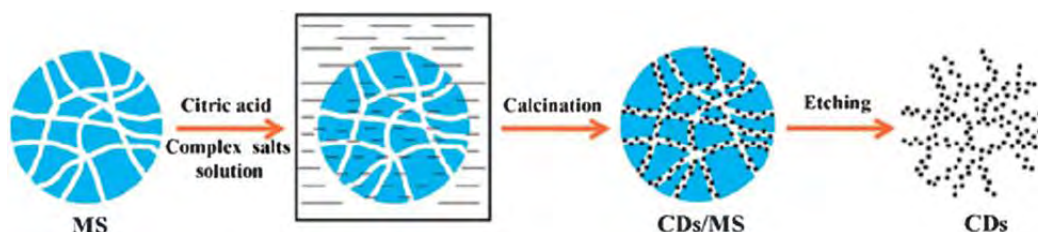
۲-۲-۳- سنتز با استفاده از امواج مایکروویو/ فراصوت

یکی از روش‌های ساده سنتز کربن نانودات‌ها، تجزیه در اثر حرارت با استفاده از امواج مایکرو و ترکیب پلی اتیلن گلاپکول و یک قند (برای مثال گلوکز یا فروکتوز) است [۲۸]. در روش سنتزی ارائه شده، مقادیر متفاوتی از پلی اتیلن گلاپکول و ساکارید در آب مقطر حل گردیده و محلول شفاف حاصل گردید. پس از آن محلول واکنش به مدت ۲ الی ۱۹ دقیقه تحت حرارت در آون مایکروویو ۵۰۰ وات قرار داده شد. با افزایش زمان واکنش، رنگ محلول ابتدا زرد و در نهایت قهوه‌ای تیره شد، که حاکی از تشکیل کربن نانودات می‌باشد (شکل ۶). کربن نانودات‌های به‌دست آمده با توجه به مدت زمان انجام واکنش اندازه و خصوصیات فوتولومینسانس متفاوتی داشته‌اند. زمان‌های

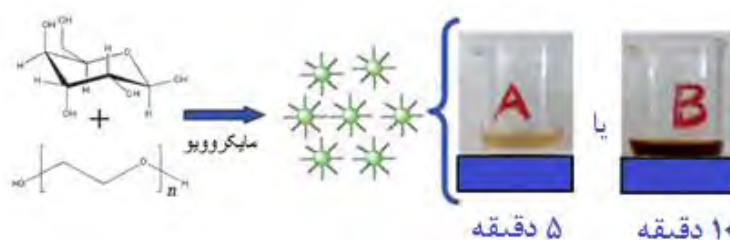
¹ Zhu et al

² Calcination

³ Peng and Travas

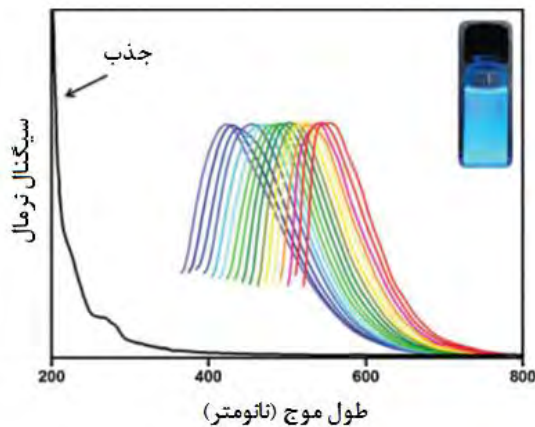


شکل ۵- نمودار پردازش شده برای سنتز کربن نانودات‌های فوتولومینسانس [۳۷]



شکل ۶- روش استفاده از امواج مایکرو برای سنتز کربن نانودات [۲۸]

مانند آنهایی که توسط روش کندی با لیزر [۳۷]، اکسیداسیون الکتروشیمیایی [۱۴]، یا روش‌های مایکروویو/فراصوت [۳، ۲۸] تهیه می‌شوند، دارای یک نوار جذبی در حدود ۳۲۰-۲۶۰ nm هستند.

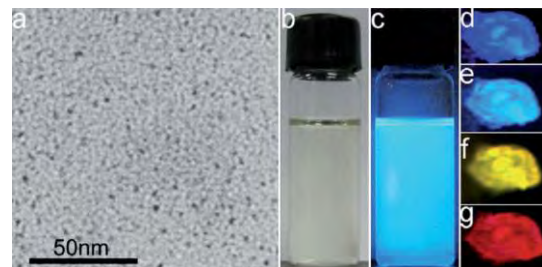


شکل ۸- طیف جذبی و طیف انتشار فوتولومینسنت کربن نانودات با افزایش طول موج برانگیختگی (شروع از ۳۵۰ nm با افزایش ۱۵ nm). عکس کنار: تصویر فوتولومینسنت محلول کربن نانودات زیر یک لامپ UV (۳۶۵ nm). شدت‌های فوتولومینسنت نرمال در واحدهای اختیاری رسم شده است [۴۴].

