

بررسی تأثیر pH بر روی خواص نورتابی و اندازه ذرات نقاط کوانتومی گرافن

فصلنامه
سرامیک ایران

سه‌ند کاوند^۱، آرمان صدقی^۲، سعید باغشاهی^۳

^۱ کارشناس ارشد، مهندسی مواد، گرایش سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه

بین‌المللی امام خمینی (ره) قزوین

^۲ دانشیار، مهندسی مواد، گرایش سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین

المللی امام خمینی (ره)

^۳ آستاذ، مهندسی مواد، گرایش سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی

امام خمینی (ره)



نویسنده مسئول و نویسنده اول:

دکتر آرمان صدقی

دانشگاه بین‌المللی امام خمینی ره.

(قزوین)

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۵۱ تا ۵۹

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۲/۱۰

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۳/۲۸

DOR: 20.1001.1.17363351.1401.18.0.12.8

چکیده: در میان مواد کربنی، اکسید گرافن و نقاط کوانتومی گرافن به علت داران بودن خاصیت نورتابی مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته‌اند. نقاط کوانتومی گرافن، صفحات گرافنی کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر هستند که به دلیل اثر محدودیت کوانتومی و اثرات لبه، خواص نوری و الکترونیکی منحصر به فردی را از خود نشان می‌دهند. کربنی‌سازی مواد کربنی یکی از روش‌های تهیه نقاط کوانتومی است که منجر به کنترل اندازه ذرات می‌شود. در این پژوهش نقاط کوانتومی گرافن به روش کربنی‌سازی سیتریک اسید تهیه شد و تأثیر pH بر روی خاصیت نورتابی و اندازه ذرات بررسی شد. بررسی خواص نمونه‌های سنتز شده نشان داد که وقتی pH تغییر می‌کند، با وارد شدن گروه‌های OH/اندازه نقاط کوانتومی گرافن افزایش می‌یابد و شیمی سطح نسبت به pH حدود ۸ کمی تغییر کرده و در pH حدود ۱۰ و ۱۲ طول موج تابشی و به تبع آن اندازه ذره بیش‌تر می‌شود. کلمات کلیدی: نقاط کوانتومی گرافن، نورتابی، سیتریک اسید، نانو ذرات کربنی.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر نانو ذرات بر پایه کربن، که شامل ذرات نانو لوله کربنی [۲] (CNT)، نانولوله کربنی عامل‌دار سطحی [۲]، نانو الماس‌ها [۳] و نقاط کوانتومی کربنی (CQDs) [۴]، به دلیل خواص منحصر به فرد خود، مانند سمیت کم، درخشندگی بالا، بی‌اثری شیمیایی و آماده‌سازی آسان، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در میان این مواد دو نانو ذره کربنی با خاصیت نورتابی، که شامل اکسید گرافن (GO) [۵] و نقاط کوانتومی گرافن (GQDs) [۶] هستند، مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته‌اند. اکسید گرافن یک ورق گرافیتی نازک در مقیاس اتمی است که با پیوند کووالانسی با گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در صفحه پایه یا در لبه‌ها

