مروری بر نقاط کوانتومی کربن و پتانسیل استفاده به عنوان پرکننده در نانوکامپوزیت‌های لاستیکی

مهدی قنبری عدیوی*، اکبر شجاعی

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، صندوق پستی ۹۴۶۵-۱۱۱۵۵

*مسئول مکاتبات، پیام نگار: mehdighanbari2111@gmail.com

ویرایش نشده

چکیده

نقاط کوانتومی کربن زیر مجموعه‌ای خاص از نانوذرات کربنی هستند که اندازه آن‌ها حدود ۱۰ نانومتر است. از خواص منحصر به فرد آن‌ها می‌توان به سمیت پایین، بی اثر بودن شیمیایی، زیست سازگاری عالی و رفتار نور تابی قابل تنظیم با اصلاح سطح اشاره کرد. منابع خام متعددی برای تهیه نقاط کوانتومی کربن در طبیعت وجود دارد که هرکدام در خواص این ذرات تاثیر متفاوتی ایجاد می‌کند. برای تهیه این ذرات تا کنون روش‌های زیادی از جمله فرسایش لیزری، تابش مایکروویو، واکنش هیدروترمال، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، روش رفلاکس و فراصوت به کار گرفته شده اند. به دلیل اندازه ذرات کوچک نقاط کوانتومی کربن، آنها دارای خواص فلورسنت قابل تنظیم قوی هستند. از این ذرات می توان در کاربردهای متنوع مانند فتوکاتالیست، حسگر یونی، عکس برداری بیولوژیکی، تشخیص فلزات سنگین، تصفیه جذبی، ابر خازن، ساخت غشاء و تصفیه آلودگی آب بهره برد. در سالهای اخیر تحقیقات در زمینه استفاده از نقاط کوانتومی کربن در مواد پلیمری، به ویژه مواد کامپوزیتی تقویت شده با این نانوذرات، مورد توجه قرار گرفته است. این مسئله به دلیل خواص منحصر بفرد نقاط کوانتومی کربن از قبیل تجدیدپذیری، پایداری، خواص مکانیکی بالا، سبکی و ارزان بودن آنها می‌باشد. هدف از این مقاله مروری بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و پایداری نقاط کوانتومی کربن و معرفی انواع مواد اولیه، روش های‌ساخت، کاربردهای

آن‌ها بویژه در صنعت لاستیک می‌باشد. در انتها پیشرفت‌های اخیر در زمینه استفاده از نقاط کوانتومی کربن در محصولات لاستیکی و تأثیر آنها بر خواص مکانیکی و دینامیکی ارائه می‌گردد.

واژگان کلیدی: نقاط کوانتومی کربن، لاستیک، پرکننده، نانوکامپوزیت، تقویت کننده

A review on carbon quantum dots and their potential applications as filler in rubber nanocomposites

Mehdi Ghanbari Adivi*, and Akbar Shojaei

Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, P.O. Box: 11155-9465, Tehran, Iran

Abstract

Carbon quantum dots (CQDs) are a special subset of carbon nanoparticles whose average dimensions are about 10 nanometers. Their unique properties include low toxicity, chemical inertness, excellent biocompatibility, and tunable luminescence behavior by surface modification. There are many sources in nature for the synthesis of CQDs, each of which has different effects on the properties of these particles. To synthesize CQDs, many methods have been introduced so far, including laser ablation, microwave radiation, hydrothermal reaction, electrochemical oxidation, reflux method and ultrasonication. Due to the small particle size of CQDs, they have strong tunable fluorescent properties. Applications of these particles have been examined in various fields such as photocatalysis, ions sensor, biological imaging, heavy metal detection, adsorption treatment, supercapacitor, membrane fabrication and water pollution treatment. Research works about CQDs in polymeric materials, especially composite materials reinforced with these nanoparticles, have been of interest in recent years. This is due to unique properties such as renewability, stability, high mechanical properties, and low weight and comparatively low cost of these particles. This review article is aimed to discuss the physical, chemical and stability properties of CQDs, raw materials and methods used in their synthesis, as well as their potential applications in various fields, especially in the rubber industry. Furthermore, in this article, we discuss recent progress regarding the use of CQDs in rubber products and their effects on the improvement of mechanical and dynamic properties.

Keywords: Carbon quantum dots; rubber; filler; nanocomposite; reinforcement

ویراستن نشده

مقدمه

نقاط کوانتومی کربن به طور کلی دسته ای از نانوذرات هستند که دارای عنصر کربن بوده و اندازه آنها حدود ۱۰ نانومتر می-باشد.[۱] نقاط کوانتومی کربن نانومواد فلورسنت هستند که به دلیل اثر محصور شدن کوانتومی قوی، دارای خواص نورتابی و فوتوالکترونیکی قابل تنظیم هستند [۲]. گروه های عاملی اکسیژن دار روی سطوح نقاط کوانتومی کربن ساختار سطحی آن‌ها و اندازه ذرات را تغییر می‌دهد تا اثرات محصور شدن کوانتومی را نشان دهند.[۳] این نانوذرات به دلیل پایداری بالا، زیست سازگاری خوب، سمیت کم [۴] ، پراکندگی بالا در آب، هزینه ساخت کم و همچنین پایداری نوری عالی [۵] گزینه مناسبی جهت استفاده در تصفیه فاضلاب هستند. همچنین، نقاط کوانتومی کربن، فعالیت فلورسنت بالا، بی اثری شیمیایی و استحکام را به دلیل اثر محصور شدن کوانتومی و خواص پایداری نوری نشان می‌دهند [۳۲،۳۳]. بر اساس شکل ۱، رنگ نانوذرات زمانی که در معرض تابش نور فرابنفش قرار می‌گیرند به آبی روشن تبدیل می شود. هنگامی که الکترون ها به حالت پایه خود برمی گردند، یک فوتون به صورت یک رنگ آبی درخشان منتشر می شود [۸].

شکل ۱. شکل ظاهری محلول نقاط کوانتومی کربن تحت تابش نور فرابنفش و نورمرئی.[۶]

با این حال، خواص فلورسنت نقاط کوانتومی کربن نیز تحت تأثیر خواص انتشاری پیش سازهای کربن است که به عنوان ماده خام استفاده می‌شوند. تعداد زیادی از پیش سازهای کربن را می توان برای تهیه نانوذرات مورد نظر استفاده کرد [۹]. چندین ماده خام حاوی تعداد زیادی پیش سازهای کربن، مانند قندها، اسید سیتریک و کربوهیدرات‌ها، قبلاً به دلیل ساختارهای آلی پیچیده آن‌ها در ساخت نقاط کوانتومی کربن استفاده شده‌اند [۳۶،۳۷]. این ذرات می‌توانند در تشخیص یون‌های فلزات سنگین [۱۲]، حذف آلاینده های آلی و معدنی [۱۳] و تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های فاضلاب [۳۳،۴۰] به دلیل خواص نیمه هادی عالی ، فوتولومینسانس بالا، ضد باکتری بودن و انتقال الکترون تحت تاثیر تابش نور و ... استفاده

شوند. [۱۵] نقاط کوانتومی کربن نانوذرات نیمه هادی هستند که اساسا از مواد کربنی تشکیل شده اند. به همین دلیل این ذرات را می توان در علوم مربوط به نانوتکنولوژی [۱۶] و ساخت حسگرها، به دلیل بی اثر بودن شیمیایی متمایز و زیست سازگاری عالی [۱۷] به کار برد. همچنین می‌توان آن‌ها را در شناسایی مولکول‌های زیستی [۳۲،۴۵]، تشخیص فلزات سنگین [۱۹]، فرآیند فوتوکاتالیستی [۲۰] استفاده کرد. نقاط کوانتومی کربن دارای حساسیت بالایی نسبت به نور مرئی هستند که می‌تواند عملکرد فوتوکاتالیستی را افزایش دهد زیرا آن‌ها می توانند طیف نور خورشید را به طول موج مورد نظر برای فوتوکاتالیست تبدیل کنند [۲۲]. از لحاظ خواص مکانیکی نیز به دلیل ساختار نقاط کوانتومی کربن و هم چنین آرایش پیوندهای پیرامون اتم کربن، پایداری مکانیکی خوبی از خود نشان می دهند. وجود کربن هیبرید شده sp^2 در ساختار نقاط کوانتومی کربن، به آن ها اجازه می دهد تا در برابر نیروهای خارجی بدون تغییر شکل قابل توجه یا آسیب ساختاری مقاومت کنند [۲۳]. هدف این مقاله مروری بررسی ویژگی‌های نقاط کوانتومی کربن است که آن‌ها را برای کاربردهای متنوع مناسب می‌کند. مواد اولیه مورد استفاده در ساخت نقاط کوانتومی کربن، روش‌های ساخت و خصوصیات آن‌ها در این مقاله مروری مورد بحث قرار خواهند گرفت. علاوه بر این، پتانسیل کاربرد این نانوذرات به عنوان پرکننده و تقویت کننده در زمینه نانوکامپوزیت‌های لاستیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

مواد اولیه جهت تهیه نقاط کوانتومی کربن:

بر اساس مطالعات گذشته، نقاط کوانتومی کربن از منابع کربن طبیعی مختلف، مانند اسید سیتریک[۴]، ریز ذرات گرافیتی [۲۵]، شیر دناتوره شده [۱۹]، هیدروکسید سدیم[۲۶] ، کلم بروکلی [۲۷]، سیترات آمونیوم [۲۰]، علف [۱۳]، اسید هیومیک [۲۸]، اسید اسکوربیک [۲۴] و ژلاتین [۲۹]ساخته شده‌اند. در تحقیقات قبلی، مطالعات بسیار محدودی استفاده از ضایعات زیست توده را نیز برای ساخت نقاط کوانتومی کربن گزارش کرده اند [۶]. بنابراین، ساخت نانوذرات مذکور که از مواد زائد ساخته شده اند به عنوان بخشی از تحقیقات برای به حداقل رساندن ضایعات صنایع ضروری هستند. بر اساس مطالعات پیشین، اسید سیتریک یکی از رایج ترین مواد خام مورد استفاده در ساخت نقاط کوانتومی کربن است، زیرا از گروه های کربونیل،