۳-۲- فوتولومینسانس

مطالعه خواص نوری در کربن نانودات‌ها با توجه به سازوکارهای فوتولومینسانس آنها است که ارتباط مستقیم با روش سنتز و عامل‌دار کردن سطح آنها دارد [۴۵، ۴۶]. دو سازوکار اصلی فوتولومینسنت که برای کربن نانودات‌ها پیشنهاد شده است انتشار توسط تله‌های انرژی سطحی و اثر اندازه کوانتومی است [۴۷]. انتشار آبی (طول موج‌های کوتاه‌تر) از اثر اندازه کوانتومی ناشی می‌شود در حالیکه انتشار سبز (طول موج‌های بلندتر) در اثر تله‌های انرژی سطحی است. این نکته با عامل‌دار نمودن کربن نانودات‌ها با گروه‌های دارای عامل آمینی و همچنین کربن نانودات احیاء شده با سدیم بوروهیدرید در شکل ۹ قابل مشاهده است. کربن نانودات‌های احیاء شده با سدیم بوروهیدرید در ناحیه فرابنفش انتشار دارند چرا که در این حالت گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید سطحی حذف شده‌اند. در نتیجه، فوتولومینسنت غالب در آنها از اثر اندازه کوانتومی کربن نانوداتی که تقریباً فاقد گروه‌های اکسیژن سطحی است نشأت می‌گیرد [۴۸]. خاصیت لومینسانس کربن نانودات‌ها با نیمه عمر حالت برانگیخته ۵ نانوثانیه در طول موج ۴۵۰ nm از بین می‌رود. برای این اساس پیشنهاد گردیده است که از بین رفتن خصوصیت فوتولومینسنسی که برگرفته از اثر اندازه کوانتومی در کربن نانودات‌ها (کمتر از ۵ نانوثانیه) است، سریع‌تر از خصوصیت فوتولومینسنت حاصل از تله‌های سطحی انرژی (بین ۵ تا ۱۰ نانوثانیه) می‌باشد [۴۸]. کنترل نمودن خصوصیت فوتولومینسنت کربن نانودات‌ها از طریق دستکاری گروه‌های عاملی سطحی نسبت به کنترل اندازه کوانتومی آن آسان‌تر است [۴۹]. با این

سنتز هیدروترمال-مایکروویو کربن دات‌های فلورسنت از اکسید گرافیت توسط ژنگ و همکاران^۱ مورد مطالعه قرار گرفت [۱۷]. آنها روش ساده‌ای برای سنتز کربن نانودات‌ها از گلوکز یا کربن فعال با استفاده از امواج فراسوت، ارائه نمودند. این قبیل کربن نانودات‌های فلورسنت محلول در آب می‌توانند در گستره طیفی مرئی تا نزدیک با زیرقرمز قابلیت انتشار فوتولومینسنت داشته باشند (شکل ۷). قابل ذکر است که نشر نزدیک زیرقرمز (NIR) کربن نانودات‌ها می‌تواند با برانگیختگی در ناحیه NIR به دست آید. علاوه بر آن، کربن نانودات حاصله خواص فلورسنت بسیار عالی از خود نشان می‌دهد.



شکل ۷- (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی کربن نانودات مشتق شده از گلوکز با قطر میانگین کمتر از ۵ nm. (b) تصویر کربن نانودات پراکنده شده در آب تحت نور خورشید (c) و نور فرابنفش (d) با طول موج ۳۶۵ nm. (e-g) تصویر میکروسکوپ الکترونی کربن نانودات‌ها تحت برانگیختگی‌های مختلف از ۳۶۰-۳۹۰-۴۷۰-۵۴۰ nm [۱۷].

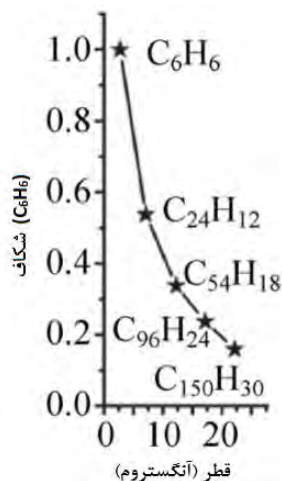
۳-۱- سازوکار فوتولومینسانس و جذب کربن نانودات‌ها

۳-۱- جذب

کربن نانودات‌ها معمولاً جذب نور آشکاری در منطقه فرابنفش، با کشیدگی انتها تا محدوده مرئی نشان می‌دهند. نوار متمرکز در ناحیه ۲۵۰-۳۰۰ nm که در کربن نانودات‌ها وجود دارد به عنوان پیک گذار $\pi-\pi^*$ شناخته شده است (شکل ۸). کربن نانودات‌هایی که به روش بالا-پایین سنتز می‌شوند، عموماً خصوصیات جذبی وابسته به اندازه ذرات در گستره طول موجی از ۲۰۰ تا ۲۵۲ nm از خود نشان می‌دهند [۳۹، ۴۰]. علاوه بر این، گروه‌های عاملی سطحی نیز نقش مهمی در تعیین طول موج جذبی کربن نانودات‌ها دارند. به عنوان مثال، نوار جذبی کربن نانودات‌ها پس از عامل‌دار شدن با گروه‌های آمینی (مانند آمونیاک یا ۴ و ۷ و ۱۰-تری اکسا-۱ و ۱۳-تری دکان دی آمین (TTDDA) یا اورگانوسیلان‌ها به طول موج‌های بلندتری افزایش پیدا می‌کند [۳۸، ۴۱، ۴۲]. جالب توجه است که کربن نانودات‌های تهیه شده از طریق روش‌های مختلف ویژگی‌های متفاوت جذب نوری از خود نشان می‌دهند. به عنوان مثال، کربن نانودات‌های بر پایه گلوکز که از طریق روش‌های هیدروترمال حرارتی مایکروویو و فراسوت تهیه شده‌اند، دارای اشکال مختلف نوار جذبی در حدود ۲۵۰-۳۰۰ nm می‌باشند [۴۳، ۴۶]. بسیاری از کربن نانودات‌ها

^۱ Zheng et al

می‌یابد. انرژی این شکاف در محدوده طیفی قابل مشاهده از قطعات گرافن با قطر ۱/۲ تا ۱/۴ nm به دست آمد که به خوبی با انتشار قابل مشاهده از کربن نانودات‌های با قطر کمتر از ۳ nm در توافق است. بنابراین، آنها نتیجه گرفتند که انتشار قوی کربن نانودات‌ها در حقیقت از ساختار گرافیت در اندازه کوانتومی نشأت گرفته است.