اتصال دارد. نقاط کوانتومی گرافن، صفحات گرافنی کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر [۷] هستند که به دلیل اثر محدودیت کوانتومی^۱ و اثرات لبه^۲، خواص نوری و الکترونیکی منحصر به فردی را از خود نشان می‌دهند. به طور کلی، GQD ها اندازه بسیار کوچکتری دارند و در مقایسه با GO نورتابی بسیار قوی‌تری از خود نشان می‌دهند. با این حال، تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که GODs و GO ممکن است منشأ لومینسانس یکسانی داشته باشند، یعنی لومینسانس آن‌ها ممکن است مربوط به خوشه‌های sp² جدا شده باشد [۶]. هر دو GO و GQD در بسیاری از زمینه‌ها مانند دستگاه‌های فتوولتائیک [۸]، تصویربرداری سلولی [۹] و دارورسانی [۹، ۱۰] قابل استفاده هستند. بر این اساس، توسعه استراتژی‌های مؤثر برای آماده‌سازی GQD از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های آماده‌سازی GQD شامل «بالا به پایین» و «پایین به بالا» هستند. از جمله مهم‌ترین روش‌های «بالا به پایین»، می‌توان به تراش کریستال‌های گرافیت با استفاده از لیتوگرافی پرتو الکترونی با وضوح بالا [۱۱]، برش GO از طریق هیدروترمال [۱۲، ۱۳]، اکسیداسیون مجدد [۱۴] یا مسیرهای الکتروشیمیایی [۱۵]، شیمیایی. اکسیداسیون الیاف کربن و کربن سیاه [۱۶، ۱۷]، باز کردن ساختار فولرن روی سطوح روتنیوم [۱۸] اشاره کرد. این روش‌ها معمولاً معایبی مانند نیاز به تجهیزات ویژه، عملکرد ضعیف، شرایط سنتز سخت، یا مشکل در کنترل توزیع اندازه محصولات، دارند. استراتژی‌های «پایین به بالا»، یعنی کربنی‌سازی برخی ماده‌های اولیه آلی خاص با عملیات حرارتی [۸، ۱۹]، معمولاً کنترل دقیقی بر مورفولوژی و توزیع اندازه محصولات را امکان‌پذیر می‌سازد. با این حال، مواد اولیه آلی ویژه‌ای که در این روش‌ها استفاده می‌شوند، همیشه شامل فرآیندهای سنتز طولانی هستند و به سختی به دست می‌آیند. در این پژوهش، یک روش ساده از پایین به بالا را برای تهیه انتخابی GQD با تنظیم درجه کربنی‌سازی یک پیش‌ساز آلی معمولی یعنی اسید سیتریک (CA) و تاثیر pH بر روی اندازه ذرات گزارش شده است.

۲- فعالیت تجربی

برای ساخت نقاط کوانتومی گرافن از سیتریک اسید با خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. ابتدا ۲ گرم سیتریک اسید وزن شد و به مدت نیم ساعت در دمای ۲۲۰ درجه حرارت داده شد تا رنگ نمونه نارنجی پر رنگ شود [۲۰] (شکل ۱). پس از سرد شدن، محلول سود با غلظت ۰/۵ مول بر لیتر قطره قطره به آن اضافه شد تا pH آن به محدوده ۸ تا ۱۰ برسد. نمونه آماده شده pH= ۸ با کد اختصاری GQD-P-8، نمونه آماده شده pH= ۱۰ با کد اختصاری GQD-P-10 و نمونه آماده شده pH= ۱۲ با کد اختصاری GQD-P-12 نام‌گذاری شدند. در محلول حاصل در دمای ۶۰ درجه در خشک‌کن به مدت ۱۲ ساعت خشک شد و محصول آن در مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱: رنگ نمونه پس از گذشت ۳۰ دقیقه

پیوندهای شیمیایی موجود در ماده با کمک آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه استفاده شده در این آزمون مدل Tesor 27 Bruker ساخت کشور آلمان بود و این آزمون در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ سانتی‌متر انجام شد. بررسی اندازه ذرات با آزمون پراکندگی نور پویا انجام شد. این آزمون به کمک دستگاهی با مدل Marvern ZS3600 دارای لیزر با طول