ویرایش نشده

کربوکسیل و هیدروکسیل تشکیل شده است [۳۰]. برای تحقیقات آینده، این ماده خام را می توان با مواد پایداری که دارای ساختار شیمیایی مشابهی هستند جایگزین کرد. به عنوان مثال، مواد پایدار را می توان به طور بالقوه از ضایعات گیاهی، الیاف میوه، ضایعات پودرهای قهوه یا چای و همچنین ضایعات صنعت روغن نخل که دارای محتوای کربن بالایی هستند، به دست آورد. علاوه بر آن، این جهت تحقیقاتی می‌تواند به تحقق تخلیه نزدیک به صفر پسماندها، به ویژه از صنعت آسیاب روغن نخل، صنایع غذایی، مزارع چای و سایر زیست‌توده‌ها کمک کند. به طور کلی، نقاط کوانتومی کربن با عملکرد سطحی مولکول های آلی یا معدنی از طریق کربن و اکسیداسیون مواد خام ساخته می شوند [۳۱]. از مزایای استفاده از منابع کربن سبز یا ضایعات محصولات آلی برای ساخت این ذرات می‌توان به مقرون به صرفه بودن، سازگاری با محیط زیست و در دسترس بودن گسترده در طبیعت اشاره کرد [۵]. در همین حال، ساختار شیمیایی، اندازه کوانتومی و خواص درخشندگی نوری آن ها به ساختار شیمیایی مواد خام و روش‌های ساخت مورد استفاده بستگی دارد [۳۲]. تشکیل گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در ساختار این نانوذرات می‌تواند انتشار فلورسنت وابسته به تحریک ایجاد کند. علاوه بر این، خواص فیزیکی شیمیایی آن‌ها را می توان با تغییر غلظت پیش سازها، زمان واکنش، pH محلول و دمای واکنش تنظیم کرد [۳۱]. بنابراین، نقاط کوانتومی کربن، در کاربردهای چند منظوره تبدیل انرژی، دستگاه های الکترونیک نوری، تصویربرداری زیستی و فناوری‌های تصفیه آب مناسب هستند [۱۹]. علاوه بر این، ساخت نقاط کوانتومی کربن با استفاده از منابع کربن طبیعی بدون قرار گرفتن در معرض محیط اسیدی یا شیمیایی به دلیل اثرات کوانتومی بالا و غیرفعال شدن پیش سازها به شدت تشویق می-شود [۱۲]. اصلاح شیمیایی و عامل دار کردن سطح مواد خام آلی و معدنی می تواند خواص فیزیکی، ساختارهای شیمیایی و اثرات فلورسنت نانوذرات را بهبود بخشد [۳۳]. به عنوان مثال، نانوذرات مورد نظر در طول فرآیند ساخت خود با نیتروژن دوپ شده اند تا چگالی الکترونیکی آن ها تغییر کند. این روش همچنین می تواند خواص فلورسنت آن ها را افزایش دهد [۳۴]. مطالعات قبلی با موفقیت از گلوکز [۵۳،۷۹] و کلسترول [۳۱] به عنوان مواد خام برای سنتز نانوذرات استفاده کرده اند. با توجه به رشد شدید تولید روغن پالم و برخلاف درآمدهای اقتصادی بالا برای کشور، تولید روغن پالم نیز تعداد زیادی ضایعات مانند ضایعات خوشه های میوه تولید می کند که اثرات منفی بر محیط زیست می گذارد. از آنجایی که ضایعات

ویراستاری نشده

خوشه های میوه حاوی محتوای کربن بالایی هستند که عمدتاً الیاف تجدیدپذیر و سازگار با محیط زیست هستند [۳۶]، می‌توانند یک ماده اولیه خوب و قابل اعتماد برای تولید نقاط کوانتومی کربن با کیفیت بالا باشند.

روش های سنتز نقاط کوانتومی کربن:

برای تهیه این ذرات تا کنون روش های زیادی از جمله فرسایش لیزری، تابش مایکروویو، واکنش هیدروترمال، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، رفلاکس و فراصوت به کار گرفته شده اند. در جدول ۱ تهیه نقاط کوانتومی کربن با استفاده از مواد اولیه و روش های مختلف برای کاربردهای متنوع نشان داده شده است. در ادامه توضیح مختصری از هر روش ارائه می گردد.

مرجع	کاربرد/نوع مطالعه	شرایط واکنش	روش سنتز	مواد خام
۲۷	شناسایی یون نقره	۶ ساعت، ۱۹۰ °C	هیدروترمال	کلم بروکلی
۴۲	فتوکاتالیست	۴۰ ولت، ۵ روز	الکتروشیمیایی	میله های گرافیتی
۳۸	افزایش پاسخ الکتروشیمیایی	۲۴ ساعت، ۱۹۰ °C	رفلاکس	گرافیت مداد
۲۵	ساخت و مشخصه یابی	۴۰ وات، ۵۰ کیلوهرتز	فرسایش لیزری	ذرات گرافیتی
۳۴	حسگر تتراسایکلین	۱۰ دقیقه، ۲۰۰ °C	مایکروویو	زیلان
۳۵	فعالیت الکتروشیمیایی	۷۰۰ وات، ۴ ساعت	فراصوت	گلوکز

جدول ۱. ساخت نقاط کوانتومی کربن با استفاده از مواد اولیه و روش های مختلف برای کاربردهای متنوع.

روش رفلاکس: یکی از روش های سنتز، فراصوت نانولوله های کربنی چند جداره در مخلوطی از اسیدهای نیتریک و سولفوریک غلیظ به مدت ۲ ساعت است که پس از آن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت رفلاکس می شود.

ویراستش شده

پس از پایان واکنش، از هیدروکسید سدیم برای رقیق کردن محیط اسیدی قبل از دیالیز با استفاده از غشای دیالیز و برای حذف محلول‌های اسیدی اضافی استفاده شد [۳۷]. استفاده از اسیدهای غلیظ برای تبدیل مواد اولیه به واحدهای کوچکتر بوده است [۳۸]. با استفاده از این فرایند، امکان ساخت نقاط کوانتومی کربن با اثر نورتابی قوی وجود دارد [۳۹].

روش فراصوت: روش دیگری که برای تولید نقاط کوانتومی کربن استفاده شده است، فرآیند فراصوت است [۳۵]. در این روش گلوکز در آب حل و سپس محلول هیدروکسید سدیم به آن اضافه می شود. برخی از کارهای تجربی از اسید سولفوریک غلیظ [۲۱] برای اکسید کردن گلوکز نیز استفاده کرده اند. در این روش محلول به مدت ۴ تا ۵ ساعت در معرض امواج فراصوت قرار می گیرد تا ضمن اختلاط ذرات در محلول پیوندهای کربنی و همچنین دگرگونی های شیمیایی و فیزیکی را از بین ببرد. این روش همچنین می‌تواند رادیکال‌ها و حباب‌های آزاد بیشتری تولید کند، واکنش‌پذیری واکنش‌دهنده را بهبود بخشد و مورفولوژی را کنترل و نقص‌های سطحی نقاط کوانتومی کربن را کاهش دهد [۴۱].

روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی:

در یک مطالعه تحقیقاتی از روش لایه برداری الکتروشیمیایی [۴۲] برای تهیه نقاط کوانتومی استفاده شده است که در آن از دو میله گرافیتی به عنوان الکترود استفاده می‌شود. الکترولیت مورد استفاده آب مقطر و جریان در پتانسیل ساکن ۱۵ تا ۶۰ ولت در الکترودها برقرار می‌شود. این روش می‌تواند به دلیل هیدرولیز مولکول‌های آب، یون‌های هیدروکسید و پروتون تولید نماید.

روش فرسایش لیزری:

فرسایش لیزری روش دیگری برای ساخت نقاط کوانتومی کربن است که در آن لیزر به پیش‌سازهایی که در آب غوطه‌ور است تابیده می‌شود. مزیت اصلی این روش عدم استفاده از مواد شیمیایی خطرناک است. در یک کار پژوهشی، از این

ویرایش نشده

تکنیک با استفاده از میکروذرات کریستالی استفاده شده است. [۲۵]. در این پژوهش، ماده اولیه در آب حل و از لیزر فیبر پالسی نانوثانیه (طول موج ۱۰۷۰ نانومتر، مدت زمان پالس حدود ۵۰ نانوثانیه و تکرار پالس بین ۱ تا ۵۰۰ کیلوهرتز) استفاده شد. پرتو لیزر بر روی گرافیت پراکنده در آب به عمق ۵ میلی‌متر از سطح مشترک هوا و مایع متمرکز شد. انرژی گرمایی باعث تکه تکه شدن شدید مواد کربنی به ذرات کوچکتر شد. این روش برای جلوگیری از ته نشینی نیاز به هم زدن مداوم دارد [۵]. مشاهده شد که اندازه این نانوذرات را می‌توان با تغییر زمان تابش لیزر و بهینه‌سازی پارامترهای دیگر مانند نرخ تکرار پالس، مدت زمان پالس، توان و طول موج لیزر تغییر داد.

