



## سنتز سبز، ارزان و سریع نقاط کوانتومی کربنی دارای گوگرد و نیتروژن با استفاده از گیاه کُمای (*Ferula assa-foetida*)

کاظم بهنام پور<sup>۱</sup>، حسن اله داغی<sup>۱\*</sup>، محمد زیرک<sup>۱</sup>، جواد باعدی و عیسی کهن باغخیراتی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، خراسان رضوی  
<sup>۲</sup> گروه زیست شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، خراسان رضوی

**چکیده:** در این مطالعه، یک روش سبز، مقرون به صرفه، آسان، غیر سمی و سریع برای سنتز نقاط کوانتومی کربنی (CQDs) از طریق تابش امواج مایکروویو با استفاده از گیاه کُمای با نام علمی *Ferula assa-foetida* به عنوان منبع کربن گزارش شده است. اثر زمان و توان تابشی امواج مایکروویو بر میزان جذب نوری و خاصیت نورتایی CQDs بررسی شد. نقاط کوانتومی کربنی که تحت زمان و توان تابشی بهینه (۱۰ دقیقه، ۱۰۰ وات) تهیه شدند، دارای فلورسانس آبی درخشان با بازدهی کوانتومی ۳۳٪ هستند، که بازدهی بالایی در میان CQDs سنتز شده به کمک زیست توده‌ها است. نتایج FTIR و SEM-Mapping، وجود اتم‌های نیتروژن و گوگرد در ساختار را تایید کردند. تصاویر TEM نشان دهنده ذرات شبه کروی CQDs با اندازه‌ی متوسط ۶ nm است. با توجه به پتانسیل بالای نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده، به کمک آن‌ها فیلم PVA-CQDs تهیه شد. PVA-CQDs تهیه شده فلورسانس آبی قوی همراه با شاخصه‌ی مختصات CIE (۰/۱۵۸، ۰/۱۲۱) را نشان می‌دهند.

**واژگان کلیدی:** نقاط کوانتومی، کربن، سنتز سبز، نورتاب، کُمای (*Ferula assa-foetida*)

[h.alehdaghi@hsu.ac.ir](mailto:h.alehdaghi@hsu.ac.ir)

فرایندهای سنتز سبز و استفاده از منابع تجدیدپذیر برای استفاده از پتانسیل کامل این مواد بسیار ضروری است. نانومواد کربنی، شامل نانولوله‌های کربن، فلورین، گرافن، نقاط کربنی و ...، به دلیل خواص بسیار ویژه و همچنین فراوانی منابع آنها، در سال‌های اخیر به شدت مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. در بین نانومواد کربنی، نقاط کوانتومی کربنی<sup>۱</sup> (CQDs) که معمولاً نانوذرات شبه کروی با اندازه متوسط کمتر از ۱۰ nm هستند [۶]، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این مواد به صورت تصادفی در سال ۲۰۰۴ و در هنگام جداسازی و خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی تک جداره شناسایی شدند [۷]. با

### ۱- مقدمه

چالش‌های جهانی مربوط به انرژی، محیط زیست و سلامت انسان‌ها منجر به گسترش مواد پیشرفته و روش‌های جدید حفظ انرژی، تقویت اکوسیستم‌های پایدار و در نهایت ارتقای سطح رفاه انسان شده است [۱]. ظهور و گسترش نانومواد متفاوت و روش‌های سنتز گوناگونی که برای آنها معرفی شده است، یکی از مسیرهای نوین برای رفع چالش‌های انرژی است. اما سنتز نانومواد اغلب نیاز به مصرف انرژی بالا، استفاده از معرف‌های سمی شیمیایی و مواد مبتنی بر سوخت‌های فسیلی دارد که با اصول شیمی سبز سازگار نیست [۲-۵]. پس توجه و توسعه

<sup>1</sup>Carbon quantum dots

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۰۲

توجه به اثر اندازه کوانتومی، نقایص سطحی، و دامنه‌های  $\pi$  مزدوج می‌توان به خاصیت فلورسانس قوی و قابل تنظیم همراه با پایداری نوری عالی و عملکرد انتقال بار الکتریکی مناسب در نقاط کوانتومی کربنی دست یافت [۸]. در نتیجه از نقاط کوانتومی کربنی می‌توان در زمینه حسگرها، قطعات اپتوالکترونیکی، ذخیره انرژی و کاربردهای فوتوکاتالیستی استفاده کرد. همچنین، به دلیل خاصیت نورتابی (فلورسانس) مطلوب، زیست سازگاری مناسب، سمیت کم و خاصیت آبدوستی، این مواد در کاربردهای زیست پزشکی مانند حسگرهای زیست محیطی [۹]، تصویربرداری زیستی [۱۰]، علامت گذاری زیستی [۱۱]، تحویل دارو [۱۲] و ... بسیار مورد توجه قرار گرفته اند.

روش‌های متفاوتی برای سنتز نقاط کوانتومی کربنی گزارش شده است. روش‌هایی مثل تخلیه قوس الکتریکی [۱۳]، فرسایش لیزری [۱۴]، لایه‌برداری الکتروشیمیایی [۱۵]، کوچک سازی به کمک امواج فراصوت [۱۶] و ... از جمله روش‌هایی هستند که با رویکرد بالا به پایین منجر به تهیه نقاط کوانتومی کربنی می‌شوند. عمده این روش‌ها به نسبت گران قیمت بوده و پس از تولید نیز فرایندهای خالص سازی پیچیده‌تری دارند، که کاربرد گسترده آنها را محدود می‌کند. در مقابل، رویکردهای پایین به بالا، ساده‌تر و مقرون به صرفه‌تر هستند و نسبت به رویکرد بالا به پایین تأثیر مخرب کمتری بر محیط دارند. روش‌هایی مانند فرایند تجزیه‌ی حرارتی / کربنیزاسیون [۱۷]، سنتز آب‌گرمایی / سولووترمال [۱۸]، تابش امواج مایکروویو [۱۹] و القای پلاسما [۲۰] از جمله مثال‌های رویکرد پایین به بالا برای تهیه نقاط کوانتومی کربنی هستند.

در میان روش‌های متفاوت سنتز نقاط کوانتومی کربنی، روش‌های پایداری که به اصول شیمی سبز پایبند بوده و خطرات زیست محیطی کمی داشته باشند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. اخیراً پژوهشگران روش‌های جدیدی را توسعه داده‌اند که از منابع کربنی موجود در طبیعت به عنوان پیش ماده استفاده می‌شود، که در مقایسه با سایر پیش‌سازهای مورد استفاده برای روش‌های فیزیکی و شیمیایی مقبولیت بیشتری دارند [۲۱]. از این رو، روش‌های سنتز نقاط کربنی با استفاده از مواد پیش‌ساز سبز (دوستانه با محیط زیست) به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۲۲، ۲۳].