شکل ۱۱- فاصله ترازهای انرژی HOMO و LUMO وابسته به اندازه قطعات گرافنی [۵۱]

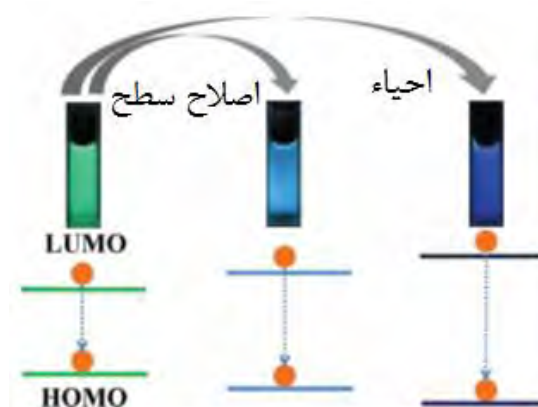
۳-۲-۲- تله‌های انرژی سطحی در کربن نانودات‌ها

گروه‌های عاملی دارای سطوح انرژی مختلفی هستند که می‌توانند منجر به ایجاد گروهی از تله‌های انرژی شوند. هنگامی که یک نور در یک طول موج خاص برانگیخته می‌شود سبب درخشانی کربن نانودات گردیده و در این شرایط حالت سطحی تله‌های انرژی تعیین کننده انتشار خواهد بود. پس از اثر ناپذیر ساختن سطح^۳ کربن نانودات مانند اکسیداسیون و یا سایر واکنش‌های اصلاح سطح با گروه‌های آلی مشخصی نشر فوتولومینسانس در اثر انتقال به سرخ^۴ به روشنی نمایان می‌گردد. عامل‌های اثر ناپذیرکننده سطح معمولاً مولکول‌های حاوی گروه‌های آمینی یا پلیمرهایی شامل ۴ و ۷ و ۱۰- تری اکسا-۱ و ۱۳-تری دکان دی آمین [۳۸]، ۱-هگزادسیل آمین [۵۲]، اکتادسیل آمین [۵۳]، پلی اتیلن گلاکول، N-بتا آمینواتیل-گاما آمینوپروپیل متیل دی متوکسی سیلان [۵۴] می‌باشند.

^۳ Surface passivation treatments

^۴ Red-shift

وجود، ژائو و همکارانش^۱ ادعا کردند که وابستگی فوتولومینسانس کربن نانودات‌ها در طول موج‌های نشری تنها به دلیل تفاوت در اندازه ذرات است و به مکان‌های متفاوت تله‌های انرژی بر روی ذرات با اندازه مشابه ارتباطی ندارد [۲۲]. از طرف دیگر رفتار نوری کربن نانودات‌ها می‌تواند نه تنها بر اثر تأثیر ذرات در اندازه‌های متفاوت باشد، بلکه توزیع مکان‌های انرژی بروی هر کربن دات نیز تأثیرگذار است [۵].



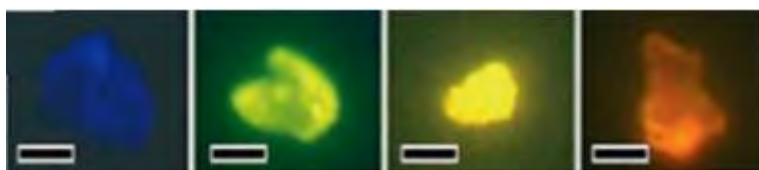
شکل ۹- طرحی از تغییرات شکاف پیوند در کربن نانودات عامل دار شده با گروه‌های عامل آمینی و کربن نانودات احیاء شده با سدیم بوروهیدرید [۴۸]

۳-۲-۱- اثر اندازه کوانتومی در کربن نانودات‌ها

مطالعات اندکی در خصوص اثر اندازه کوانتومی در کربن نانودات‌ها وجود دارد [۵۰]. کانگ و همکارانش^۲ روشی الکتروشیمیایی با کنترل گرانیروی را برای آماده‌سازی کربن نانودات‌ها ارائه داده‌اند [۵۱]. پس از انجام فرایند جداسازی و خالص‌سازی، کربن نانودات‌ها در اندازه ۱/۲ تا ۳/۸ nm به دست آمدند. آنها مشخص نمودند که خصوصیات فوتولومینسانس کربن نانودات‌ها با اندازه آنها در ارتباط است (شکل ۱۰) به گونه‌ای که کربن نانودات‌های در اندازه‌های کوچک ۱/۲ nm در ناحیه فرابنفش، کربن نانودات‌های در اندازه‌های متوسط ۱/۵ تا ۳ nm در ناحیه نور مرئی و کربن نانودات‌های در اندازه‌های بزرگ ۳/۸ nm در ناحیه نزدیک مادون قرمز نشر دارند. برای اثبات این مدعا و توضیح بیشتر نتایج حاصله کانگ و همکارانش از روش‌های محاسباتی برای بررسی ارتباط بین خصوصیت فوتولومینسانس کربن نانودات‌ها و اندازه آنها استفاده نمودند. شکل ۱۱ نشان می‌دهد که شکاف بین ترازهای انرژی HOMO-LUMO به اندازه قطعات گرافنی وابسته است. هنگامی که اندازه قطعه افزایش می‌یابد، شکاف بین دو تراز انرژی به تدریج کاهش

