

Synthesis of Carbon Nanomaterials Based on Graphene Quantum Dots and Improving Surface Properties via Chemical Modification

Mehrdad Vahdati B.¹ MSc, Rashidi A.¹ PhD, Naderi-Manesh H.*¹ PhD, Rasekh B.³ PhD

¹ Nanobiotechnology Department, Biological Sciences Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

² Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

³ Microbiology & Biotechnology Department, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Abstract

Aims: Graphene quantum dots (GQDs) have attracted increasing attention due to their unique properties such as high water solubility, photoluminescence activity, good biocompatibility, physical, chemical, and electrical properties which makes them appropriate candidates for use in a variety of bio-applications, sensors, and photocatalysts. The objective of this study is the synthesis of GQDs and improving their surface properties via chemical modification.

Materials & Methods: In the present study, citric acid and urea as carbon precursor were used. Citric acid was self-assembled into graphene framework via hydrothermal method at 160°C for 4h. Then, the synthesized GQDs were carbonized and chemically activated by potassium hydroxide (KOH) treatment. The surface area and pore structures of GQDs were analyzed by nitrogen adsorption/desorption isotherms.

Findings: The results showed that the specific surface area of carbonized-activated graphene quantum dots (CA-GQDs) has been increased from 0.06 to 12043.0m²/g and pore structures have been enhanced significantly. The XRD pattern of GQDs confirmed the basic structure of graphite layer. The TEM images indicated the uniform morphology of GQDs and the size of GQDs was less than 5nm.

Conclusion: In this study, applied method is an effective approach in the formation of GQDs with large BET surface area and narrow pore structures which reveals their efficient applicability in biomedical field.

Keywords

Graphene Quantum Dot [Not in MeSH];

Chemical Activation [Not in MeSH];

BET Test [Not in MeSH]

* Corresponding Author

Tel: -

Fax: -

Post Address: Tarbiat Modares University, Nasr Bridge, Jalal-AI-Ahmad Highway, Tehran, Iran.

Postal Code: 1411713116

naderman@modares.ac.ir

Received: June 3, 2019

Accepted: September 4, 2019

ePublished: March 14, 2020

ساخت نانوذرات کربنی بر پایه گرافن کوانتوم دات و انجام اصلاحات شیمیایی به منظور افزایش ویژگی سطحی

بهاره مهردادوحدتی MSc

گروه نانوبیوتکنولوژی، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

علیمراد رشیدی PhD

مرکز تحقیقات نانوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

حسین نادری منش* PhD

گروه نانوبیوتکنولوژی، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

بهنام راسخ PhD

گروه پژوهش میکروبیولوژی و بیوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیده

اهداف: گرافن کوانتوم دات‌ها (GQDs) با داشتن ویژگی‌های منحصربه‌فرد مانند قابلیت حل شدن در آب، ویژگی فتولومینسانس، زیست‌سازگاری خوب، ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و الکترونیکی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، GQDs از قابلیت استفاده در انواع کاربردهای زیستی، سنسور، فتوکاتالیست‌ها و جاذب برخوردار هستند. هدف از انجام این مطالعه سنتز و انجام اصلاحات شیمیایی GQD به منظور افزایش ویژگی سطحی است.

مواد و روش‌ها: در مطالعه حاضر، از سیتریک‌اسید به عنوان پیش‌ماده کربن و همچنین اوره استفاده شد و سیتریک‌اسید با روش هیدروترمال در دمای 160°C به مدت ۴ ساعت طی فرآیند خودآرایی به ساختار گرافن تبدیل شد. سپس GQD سنتز شده کربونیزه و به صورت شیمیایی با روش پتاسیم‌هیدروکسید (KOH) فعال‌سازی شد. ناحیه سطحی و ساختار حفره‌ها با ایزوترم‌های جذب/واحد جذب نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که ناحیه سطح ویژه گرافن کوانتوم دات کربونیزه و فعال شده (CA-GQDs) از ۰/۰۶٪ به ۲۰/۴۳٪ مترمربع بر گرم افزایش یافت و ساختار حفره‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای تقویت شد. الگوی XRD مربوط به GQD ساختار پایه لایه گرافیت را تایید کرد. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری مورفولوژی یکنواخت GQD را نشان داد و اندازه GQD کمتر از ۵ نانومتر به دست آمد.