دو روش آب‌گرمایی/احلال گرمایی و کربنیزاسیون مستقیم، مرسوم ترین روش‌ها برای سنتز نقاط کوانتومی کربنی با استفاده از پیش ماده‌های کربنی موجود در طبیعت (رویگرد سبز) هستند [۲۴-۲۶]. هر دوی این روش‌ها زمان بر بوده و عموماً با مصرف انرژی زیادی همراه است. بازطراحی اتوکلاوهای مورد استفاده در روش آب‌گرمایی بگونه‌ای که امواج مایکروویو بتواند از بدنه آنها عبور کرده و به محتویات داخل آن بتابد، راه را برای استفاده از این امواج بعنوان چشمه گرما فراهم می‌آورد. اگر در روش آب‌گرمایی، فرایند حرارت دهی و کربنیزاسیون با تابش امواج مایکروویو صورت گیرد، زمان فرایند سنتز به شدت کاهش می‌یابد. پژوهشگران با این رویکرد توانسته‌اند در مدت زمان کمتر از ۱۰ دقیقه، نقاط کوانتومی کربنی نورتاب تهیه کنند [۲۷-۲۹].

اگر بتوان با این رویکرد سنتز سریع، با استفاده از پیش ماده کربنی موجود در طبیعت (پیش ماده سبز) نقاط کوانتومی کربنی با بازدهی نورتابی بالا سنتز نمود، دستاورد بزرگی در حوزه مواد نورتاب زیست سازگار حاصل خواهد شد.

یکی از عوامل مهم و کلیدی در ساخت نقاط کوانتومی کربنی با بازدهی نورتابی مناسب، انتخاب ماده‌ی اولیه به عنوان منبع کربن است. یک منبع کربن کامل (برای سنتز سبز) باید الزامات خاصی مانند دسترسی آسان و فراوانی در طبیعت، عدم سمیت و مخاطرات زیست محیطی و از همه مهم‌تر مقرون به صرفه و ارزان بودن را دارا باشد [۳۰، ۳۱]. در این تحقیق، برای اولین بار از گیاه کُمای با نام علمی *Ferula assa-foetida* به عنوان منبع کربن استفاده شده و با بکارگیری روش آب گرمایی تحت تابش امواج مایکروویو، نقاط کوانتومی کربنی در مدت زمان کوتاهی سنتز شدند. به دلیل عناصر شیمیایی خاص موجود در گیاه کُمای، نقاط کربنی سنتز شده دارای عامل‌های نیتروژنی و گوگردی بودند، که تأثیر مهمی در بازدهی کوانتومی نورتابی آنها داشت. بصورت مدون تأثیر زمان و توان تابش امواج مایکروویو بر خواص نورتابی نقاط کوانتومی کربنی مورد بررسی قرار گرفت. تحت توان تابشی بهینه (۱۰۰ وات) و در مدت ۱۰ دقیقه، نقاط کوانتومی کربنی گوگرد دار و نیتروژن دار با بازدهی کوانتومی ۳۳٪ سنتز شدند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و وسایل مورد استفاده

گیاه کُمای با نام علمی *Ferula assa-foetida* از عطاری (شهرستان سبزوار) خریداری و به تایید گیاه شناس رسید و به وسیله آسیاب خانگی کاملاً پودر شد. همچنین از اتانول ۹۹٪ (خریداری شده از مرک)، دستگاه میکروویو خانگی با توان قابل تنظیم حداکثر تا ۹۰۰ W، میکرو فیلتر سرسرنگی  $0.22 \mu\text{m}$ ، دستگاه سانتریفیوژ مدل یونیورسال با سرعت  $10000 \text{ rpm}$ ، اتوکلاو  $100 \text{ mL}$  با محفظه‌ی تفلونی در ساخت این نانوذرات استفاده شد.

برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی نقاط کوانتومی کربنی از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل FEI Tecnai G2 SuperTwin TEM F20 استفاده شد. پیوندهای شیمیایی سطحی نمونه‌ها به کمک آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، ساخت شرکت مینا طیف) بررسی شد. میز آن جذب نوری نمونه‌ها به کمک فوتواسپکترومتر مرئی-فرابنفش مدل Spekol 2000 ساخت آلمان اندازه گیری شد. خواص نورتایی و فتولومیناسانس نقاط کربنی با استفاده از دستگاه PL ساخت شرکت بلور آزما بررسی شد.

### ۲-۲- سنتز نقاط کوانتومی کربنی

به منظور همگن کردن مواد اولیه، گیاه کُمای به وسیله‌ی دستگاه آسیاب، کاملاً خرد و پودر شد. مقدار  $0.3 \text{ gr}$  از پودر بدست آمده به داخل بشر به حجم  $50 \text{ ml}$  منتقل و مقدار  $30 \text{ ml}$  متانول به آن اضافه شد و بعد از  $1 \text{ min}$  که کاملاً همزده شد به داخل محفظه‌ی تفلونی ریخته شد. بعد از بسته شدن درب محفظه تفلونی، دقیقاً در مرکز دستگاه میکروویو قرار داده شد و تحت تابش در توان و زمان‌های متفاوت قرار گرفت. بعد از اتمام تابش دهی و سرد شدن محفظه، محلول حاصله با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد و محلول بدست آمده با سرعت  $10000 \text{ rpm}$  به مدت  $10 \text{ min}$  سانتریفیوژ شد. محلول‌های بدست آمده برای استفاده‌های بعدی به کمک میکرو فیلترهای سرسرنگی خالص سازی شدند.

بازدهی کوانتومی نقاط کربنی بدست آمده در این کار با دیگر گزارشات در جدول ۱ مقایسه شده است. همان گونه که مشاهده می شود، نقاط کوانتومی کربنی بدست آمده در این کار دارای بازدهی کوانتومی بیشتری در مقایسه با دیگر نقاط کربنی سنتز شده با مواد زیست توده‌ای است.