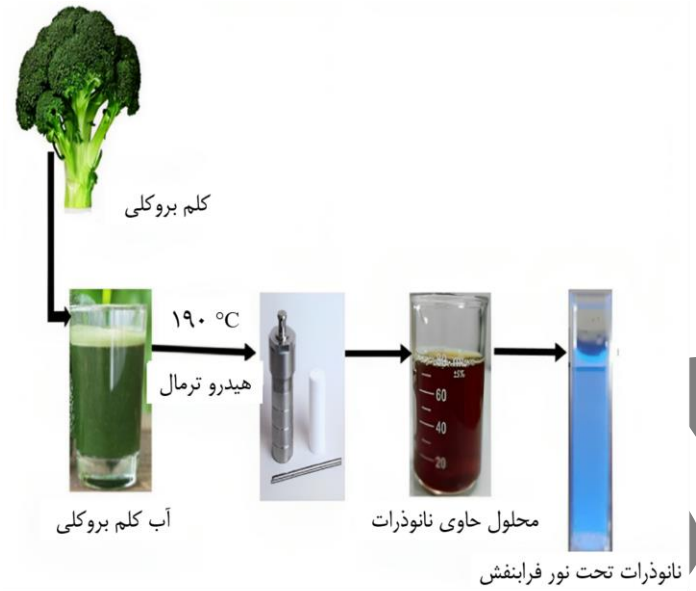
روش تابش مایکروویو:

نقاط کوانتومی کربن همچنین با استفاده از روش تابش امواج مایکروویو که در آن تحت پلیمریزاسیون و کربناسیون قرار می‌گیرند، تهیه شده‌اند [۴۳]. در روش تابش امواج مایکروویو، مواد کربنی انرژی الکترومغناطیسی را جذب و به انرژی گرمایی تبدیل می‌کند. تابش مایکروویو به دلیل مدت زمان کوتاه و سرعت واکنش بالا روشی موثر است [۳۴].

روش هیدروترمال:

این فرآیند شامل حرارت دادن ترکیبات کربن در دما و فشار بالا است که امکان برهمکنش بین پیش سازها و مولکول های آب را فراهم می کند [۴۴]. شرایط فشار بالا را می توان با استفاده از اتوکلاو فولاد ضد زنگ با پوشش تفلون کنترل کرد. در شکل ۲ روش سنتز هیدروترمال برای حصول نانوذرات مطلوب با استفاده از ماده اولیه کلم بروکلی نمایش داده شده است.

ویرایش نشده



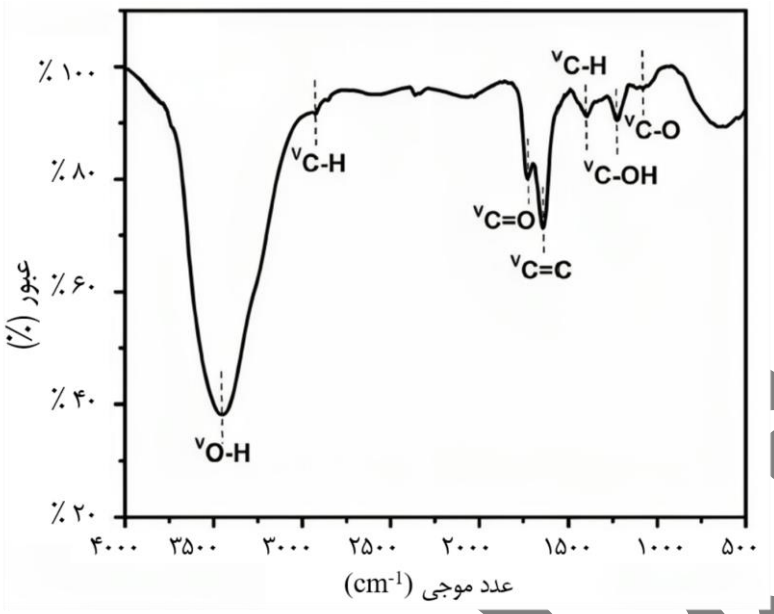
شکل ۲. فرآیند هیدروترمال سنتز نقاط کوانتومی کربن با استفاده از راکتور فولاد ضد زنگ با پوشش تفلون. [۲۷]

روش های مشخصه یابی نقاط کوانتومی کربن:

روش های مختلفی برای مشخصه‌یابی نقاط کوانتومی کربن استفاده می شود. گروه های عاملی روی سطح را می توان با طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)[۱] تجزیه و تحلیل کرد. شکل ۳ گروه های عاملی مختلف نقاط کوانتومی کربن که با استفاده از تکنیک FTIR تعیین شده را نشان می دهد. [۴۷] منحنی این طیف پیک هایی را در $۳۳۷۸\ cm^{-۱}$ (منسوب به ارتعاش کششی گروه های O-H)، $۱۶۰۸\ cm^{-۱}$ (منسوب به کشش C=O) و $۱۱۳۰\ cm^{-۱}$ (منسوب به کشش C-O) نشان می دهد که بیانگر وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار ناشی از ساختار حلقه آروماتیک است. دو قله دیگر در $۱۷۱۰\ cm^{-۱}$ و $۲۸۵۰\ cm^{-۱}$ دیده می شود که به ترتیب با C=C در حلقه های آروماتیک و خمش C-H مطابقت دارد. [۴۷]

[۱] Fourier Transform Infrared Spectrometer

ویراستن نشده

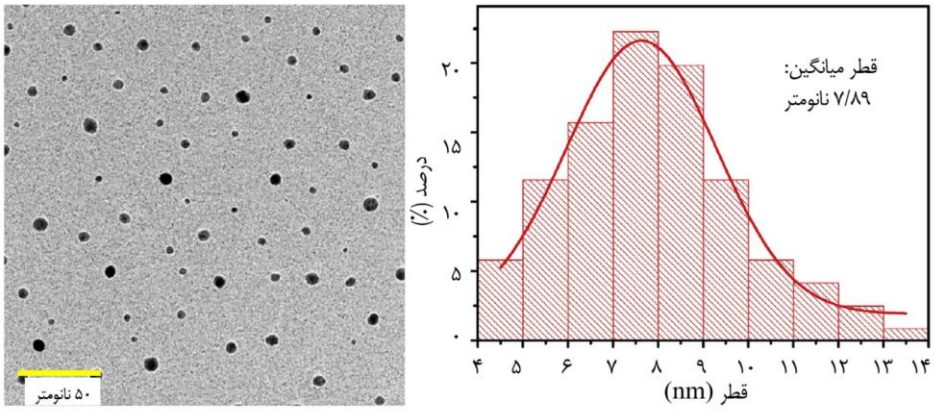


شکل ۳. طیف FTIR از نقاط کوانتومی کربن تولید شده از آب لیمو.[۴۷]

آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)[۲] می تواند برای به دست آوردن داده های مورفولوژی و اندازه ذرات نقاط کوانتومی استفاده گردد. نمونه ای از مورفولوژی ذرات نقاط کوانتومی کربن که با استفاده از TEM بدست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است. در این تصویر ذرات با توزیع اندازه همگن و بدون تجمع قابل توجه در مقیاس نانو مشاهده می گردد. در این تصویر توزیع و متوسط اندازه ذرات با اندازه گیری تقریباً ۲۰۰ ذره محاسبه شده است. بر این اساس اندازه متوسط ذرات کمتر از ۱۰ نانومتر (معادل با ۷/۸۹ نانومتر) بدست آمد.

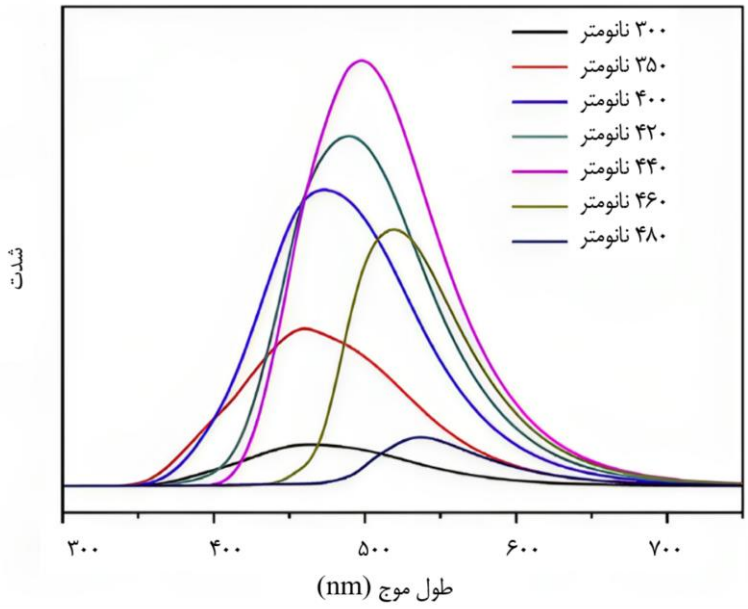
[۲] Transmission Electron Microscopy

ویرایش نشده



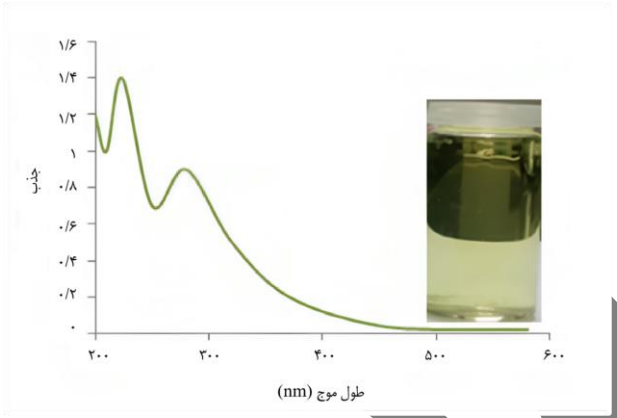
شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و توزیع اندازه ذرات نقاط کوانتومی کربن.[۳۴]

علاوه بر این، فوتولومینسانس (PL[۳]) همانطور که در شکل۵ نمایش داده شده است، می تواند برای تجزیه و تحلیل انتشار نور و برانگیختگی در محدوده تشخیص ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر استفاده شود. همچنین طیف جذب فرابنفش-مرئی(UV-Vis) [٤] در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر را می توان طبق شکل۶ برای بررسی رفتار نوری نقاط کوانتومی کربن استفاده کرد.