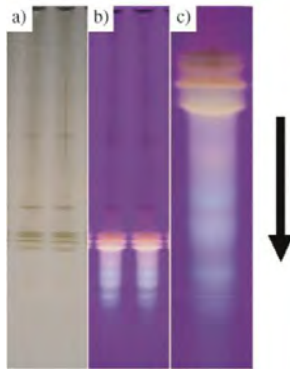
^۱ Zhao et al

^۲ Kang et al



شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی کربن نانودات‌های فلورسنت با طول موج تحریک ۳۶۰ nm (نوار مقیاس: ۵۰ میلی متر است) [۵۱]

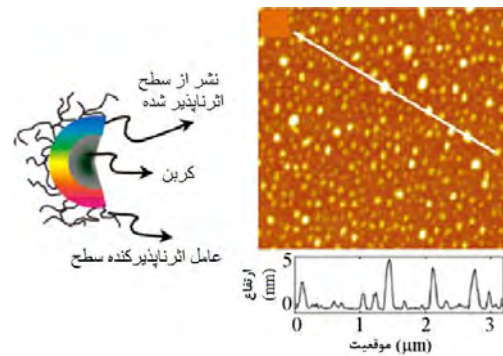
به دلیل اکسیداسیون متفاوت سطح می باشد [۱۵].



شکل ۱۳- جدایی الکتروفورتیک کربن نانودات فلورسنت تابش داده شده توسط نور سفید (a) و نور فرابنفش با طول موج 313 nm (b). نمای از نزدیک گروه‌های فلورسنت c است. فلش سمت راست جهت مهاجرت را نشان می‌دهد [۱۵].

تانگ و همکاران^۳ مشخص نمودن که فوتولومینسنت دوگانه کربن نانودات‌ها در حقیقت به هسته و نشر حالت سطح ارتباط دارد [۵۸]. آنها با انجام اندازه‌گیری فلئورسانس وابسته به دما دریافتند که نوارهای دوگانه نشری، وابستگی دمایی مشابهی از خود نشان می‌دهند (شکل ۱۴). برهم‌کنش‌های قوی الکترون-الکترون و برهم‌کنش‌های ضعیف الکترون-فونون^۴ عامل اصلی پهن‌شدگی نوار فوتولومینسنت حتی در ۷۷ درجه کلوین می‌باشد. همچنین، کربن نانودات تهیه شده از اسید سیتریک و اتیلن دی آمین فوتولومینسنت آبی با بازده کوانتومی بالا در حدود ۸۰/۶٪ از خود نشان داده است [۵۹]. علاوه بر این، پیش‌سازهای حاوی گروه‌های آمینی مانند گلیسین [۶۰]، کیتوسان [۶۱] و ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان [۶۲]، نیز برای تهیه کربن نانودات‌ها بدون بی‌اثرسازی سطح بترتیب با بازده کوانتومی ۳۰/۶، ۴۳ و ۴۲/۴٪ استفاده شده است. همچنین، کاهش شیمیایی توسط سدیم بوروهیدرید [۶۳]، هیدرازین [۶۴] و کاهش فتوشیمیایی با نور فرابنفش [۶۵] نیز به منظور افزایش بازده کوانتومی کربن نانودات‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

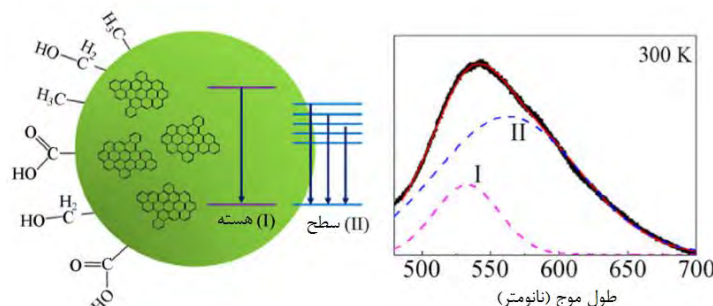
از اولین گزارش سنتز کربن نانودات‌های فولتورست [۴]، که در سال ۲۰۰۴ از طریق الکتروفورز و تصفیه نانولوله‌های کربن حاصل شد، اثبات گردید که اغلب مراکز فوتولومینسنت کربن نانودات‌ها بروی سطح آنها قرار دارند. سان و همکاران^۱ به صورت سیستمی سازوکار بی‌اثرسازی سطح با پلی اتیلن گلیکول در کربن نانودات‌ها را مورد بررسی قرار دادند. در ابتدا کربن نانودات به روش کندیگی با لیزر از هدف کربنی در حضور بخار آب و گاز حامل آرگون تهیه شد [۳۴]. این گروه تحقیقاتی اثبات کردند که بسیاری از مولکول‌های آلی می‌توانند سبب اثرناپذیری سطح کربن نانودات‌ها شوند و افزون بر آن تله‌های انرژی سطحی کنترل‌کننده سازوکار فوتولومینسنت می‌باشند. اگر چه برانگیختگی ممکن است سبب القای شکاف پیوندهای جذبی شود، اما توسط انتشار حالت سطحی در کربن نانودات‌ها کنترل می‌شود [۵۵]. شکل ۱۲ ساختار کربن نانودات و توپوگرافی تصویر میکروسکوپ الکترونی AFM از کربن نانودات بر روی بستر میکا را نمایش می‌دهد [۵۶].



شکل ۱۲- ساختار کربن نانودات و توپوگرافی تصویر میکروسکپ الکترونی *AFM* از کربن نانودات بر روی بستر میکا با مشخصات ارتفاع در امتداد خط موجود در تصویر [۵۶].