جدول ۱: مقایسه بازده کوانتومی نورتایی نقاط کوانتومی کربنی بدست آمده از پیش ماده‌های زیست توده ای متفاوت

پیش ماده مورد استفاده	روش و مدت زمان تهیه (درصد)	بازده کوانتومی (درصد)	مرجع
لیزین (lysine)	آب گرمایی مایکروویو- ۵ دقیقه	۲۳/۳	[۲۹]
Tween-20	آب گرمایی مایکروویو- ۶ دقیقه	۱۴	[۲۸]
موی سر	آب گرمایی- ۲۴ ساعت	۱۰/۷۵	[۳۲]
تفاله نیشکر	احتراق و عصاره گیری- چندین روز	۱۸/۷	[۲۵]
ضایعات پوست لیمو	آب گرمایی- ۱۲ ساعت	۱۴	[۲۴]
عصاره آلوئه ورا	آب گرمایی مایکروویو- ۸ دقیقه	۳۱	[۳۳]
برگ حنا	کربنیزاسیون- چند ساعت	۱۲/۳۷	[۳۴]
گیاه کُمای	آب گرمایی مایکروویو- ۱۰ دقیقه	۳۳	این کار

همچنین، نقاط کوانتومی سنتز شده در بستر  $\text{PVA}^2$  تبدیل به فیلم PVA-CQDs شدند. این فیلم تحت تابش نور فرابنفش، رنگ آبی درخشان با مشخصات رنگی  $(0.158, 0.121)$  CIE از خود ساطع کرد. مسیر سنتز سبز، سریع، ارزان قیمت نقاط کوانتومی کربنی با بازدهی بالا با استفاده از گیاه کُمای و بکارگیری آن در ساخت فیلم‌های بسپاری نورتاب، گام مهمی در جهت استفاده از نقاط کوانتومی کربنی برای کاربردهای گوناگون محسوب می‌شود.

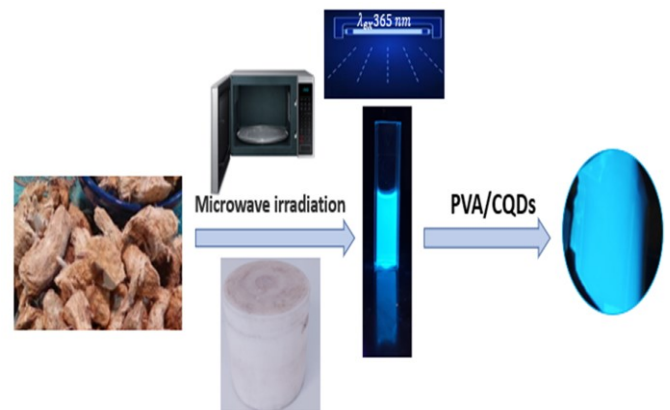
<sup>2</sup>Poly vinyl alcohol

### ۳-۲- پایداری نقاط کوانتومی کربنی:

به منظور بررسی پایداری عملکرد نورتایی نقاط کربنی سنتز شده، ابتدا طیف جذب نوری در محدوده مرئی-فرابنفش و طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه‌های تازه سنتز شده تحت تابش نور فرابنفش (۳۶۵ nm)، که فاصله‌ی آن از نمونه ۲۰ cm بود، ضبط شد. سپس، پس از گذشت زمان‌های متفاوت طیف‌ها دوباره گرفته و مقایسه شدند.

### ۴-۲- ساخت فیلم PVA-CQDs:

مقدار ۱/۲ g از PVA وزن شده و به یک بشر با ۲۰ mL آب افزوده شد. سپس بر روی بستر داغ در دمای ۹۰ °C تحت هم-زدن شدید به مدت ۹۰ min قرار گرفت. بعد از اینکه محلول کاملاً شفاف شد، مقدار ۲ mL از نقاط کوانتومی کربنی به آرامی و قطره قطره به محلول افزوده شد. پس از ۹۰ min، محلول ژله‌ای ماندی که تشکیل شده بود، در کف یک ظرف بصورت لایه نازک پهن و به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار داده شد تا خشک شود. در شکل ۱ طرح واره ای از مراحل سنتز نقاط کوانتومی کربنی و فیلم بسپاری آن نشان داده شده است.



شکل ۱: طرح واره ای از مراحل ساخت نقاط کوانتومی کربنی با استفاده از گیاه کُمای به کمک روش مایکروویو، جهت استفاده در ساخت فیلم PVA-CQDs.

### ۵-۲- روش اندازه گیری بازده کوانتومی (QY):

برای محاسبه‌ی QY، نسبت شدت فلورسانس به شدت جذب<sup>۳</sup> بدست آمده برای نقاط کوانتومی سنتز شده با ماده‌ی استاندارد بررسی شد. بدین منظور از ماده‌ی استاندارد کوئینین سولفات و طول موج برانگیختگی ۳۶۵ nm استفاده شده است. برای

<sup>۳</sup> (PL/absorption ratio)

جلوگیری از اثرات غیر خطی و دقت بیشتر در اندازه گیری بازده، محلول حاوی نقاط کوانتومی کربنی رقیق شد تا مقدار جذب مواد زیر  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  قرار گیرد.

برای محاسبه‌ی QY از معادله‌ی ۱ استفاده می‌شود:

$$Q_x = Q_{St} \left( \frac{I_x}{I_{St}} \right) \left( \frac{A_x}{A_{St}} \right) \left( \frac{n_s^2}{n_{St}^2} \right) \quad (1)$$

که در این رابطه، Q بازده‌ی کوانتومی، I مساحت زیر سطح نمودار PL، A شدت جذب ماده و n ضریب شکست در طول موج ۳۶۵ nm است.  $n_s$  ضریب شکست محلول است. اندیس St مربوط به ماده‌ی استاندارد و x مربوط به نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده است.

### ۳-۳- بحث و نتایج

طیف جذب نوری نقاط کربنی سنتز شده تحت توان‌ها و زمان-های متفاوت تابش مایکروویو در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ظاهری محلول حاوی نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده نیز در داخل شکل ۲-پ، نشان داده شده است، که شفاف بودن آنها در شرایط اتاق کامل واضح است.

همان گونه که نشان داده شده است، در تمام نمونه‌ها یک قله جذب نوری قوی در ناحیه‌ی فرابنفش با دنباله‌ای که تا محدوده‌ی مرئی گسترش می‌یابد، قابل مشاهده است. به طور کلی در طیف جذب نوری نمونه‌ها، ۳ ناحیه جذبی در طول موج‌های ۲۱۶، ۳۲۴ و ۳۷۷ نانومتر مشاهده می‌شود. ناحیه جذبی واقع در ۲۱۶ nm ناشی از انتقالات  $\pi-\pi^*$  گروه‌های در هم آمیخته‌ی  $SP^2$  کربنی  $C=C$  است. ناحیه‌های جذبی واقع در ۳۲۴ و ۳۷۷ نانومتر به ترتیب مربوط به انتقالات  $n-\pi^*$  مربوط به گروه‌های پیوندی  $C=O$  و گروه‌های عاملی موجود در ساختار CQDs است. شکل ۲ همچنین نشان می‌دهد، که با افزایش زمان تابش امواج مایکروویو، شدت جذب در ناحیه ۳۷۷ nm کاهش پیدا می‌کند. این امر نشان می‌دهد عوامل سطحی موجود در نقاط کوانتومی، با افزایش زمان سنتز کاهش می‌یابد.