[۳] Photoluminescence
[٤] Ultraviolet-Visible Spectroscopy

شکل ۵. طیف فوتولومینسانس از نقاط کوانتومی کربن تولید شده از گلوکز. هر منحنی بیانگر یک طیف در طول موجی معین است، این طول موج ها در راهنمای شکل به همراه رنگ مربوط به هر کدام نشان داده شده اند.[۳۵]

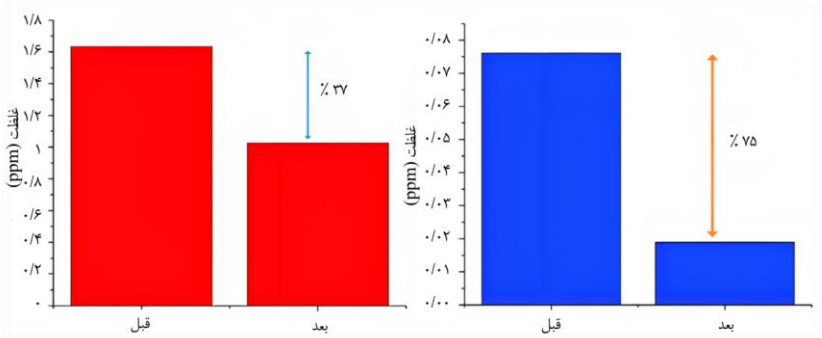


شکل ۶. طیف نور مرئی-فرابنفش نقاط کوانتومی کربن در دو پیک جذب شاخص در طول موج های ۲۲۴ و ۲۸۰ نانومتر ثبت شده است.[۴۳]

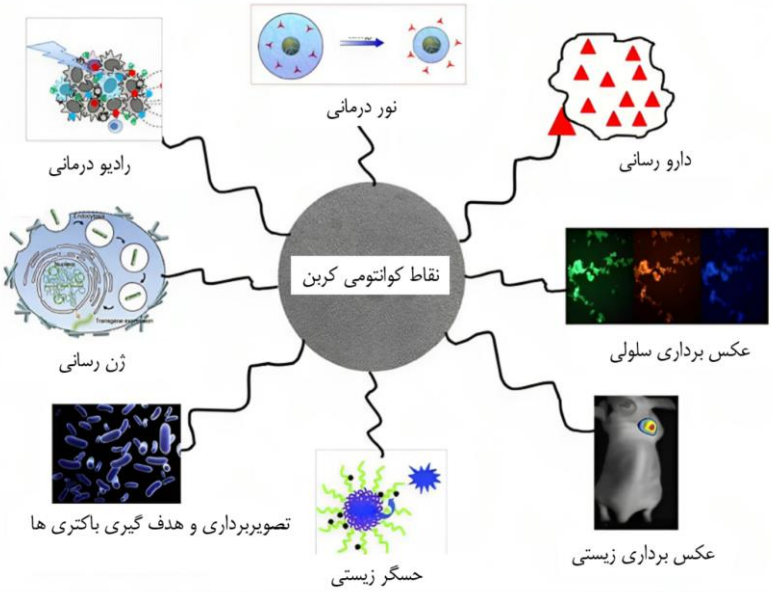
کاربردهای نقاط کوانتومی کربن:

همانطور که در مقدمه هم اشاره شد، نقاط کوانتومی کربن می توانند در زمینه های مختلف به کار گرفته شوند. از جمله کاربردهای اخیر نقاط کوانتومی کربن می‌توان به استفاده در زمینه فوتوکاتالیست[۴۶]، کاربرد فلورسنت[۴۰]، گندزدایی فاضلاب و تصفیه جذبی[۱۳]، نانوکامپوزیت های غشایی[۲۹] و کاربردهای زیست پزشکی[۴۸] اشاره کرد. درشکل ۷ کاربرد نقاط کوانتومی کربن دوپ شده با نیتروژن برای حذف Cd^{2+} و Pb^{2+} نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود این نانوذرات نقش موثری جهت از بین بردن این یون ها ایفا می کنند. هم چنین در نگاه دیگری به کاربرد های متنوع دیگر این نانوذرات در شکل۸، کاربردهای نقاط کوانتومی کربن در حوزه زیست پزشکی نمایش داده شده است.

ویرایش نشده



شکل ۷. حذف حذف Cd^{2+} و Pb^{2+} با استفاده از نقاط کوانتومی کربن دوپ شده با نیتروژن. [۱۳]

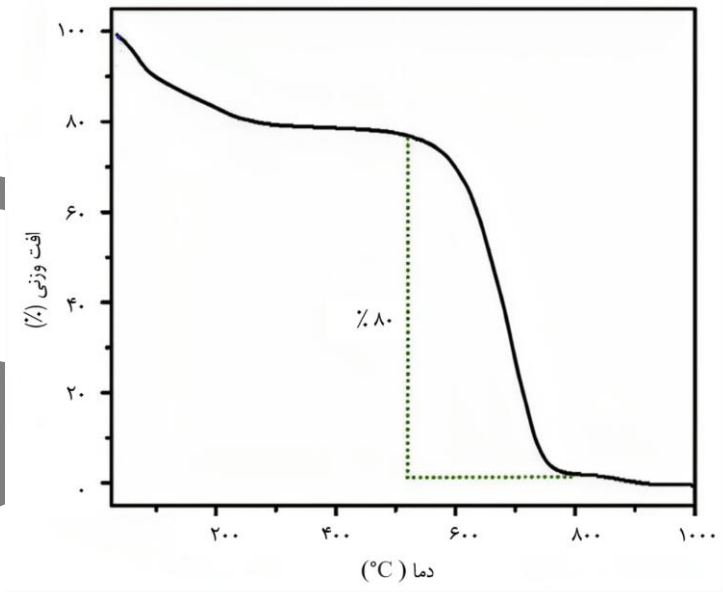


شکل۸. کاربردهای نقاط کوانتومی کربن در زیست پزشکی.[۴۸]

پایداری نقاط کوانتومی کربن:

نقاط کوانتومی کربن قبلاً در دمای ۴ درجه سانتیگراد به مدت یک ماه نگهداری می شدند تا پایداری آن ها ارزیابی شود[۴۵]. فلورسانس نقاط کوانتومی کربن مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و مشخص شد که شدت فلورسانس نقاط کوانتومی کربن در ۹۵٪ شدت اولیه خود حفظ می شود. این مشاهدات نشان داد که نقاط کوانتومی کربن ممکن است دارای پایداری عالی با ذخیره انرژی باشند. سایر تحقیقات نشان داد که نقاط کوانتومی کربن پایداری خوبی در محلول با قدرت یونی بالا برای حداقل ۲ ساعت نشان می‌دهد و پس از دو ماه نگهداری در یخچال ۴ درجه سانتی گراد پایدار می‌مانند [۳۲].

علاوه بر این، پایداری حرارتی نقاط کوانتومی کربن، قبلاً مورد مطالعه قرار گرفته است. شکل ۹ منحنی وزن سنجی حرارتی (تجزیه و تحلیل حرارتی) نقاط کوانتومی کربن را نشان می دهد که در آن بلافاصله پس از ۵۰۰ درجه سانتیگراد، کاهش وزن شدید و مداوم تا حدود ۷۵۰ درجه سانتیگراد مشاهده می شود و متعاقباً یک منحنی حرارتی پایدار تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده می شود. کاهش وزن تقریباً ۸۰ درصدی در مرحله سوم مشاهده شد و این احتمالاً به دلیل جدا شدن گروه های عملکردی و تجزیه ساختار گرافیتی در این منطقه است[۲۱]. مطالعه دیگری نشان داده است که پایداری طولانی مدت نقاط کوانتومی کربن در آب دیونیزه بیش از ۱۵ روز در دمای اتاق بدون هیچ گونه تغییر قابل توجهی برقرار است [۲۷]. در گزارش دیگری بیان شده است که پایداری فلورسانس نقاط کوانتومی کربن پس از ۳۰ روز بدون تغییر باقی می‌ماند. این مشاهدات نشان می‌دهد که نقاط کوانتومی کربن را می‌توان برای کاربردهای مختلف بدون کاهش واکنش پذیری و اثربخشی آن استفاده کرد.

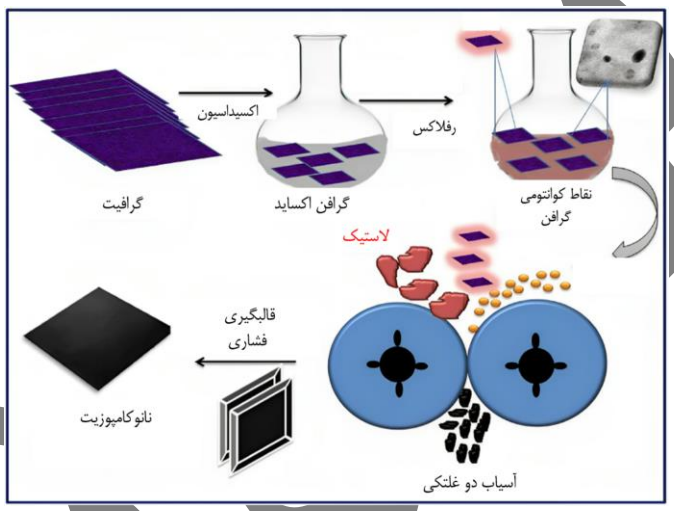


شکل ۹. منحنی آنالیز گرماسنجی حرارتی(تجزیه و تحلیل حرارتی) نقاط کوانتومی کربن.[۲۱]

استفاده از نقاط کوانتومی کربن به عنوان پرکننده در لاستیک:

پرکننده‌ها جهت ارتقاء خواص لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرند. از انواع پر کننده می توان به دوده، سیلیکا، خاک رس، کلسیم کربنات و... اشاره نمود. نقاط کوانتومی کربن هم به تازگی توانسته اند نقش برجسته ای را برای این منظور ایفا کنند.