تحقیقات دیگر بر روی اکسیداسیون سطح در طول فرآیند آماده‌سازی کربن نانودات‌ها انجام پذیرفت و مشخص گردید که حضور گروه‌های اکسیژن بر روی هسته کربن عامل اصلی نشر در کربن نانودات‌ها می‌باشند [۵۷، ۳۵].

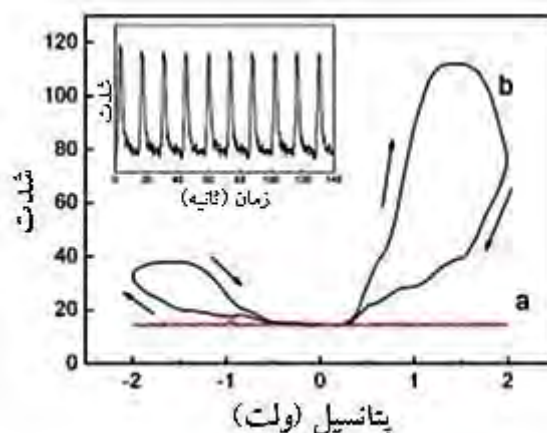
مائو و همکارانش^۲ کربن نانودات‌های رنگارنگ حاصل از اکسید نمودن دوده شمع را تهیه نمودند (شکل ۱۳). گستره فوتولومینسنت آن از بنفش به قرمز

³ Tang et al⁴ Phonon¹ Sun et al² Mao et al

شکل ۱۴- نوار دوگانه فلئورسنت مشاهده شده در کریز نانودات‌ها که می‌تواند به نشر هسته/اتم کریز و حالت سطح آن نسبت داده شود [۵۸].

۳-۳- لومینسانس الکتروشیمیایی

لومینسانس الکتروشیمیایی به گستردگی برای بررسی نشر فلورسنت کربن نانودات‌ها یا نانوبلورهای نیمه هادی انجام پذیرفته است [۲۸]. رفتار لومینسانس الکتروشیمیایی کربن نانودات‌ها مشابه سایر کوانتوم دات‌ها مانند کادمیم-سلنیم و یا نانوبلورهای سیلیسیم می‌باشد [۲۸]. لذا، سازوکار لومینسانس الکتروشیمیایی کربن نانودات‌ها به این صورت توضیح داده می‌شود: در مرحله اول، حالت اکسید شده (R^+) و حالت احیاء شده (R^-) کربن نانودات‌ها در یک چرخه به صورت بالقوه تشکیل می‌شود. سپس خنثی سازی دو حامل بارهای مخالف (R^+ و R^-) اتفاق می‌افتد تا حالت برانگیخته (R^*) تشکیل گردد. کربن دات برانگیخته (R^*) به حالت پایه برگشت می‌کند و طی این فرآیند تابشی درخشان با نشر یک فوتون از خود ساطع می‌نماید. جالب توجه است که شدت لومینسانس الکتروشیمیایی آن‌دیک بزرگ‌تر از کاتدیک بوده و نشان می‌دهد که R^+ از R^- ثبات بیشتری دارد. علاوه بر این، پاسخ لومینسانس الکتروشیمیایی در طول زمان نسبتاً ثابت (شکل ۱۵) است که به طور ضمنی کاربردهای لومینسانس الکتروشیمیایی را در حسگرها بیشتر می‌کند.



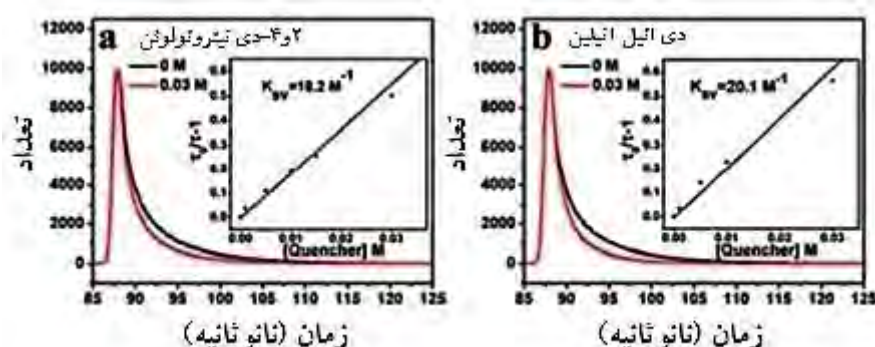
شکل ۱۵- پاسخ لومینسانس الکتروشیمیایی بدون کربن نانودات (a) و با حضور کربن نانودات (b) در الکتروکسید ایندیم-قلع در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر ۷. تصویر کوچک‌تر داخل، پاسخ آندی لومینسانس الکتروشیمیایی در طول اسکن $v=0.1 \text{ V s}^{-1}$ می‌باشد [۲۸].