طیف‌های فوتولومینسانس نقاط کربنی سنتز شده تحت توان‌ها و زمان‌های متفاوت تابش امواج مایکروویو در شکل ۳ نشان داده شده است. تمام این طیف‌های تابشی با طول موج برانگیختگی ۳۶۵ nm بدست آمده‌اند. شکل ۳-پ، نورتایی ظاهری نقاط

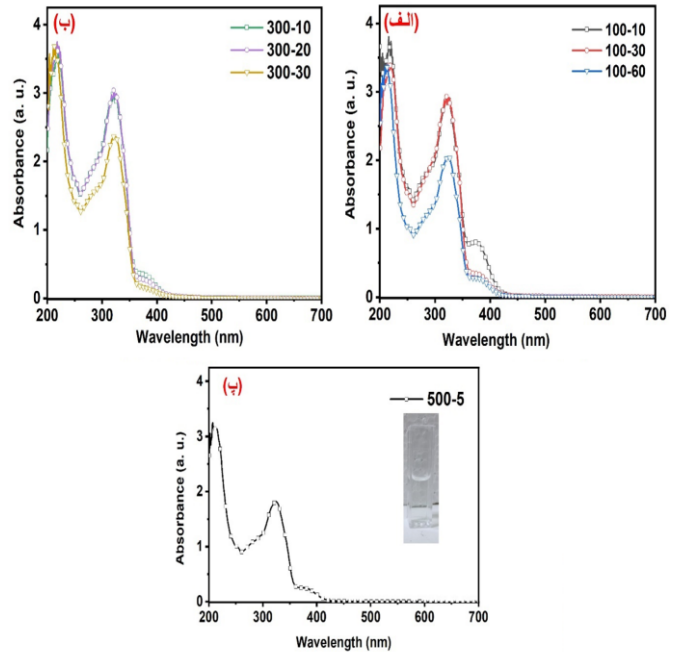
بازدهی کوانتومی (QY) بالای نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده است.

نتایج طیف PL نقاط کوانتومی کربنی نشان می‌دهد که مکان قله‌های جذب و انتشار نور در نقاط کوانتومی کربنی، مستقل از توان و زمان سنتز است. این امر نشان می‌دهد که توزیع اندازه‌ی ذرات نقاط کربنی همگن است و پراکندگی یکنواختی در سایز ذرات وجود دارد.

بازده کوانتومی نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده با استفاده از کوئینین سولفات اندازه‌گیری شد. برای این ماده بازدهی کوانتومی استاندارد ۵۴٪ گزارش می‌شود. با مقایسه شدت نورتایی بدست آمده از این مرجع استاندارد با شدت نورتایی نقاط کوانتومی سنتز شده و به کمک معادله (۱)، بازدهی کوانتومی ۲۳٪ برای نمونه بهینه (تهیه شده با توان تابشی ۱۰۰ وات در مدت ۱۰ دقیقه) بدست آمد، که با توجه به جدول ۱، بازدهی بالاتری نسبت به دیگر نقاط کوانتومی کربنی بدست آمده از پیش ماده‌های زیست توده ای است. بدست آمدن این بازدهی بالا برای CQDs تهیه شده با یک پیش ماده‌ی سبز و زیست سازگار و استفاده از یک روش فوق سریع، در کنار ارزان بودن کل فرایند، مزیت‌های بسیار مهمی را برای روش ارائه شده در این کار فراهم می‌آورد. از این نقاط کوانتومی کربنی می‌توان در کاربردهای تصویربرداری زیستی و نمایشگرها و ... که احتیاج به بازدهی نورتایی بالا دارند، استفاده کرد.

وجود عناصر و گروه‌های عاملی رو سطوح نقاط کوانتومی کربنی با استفاده از آنالیز FTIR مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ طیف FTIR، مربوط به نمونه بهینه (تهیه شده تحت توان تابشی ۱۰۰ وات در مدت زمان ۱۰ دقیقه) را نشان می‌دهد. این طیف پیک جذبی پهن در حدود  $3300\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که با ارتعاشات کششی  $\text{-OH}$ ،  $\text{-NH}_2$  -OH، مطابقت دارد [۳۵].

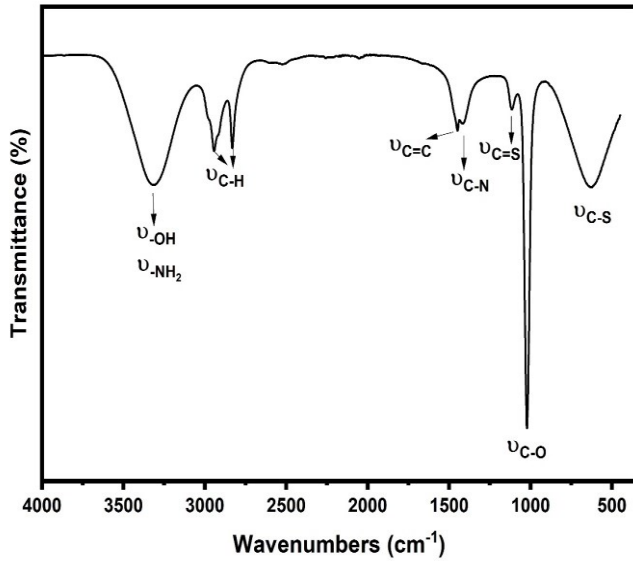
کربنی را تحت تابش نور UV نشان می‌دهد. در این شکل فلورسانس آبی درخشان ساطع شده از نقاط کربنی سنتز شده، به راحتی با چشم قابل مشاهده است.