نتیجه‌گیری: روش انجام شده در این مطالعه، برای ایجاد GQD های کارآمد با سطح BET وسیع و توزیع بار یکی از ساختار حفره‌ها موثر است که می‌تواند برای مقاصد زیست‌پزشکی مورد استفاده قرار گیرد.

کلیدواژه‌ها: گرافن کوانتوم دات، فعال‌سازی شیمیایی، تست BET

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۳/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۱۳

*نویسنده مسئول: naderman@modares.ac.ir

مقدمه

گرافن کوانتوم دات‌ها (GQDs) از انواع نانومواد بر پایه گرافن هستند [1]. به عبارتی دیگر، GQD هایی که محصول فرآیند اکسیداسیون شیمیایی مواد کربنی باشند، را می‌توان مشتقات فوق‌العاده کوچکی از گرافن‌اکساید در نظر گرفت که حاوی تعداد قابل ملاحظه‌ای از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند هیدروکسیل و کربوکسیل هستند [2]. با توجه به ویژگی‌های فوق‌العاده GQD ها

مانند نسبت سطح به حجم وسیع، زیست‌سازگاری، سمیت کم، حلالیت خوب در آب، فتولومینسانس پایدار و رسانایی الکتریکی، کاربرد این مواد در فتوکاتالیست، تبدیل انرژی، سنسور و تصویربرداری زیستی و مهندسی بافت توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [3]. اندازه GQD ها به طور معمول بین ۳ تا ۲۰ نانومتر گزارش شده است و بزرگترین اندازه گزارش شده نیز ۶۰ نانومتر است. از نظر ساختاری نیز کریستالین و دارای یک یا چند لایه گرافن است [4, 5]. GQD ها می‌توانند با مولکول‌های زیستی برهم‌کنش نشان دهند، بنابراین با ایجاد تغییرات سطحی مناسب می‌توانند برای دارو و ژن‌رسانی مورد استفاده قرار گیرند [6]. برای مثال هانگ و همکاران نانو حامل GQD را برای کاربرد همزمان دارورسانی اختصاصی، تصویربرداری و شیمی‌درمانی سرطان طراحی کردند [7]. در مطالعه ژائو و همکاران از برهم‌کنش GQD با مولکول DNA تک‌رشته به عنوان یک بیوسنسور الکتروشیمیایی استفاده شده است [3]. اساس این نوع بیوسنسورها، ویژگی فوق‌العاده هدایت الکتریکی GQD ها است [1]. همچنین در کاربردهای زیست‌محیطی و تصفیه آب از نانومواد بر پایه گرافن به عنوان جاذب سبز استفاده می‌شود [8]. برای مثال د/لیویرا نتو و همکاران از GQD های دوپ شده با نیتروژن برای جذب دی‌اکسیدکربن استفاده کردند [9]. حذف ترکیبات دارویی مانند آسپرین، کافئین، نفتالن، فنانتین، تتراسایکلین و کاربامازپین با استفاده از گرافن و گرافن‌اکساید مورد مطالعه قرار گرفته است [10]. علاوه بر این با توجه به علاقمندی روزافزون به فناوری نانو در رابطه با فرآیند تصفیه آب، نانومواد فلزی و نانومواد با پایه کربنی زیادی ساخته شدند. مهمترین نانوموادها با پایه کربنی، گرافن، گرافن‌اکساید، نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره و چنددیواره هستند که پتانسیل بالایی در فرآیند تصفیه آب دارند. نانومواد بر پایه کربن به دو شکل عامل‌دار شده و غیرعامل‌دار شده وجود دارند. برای مثال گرافن و نانو لوله کربنی می‌توانند از طریق اکسیداسیون شیمیایی با گروه‌های هیدروکسیل (OH-) و کربوکسیل (COOH-) عامل‌دار شوند. علاوه بر این، این نانوموادها می‌توانند با فلزات یا اکسیدهای فلزی نیز عامل‌دار شوند. حضور گروه‌های عاملی در نانومواد کربنی نقش مهمی در ظرفیت جذبی آنها دارد. عامل‌دار کردن نانومواد کربنی دو هدف اصلی را دنبال می‌کند: (۱) افزایش ویژگی آب‌دوستی و تمایل به پراکندگی در محیط آبی به طوری که گرافن‌اکساید و نانولوله کربنی عامل‌دار شده به شدت در آب پراکنده می‌شوند. این پدیده به نوبه خود باعث می‌شود که سطح در دسترس هر نانوذره افزایش پیدا کند و بنابراین بیشتر در معرض آلاینده‌های شیمیایی و میکروبی قرار می‌گیرد. (۲) افزایش ظرفیت جذب نانوماده جاذب به این ترتیب که با توجه به نوع بار الکتریکی ماده آلاینده، سطح نانوماده تغییر داده می‌شود تا بیشترین جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب و ماده جذب‌شونده برقرار شود. نانومواد می‌توانند فرم‌های تجمع‌یافته تشکیل دهند. فرم‌های تجمع‌یافته نانومواد کربنی شامل تعداد بیشتری مزوپورها و شامل تعداد بیشتری منافذ در ابعاد میکرو هستند. وجود مزوپورها