۴-۳- خصوصیات انتقال الکترون فوتوالقایی

خصوصیات فوتولومینسانس کربن نانودات‌ها توسط گروه‌های الکترون دهنده یا الکترون کشنده در محلول اطفاء^۱ می‌شود چرا که کربن نانودات‌های برانگیخته نوری هم الکترون دهنده و هم الکترون کشنده‌های خوبی محسوب می‌شوند. این خصوصیات جالب انتقال الکترون فوتوالقایی سبب گردیده است که کربن نانودات‌ها به عنوان تبدیل کننده‌های خوب انرژی نوری در کاربردهای مختلف مورد تحقیق قرار گیرند [۶۶]. کانگ و همکارانش^۲ گزارش دادند که کربن نانودات به دست آمده با استفاده از روش الکتروشیمیایی به کمک قلیا، انتقال الکترون فوتوالقایی خوبی دارد [۱۳]. شکل ۱۶ تجزیه لومینسانس (برانگیختگی ۴۸۵ nm، پایش با فیلتر ۵۵۰ nm) کربن نانودات که توسط پذیرنده الکترون ۲ و ۴-دی نیترو تولوئن و دهنده الکترون N و N-دی اتیل آنیلین اطفاء شده است را نشان می‌دهد. نتایج به وضوح تایید می‌کنند که طیف فوتولومینسانس کربن نانودات توسط هر دو گروه الکترون دهنده یا الکترون کشنده فرو نشست می‌کند. بر این اساس کربن نانودات‌ها هم دهنده و هم کشنده بسیار خوب الکترون می‌باشند. در این راستا، سیستم کاتالیزور نوری کربن نانودات/نقره/سیلورفسفات طراحی شد که فعالیت کاتالیزور نوری بسیار عالی از خود نشان داد. رفتار کاتالیزور نوری به حلال وابسته است و در حلال‌های قطبی که فرآیند اطفاء از طریق یک سازوکار انتقال الکترون می‌باشد، موثرتر به نظر می‌رسد. مطالعات اندکی در مورد خصوصیات انتقال الکترون فوتوالقایی کربن نانودات‌ها وجود دارد و مطالعات بیشتری به منظور بررسی کاربردهای کربن نانودات‌ها در کاتالیزورها، سلول‌های خورشیدی و غیره مورد نیاز است.

¹ Quench

² Kang et al



شکل ۱۶- تجزیه لومینسانس (برانگیختگی در ۴۸۵ nm، پایش با فیلتر ۵۵۰ nm) کربن نانودات در (a) ۴-دی نیترو تولوئن و (b) N و N-دی اتیل آنیلین [۱۳].

۴- نتیجه‌گیری

در این بررسی تحقیقات بر روی کربن نانودات‌ها با تمرکز بر خواص فوتولومینسانس آنها ارائه گردیده است. خصوصیات فوتولومینسانس و نوری کربن نانودات‌ها موضوعی جالب و جذاب است که زمینه‌ساز انجام تحقیقات بیشتر بر روی این نانوساختارهای تازه حضور یافته می‌شود. قابلیت کربن نانودات‌ها در ذخیره‌سازی و انتقال الکترون تحت تاثیر نور کم‌انرژی آسان‌تر و بررسی قرار می‌گیرد. در آینده، انتظار ظهور مسیرهای سنتزی آسان‌تر و موثرتر و کاربردهای خلاقانه‌تری همراه با درک بالقوه در خصوص کربن نانودات‌ها

۵- مراجع

1. P. Roy, P.-C. Chen, A. P. Periasamy, Y. N. Chen, H. T. Chang, "Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications", *Mater. today*, 18, 447-458, **2015**.
2. Y. Wang, A. Hu, "Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications", *J. Mater. Chem. C*, 2, 6921-6939, **2014**.
3. A. B. Bourlino, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Zboril, V. Georgakilas, E. P. Giannelis, "Photoluminescent carbogenic dots", *Chem. Mater.*, 20, 4539-4541, **2008**.
4. X. Y. Xu, R. Ray, Y. L. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. A. Scrivens, "Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments", *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 12736-12737, **2004**.
5. S. C. Ray, A. Saha, N. R. Jana, R. Sarkar, "Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application", *J. Phys. Chem. C*, 113, 18546-18551, **2009**.
6. H. T. Li, X. D. He, Y. Liu, H. Huang, S. Y. Lian, S. T. Lee, Z. H. Kang, "One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties", *Carbon*, 49, 605-609, **2011**.
7. H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S. T. Lee, "Carbon nanodots: synthesis, properties and applications", *J. Mater. Chem.*, 22, 24230-24253, **2012**.
8. S. N. Baker, G. A. Baker, "Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, 6726-6744, **2010**.
9. C. I. Weng, H. T. Chang, C. H. Lin, Y. W. Shen, B. Unnikrishnan, Y. J. Li, C. C. Huang, "One-step synthesis of biofunctional carbon quantum dots for bacterial labeling", *Biosens. Bioelectron.*, 68, 1-6, **2015**.
10. X. F. Jia, J. Lia, E. K. Wang, "One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence", *Nanoscale*, 4, 5572-5575, **2012**.