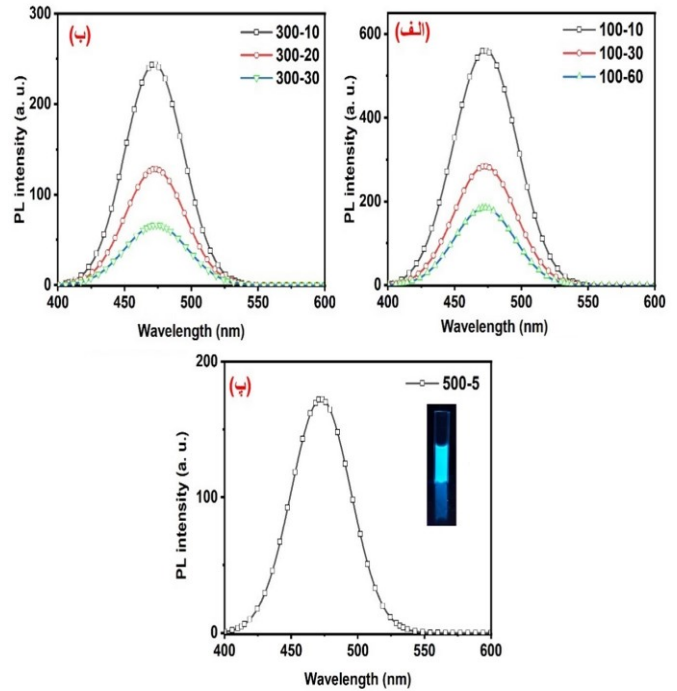
شکل ۲: طیف‌های جذب نوری نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده در توان و زمان‌های مختلف (بر حسب دقیقه)، ۱۰۰ W (الف)، ۳۰۰ W (ب) و ۵۰۰ W (پ).

به وضوح، تمام نمونه‌ها یک قله تابشی قوی در  $472\text{ nm}$  از خود نشان می‌دهند. با افزایش مدت زمان سنتز (مدت زمان تابش امواج میکروویو)، شدت این قله تابشی در نمونه‌ها کاهش پیدا می‌کند که با کاهش قله جذب آن‌ها در  $377\text{ nm}$  سازگار است. بیشترین شدت در طیف PL مربوط به نمونه‌هایی است که میزان جذب آن‌ها در ناحیه  $377\text{ nm}$  نانومتر بیشتر است. و این قله جذب با افزایش زمان سنتز کاهش یافته و در نتیجه شدت در طیف PL نیز کاهش یافته است. بنابراین کاهش شدت نورتایی ممکن است بخاطر کاهش عوامل سطحی در نقاط کوانتومی کربنی اتفاق بیافتد. بیشترین شدت PL نقاط کوانتومی کربنی مربوط به نمونه‌هایی است که مدت زمان سنتز آن‌ها  $10\text{ min}$  بوده است (هنگام استفاده از توان  $100\text{ W}$  و  $300\text{ W}$ ). پهنای کامل قله‌های PL در نصف ارتفاع ( $\text{FWHM}^4$ ) برای تمامی نمونه‌ها حدود  $2\text{ nm}$   $\pm$   $54$  اندازه‌گیری شد. پهنای باریک قله‌های PL نشان دهنده‌ی

<sup>4</sup> Full width at half maximum



شکل ۴: نمودار آنالیز مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مربوط به نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده با استفاده از گیاه کُمای و روش تابش امواج میکروویو (توان ۱۰۰ وات به مدت ۱۰ دقیقه).



شکل ۳: نمودار فوتولومینسانس نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده در توان و زمان‌های متفاوت، 100 W (الف)، 300 W (ب) و 500 W (پ).

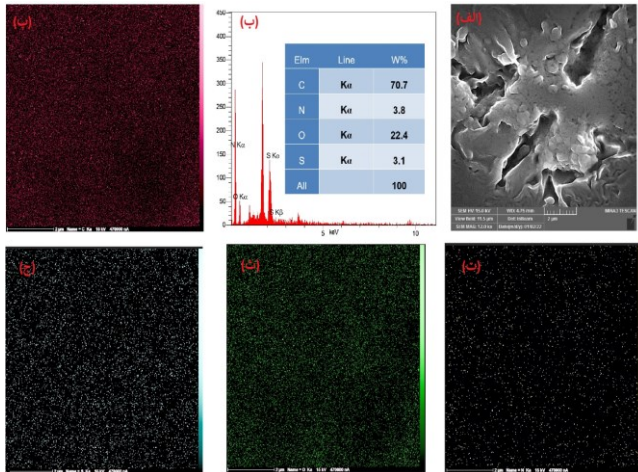
اندازه و ریخت‌شناسی نقاط کوانتومی کربنی بهینه، توسط میکروسکوب الکترونی روبشی (TEM) مورد بررسی قرار گرفته شد، همانطور که در شکل ۵-الف نشان داده شده است، نقاط کوانتومی کربنی یک شکل کروی را در اندازه‌های یکنواخت از ۳-۱۰ nm نشان می‌دهند. اندازه‌ی متوسط محاسبه شده نقاط کربنی، ۶ nm است. با توجه به تصاویر HR-TEM شکل ۵-ب، فاصله‌ی بین صفحات کریستالی برابر  $0.24 \text{ nm}$  و مطابق با فرائز کریستالی (۱۱۲۰) شبکه گرافن است، که به خوبی نتایج دیگر محققین مطابقت دارد [۴۳-۴۵].

برای بررسی بیشتر عناصر شیمیایی نقاط کربنی، از آنالیز EDS بصورت طیفی<sup>۵</sup> و تصویری<sup>۶</sup> استفاده شد، که نتایج در شکل ۶ به همراه تصویر SEM مربوطه، نشان داده شده است. نسبت‌های اتمی با استفاده از طیف EDS نمونه محاسبه شده و نتایج در داخل شکل ۶-ب لیست شده است. درصد وزن اتمی کربن  $70.66\%$ ، اکسیژن  $22.41\%$ ، نیتروژن  $3.81\%$  و گوگرد  $3.12\%$  اندازه گیری شد. تصاویر EDS-Mapping جداگانه از کربن، اکسیژن، نیتروژن و گوگرد نیز به ترتیب در شکل (پ)، (ت)، (ث) و (ج) نشان داده شده است. این تصاویر بخوبی توزیع یکنواخت این عناصر در کل سطح نمونه را نشان می‌دهند.