مواد و روش‌ها

مواد آزمایشگاهی

برای انجام مطالعه حاضر، سیتریک اسید ($\geq 99\%$) و اوره (سیگما آلد ریچ؛ ایالات متحده) و پتاسیم هیدروکسید (مرک؛ آلمان) خریداری شدند.

دستگاه‌ها

برای تایید وجود گروه‌های عاملی در سطح GQD و CA-GQD از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرورسرخ (FTIR) مدل Tensor 27 Spectrometer (Bruker؛ ایالات متحده) استفاده شد. سپس نمونه‌ها آماده‌سازی شدند. به این صورت که ابتدا نمونه‌ها همراه با نمک پتاسیم پرومید به شکل قرص در آورده شدند. داده‌ها در محدوده عدد موجی 4000 تا 400cm^{-1} جمع‌آوری شدند. نمودار جذب و واجذب نیتروژن و اندازه‌گیری سایز و میانگین قطر حفره‌ها با استفاده از دستگاه پوروسیمتر ASAP-2010 مستقر در دمای 373K به مدت یک شب گاززدایی شدند. برای بررسی مورفولوژی و تعیین ابعاد دقیق نانوساختارها از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل EM900 (Zeiss؛ آلمان) استفاده شد.

سنتز GQD، GQD کربونیزه‌شده و GQD کربونیزه‌شده-فعال‌سازی‌شده (CA-GQD)

سنتز GQD به روش هیدروترمال و طبق پروتکل کیو و همکاران^[3] انجام شد. ابتدا سیتریک اسید ($1/68$ گرم) و اوره ($1/44$ گرم) در 40 میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. محلول حاصل به اتوکلاو بدنه استیل با ظرف تفلونی منتقل شد و در دمای 160°C به مدت 4 ساعت تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفت. محلول حاصل پس از عملیات هیدروترمال به رنگ آبی نفتی تیره است. برای خشک کردن محلول تهیه‌شده، ابتدا با استفاده از فرآیند روتاری در دمای 80°C و سپس در آن در دمای 80°C خشک شد. به منظور افزایش ناحیه سطحی ویژه، نمونه GQD طبق روش زیر ابتدا کربونیزه و سپس فعال‌سازی شد:

برای فرآیند کربونیزه کردن، نمونه GQD سنتز شده در دمای 700°C به مدت یک ساعت در اتمسفر نیتروژن قرار گرفت. پس از تهیه نمونه کربونیزه شده، پتاسیم هیدروکسید به آن به نسبت $2/8$ به 1 اضافه شد. سپس با هاون با یکدیگر کاملاً مخلوط و کوبیده شدند. پس از همگن شدن، درون کوره تیوبی در دمای 800°C به مدت یک ساعت تحت اتمسفر نیتروژن فعال‌سازی انجام شد. بعد از چند بار شست‌وشو با هیدروکلریک اسید، نمونه به منظور خشک شدن در دمای 100°C قرار گرفت.