11. H. C. Zhang, H. Ming, S. Lian, H. Huang, H. Li, L. Zhang, Y. Liu, Z. Kang, S. T. Lee, "Fe₂O₃/ carbon quantum dots complex photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity under visible light", *Dalton Trans.*, 40, 10822-10825, **2011**.
12. H. C. Zhang, H. Huang, H. Ming, H. T. Li, L. L. Zhang, Y. Liu, Z. H. Kang, "Carbon quantum dots/Ag₃PO₄ complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light", *J. Mater. Chem.*, 22, 10501-10506, **2012**.
13. S. J. Yu, M. W. Kang, H. C. Chang, K. M. Chen, Y. C. Yu, "Bright fluorescent nanodiamonds: no photobleaching and low cytotoxicity", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 17604-17605, **2005**.
14. J. G. Zhou, C. Booker, R. Y. Li, X. T. Zhou, T.-K. Sham, X. L. Sun, Z. F. Ding, "An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)", *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 744-745, **2007**.
15. H. P. Liu, T. Ye, C. D. Mao, "Fluorescent carbon nanoparticles Derived from candle soot", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 6473-6475, **2007**.
16. Y. Q. Dong, N. N. Zhou, X. M. Lin, J. P. Lin, Y. W. Chi, G. N. Chen, "Extraction of electrochemiluminescent oxidized carbon quantum dots from activated carbon", *Chem. Mater.*, 22, 5895-5899, **2010**.
17. Q. L. Wang, H. Z. Zheng, Y. J. Long, L. Y. Zhang, M. Gao, W. J. Bai, "Microwave-hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from graphite oxide", *Carbon*, 49, 3134-3140, **2011**.
18. L. Cao, X. Wang, M. J. Mezziani, F. Lu, H. Wang, P. G. Luo, Y. Lin, B. A. Harruff, L. M. Veca, D. Murray, S. Y. Xie, Y. P. Sun, "Carbon dots for multiphoton bioimaging", *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11318-11319, **2007**.
19. S. T. Yang, L. Cao, P. G. Luo, F. S. Lu, X. Wang, H. F. Wang, M. J. Mezziani, Y. F. Liu, G. Qi, Y. P. Sun, "Carbon dots for optical imaging in vivo", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 11308-11309, **2009**.
20. H. T. Li, X. D. He, Z. H. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. L. Liu, S. Y. Lian, C. H. A. Tsang, X. B. Yang, S. T. Lee, "Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, 4430-4434, **2010**.
21. J. Lu, J. X. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K. P. Loh, "One-Pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids", *ACS Nano*, 3, 2367-57, **2009**.
22. Q. L. Zhao, Z. L. Zhang, B. H. Huang, J. Peng, M. Zhang, D. W. Pang, "Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite", *Chem. Commun.*, 5116-5118, **2008**.
23. L. Tian, D. Ghosh, W. Chen, S. Pradhan, X. Chang, S. Chen, "Nanosized carbon particles from natural gas soot", *Chem. Mater.*, 21, 2803-2809, **2009**.
24. D. Pan, J. Zhang, Z. Li, M. Wu, "Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots", *Adv. Mater.*, 22, 734-738, **2010**.
25. D. Y. Pan, J. C. Zhang, Z. Li, C. Wu, X. M. Yan, M. H. Wu, "Observation of pH-, solvent-, spin-, and excitation-dependent blue photoluminescence from carbon nanoparticles", *Chem. Commun.*, 46, 3681-3683, **2010**.
26. Q. Liang, W. Ma, Y. Shi, Z. Li, X. Yang, "Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications", *Carbon*, 60, 421-428, **2013**.
27. Y. Xiu, Q. Gao, G. D. Li, K. X. Wang, J. S. Chen, "Preparation and tunable photoluminescence of carbogenic nanoparticles confined in a microporous magnesium-aluminophosphate", *Inorg. Chem.*, 13, 5859-5867, **2010**.
28. H. Zhu, X. L. Wang, Y. L. Li, Z. J. Wang, F. Yang, X. R. Yang, "Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties", *Chem. Commun.*, 5118-5120, **2009**.
29. H. T. Li, X. D. He, Y. Liu, H. Yu, Z. H. Kang, S. T. Lee, "Synthesis of fluorescent carbon nanoparticles directly from active carbon via a one-step ultrasonic treatment", *Mater. Res. Bull.*, 46,