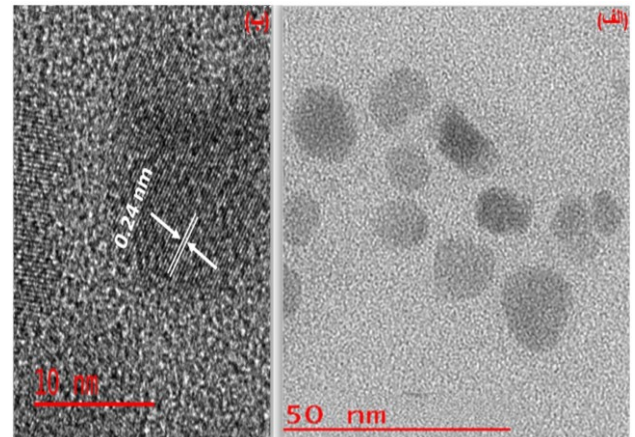
نوارهای جذبی در محدوده‌ی  $2943-2979 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن C-H از کربن هیبرید شده‌ی  $sp^3$  است [۳۶]. پیک تقریباً بلندی که در مرکز  $1449 \text{ cm}^{-1}$  با ارتعاشات کششی C=C مرتبط است [۳۷]. نوار  $1411 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاشات کششی C-N را نشان می‌دهد [۳۸]. قله‌ی جذبی کوچکی در  $1122 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی C=S [۳۹]، قله واقع در  $1022 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات C-O [۴۰] و قله‌ی جذبی واقع در حدود  $631 \text{ cm}^{-1}$  به C-S ارتباط داده می‌شود [۴۱]. این نوارها با گروه‌های عاملی ترکیبات موجود در کمای نظیر سسکوئی‌ترین‌ها، کومارین‌ها، سولفیدها (foetisulfide) مطابقت دارد [۴۲].

<sup>5</sup> EDS spectrum

<sup>6</sup> EDS mapping



شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف)، آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX) (ب)، تصاویر EDS-Mapping، کربن (پ)، اکسیژن (ت)، نیتروژن (ث) و گوگرد (ج) بدست آمده برای نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده با استفاده از گیاه کُمای و روش تابش امواج مایکروویو (توان ۱۰۰ وات به مدت ۱۰ دقیقه)

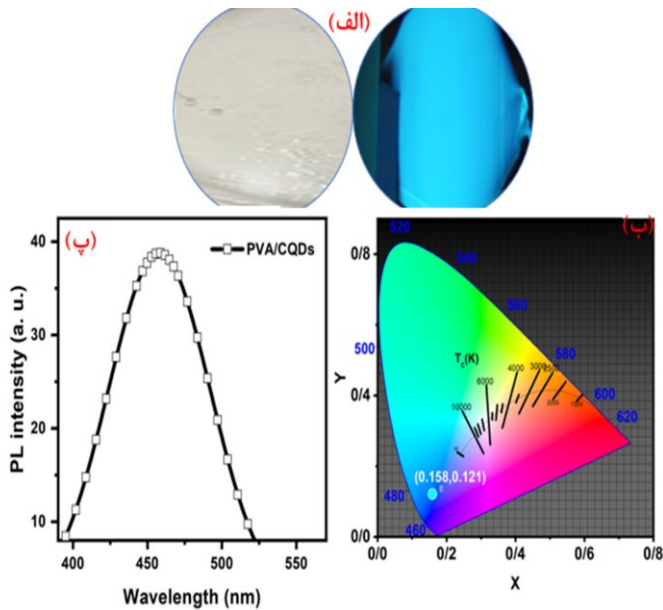


شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (الف) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفکیک بالا (HR-TEM) (ب) مربوط به نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده با استفاده از گیاه کُمای و روش تابش امواج مایکروویو (توان ۱۰۰ وات به مدت ۱۰ دقیقه).

شکل ۷-الف، طیف PL نقاط کوانتومی کربنی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پس از ۲۴ h قرار گیری نقاط کوانتومی کربنی تحت تابش نور UV شدت PL نمونه افزایش می‌یابد. تصاویر گرفته شده از نقاط کوانتومی کربنی در ابتدا و بعد از ۲۴ h تابش نور UV در شکل ۷-الف نشان داده شده است. نتایج طیف جذب نقاط کوانتومی کربنی در شکل ۷-ب نشان داده شده است. با افزایش قرارگیری نقاط کوانتومی کربنی تحت تابش نور UV، شدت جذب افزایش پیدا کرده است. همچنین پیک در ۲۱۶ nm که مربوط به انتقالات  $\pi-\pi^*$  گروه‌های در هم آمیخته‌ی  $SP^2$  کربنی C=C است، پس از ۲۴ h تابش نور UV مقدار ۸ nm به سمت قرمز جابجایی دارد، که در نمودار کوچک در شکل ۷-ب نشان داده شده است که احتمالاً به معنی کربنیزه شدن بیشتر نقاط کوانتومی است.

نتایج بدست آمده از طیف EDS و FTIR وجود عناصر نیتروژن و گوگرد را در ساختار نقاط کوانتومی کربنی تایید می‌کند. وجود این عناصر می‌تواند کارایی فلورسانس، بازده کوانتومی و همچنین گزینش‌پذیری CQDs را بهبود ببخشد [۴۶]. دستیابی به نقاط کوانتومی کربنی دارای نیتروژن و گوگرد با استفاده از پیش ماده گیاه کُمای و به کمک روش سریع تابش امواج مایکروویو، گام مهمی برای ساخت ارزان قیمت نقاط کربنی کوانتومی با بازدهی بالا و منطبق بر مبانی سنتز سبز محسوب می‌شود.

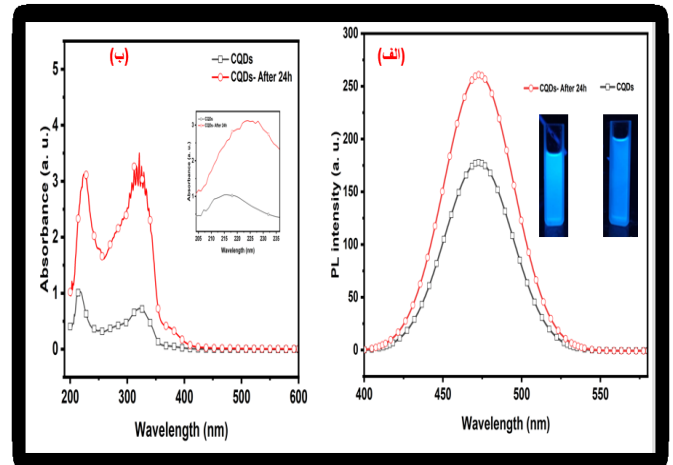
پایداری نورتابی نقاط کوانتومی کربنی تحت تابش مستمر نور UV مورد بررسی قرار گرفت. نمونه تحت تابش نور لامپ فرابنفش (توان ۲۵۰ W، طول موج ۳۶۵ nm) و به فاصله ۲۰ cm قرار گرفت. سپس، پس از گذشت ۲۴ h از تابش نور لامپ، طیف PL و جذب نمونه اندازه‌گیری شد.