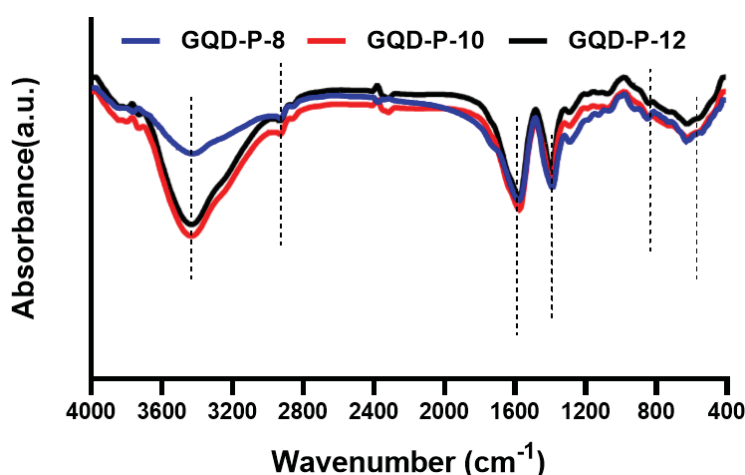
¹ Quantum Confinement

² Edge effects

موج 632/8 نانومتر و زاویه پراکندگی ۱۷۳ درجه صورت گرفت. ارزیابی ترکیب شیمیایی نمونه‌های ساخته شده و پیوندهای تشکیل شده در آن‌ها به کمک آزمون طیف‌سنجی رامان با مشخصات با مدل P50C0R10 Takram مجهز به لیزر YAG:Nd با طول موج ۵۳۲ نانومتر انجام شد. برای اندازه‌گیری خاصیت نورتایی نمونه‌ها از دستگاه با مدل F2700 ساخت کشور آلمان استفاده شد. نمونه‌های با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر در آب مقطر آماده شدند و در طول موج‌های تهییج مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. خاصیت جذب نور نمونه‌ها در طول موج مشخص، به کمک دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش با مدل UV-1800 با تفکیک‌پذیری ۱ نانومتر ساخت کشور چین مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار ۱ میلی‌گرم از پودر نمونه در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده شد.

۳- نتایج و بحث

در میان عوامل مؤثر بر شرایط تهیه نقاط کوانتومی گرافن، pH نقش زیادی در اندازه ذرات دارد. طیف مادون قرمز نمونه‌ها در pH مختلف در دمای ثابت ۲۲۰ درجه در شکل ۲ نشان داده شده است.



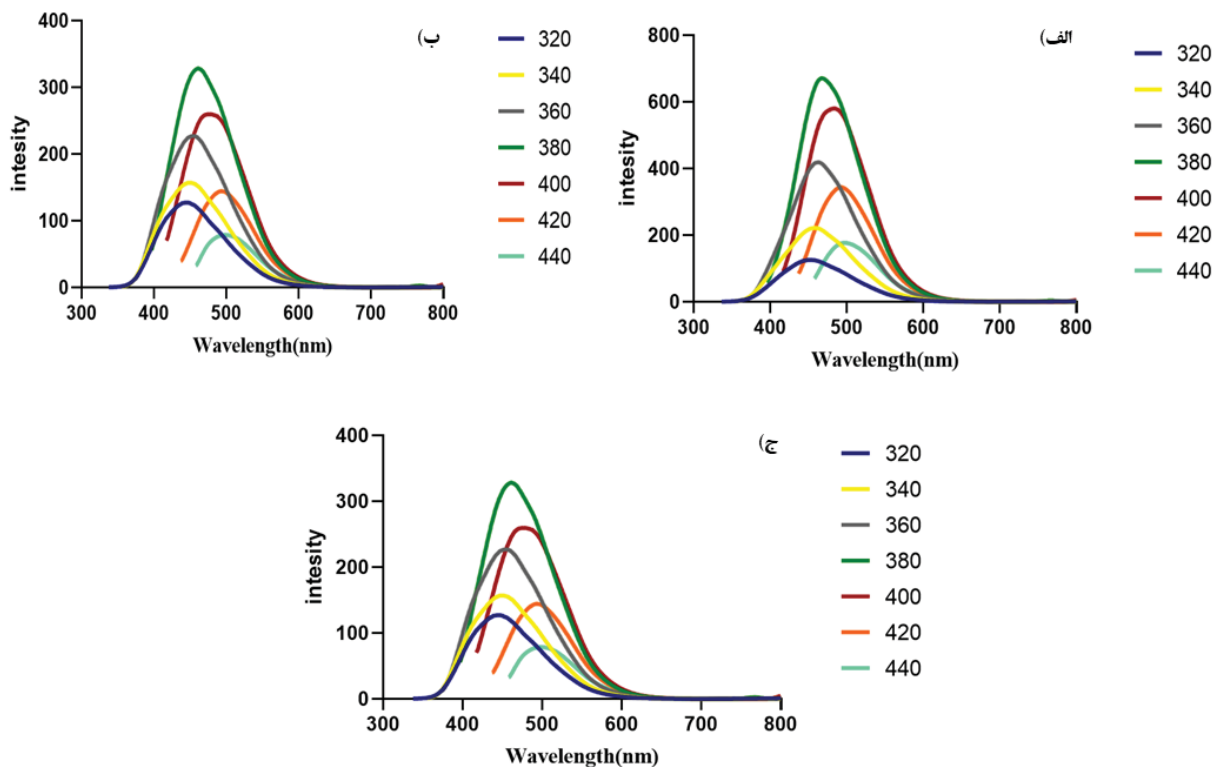
شکل ۲: طیف مادون قرمز نمونه‌ها در pH مختلف در دمای ثابت ۲۲۰ درجه