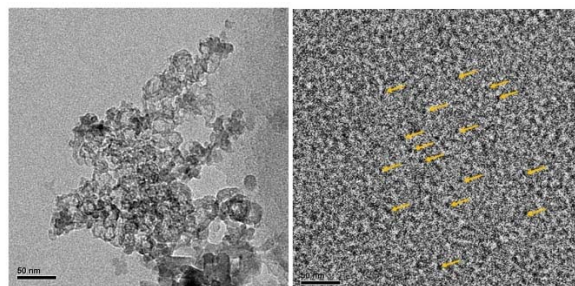
یافته‌ها

در نمودار ۱ طیف FTIR نمونه‌های GQD و CA-GQD نشان داده شده است. برای GQD، باند پهن در ناحیه $3100-3500\text{cm}^{-1}$ به دلیل حضور گروه‌های هیدروکسیل است. در این ناحیه همچنین پیک

دسترسی بیشتری به ترکیبات آلاینده در سطح جاذب را فراهم می‌کند. تشکیل فرم‌های تجمع‌یافته مربوط به برهم‌کنش‌های هیدروفوبیک، جاذبه‌های الکترواستاتیک و برهم‌کنش‌های واندروالس نانومواد با یکدیگر و سایر ترکیبات محلول است. نانومواد که عامل‌دار نشده باشند، در محیط آبی تجمع‌های بزرگی ایجاد می‌کنند که شامل اندازه منافذ متفاوتی است و این باعث افزایش سطح در دسترس نواحی هیدروفوب داخلی می‌شود و بنابراین جذب بیشتر مواد آلی اتفاق می‌افتد. براساس مطالعات نانولوله کربنی تک‌دیواره با ظرفیت جذبی $26-22$ میلی‌گرم بر گرم نسبت به کربن فعال‌شده با ظرفیت جذب $7/14$ میلی‌گرم بر گرم به دلیل تشکیل فرم‌های تجمع‌یافته در محیط آبی و افزایش منافذ مزوپوری توانایی بیشتری در حذف ترکیبات آلی طبیعی دارد^[11]. سنتز GQD به صورت بالا به پایین و پایین به بالا انجام می‌شود. در روش سنتز بالا به پایین توده کربن با روش‌های شیمیایی و فیزیکی مانند اکسید اسیدی، الکتروشیمی و هیدروترمال در حد نانوذرات شکسته می‌شود. در روش پایین به بالا، GQD با استفاده از ترکیبات آلی متنوع و تحت شرایط کربونیزاسیون تهیه می‌شود. استفاده از ترکیبات آلی متنوع به عنوان ماده اولیه و تنظیم ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری GQD از مزایای سنتز به روش پایین به بالا است^[3]. از روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی برای تهیه GQD ها استفاده می‌شود که از جمله می‌توان به فرآیندهایی مانند اکسایش اسیدی، روش هیدروترمال، مایکروویو، سنتز شیمی اولتراسونیک، الکتروشیمی و شیمی محلول مرحله‌ای اشاره کرد. در این روش‌ها معمولاً هزینه زیادی صرف مواد اولیه سازنده می‌شود که دسترسی به تولید انبوه GQD را محدود می‌کند. اخیراً روش هیدروترمال به دلیل سادگی، مقرون‌به‌صرفه بودن و مسیر سنتز یک مرحله‌ای مورد توجه است^[12]. وو و همکاران سنتز GQD با استفاده از سیتریک اسید و دی‌سیان‌دی‌آمید به عنوان ماده اولیه در دمای 180°C و زمان 180 دقیقه را گزارش کردند. GQD سنتز شده بازدهی کوانتومی $36/5\%$ و پایداری نوری بالا را از خود نشان داد^[8]. در مطالعه‌ای دیگر سنتز GQD به روش پایین به بالا براساس درجه کربونیزه شدن سیتریک اسید گزارش شد^[12].