شکل ۱۰ فرایند تهیه یک نمونه نانوکامپوزیت لاستیکی تقویت شده با نانوذرات کوانتومی گرافن را نشان می دهد. مراحل متفاوت مانند سنتز نانوذرات پرکننده(تقویت کننده)، اختلاط اجزای لاستیکی، قالب‌گیری و... نیز در شکل نمایش داده شده است. در تحقیقات انجام شده طی سال های اخیر انواع متفاوتی از نقاط کوانتومی کربن در ماتریس های لاستیکی مختلف به کار برده شده اند. جدول۲ کارهای انجام شده در زمینه کاربرد نقاط کوانتومی کربن به عنوان پر کننده در لاستیک را نشان می دهد.



شکل۱۰. شماتیک کلی فرایند آماده سازی نانوکامپوزیت لاستیک طبیعی/ نانوذرات کوانتومی گرافن. [۴۹]

سال	مرجع	محدوده اندازه ذرات(نانومتر)	روش سنتز پرکننده	پرکننده	ماتریس
۲۰۲۱	۴۹	۱۰-۵	رفلاکس	نقاط کوانتومی گرافن	لاستیک طبیعی
۲۰۲۰	۵۰	۵-۱/۵	رفلاکس	نقاط کوانتومی گرافن آمینی	لاستیک نیتریل بوتادین هیدروژنیزه
۲۰۱۹	۵۱	۴-۱	فراصوت	نقاط کوانتومی کربن سیلانی	لاستیک سیلیکون

جدول۲. تحقیقات انجام شده در خصوص کاربرد نقاط کوانتومی کربن در لاستیک.

در گزارشی ادایادیل و همکاران، نانوکامپوزیت لاستیک طبیعی/ نقاط کوانتومی گرافن را تهیه کردند. افزودن phr [۵] ۱ از نانوذره باعث افزایش ۳۰ درصدی در استحکام کششی، افزایش ۱۳ درصدی ازدیاد طول در هنگام شکست و افزایش ۲۳ درصدی در مدول یانگ نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی/ نقاط کوانتومی گرافن در مقایسه با لاستیک طبیعی خام شد. نانوکامپوزیت تهیه شده با ۱/۵ phr پرکننده، پایداری حرارتی بالاتری را نشان داد. پایداری حرارتی بهبود یافته به توزیع همگن نانوذرات در ماتریس لاستیک طبیعی و همچنین برهمکنش آن در ماتریس، نسبت داده شد. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت مورد نظر با بارگذاری های متفاوت پرکننده، در جدول ۳ نشان داده شده است. بهبود قابل‌توجه در خاصیت کششی نانوکامپوزیت‌ها دلیل آشکاری بر پراکندگی یکنواخت و برهم‌کنش نقاط کوانتومی گرافن با لاستیک طبیعی است. در ابتدا، با افزایش مقدار پرکننده از ۱ به ۱/۵ phr، استحکام کششی نانوکامپوزیت نیز افزایش یافت، اما بارگذاری بیشتر آن به دلیل تجمع، استحکام کششی نانوکامپوزیت را کاهش داد. [۴۹]

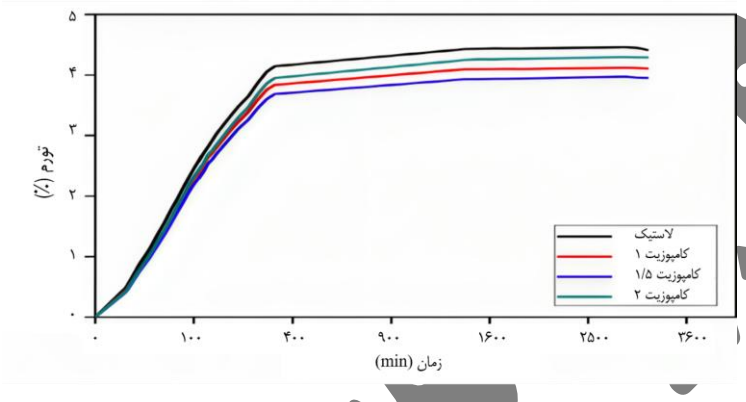
نمونه	استحکام کششی(MPa)	ازدیاد طول در نقطه شکست(%)	مدول یانگ(MPa)
لاستیک طبیعی	۷/۱۸	۳۳۹	۷/۷۹
کامپوزیت ۱	۱۰/۳۰	۳۹۲	۱۰/۲۰
کامپوزیت ۱/۵	۹/۳۳	۳۴۶	۱۰/۵۹
کامپوزیت ۲	۹/۲۸	۳۲۰	۹/۵۵

جدول۳. خواص مکانیکی لاستیک طبیعی و نانوکامپوزیت لاستیک طبیعی/ نانوذرات کوانتومی گرافن. [۴۹]

[۵] Part per Hundred Rubber

ویرایش شده

اثر بارگذاری نقاط کوانتومی گرافن بر جذب حلال نانوکامپوزیت در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نرخ جذب حلال نانوکامپوزیت به میزان بارگذاری پرکننده بستگی دارد. لاستیک طبیعی بالاترین جذب حلال را در بین تمام نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. با افزایش محتوای نقاط کوانتومی گرافن، جذب آب کاهش می یابد و به حداقل مقدار در phr ۱/۵ از پرکننده می رسد و سپس با افزایش مقدار نقاط کوانتومی گرافن، افزایش می یابد.



شکل ۱۱. اثر بارگذاری پرکننده در جذب آب برای نانوکامپوزیت لاستیک طبیعی/ نقاط کوانتومی گرافن. [۴۹]

ژی و همکاران، نقاط کوانتومی گرافن آمینی را در لاستیک نیتریل بوتادین هیدروژنیزه شده به کار گرفته و به دو روش فیزیکی و شیمیایی آن ها را مخلوط کردند. هدف اصلی آن ها از فرایند هیدروژناسیون، بهبود مقاومت در برابر فرسودگی لاستیک بود. [۵۰] خواص لاستیک مانند استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست برای دو حالت قبل و بعد از فرسودگی در جدول۴، نشان داده شده است. مطابق با نتایجی که نمایش داده شده است، استحکام کششی با اضافه شدن نانوذره(بصورت فیزیکی و شیمیایی)، در هر دو حالت قبل و بعد از فرسودگی نسبت به لاستیک خام افزایش یافته است و ازدیاد طول در نقطه شکست هم تا یک مقدار بهینه افزایش و سپس کاهش یافته است.

نمونه	استحکام کششی(MPa)		ازدیاد طول در نقطه شکست(%)		ضریب پیرسازی
	قبل از	بعد از	قبل از	بعد از	

	پیرسازی	پیرسازی	پیرسازی	پیرسازی	
۱۰۲/۴	۵۲۹	۵۹۹	۱۱/۳	۹/۸	لاستیک
۱۰۴/۱	۵۴۶	۶۷۳	۱۳/۴	۱۰/۹	کامپوزیت(روش فیزیکی)
۱۵۳/۹	۵۱۸	۳۷۰	۱۳/۱	۱۱/۹	کامپوزیت(روش شیمیایی)

جدول ۴. خواص مکانیکی فیلم های کامپوزیتی، قبل و بعد از آزمون پیری. [۵۰]

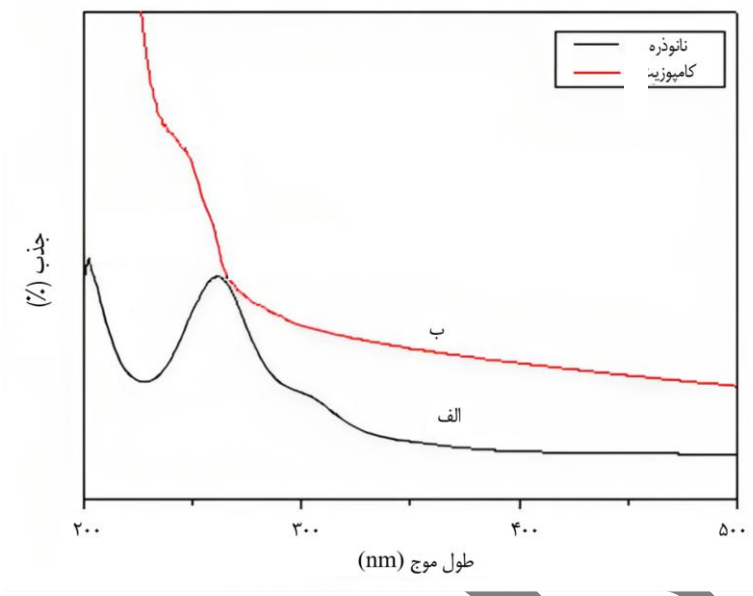
در تحقیق دیگری لی و همکاران از نقاط کوانتومی کربن سیلانی در لاستیک سیلیکون استفاده کردند. نتایج آزمایش‌های مکانیکی در جدول ۵ فهرست شده‌اند. این نتایج نشان می‌دهد که سختی و مدول الاستیک کامپوزیت‌ها با افزودن پرکننده به لاستیک، افزایش می‌یابد. برخلاف تشکیل اتصالات عرضی Si-H در کامپوزیت‌ها، یک درجه کمی از جدایی فاز بین نقاط کوانتومی کربن و لاستیک سیلیکون رخ می دهد، به همین دلیل ازدیاد طول در نقطه شکست و استحکام کششی نیز با اضافه شدن پرکننده با کاهش همراه بوده‌اند. [۵۱]

سختی(shore A)	ازدیاد طول در نقطه شکست(%)	مدول الاستیک(MPa)	استحکام کششی(MPa)	نمونه
۴۵	۱۷۶	۰/۶	۱/۲	لاستیک
۴۷	۱۵۱	۰/۷	۱/۱	کامپوزیت

جدول ۵. اثر نقاط کوانتومی کربن اصلاح شده بر خواص مکانیکی کامپوزیت های لاستیک سیلیکون/ نقاط کوانتومی کربن. [۵۱]

طیف جذب نور فرابنفش-مرئی در شکل ۱۲(الف) نشان می دهد که نقاط کوانتومی کربن، دو پیک جذب قوی را در ۲۰۲ و ۲۶۱ نانومتر نشان می دهند. پیک جذب در ۲۰۲ نانومتر از انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ بخش C=C ناشی می شود در حالی که پیک در ۲۶۱ نانومتر به دلیل انتقال $n \rightarrow \pi^*$ پیوند C=O است. برعکس، کامپوزیت های لاستیک سیلیکون/ نقاط کوانتومی کربن محدوده جذب گسترده تری را در شکل ۱۲(ب) نشان می دهند که احتمالاً به دلیل برهمکنش بین نانودرات و لاستیک است.