شکل ۸: (الف) فیلم PVA-CQDs. سمت چپ زیر نور محیط. سمت راست زیر نور UV با طول موج برانگیختگی ۳۶۵nm (ب) دیاگرام نوری و (پ) نمودار PL فیلم PVA-CQDs تحت تابش نور UV با طول موج برانگیختگی ۳۶۵nm

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق سنتز نقاط کوانتومی کربنی نیتروژن و گوگرد دار، با استفاده گیاه کُمای به عنوان منبع کربن، نیتروژن و گوگرد و به کمک روش سریع آب گرمایی تحت تابش امواج مایکروویو با بازده ۳۳٪ توسعه داده شد. این نقاط کوانتومی، تحت تابش نور فرابنفش با طول موج برانگیختگی ۳۶۵ نانومتر، تابش فلورسانس آبی درخشان از خود نشان دادند. شدت PL وابسته به زمان و شدت تابش مایکروویو بود که شرایط آن برای نورتایی بیشتر بهینه شد. پایداری نوری نقاط کربنی سنتز شده بررسی شد، به گونه ای بعد از ۲۴ h، افت مشهودی در نورتایی مشاهده نشد. علاوه بر این، نشان داده شده که نقاط کوانتومی کربنی بدست آمده از گیاه کُمای، می تواند با نورتایی خوبی در ساخت فیلم PVA-CQDs مورد استفاده قرار گیرد. نتایج این پژوهش گام مهمی در جهت دستیابی به نقاط کوانتومی کربنی، سنتز شده به روشی آسان، مقرون به صرفه، سریع، با بازدهی نورتایی بالا و مبتنی بر مبانی سنتز سبز است.



شکل ۷: نتایج پایداری نقاط کوانتومی کربنی تحت تابش نور UV. طیف PL نقاط کوانتومی کربنی (الف)، طیف جذب نقاط کوانتومی کربنی (ب).

از نقاط کوانتومی کربنی در ساخت فیلم PVA-CQDs با استفاده از بسپار PVA استفاده شد. همان طور که در شکل (۸-الف-سمت چپ) نشان داده شده است فیلم PVA-CQDs در زیر نور محیط شفاف است، اما تحت تابش نور UV شکل (۸-الف-سمت راست) این فیلم از خود نور آبی درخشان ساطع می کند. شکل (۸-ب) دیاگرام سه بعدی PVA-CQDs را نشان می دهد. مختصات رنگی فیلم ساخته شده (۰/۱۲۱، ۰/۱۵۸) است که مربوط به رنگ آبی روشن است. شکل (۸-پ) نمودار PL فیلم PVA-CQDs را نشان می دهد. قله انتشار PL در PVA-CQDs برابر ۴۵۷ nm اندازه گیری شد که در مقایسه با نمودار PL نقاط کوانتومی کربنی، دچار جابجایی به سمت آبی شده است. زمانی که نقاط کوانتومی کربنی با PVA ترکیب می شود باند PL آن ۱۵ nm به سمت طول موج های کوچکتر جابجا می شود. این جابجایی به سمت آبی احتمالاً به دلیل پیوند هیدروژنی بین واحدهای قطبی در نقاط کوانتومی کربنی و گروه های هیدروکسیل در چارچوب PVA است [۴۷].



and ovarian cancer cells using green and economic carbon dots for bio-applications in labeling, imaging and sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 96, 308-316, 2017.

[12]. Nair, A., et al., Natural carbon-based quantum dots and their applications in drug delivery: A review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 132, 110834, 2020.

[13]. Arora, N. and N.N. Sharma, Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials*, 50, 135-150, 2014.

[14]. Zuo, P., et al., A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots. *Microchimica Acta*, 183(2), 519-542, 2016.

[15]. Hou, Y., et al., One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion. *Analytica Chimica Acta*, 866, 69-74, 2015.

[16]. Wu, Y., et al., Facile ultrasonic synthesized  $\text{NH}_2$ -carbon quantum dots for ultrasensitive  $\text{Co}^{2+}$  ion detection and cell imaging. *Talanta*, 205, 120121, 2019.

[17]. Zheng, X.T., et al., Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications. *Journal of Materials Chemistry*, 11(14), 1620-1636, 2015.

[18]. Song, Z., et al., Multifunctional N,S co-doped carbon quantum dots with pH- and thermo-dependent switchable fluorescent properties and highly selective detection of glutathione. *Carbon*, 104, 169-178, 2016.

[19]. Chandra, S., et al., Synthesis, functionalization and bioimaging applications of highly fluorescent carbon nanoparticles. *Nanoscale*, 3(4), 1533-1540, 2011.

[20]. Li, C.-X., et al., Facile plasma-induced fabrication of fluorescent carbon dots toward high-performance white LEDs. *Journal of Materials Science*, 48(18), 6307-6311, 2013.

[21]. Gong, X., et al., Directly writing flexible temperature sensor with graphene nanoribbons for disposable healthcare devices. *RSC Advances*, 10(37), 22222-22229, 2020.

[22]. Sivasankarapillai, V.S., et al., Recent advancements in the applications of carbon nanodots: exploring the rising star of nanotechnology. *Nanoscale Advances*, 2(5), 1760-1773, 2020.

[1]. Julien, P.A., C. Mottillo, and T. Friščić, Metal-organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis. *Green Chemistry*, 19(12), 2729-2747, 2017.

[2]. Alehdaghi, H., et al., Investigation of optical and structural properties of aqueous CdS quantum dots under gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 166, 108476, 2020.

[3]. Alehdaghi, H., M. Kazemi, and M. Zirak, Facile preparation of ZnO nanostructured thin films via oblique angle ultrasonic mist vapor deposition (OA-UMVD): a systematic investigation. *Applied Physics A*, 126(2), 103, 2020.

[4]. Ghasedi, A., et al., Improvement in structural, electrical, and optical properties of Al-doped ZnO nanolayers by sodium carbonate prepared via solgel method. *Applied Physics A*, 126(6), 474, 2020.

[5]. Sangam, S., et al., Sustainable synthesis of single crystalline sulphur-doped graphene quantum dots for bioimaging and beyond. *Green Chemistry*, 20(18), 4245-4259, 2018.

[6]. Sun, Y.-P., et al., Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7756-7757, 2006.

[7]. Xu, X., et al., Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 12736-12737, 2004.

[8]. Wu, Z.L., Z.X. Liu, and Y.H. Yuan, Carbon dots: materials, synthesis, properties and approaches to long-wavelength and multicolor emission. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(21), 3794-3809, 2017.

[9]. Song, Y., et al., Highly photoluminescent carbon dots derived from linseed and their applications in cellular imaging and sensing. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(19), 3181-3187, 2018.

[10]. Feng, X., et al., Easy synthesis of photoluminescent N-doped carbon dots from winter melon for bio-imaging. *RSC Advances*, 5(40), 31250-31254, 2015.