در مطالعه حاضر، GQD با روش هیدروترمال با استفاده از پیش‌سازهای طبیعی و سازگار با طبیعت یعنی سیتریک اسید و اوره به صورت مقرون‌به‌صرفه و با راندمان بالا سنتز شد. در این روش از مواد با هزینه بالا و اسید و بازهای قوی استفاده نشد. همچنین زمان کمی برای سنتز در مقایسه با سایر روش‌های گزارش شده صرف شد. علاوه بر این، حلالیت زیاد GQD سنتز شده در آب گزینه بسیار مهمی برای کاربرد این ماده در سیستم‌های زنده است. به منظور افزایش سطح ویژه، GQD سنتز شده مورد فعال‌سازی شیمیایی با پتاسیم هیدروکسید قرار گرفت. نتایج این مطالعه می‌تواند جنبه‌های نوین GQD را برای کاربردهای زیستی مانند مهندسی بافت، دارورسانی و تصویربرداری زیستی معرفی کند.

واندروالسی قوی میان صفحات، برهم کنش‌های پای پای و ساختارهای sp^2 است [16, 17].



شکل ۱) شکل‌های تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری؛ الف) GQD؛ ب) CA-GQD

ناحیه سطحی و میانگین اندازه منافذ GQD و CA-GQD در جدول ۱ ارایه شده است. برای GQD اندازه حفرات با توجه به کمبودن ناحیه سطحی ویژه 0.6% مترمربع بر گرم اندازه گیری نشد. در مقابل، در CA-GQD ناحیه سطحی ویژه 12.4% مترمربع بر گرم و میانگین اندازه حفره $2/13815$ نانومتر به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش پیدا کرد که ناشی از فرآیند فعال‌سازی شیمیایی با پتاسیم هیدروکسید است. همچنین با توجه به اندازه حفرات ایجاد شده، CA-GQD را می‌توان از دسته مزوپورها که اندازه‌ای در حدود $2-50$ نانومتر دارند، در نظر گرفت.

جدول ۱) اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و میانگین قطر حفرات برای GQD و CA-GQD

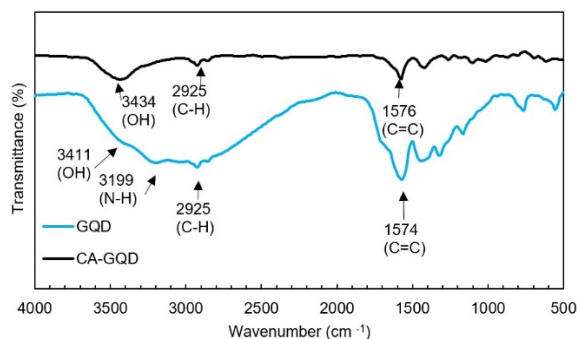
نمونه	مساحت سطح ویژه (مترمربع بر گرم نمونه)	میانگین قطر حفره (نانومتر)
GQD	0.6%	ثبت نشد
CA-GQD	12.4%	$2/13815$

بحث

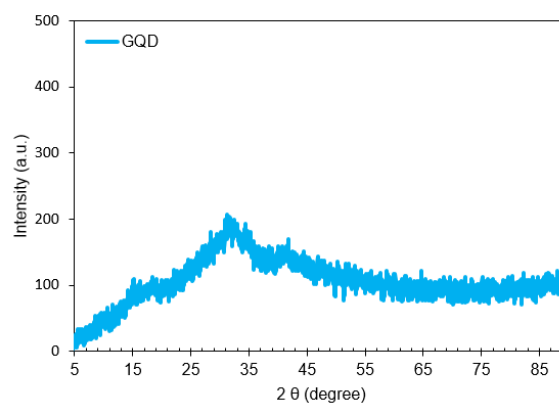
به طور کلی، در روش پایین به بالا برای تولید کوانتوم دات‌های کربنی، مولکول‌های کوچک و پلیمرها تحت فرآیند دهیدراسیون و سپس کربونیزاسیون قرار می‌گیرند تا کوانتوم دات‌های کربنی سنتز شوند. مولکول‌های مورد استفاده حاوی گروه‌های $-OH$ ، $-COOH$ ، $-C=O$ و NH_2 هستند که در دماهای بالا دهیدراته می‌شوند. در اینجا سیتریک‌اسید به عنوان منبع کربنی عمل می‌کند و اوره در دو نقش در رشد کریستال‌های کوانتوم دات‌های کربنی بازی می‌کند. اولاً، اوره همچون کاتالیستی برای دهیدراسیون درون‌مولکولی و بین‌مولکولی سیتریک‌اسید عمل می‌کند و دوماً، دوپانت نیتروژن است. همچنین در این روش سنتز، از روش هیدروترومال برای دهیدراته کردن و کربونیزه کردن مواد اولیه استفاده شده است [13, 18]. در مطالعه کیو و همکاران [3] از سیتریک‌اسید به عنوان منبع کربن و از آمین‌های مختلف مانند سدیم هیدروکسید به عنوان منبع نیتروژن برای سنتز GQD استفاده شد. تحت شرایط بازی مولکول‌های