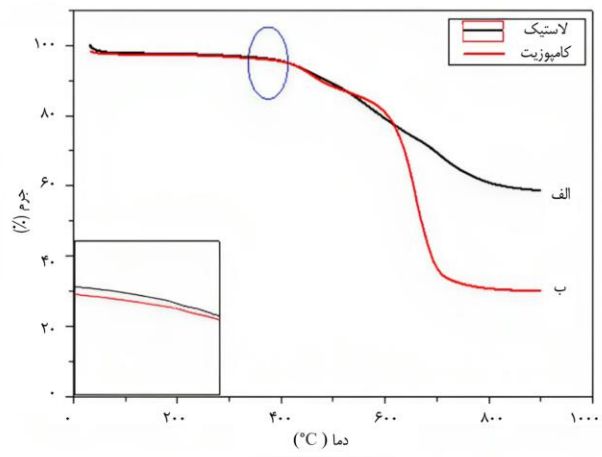
ویراستاری نشده



شکل ۱۲. طیف جذب نور فرابنفش-مرئی از: (الف) نقاط کوانتومی کربن و (ب) کامپوزیت لاستیک سیلیکون/ نقاط کوانتومی کربن. [۵۱]

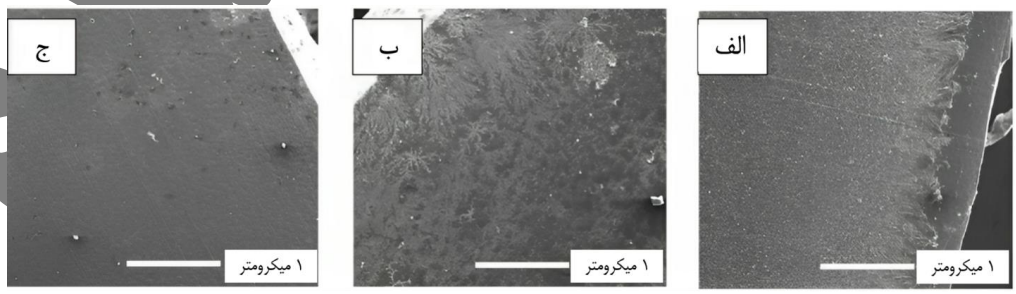
منحنی حرارتی مربوط به لاستیک سیلیکون در شکل ۱۳ (الف) نشان داده شده است. دمای شروع تخریب حرارتی ۳۷۸/۲ درجه سانتی گراد است. سپس، لاستیک سیلیکون از طریق کاهش آهسته وزن در دمایی بین ۴۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد و در نهایت بازده باقی مانده ذغالی در ۹۰۰ درجه سانتی گراد، ۵۸/۷۴ درصد نشان می دهد. علاوه بر این، منحنی تجزیه و تحلیل حرارتی برای کامپوزیت لاستیک سیلیکون/ نقاط کوانتومی کربن، در شکل ۱۳ (ب) نشان داده شده است. دمای شروع تخریب حرارتی ۴۰۰/۸ درجه سانتی گراد است. سپس کامپوزیت در محدوده ۴۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی گراد کاهش می یابد و در نهایت بازده باقیمانده ذغالی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد، ۳۱/۹۲ درصد است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که دمای شروع تخریب حرارتی برای کامپوزیت لاستیک سیلیکون/ نقاط کوانتومی کربن کمی بالاتر از لاستیک سیلیکون است، زیرا نقاط کوانتومی کربن به عنوان یک عامل اتصال عرضی عمل می کنند و دما را افزایش می دهند. علاوه بر این، بازده باقیمانده نهایی کامپوزیت کمتر از لاستیک سیلیکون است، که احتمالاً به دلیل برهمکنش بین لاستیک و نانوذرات پرکننده می باشد و منجر به ساختار زنجیره شبکه ای فشرده تر و پیچیده تر در کامپوزیت می شود و ساختار منظم زنجیره پلیمری لاستیک سیلیکون از بین می رود.

ویرایش نشده



شکل ۱۳. منحنی تجزیه و تحلیل حرارتی از: (الف) لاستیک سیلیکون و (ب) کامپوزیت های لاستیک سیلیکون/ نقاط کوانتومی کربن. [۵۱]

تاکمورا و همکاران طی تحقیقی در خصوص شناسایی ویروس سندروم لکه سفید(نوعی بیماری در آبزیان)، در این زمینه وارد شده اند. لاستیک سیلیکونی رسانا (CSR[۶]) برای ساخت یک ماتریس حسگر یکبار مصرف متشکل از نقاط کوانتومی گرافن دوپ شده با نیتروژن و گوگرد (N,S-GQDs[۷]) و نانوکامپوزیت طلا-پلی آنیلین (AuNP-PAni[۸]) استفاده شد. یک پادتن خاص ضد سندرم لکه سفید به سطح این نانوکامپوزیت متصل شده و با موفقیت برای تشخیص ویروس استفاده شد. [۵۲] در شکل ۱۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه های لاستیک سیلیکون، پلی آنیلین/ لاستیک سیلیکون و هم چنین نانوذرات طلا-پلی آنیلین/ لاستیک سیلیکون نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، لاستیک سیلیکون سطح صاف و نرمی دارد و با اضافه شدن پلی آنیلین، سطح ماهیت زبری پیدا می کند و ترکیب نانوذرات طلا-پلی آنیلین/ لاستیک سیلیکون دوباره سطح را به حالت نرم و صاف بر می گرداند.



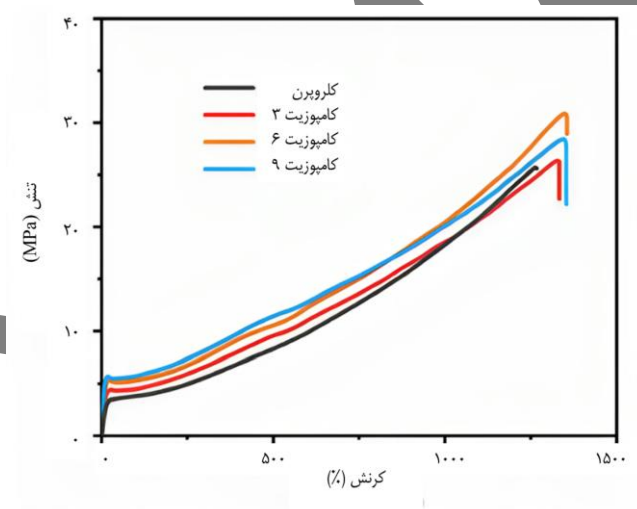
شکل۱۴. ماهیت ظاهری سطح نمونه های الف) نانوذرات طلا-پلی آنیلین/ لاستیک سیلیکون ، ب) پلی آنیلین/ لاستیک سیلیکون و هم چنین ج) لاستیک سیلیکون. [۵۲]

---

[۶] Conductive silicon rubber
[۷] Nitrogen and sulfur-co-doped graphene quantum dots
[۸] Gold nanoparticles-polyaniline

ویرایش شده

شکل ۱۵ نتایج تست کشش را برای تحقیق کانگ و همکاران نشان می دهد. آنها از نقاط کربنی به عنوان پرکننده در لاستیک کلروپرن استفاده کردند. به عنوان نوعی لاستیک خوداستحکام معمولی، لاستیک کلروپرن دارای تنش کششی ۲۴/۴ مگاپاسکال و ازدیاد طول در نقطه شکست ۱۲۲۹ درصد است. در کامپوزیت های ساخته شده، نقاط کربنی، نقش دوگانه اتصال دهنده های شیمیایی و نانوپرکننده ها را با برهمکنش سطحی قوی ایفا می کنند. نمونه دارای ۶ phr پرکننده دارای تنش کششی ۳۰/۸ مگاپاسکال، ازدیاد طول در نقطه شکست ۱۳۵۵ درصد و مدول در کرنش ۱۰۰ درصد ۵/۳ مگاپاسکال است. این مقادیر به ترتیب ۲۶، ۱۰ و ۳۹ درصد بیشتر از نمونه لاستیک خام کلروپرن هستند. با این حال، استحکام کششی نانوکامپوزیت دارای ۹ phr پرکننده، کمتر از نانوکامپوزیت دارای ۶ phr پرکننده می شود. بنابراین، افزودن بیش از حد نانوذره می تواند خواص مکانیکی نانوکامپوزیت لاستیکی را کاهش دهد. [۵۳]



شکل۱۵. منحنی های تنش_کرنش برای نمونه های نانوکامپوزیتی بر پایه لاستیک کلروپرن و پرکننده های نقاط کربنی. [۵۳]

نتیجه گیری و آینده نگری:

این مقاله مروری پیشرفت های اخیر در مطالعه نقاط کوانتومی کربن را با تمرکز بر خواص شیمیایی و فیزیکی، مواد خام مورد استفاده، روش های ساخت و زمینه های کاربردی به ویژه نانوکامپوزیت های لاستیکی معرفی می کند. مواد اولیه ای که برای ساخت نقاط کوانتومی کربن استفاده شده اند شامل اسید سیتریک، اسید اسکوربیک، گرافیت، منابع گیاهی، میوه ها، کربوهیدرات ها، ژلاتین، کلسترول، گلوکز، لیگنین ضایعات زیستی و سیترات آمونیوم هستند. با این حال، ساخت نقاط کوانتومی کربن از مواد پایدار (منابع گیاهی و ضایعات کربن) باید به دلیل مقرون به صرفه بودن، گسترده بودن دسترسی،

سمیت کم و سازگاری با محیط زیست در اولویت قرار گیرد. علاوه بر این، این امر می تواند مصرف مواد شیمیایی و تولید زباله را کاهش دهد. نقاط کوانتومی کربن را می توان از طریق روش های مختلفی مانند هیدروترمال، تابش لیزر، فرآیند گرمایش، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، تابش امواج مایکروویو و فراصوت تهیه کرد. با این حال، واکنش هیدروترمال بیشترین استفاده را برای تولید نقاط کوانتومی کربن دارد. این روش بر اساس سیستم آب کار می‌کند و می‌توان آن را یکی از آسان‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین روش‌ها در نظر گرفت، زیرا نیاز به دستگاه های ساده و ارزان، مصرف انرژی کم و آماده‌سازی یک مرحله‌ای دارد. اگرچه به مدت زمان طولانی گرمایش (۸ تا ۱۲ ساعت) نیاز دارد، اما به هیچ فرآیند تصفیه نیاز ندارد زیرا محصول به دست آمده دارای خلوص بالا و حلالیت آب خوبی است. همچنین دارای بازده کوانتومی بالا، اندازه ذرات یکنواخت و خواص نورتابی قوی است. این مقاله مروری، تصفیه فاضلاب، کاربردهای زیست پزشکی، فتوکاتالیستی، حسگرها، شناسایی فلزات سنگین و... را با استفاده از نقاط کوانتومی کربن به دلیل سمیت کم، اثر فلورسنت قوی، پایداری فتوشیمیایی بالا و زیست سازگاری عالی ارزیابی کرد. نقاط کوانتومی کربن به دلیل سازگاری با کاربردهای مختلف برای حل مسائل صنعتی مناسب هستند. برای استفاده از نقاط کوانتومی کربن در زمینه های مختلف، بازده کوانتومی و کیفیت نقاط کوانتومی کربن تولید شده نگرانی اصلی است. مطالعات آینده ممکن است شامل ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی نقاط کوانتومی کربن و اثر نورتابی نقاط کوانتومی کربن بر اساس مواد خام و روش‌های مورد استفاده باشند. مطالعاتی که در مقیاس آزمایشگاهی انجام می شوند، ممکن است عملکرد آینده نقاط کوانتومی کربن را برای استفاده کارآمد به عنوان نانوذره در کاربردهای زیست‌محیطی تسهیل کنند. می توان هیبرید نانوذرات مذکور با نانوذرات دیگر را در نانوکامپوزیت های لاستیکی استفاده کرد. هم چنین در این مسیر می توان از اصلاح سطح و دوپ کردن با عناصر دیگر مانند نیتروژن، گوگرد و... بهره برد. از آنجایی که نقاط کوانتومی کربن خاصیت نیمه رسانا دارند، با اضافه شدن به لاستیک موجب افزایش خاصیت رسانایی در آن می شوند و این نکته می تواند در کارهای آینده مورد توجه قرار گیرد. نقاط کوانتومی کربن کاربردهای متنوعی در زمینه های مختلف دارند که در متن مقاله به آنها اشاره شد. کاربرد آنها در کامپوزیت های لاستیکی پنجره ای جدید است که در سال های اخیر به روی آن باز شده است. با توجه به روند استفاده از این نانوذرات

ویرایش نشده

به عنوان پرکننده در سال های گذشته، می توان انتظار داشت که در کارهای تحقیقاتی پیش رو برای محققان یک علاقه مندی جدی در این زمینه وجود داشته باشد. سیستم پخت های مختلف هر کدام می توانند تاثیر به خصوصی در ویژگی های این نانوکامپوزیت ها داشته باشند و آن ها ممکن است رفتار و خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و... متفاوتی از خود نشان دهند. با توجه به این استفاده های اخیر این نانوذرات در کامپوزیت های لاستیکی، در حال حاضر استفاده از نانوذرات نقاط کوانتمی کربن در مقیاس آزمایشگاهی و کارهای تحقیقاتی بکار گرفته شده اند. پیش بینی می شود در صورتی که بتوانند خواص چشمگیری را در لاستیک ایجاد کنند، پتانسیل استفاده در مصارف کاربردی و مقیاس صنعتی را داشته باشند. رسیدن به این نقطه مستلزم تحقیقات بیشتر برای یافتن جنبه های مثبت این نانوذره بر خواص مختلف مواد لاستیکی است و شاید در دهه آینده موضوع تحقیقاتی پژوهشگران مختلف قرار گیرد.

مراجع:

[1] Xue B., Yang Y., Sun Y., Fan J., Li X., and Zhang Z., Photoluminescent Lignin Hybridized Carbon Quantum Dots Composites for Bioimaging Applications. *Int. J. Biol. Macromol* ., **122**, 954–961, 2019.

[2] Joshi P.N., Mathias A., Mishra A., and Mathias A., Synthesis of Ecofriendly Fluorescent Carbon Dots and Their Biomedical and Environmental Applications. *Mater. Technol* ., **33**, 672–380, 2018.

[3] Liang Z., Yang J., Zhou C., Mo Q., and Zhang Y., Carbon Quantum Dots Modified BiOBr Microspheres with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance. Inorg. Chem. Commun. **90**, 97–100, 2018.

[4] Lim H., Liu Y., Kim H.Y., and Son D.I., Facile Synthesis and Characterization of Carbon Quantum Dots and Photovoltaic Applications. *Thin. Solid. Films*., **660**, 672–677, 2018.

[5] Das R., Bandyopadhyay R., and Pramanik P., Carbon Quantum Dots from Natural Resource: A Review. *Mater. Today. Chem*., **8**, 96–109, 2018.

[6] Shi Y., Liu X., Wang M., Huang J., Jiang X., Pang J., et al. Synthesis of N-Doped Carbon Quantum Dots Frombio-Waste Lignin for Selective Irons Detection and Cellular Imaging. *Int. J. Biol. Macromol.*, **128**, 537–545, 2019.

ویرایش نشده

[7] Saud P.S., Pant B., Alam A-M., Ghouri Z.K., Park M., Kim H-Y., Carbon Quantum Dots Anchored TiO_2 Nanofibers: Effective Photocatalyst for Waste Water Treatment. *Ceram. Int.*, **41**, 11953–11959, 2015.

[8] Rajabi H.R., Khani O., Shamsipur M., and Vatanpour V., High-Performance Pure and Fe^{3+}-Ion Doped ZnS Quantum Dots as Green Nanophotocatalysts for The Removal of Malachite Green Under UV-Light Irradiation. J Hazard Mater, **250–251**, 370–378, 2013.

[9] Gyulai G., Ouanzi F., Bertóti I., Mohai M., Kolonits T., Horváti K., et al. Chemical Structure and in Vitro Cellular Uptake of Luminescent Carbon Quantum Dots Prepared by Solvothermal and Microwave Assisted Techniques. *J. Colloid. Interface. Sci.*, **549**, 150–612019.

[10] Papaioannou N., Marinovic A., Yoshizawa N., Goode A.E., Fay M., Khlobystov A., et al. Structure and Solvents Effects on the Optical Properties of Sugar-Derived Carbon Nanodots. *Sci. Rep.*, **8**, 1–10., 2018

[11] Dong Y., Shao J., Chen C., Li H., Wang R., Chi Y., et al. Blue Luminescent Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Prepared by Tuning the Carbonization Degree of Citric Acid. *Carbon N. Y.*, **50**, 4738–43, 2012.

[12] Devi P., Rajput P., Thakur A., Kim K., and Kumar P., Recent Advances in Carbon Quantum Dot-Based Sensing of Heavy Metals in Water. *TrAC. Trends. Anal. Chem.*, **114**, 171–95, 2019.

[13] Sabet M. and Mahdavi K., Green Synthesis of High Photoluminescence Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots from Grass Via a Simple Hydrothermal Method for Removing Organic and Inorganic Water Pollutions. *Appl. Surf. Sci.*, **463**, 283–291, 2019.

[14] Guo Y., Cao F., and Li Y., Solid Phase Synthesis of Nitrogen and Phosphor Co-Doped Carbon Quantum Dots for Sensing Fe^{3+} And the Enhanced Photocatalytic Degradation of Dyes. *Sensors. Actuators. B Chem.*, **255**, 1105–1111, 2018.

[15] Ramar V., Moothattu S., and Balasubramanian K., Metal Free, Sunlight and White Light Based Photocatalysis Using Carbon Quantum Dots from Citrus Grandis: A Green Way to Remove Pollution. *Sol. Energy.*, **169**, 120–127, 2018.

[16] Manan F.A.A., Hong W.W., Abdullah J., Yusof N.A., and Ahmad I., Nanocrystalline Cellulose Decorated Quantum Dots Based Tyrosinase Biosensor for Phenol Determination. *Mater. Sci. Eng. C.*, **99**, 37–46, 2019.

[17] Soleymani J., Hasanzadeh M., Somi M.H., Ozkan S.A., and Jouyban A., Targeting and Sensing of Some Cancer Cells Using Folate Bioreceptor Functionalized Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots. *Int. J. Biol. Macromol.*, **118**, 1021–1034, 2018.