[11]. Hamd-Ghadareh, S., et al., An amplified comparative fluorescence resonance energy transfer immunosensing of CA125 tumor marker

- [35]. Wang, H., et al., High fluorescence S, N co-doped carbon dots as an ultra-sensitive fluorescent probe for the determination of uric acid. *Talanta*, 155, 69, 2012.
- [36]. Ding, C., et al., One-step microwave synthesis of N,S co-doped carbon dots from 1,6-hexanediamine dihydrochloride for cell imaging and ion detection. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 189,110838, 2020.
- [37]. Laddha, H., et al., One-pot microwave-assisted synthesis of blue emissive multifunctional N-S-P co-doped carbon dots as a nanoprobe for sequential detection of Cr(VI) and ascorbic acid in real samples, fluorescent ink and logic gate operation. *Journal of Molecular Liquids*, 2021.
- [38]. Zhao, C., et al., N, S co-doped carbon dots for temperature probe and the detection of tetracycline based on the inner filter effect. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 367, 137-144, 2018.
- [39]. Wei, J.-m., et al., One-pot synthesis of N, S co-doped photoluminescent carbon quantum dots for Hg<sup>2+</sup> ion detection. *New Carbon Materials*, 33(4),333-340, 2018.
- [40]. Man, Y., et al., Starch fermentation wastewater as a precursor to prepare S,N-doped carbon dots for selective Fe(III) detection and carbon microspheres for solution decolorization. *Microchemical Journal*, 2020. 159.
- [41]. Zhang, J., et al., N,S co-doped carbon dots as a dual-functional fluorescent sensor for sensitive detection of baicalein and temperature. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 221, 117161, 2019.
- [42]. Amalraj, A. and S. Gopi, Biological activities and medicinal properties of Asafoetida: A review. *Journal of Traditional and Complementary Medicine*, 7(3),347-359, 2017,
- [43]. Moon, B.J., et al., Facile and Purification-Free Synthesis of Nitrogenated Amphiphilic Graphitic Carbon Dots. *Chemistry of Materials*, 28(5),1481-1488, 2016.
- [44]. Riaz, S. and S.-J. Park, Thioacetamide-derived nitrogen and sulfur co-doped carbon quantum dots for “green” quantum dot solar cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 105, 111-120, 2022.
- [45]. Peng, J., et al., Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers. *Nano Letters*, 12(2), 844-849, 2012.
- [23]. Das, R., R. Bandyopadhyay, and P. Pramanik, Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Materials Today Chemistry*, 8: , 96-109, 2018.
- [24]. Tyagi, A., et al., Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel waste: applications in sensing and photocatalysis. *RSC Advances*, 2016. 6(76): p. 72423-72432.
- [25]. Thambiraj, S. and D. Ravi Shankaran, Green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from sugarcane bagasse pulp. *Applied Surface Science*, 390,435-443, 2016.
- [26]. Li Liu, M., et al., One-pot carbonization synthesis of europium-doped carbon quantum dots for highly selective detection of tetracycline. *Methods and Applications in Fluorescence*, 5(1),015003, 2017.
- [27]. Guo, L., et al., Bottom-up preparation of nitrogen doped carbon quantum dots with green emission under microwave-assisted hydrothermal treatment and their biological imaging. *Materials Science and Engineering: C*, 84, 60-66,2018.
- [28]. Angamuthu, R., R. Rajendran, and R. Vairamuthu, Quick Microwave Assisted Synthesis and In Vitro Imaging Application of Oxygen Doped Fluorescent Carbon Dots. *Journal of Fluorescence*, 28(4), 959-966, 2018.
- [29]. Choi, Y., et al., Microwave-assisted synthesis of luminescent and biocompatible lysine-based carbon quantum dots. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 47, 329-335, 2017.
- [30]. Anastas, P. and N. Eghbali, Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301-312, 2010.
- [31]. Buléon, A., et al., Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23(2), 85-11, 1998.
- [32]. Guo, Y., et al., Thermal treatment of hair for the synthesis of sustainable carbon quantum dots and the applications for sensing Hg<sup>2+</sup>. *Scientific Reports*, 6(1), 35795, 2016.
- [33]. Malavika, J.P., et al., A sustainable green synthesis of functionalized biocompatible carbon quantum dots from Aloe barbadensis Miller and its multifunctional applications. *Environmental Research*, 2021. 200: p. 111414.
- [34]. Mary Alex, A., et al., Carbon dots: A green synthesis from Lawsonia inermis leaves. *Materials Today: Proceedings*, 26,716-719, 2020.

[46]. Wang, Y., S.H. Kim, and L. Feng, Highly luminescent N, S- Co-doped carbon dots and their direct use as mercury(II) sensor. *Analytica Chimica Acta*, 890, 134-142, 2015.

[47]. Yang, G., et al., Luminescent Poly(vinyl alcohol)/Carbon Quantum Dots Composites with Tunable Water-Induced Shape Memory Behavior in Different pH and Temperature Environments. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(50), 34744-34754, 2016.



# Fast, economic and green synthesis of nitrogen-sulfur functionalized carbon quantum dots extracted from *Ferula assa-foetida*

K. Behnampour<sup>1</sup>, H. Alehdaghi<sup>1\*</sup>, M. Zirak<sup>1</sup>, J. Baedi<sup>1</sup>, E. Kohan-Baghkheirati<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of science, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

<sup>2</sup> Department of Biology, Faculty of Science, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

**Abstract:** Herein, a facile, nontoxic, economic and fast green synthesis method was utilized to prepare carbon quantum dots (CQDs). The CQDs were prepared via microwave-assisted hydrothermal method using *Ferula assa-foetida* plant as carbon source. The effects of microwave power and irradiation time on optical and photoluminescence properties of CQDs were investigated. The CQDs prepared under optimum power and irradiation time (100 W, 10 min) have the average diameter of ~ 6 nm and emitted a bright blue light, when they were excited under a UV light with  $\lambda_{ex} = 360$  nm. The fluorescent quantum yield (QY) of the CQDs was 33 % which is higher than other CQDs prepared by bio-source carbons. FTIR and SEM-EDS mapping results confirmed the presence of nitrogen and sulfur elements in the CQDs structure. The CQDs were implemented into polyvinyl alcohol (PVA) matrix to prepare PVA-CQDs films. The prepared films also emitted an intense blue light with CIE index of (0.185, 0.121). The green-synthesized CQDs and PVA-CQDs film via a fast, facile and economic approach, have great potential to be used in various application fields.

**Keywords:** Quantum dot, Carbon, Green synthesis, Fluorescent, *Ferula assa-foetida*