مربوط به NH_2 در 3199cm^{-1} قابل مشاهده است. پیک جذب $C=C$ در حدود 1575cm^{-1} نشان‌دهنده ساختار پایه گرافن است [13]. در آنالیز FTIR مربوط به CA-GQD در ناحیه 3411cm^{-1} پیک مربوط به گروه هیدروکسیل مشاهده می‌شود. نکته قابل توجه حذف پیک مربوط به NH_2 است که می‌تواند به دلیل فرآیند کربونیزه شدن باشد. همچنین پیک ارتعاش کششی $C-H$ در ناحیه 2925cm^{-1} در طیف FTIR هر دو نمونه GQD و fGQD قابل ملاحظه است (نمودار ۱) [2].

طیف پراش اشعه ایکس مربوط به GQD در نمودار ۲ آورده شده است. پیک مربوط به GQD با زاویه $2\theta = 27^\circ$ مربوط به صفحه (002) با $d\text{-spacing}$ حدود $33/3$ نانومتر است که مشابه با الگوی XRD گرافیت است و این نشان می‌دهد که ضمن فرآیند هیدروترومال واکنش داکسیداسیون انجام شده است [13-15].



نمودار ۱) طیف FTIR مربوط به GQD و CA-GQD



نمودار ۲) الگوی XRD برای GQD

عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۱- الف و ۱- ب) نشان می‌دهد که اندازه ذرات GQD کمتر از 5 نانومتر است. در مورد GQD (شکل ۱- الف) ذرات دارای مورفولوژی یکنواخت و دات‌شکل هستند که ناشی از رفتار کریستالی لایه‌های GQD است. در مورد CA-GQD، ذرات تجمع‌اتی را تشکیل دادند که احتمالاً ناشی از انباشته شدن صفحات گرافنی است (شکل ۱- ب). انباشته شدن و استاکینگ مجدد صفحات گرافن روی همدیگر به دلیل از دست رفتن گروه‌های عاملی طی فرآیند کربونیزه شدن، برقراری نیروهای

ساعت در اتمسفر نیتروژن کربونیزه شد و سپس فعال‌سازی با پتاسیم‌هیدروکسید انجام شد. نتایج این مطالعه نشان داد که با ایجاد این تغییرات سطحی، مساحت سطح ویژه در CA-GQD به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش پیدا می‌کند. با توجه به اینکه داشتن ناحیه سطحی وسیع نانوذرات برای بارگذاری دارو، دارورسانی و همچنین فرآیند جذب مواد آلاینده مورد توجه محققان است، نتایج مطالعه حاضر می‌تواند جنبه‌های نوینی از کاربرد این ماده در علوم زیستی، پزشکی و محیط زیست را نشان دهد.

تشکر و قدردانی: از مساعدت‌های علمی دکتر زهرا واعظی، دکتر مسلم صدقی (دانشگاه تربیت مدرس) و دکتر سپیده پورهاشم (پژوهشگاه صنعت نفت) تشکر و قدردانی می‌شود.