با افزایش pH شدت پیک جذبی نسبتاً پهن که در حوالی ۳۴۰۰ بر سانتی‌متر وجود دارد، افزایش می‌یابد. این پیک جذبی مربوط به پیوند کششی متقارن و نامتقارن -OH موجود در گروه‌های عاملی هیدروکسیل است. با افزایش pH چون تعداد گروه‌های -OH زیاد می‌شود، شدت این پیک زیاد می‌شود. چون بقیه شرایط انجام واکنش ثابت بوده است، سایر پیک‌ها تغییر چندانی از خود نشان ندهاند و اختلافات بسیار کوچکی هم که وجود دارد، ناشی از خطای دستگاه یا مقدار نمونه بوده است.

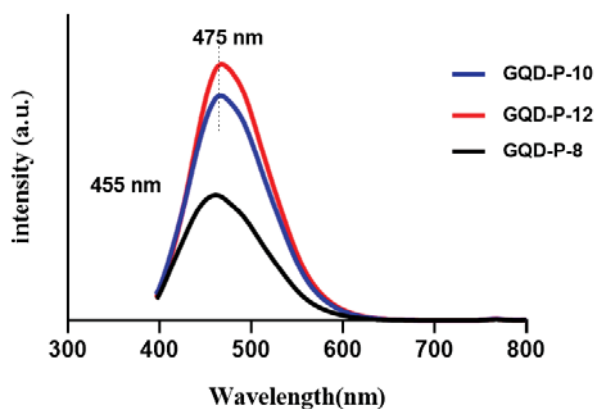
اندازه ذرات نقش مهمی در خواص الکتریکی و نوری نقاط کوانتومی گرافن دارد و تغییر اندازه ذرات خود را در خواص نورتایی نشان می‌دهد. طیف نورتایی در اثر تغییر pH در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف هر سه نمونه دارای یک سری ویژگی‌های مشترک است. هر سه نمونه خاصیت نورتایی به طول موج از خود نشان داده‌اند و دارای یک طیف متقارن، بیشینه تابش نسبتاً پهن در طول موج برانگیختگی ۳۸۰ نانومتر و طول موج تابشی این دو نمونه نیز تقریباً یکی هستند و این طول موج تابشی مربوط رنگ سبز است. نکته جالب در دو نمونه GQD-P-10 و GQD-P-12 این است که با افزایش طول موج برانگیختگی، طول موج تابشی به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر حرکت می‌کند. طیف تابشی این نمونه‌ها وابسته به طول موج برانگیختگی است که علت این امر ممکن است به توزیع غیر یکنواخت اندازه ذرات، شیمی سطح، ناخالصی‌ها و موارد دیگر مربوط باشد [۲۱].

در نمونه GQD-P-8 و GQD-P-10 با افزایش طول موج برانگیختگی از ۳۲۰ تا ۳۸۰ نانومتر شدت نور تابیده شده افزایش یافته و بعد از آن کاهش می‌یابد. در دو نمونه GQD-P-10 و GQD-P-12 بیشینه تابش در طول موج تابش ۴۷۵ نانومتر ایجاد می‌شود که این طول موج به تابش نور سبز نسبت داده می‌شود. در نمونه GQD-P-8 با تحریک نمونه با طول موج‌های ۳۲۰ تا ۳۸۰ نانومتر، یک پیک در طول موج تابش ۴۵۵ نانومتر وجود دارد که با افزایش طول موج تحریک، شدت آن بیش تر می‌شود. شکل ۴ مقایسه بهتری

از این اختلافات این سه نمونه را نشان می‌دهد. همان‌طور که گفته شد، این تابش مربوط به رنگ آبی است. از آنجایی که این سه نمونه در یک دمای معین تهیه شدند، خواص نوری نسبتاً مشابهی دارند و اختلافات موجود در طیف نورتایی آن‌ها به اثرات pH مربوط می‌شود. وقتی pH تغییر می‌کند، با وارد شدن گروه‌های OH اندازه نقاط کوانتومی گرافن افزایش می‌یابد و شیمی سطح نسبت به pH حدود ۸ کمی تغییر می‌کند. این باعث می‌شود طول موج تابشی دو نمونه GQD-P-10 و GQD-P-12 با افزایش طول موج برانگیختگی کمی افزایش یابد. لازم به ذکر است که درک خواص نورتایی نقاط کوانتومی گرافن به طور کامل و دقیق به دلیل حساسیت زیاد آن به عوامل گوناگون، امری غامض است.