- 147-151, **2011**.
30. X. H. Wang, K. G. Qu, B. L. Xu, J. S. Ren, X. G. Qu, "Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents", *J. Mater. Chem.*, **21**, 2445-2450, **2011**.
 31. M. L. Mueller, X. Yan, J. A. McGuire, L. S. Li, "Triplet states and electronic relaxation in photoexcited graphene quantum dots", *Nano Lett.*, **10**, 2679-2682, **2010**.
 32. X. Yan, X. Cui, B. S. Li, L. S. Li, "Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics", *Nano Lett.*, **10**, 1869-1873, **2010**.
 33. M. L. Meuller, X. Yan, B. Dragnea, L. S. Li, "Slow hot-carrier relaxation in colloidal graphene quantum dots", *Nano Lett.*, **11**, 56-60, **2010**.
 34. Y. P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K. A. S. Fernando, P. Pathak, M. J. Mezziani, B. A. Harruff, X. Wang, H. F. Wang, P. J. G. Luo, H. Yang, M. E. Kose, B. L. Chen, L. M. Veca, S. Y. Xie, "Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7756-7757, **2006**.
 35. S. L. Hu, K. Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N. Q. Zhao, X. W. Du, "One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation", *J. Mater. Chem.*, **19**, 484-488, **2009**.
 36. R. L. Liu, D. Q. Wu, S. H. Liu, K. Koynov, W. Knoll, Q. Li, "An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4598-4601, **2009**.
 37. J. Zong, Y. H. Zhu, X. L. Yang, J. H. Shen, C. Z. Li, "Synthesis of photoluminescent carbogenic dots using mesoporous silica spheres as nanoreactors", *Chem. Commun.*, **47**, 764-766, **2011**.
 38. H. Peng, J. Travas-Sejdic, "Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates", *Chem. Mater.*, **21**, 5563-5566, **2009**.
 39. S. Kim, S. W. Hwang, M. K. Kim, D. Y. Shin, D. H. Shin, C. O. Kim, S. B. Yang, J. H. Park, E. Hwang, S. H. Choi, G. Ko, S. Sim, C. Sone, H. J. Choi, S. Bae, B. H. Hong, "Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: interplay between size and shape", *ACS Nano*, **6**, 8203-8208, **2012**.
 40. J. Peng, W. Gao, B. K. Gupta, Z. Liu, R. K. Aburto, L. Ge, L. Song, L. B. Alemany, X. Zhan, G. Gao, S. A. Vithayathil, B. A. Kaiparettu, A. A. Marti, T. Hayashi, J. J. Zhu, P. M. Ajayan, "Graphene quantum dots derived from carbon fibers", *Nano Lett.* **12**, 844-849, **2012**.
 41. H. Tetsuka, R. Asahi, A. Nagoya, K. Okamoto, I. Tajima, R. Ohta, A. Okamoto, "Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots", *Adv. Mater.*, **24**, 5333-5338, **2012**.
 42. Z.-C. Yang, M. Wang, A. M. Yong, S. Y. Wong, X.-H. Zhang, H. Tan, A. Y. Chang, X. Li, J. Wang, "Intrinsically fluorescent carbon dots with tunable emission derived from hydrothermal treatment of glucose in the presence of monopotassium phosphate", *Chem. Commun.*, **47**, 11615-11617, **2011**.
 43. L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K. S. Teng, C. M. Luk, S. Zeng, J. Hao, S. P. Lau, "Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots", *ACS Nano*, **6**, 5102-5110, **2012**.
 44. P. C. Hsu, Z.-Y. Shih, C.-H. Lee, H.-T. Chang, "Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots", *Green Chem.*, **14**, 917-920, **2012**.
 45. Z. H. Kang, Y. Liu, S. T. Lee, "Small-sized silicon nanoparticles: new nanolights and nanocatalysts", *Nanoscale*, **3**, 777-791, **2011**.
 46. Z. F. Ding, B. M. Quinn, S. K. Haram, L. E. Pell, B. A. Korgel, A. J. Bard, "Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence from silicon nanocrystal quantum dots", *Science*, **296**, 1293-1297, **2002**.
 47. S. Zhu, J. Zhang, A. Tang, C. Qiao, L. Wang, H. Wang, X. Liu, B. Li, Y. Li, W. Yu, X. Wang, H. Sun, B. Yang, "Surface chemistry routes to modulate the photoluminescence of graphene quantum dots: from fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications", *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 4732-4740, **2012**.
 48. F. Liu, M.-H. Jang, H. D. Ha, J.-H. Kim, Y.-H. Cho, T. S. Seo, "Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: origin of blue and green luminescence", *Adv. Mater.*, **25**, 3657-3662, **2013**.
 49. K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, "Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications", *Nat. Chem.*, **2**, 1015-1024, **2010**.
 50. S. Zhu, Y. S. X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang, "The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective", *Nano Research*, **8**, 355-381, **2015**.
 51. H. T. Li, X. D. He, Z. H. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. L. Liu, S. Y. Lian, C. H. Tsang, X. B. Yang, S.-T. Lee, "Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4430-4434, **2010**.
 52. F. Wang, S. Pang, L. Wang, Q. Li, M. Kreiter, C.-Y. Liu, "One-Step synthesis of highly luminescent carbon dots in noncoordinating solvents", *Chem. Mater.*, **22**, 4528-4530, **2010**.
 53. V. N. Mochalin, Y. Gogotsi, "Wet chemistry route to hydrophobic blue fluorescent nanodiamond", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4594-4595, **2009**.
 54. F. Wang, Z. Xie, H. Zhang, C.-Y. Liu, Y.-G. Zhang, "Highly luminescent organosilane-functionalized carbon dots", *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1027-1031, **2011**.
 55. X. Wang, L. Cao, S.-T. Yang, F. S. Lu, M. J. Mezziani, L. L. Tian, K. W. Sun, M. A. Bloodgood, Y.-P. Sun, "Bandgap-like strong fluorescence in functionalized carbon nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 5310-5314, **2010**.
 56. L. Cao, X. Wang, M. J. Mezziani, F. S. Lu, H. F. Wang, P. J. G. Luo, Y. Lin, B. A. Harruff, L. M. Veca, D. Murray, S.-Y. Xie, Y.-P. Sun, "Carbon dots for multiphoton bioimaging", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11318-11319, **2007**.
 57. X. Y. Li, H. Q. Wang, Y. Shimizu, A. Pyatenko, K. Kawaguchi, N. Koshizaki, "Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents", *Chem. Commun.*, **47**, 932-934, **2011**.
 58. P. Yu, X. M. Wen, Y.-R. Toh, J. Tang, "Temperature- dependent fluorescence in carbon dots", *J. Phys. Chem. C*, **116**, 25552-25557, **2012**.
 59. S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang, "Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 3953-3957, **2013**.
 60. P. C. Hsu, H.-T. Chang, "Synthesis of high-quality carbon nano dots from hydrophilic compounds: role of functional groups", *Chem. Commun.*, **48**, 3984-3986, **2012**.
 61. Y. Yang, J. Cui, M. Zheng, C. Hu, S. Tan, Y. Xiao, Q. Yang, Y. Liu, "One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan", *Chem. Commun.*, **48**, 380-382, **2012**.
 62. P. C. Chen, Y.-N. Chen, P.-C. Hsu, C.-C. Shih, H.-T. Chang, "Photoluminescent organosilane-functionalized carbon dots as temperature probes", *Chem. Commun.*, **49**, 1639-1641, **2013**.
 63. H. Z. Zheng, Q. L. Wang, Y. J. Long, H. J. Zhang, X. X. Huang, R. Zhu, "Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway", *Chem. Commun.*, **47**, 10650-10652, **2011**.
 64. G. Eda, Y.-Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.-A. Chen, I.-S. Chen, C.-W. Chen, M. Chhowalla, "Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide", *Adv. Mater.*, **22**, 505-509, **2010**.
 65. H. Sun, L. Wu, N. Gao, J. Ren, X. Qu, "Improvement of photoluminescence of graphene quantum dots with a biocompatible photochemical reduction pathway and its bioimaging application", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 1174-1179, **2013**.
 66. X. Wang, L. Cao, F. S. Lu, M. J. Mezziani, H. Li, G. Qi, B. Zhou, B. A. Harruff, F. Kernarrec, Y. P. Sun, "Photoinduced electron transfers with carbon dots", *Chem. Commun.*, 3774-3776, **2009**.