تاییدیه اخلاقی: موردی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

تعارض منافع: موردی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

سهم نویسندگان: بهاره مهردادوحیدی (نویسنده اول)، نگارنده مقدمه/پژوهشگر اصلی (۲۵٪)؛ علیمراد رشیدی (نویسنده دوم)، روش‌شناس/تحلیلگر آماری (۲۵٪)؛ حسین نادری‌منش (نویسنده سوم)، نگارنده بحث (۲۵٪)؛ بهنام راسخ (نویسنده سوم)، پژوهشگر کمکی (۲۵٪) **منابع مالی:** موردی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

منابع

- 1- Lee JS, Youn YH, Kwon IK, Ko NR. Recent advances in quantum dots for biomedical applications. *J Pharm Investig*. 2018;48(2):209-14.
- 2- Zhang S, Li Y, Song H, Chen X, Zhou J, Hong S, et al. Graphene quantum dots as the electrolyte for solid state supercapacitors. *Sci Rep*. 2016;6:19292.
- 3- Qu D, Zheng M, Zhang L, Zhao H, Xie Z, Jing X, et al. Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. *Sci Rep*. 2014;4(1):5294.
- 4- Shen J, Zhu Y, Yang X, Li Ch. Graphene quantum dots: Emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. *Chem Commun*. 2012;48(31):3686-99.
- 5- Zheng XT, Ananthanarayanan A, Luo KQ, Chen P. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications. *Small*. 2015;11(14):1620-36.
- 6- Nurunnabi M, Khatun Z, Huh KM, Park SY, Lee DY, Cho KJ, et al. In vivo biodistribution and toxicology of carboxylated graphene quantum dots. *Acs Nano*. 2013;7(8):6858-67.
- 7- Huang CL, Huang CC, Mai FD, Yen CL, Tzing SH, Hsieh HT, et al. Application of paramagnetic graphene quantum dots as a platform for simultaneous dual-modality bioimaging and tumor-targeted drug delivery. *J Mater Chem B*. 2015;3(4):651-64.
- 8- Apul OG, Wang Q, Zhou Y, Karanfil T. Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: Comparison with carbon nanotubes and activated carbon. *Water Res*. 2013;47(4):1648-54.
- 9- De Oliveira Neto PH, Rodrigues JP, De Sousa LE, Gargano R, Da Cunha WF. CO₂ adsorption in nitrogen-doped single-layered graphene quantum dots: A spectroscopic investigation. *J Mol Model*. 2019;25(3):66.

سیتریک‌اسید طی فرآیند خودآرایی ساختارهای صفحه‌مانندی را به وجود آورده‌اند که با میعان و از دادن گروه‌های هیدروکسیل درون‌مولکولی، ساختارهای نانوکریستالین را ایجاد می‌کنند. طی این فرآیند، GQDهای سنتز شده گروه‌های عاملی مانند کربوکسیل و هیدروکسیل در سطح خود دارند که وارد واکنش نشده‌اند [19, 3]. فعال‌سازی مواد کربنی با روش پتاسیم‌هیدروکسید به منظور ایجاد منافذ با اندازه میکرو و بهبود حجم میکروپورها و افزایش و بهبود ناحیه سطحی ویژه تا حدود ۳۰۰۰ مترمربع بر گرم به‌عنوان یک راهکار مناسب پیشنهاد شده است. استفاده از منابع کربنی مختلف، دمای فعال‌سازی پایین، بازده بالا و توزیع مناسب میکروپورها با اندازه معین از دیگر مزایای فعال‌سازی با پتاسیم هیدروکسید است. مکانیزم این فرآیند به دلیل پیچیدگی و تعداد زیاد متغیرها علی‌رغم کاربرد فراوان برای ایجاد شبکه حفرات در کربن‌ها هنوز شناخته نشده است. به‌طور کلی واکنش کربن با پتاسیم‌هیدروکسید از یک واکنش جامد- جامد شروع و سپس فرآیند جامد- مایع تشکیل می‌شود. یون‌های پتاسیم طی این فرآیند احیا و پتاسیم فلزی تشکیل می‌شود و سپس با تشکیل حد واسط‌های فعال دیگر واکنش ادامه و کربن به‌صورت کربنات و کربن‌اکساید اکسایش پیدا می‌کند. سپس پتاسیم کاهیده شده به داخل لایه‌های گرافنی وارد و باعث تسهیل فرآیند فعال‌سازی و ایجاد حفرات زیادی در سطح گرافن می‌شود [20]. بنابراین از نظر مورفولوژی نیز گرافن دارای سطحی صاف و هموار خواهد بود، در حالی که گرافن فعال شده با پتاسیم‌هیدروکسید سطحی زبر و شبیه به مش خواهد داشت [21]. لی و همکاران نشان دادند که سطح BET کربن‌های فعال شده با پتاسیم‌هیدروکسید از ۱۳/۹ تا حدود ۱۲۸۳ مترمربع بر گرم یعنی با ضریب حدود ۱۰۰ برابر افزایش قابل ملاحظه‌ای پیدا کرد و همچنین حجم میکروپورها ۴۴/۰ مترمکعب بر گرم به‌دست آمد [22]. در مطالعه ها و همکاران ناحیه سطح ویژه گرافن فعال شده با پتاسیم‌هیدروکسید حدود ۲۷۵۲/۶ مترمربع بر گرم به دست آمد که به مقدار تئوری محاسبه شده گرافن یعنی ۲۶۳۰ مترمربع بر گرم نزدیک است. حفرات داخلی که طی فرآیند فعال‌سازی تشکیل شدند، باعث افزایش ناحیه سطح گرافن فعال شده می‌شود و اندازه حفره‌ها با استفاده از روش BJH حدود ۳/۲ نانومتر اندازه‌گیری شد [21].