[18] Molaei M.J., A Review on Nanostructured Carbon Quantum Dots and Their Applications in Biotechnology, Sensors, and Chemiluminescence. *Talanta*, **196**, 456–478, 2019.

[19] Athika M., Prasath A., Duraisamy E., Sankar Devi V., Selva Sharma A., and Elumalai P., Carbon Quantum Dots Derived from Denatured Milk for Efficient Chromium-Ion Sensing and Supercapacitor Applications. *Mater. Lett.*, **241**, 156–159, 2019.

[20] Ratnayake S.P., Mantilaka M.M.M.G.P.G., Sandaruwan C., Dahanayake D., Murugan E., Kumar S., et al. Carbon Quantum Dots-Decorated Nano-Zirconia: A Highly Efficient Photocatalyst. Appl. Catal. A Gen., **570**, 23–30, 2019.

[21] Javed M., Saqib A.N.S., Ata-ur-Rehman Ali B., Faizan M., Anang D.A., Iqbal Z., et al. Carbon Quantum Dots from Glucose Oxidation as A Highly Competent Anode Material for Lithium and Sodium-Ion Batteries. *Electrochim Acta.*, **297**, 250–257, 2019.

[22] Yadegari A., Khezri J., Esfandiari S., Mahdavi H., Karkhane A.A., Rahighi R., et al. Bottom up Synthesis of Nitrogen and Oxygen Co-Decorated Carbon Quantum Dots with Enhanced DNA Plasmid Expression. *Colloid. Surfaces. B Biointerfaces.*, **184**, 110543, 2019.

[23] Wang Z., Zhao X., Guo Z., Miao P., and Gong X., Carbon Dots Based Nanocomposite Thin Film for Highly Efficient Luminescent Solar Concentrators. *Org. Electron.*, **62**, 284–289, 2018.

[24] Wang Q., Wang G., Liang X., Dong X., and Zhang X., Supporting Carbon Quantum Dots on NH_2-MIL-125 for Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under a Broad-Spectrum Irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, **467–468**, 320–327, 2019.

[25] Arvind S., Mohapatra P.K., Kalyanasundaram D., Kumar S., Self-Functionalized Ultra Stable Water Suspension of Luminescent Carbon Quantum Dots. *Mater. Chem. Phys.*, **225**, 23–27, 2019.

[26] Lei C.W., Hsieh M.L., and Liu W.R., A Facile Approach to Synthesize Carbon Quantum Dots with PH-Dependent Properties. *Dye. Pigment.*, **169**, 73–80, 2019.

[27] Arumugam N. and Kim J., Synthesis of Carbon Quantum Dots from Broccoli and Their Ability to Detect Silver Ions. *Mater. Lett.*, **219**, 37–40, 2018.

[28] Cheng J., Xu Y., Zhou D., Liu K., Geng N., Lu J., et al. Novel Carbon Quantum Dots Can Serve as an Excellent Adjuvant for The Gp85 Protein Vaccine Against Avian Leukosis Virus Subgroup J In Chickens. *Poult. Sci.*, **98**, 5315–5320, 2019.

[29] Parthiban V., Panda S.K., and Sahu A.K., Highly Fluorescent Carbon Quantum Dots-Nafion as Proton Selective Hybrid Membrane for Direct Methanol Fuel Cells. *Electrochim. Acta .*, **292**, 855–864, 2018.

[30] Piri M., Sepehr E., and Rengel Z., Citric Acid Decreased and Humic Acid Increased Zn Sorption in Soils. *Geoderma*., **341**, 39–45, 2019.

[31] Kalaiyarasan G. and Joseph J., Cholesterol Derived Carbon Quantum Dots as Fluorescence Probe for The Specific Detection of Hemoglobin in Diluted Human Blood Samples. *Mater. Sci. Eng. C.*, **94**, 580–586, 2019.

[32] Yu J., Han L., Liu S.G., Ju Y.J., Gao X., Li N.B., et al. Green Fluorescent Carbon Quantum Dots as a Label-Free Probe for Rapid and Sensitive Detection of Hematin. *Spectrochim. Acta. Part A. Mol. Biomol. Spectrosc*., **212**, 167–172, 2019.

[33] Namdari P., Negahdari B., and Eatemadi A., Synthesis, Properties and Biomedical Applications of Carbon-Based Quantum Dots: an Updated Review. *Biomed. Pharmacother.*, **87**, 209–222, 2017.

[34] Yang P., Zhu Z., Chen M., Chen W., and Zhou X., Microwave-Assisted Synthesis of Xylan derived Carbon Quantum Dots for Tetracycline Sensing. *Opt. Mater. (Amst)* **85**, 329–336, 2018.

[35] Xie X., Yang Y., Xiao Y.H., Huang X., Shi Q., and Zhang W.D., Enhancement of Photoelectrochemical Activity of Fe_2O_3 Nanowires Decorated with Carbon Quantum Dots. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **43**, 6954–6962, 2018.

[36] Salifairus M.J., Abd Hamid S.B., Soga T., Alrokayan S., Khan H., and Rusop M., Structural and Optical Properties of Graphene from Green Carbon Source via Thermal Chemical Vapor Deposition. *J. Mater. Res.*, **31**, 1947–1956, 2016.

[37] Zhong Q., Chen Y., Su A., and Wang Y., Synthesis of Catalytically Active Carbon Quantum Dots and Its Application for Colorimetric Detection of Glutathione. Sensor. *Actuator., B Chem.*, **273**, 1098–1102, 2018.

[38] Algarra M., González-Calabuig A., Radotić K., Mutavdzic D., Ania C.O., Lázaro-Martínez J.M., et al. Enhanced Electrochemical Response of Carbon Quantum Dot modified Electrodes. *Talanta.*, **178**, 679–685, 2018.

[39] Vieira K.O., Bettini J., Fernando L., De Oliveira C., Luis J., and Schiavon M.A., Synthesis of Multi Color Photoluminescent Carbon Quantum Dots Functionalized with Hydrocarbons of Different Chain Lengths. New. *Carbon. Mater.*, **32**, 327–337, 2017.

[40] Souza D.R., Caminhas L.D., de Mesquita J.P., and Pereira F.V., Luminescent Carbon Dots Obtained from Cellulose. *Mater. Chem. Phys*., **203**,148–155, 2018.

[41] Yang W., Yang H., Ding W., Zhang B., Zhang L., and Wang L., High Quantum Yield ZnO Quantum Dots Synthesizing via an Ultrasonication Microreactor Method. *Ultrason ., Sonochem*., **33**, 106–117, 2016.

[42] Sui Y., Wu L., Zhong S., and Liu Q., Carbon Quantum Dots/TiO_2 Nanosheets with Dominant (001) Facets for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Appl. Surf. Sci.*, **480**, 810–816, 2019.

[43] Alarfaj N., El-Tohamy M., and Oraby H., CA 19-9 Pancreatic Tumor Marker Fluorescence Immune Sensing Detection via Immobilized Carbon Quantum Dots Conjugated Gold Nanocomposite. *Int. J. Mol. Sci.*, **19**, 1162, 2018.

[44] Tian P., Tang L., Teng K.S., and Lau S.P., Graphene Quantum Dots from Chemistry to Applications. *Mater. Today. Chem*., **10**, 221–258, 2018.

[45] Feng S., Gao Z., Liu H., Huang J., Li X., and Yang Y., Feasibility of Detection Valence Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in Environmental Samples by Spectrofluorimetric Method with Fluorescent Carbon Quantum Dots. *Spectrochim. Acta. Part A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, **212**, 286–292, 2019.

[46] Zhang Z., Wu L., Wang P., Zhang Y., Wan S., Guo X., et al. Carbon Quantum Dots Modified $La_2Ti_2O_7$ Nanosheets for Visible Light Photocatalysis. *Mater. Lett*., **230**, 72–75, 2018.

[47] He M., Zhang J., Wang H., Kong Y., Xiao Y., and Xu W., Material and Optical Properties of Fluorescent Carbon Quantum Dots Fabricated from Lemon Juice via Hydrothermal Reaction. *Nanoscale. Res. Lett.*, **13**, 175, 2018. https://doi.org/10.1186/s11671-018-2581-7

[48] Devi P., Saini S., and Kim K.H., The Advanced Role of Carbon Quantum Dots in Nanomedical Applications. *Biosen. Bioelectron.*, **141**, 111158, 2019. https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.02.059

[49] Edayadiyil J.J., Abraham J., and Rajeevan S. *et al.* Synthesis and Characterization of Natural Rubber/Graphene Quantum Dot Nanocomposites. *J. Polym. Res.*, **28**, 358, 2021. https://doi.org/10.1007/s10965-021-02713-9

[50] Xie F., Yang Z., and Xu E., et al. Preparation of Graphene Quantum Dots Modified Hydrogenated Carboxylated Nitrile Rubber Interpenetrating Cross-Linked Film. *Colloid. Polym. Sci.*, **298**, 1361–1368, 2020.

[51] Li J., Guo H., and Wei A.. et al. Preparation and Characterization of Blue-Emitting Carbon Quantum Dots and Their Silicone Rubber Composites. *Mater. Res. Express.*, **6**, 045310, 2019. DOI 10.1088/2053-1591/aafa42

[52] Takemura K., Satoh J., Boonyakida J., Park S., Chowdhury A.D., and Park E.Y., Electrochemical Detection Of White Spot Syndrome Virus With A Silicone Rubber Disposable Electrode Composed Of Graphene Quantum Dots And Gold Nanoparticle-Embedded Polyaniline Nanowires. *J. Nanobiotechnol.*, **18**, 1-12, 2020.

[53] Kong L., Zhu Y., Huang G., and Wu J., Carbon nanodots as dual role of crosslinking and reinforcing chloroprene rubber. *Compos. Commun.*, **22**, 100441, 2020. https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100441

ویراستاری شده