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، GQD طبق روش هیدروترومال سنتز شد. روش هیدروترومال به‌عنوان یک روش ساده، مقرون‌به‌صرفه و سریع مورد توجه است. از سیتریک‌اسید و اوره یعنی مواد آلی ارزان، در دسترس و سازگار با طبیعت به‌عنوان پیش‌سازهای GQD استفاده شد که سیتریک‌اسید به‌عنوان منبع کربن طی واکنش آب‌زدایی درون‌مولکولی اساس ساختمانی گرافن را تشکیل می‌دهد. GQD سنتز شده حلالیت بسیار خوبی در آب از خود نشان داد که برای کاربردهای زیستی و سیستم‌های زنده اهمیت به‌سزایی دارد. برای افزایش ناحیه سطحی GQD سنتز شده در دمای ۷۰°C به مدت یک

- onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chem Eng Res Des.* 2013;91(2):361-8.
- 17- Ersan G, Apul OG, Perreault F, Karanfil T. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review. *Water Res.* 2017;126:385-98.
- 18- Zhu Sh, Song Y, Zhao X, Shao J, Zhang J, Yang B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective. *Nano Res.* 2015;8(2):355-81.
- 19- Qu D, Zheng M, Zhang L, Zhao H, Xie Z, Jing X, et al. CORRIGENDUM: Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. *Sci Rep.* 2015;5:7998.
- 20- Wang J, Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *J Mater Chem.* 2012;22(45):23710-25.
- 21- Ha J, Park SK, Yu SH, Jin A, Jang B, Bong S, et al. A chemically activated graphene-encapsulated LiFePO₄ composite for high-performance lithium ion batteries. *Nanoscale.* 2013;5(18):8647-55.
- 22- Li M, Li W, Liu Sh. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. *Carbohydr Res.* 2011;346(8):999-1004.
- 10- Lima EC. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2018;150:1-17.
- 11- Smith SC, Rodrigues DF. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications. *Carbon.* 2015;91:122-43.
- 12- Ogi T, Iwasaki H, Aishima K, Iskandar F, Wang WN, Takimiya K, et al. Transient nature of graphene quantum dot formation via a hydrothermal reaction. *RSC Adv.* 2014;4(99):55709-15.
- 13- Tang L, Ji R, Li X, Bai G, Liu CP, Hao J, et al. Deep ultraviolet to near-infrared emission and photoresponse in layered N-doped graphene quantum dots. *ACS Nano.* 2014;8(6):6312-20.
- 14- Pan D, Zhang J, Li Z, Wu M. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Adv Mater.* 2010;22(6):734-8.
- 15- Wang L, Wang Y, Xu T, Liao H, Yao Ch, Liu Y, et al. Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots with superior optical properties. *Nat Commun.* 2014;5(1):5357.
- 16- Li Y, Du Q, Liu T, Peng X, Wang J, Sun J, et al. Comparative study of methylene blue dye adsorption