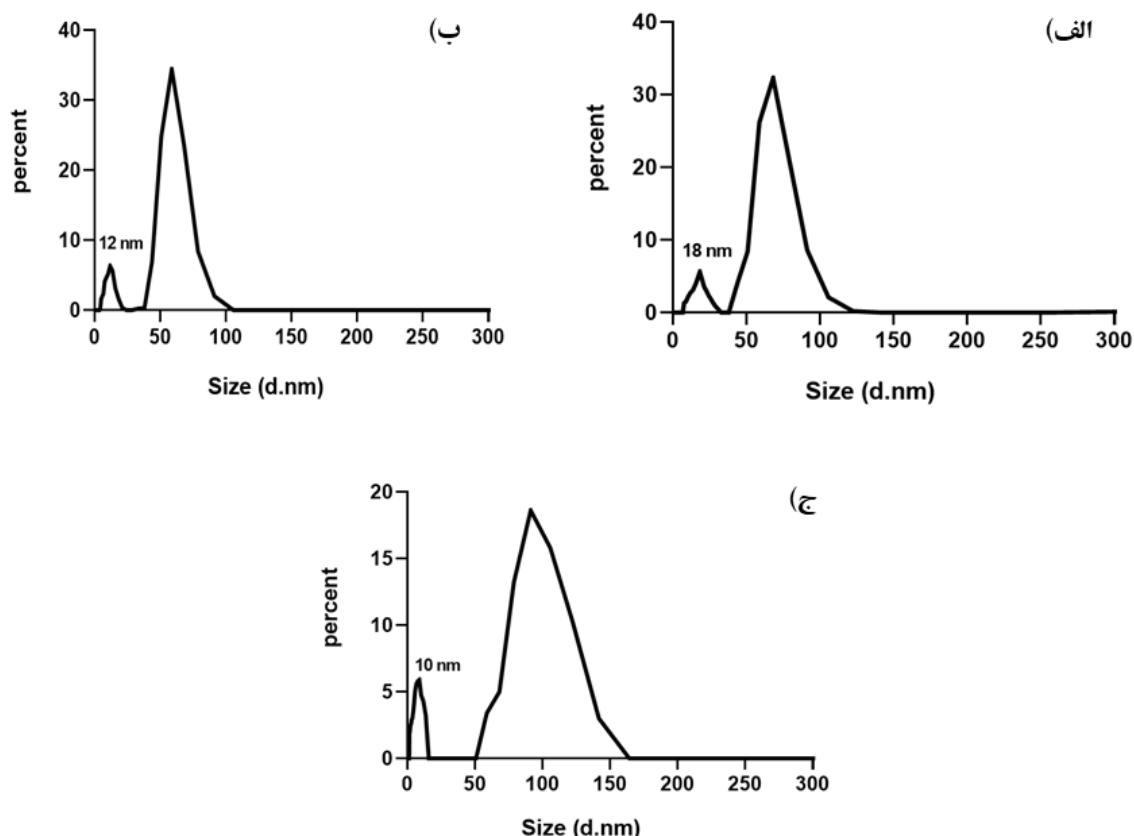
شکل ۳: طیف نورتایی نمونه‌ها در pH مختلف (الف) ۱۲ (ب) ۱۰ و (ج) ۸



شکل ۴: مقایسه طول موج تابشی سه نمونه در طول موج برانگیختگی ۳۸۰ نانومتر

در این پژوهش برای تعیین دقیق اندازه ذرات در اثر تغییر pH از روش پراکندگی نور پویا استفاده شد (شکل ۵) همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، هر سه نمونه دارای دو پیک هستند. در هر سه نمونه بخش زیادی از ذرات دارای اندازه بیش از ۱۰ نانومتر هستند و این به خاطر عدم استفاده از روش‌های فیلتراسیون مانند کیسه دیالیز است. در بسیاری از منابع مطالعاتی، پیش از مشخصه‌یابی نقاط

کوانتومی گرافن، از کیسه دیالیز با مش‌های ۱۰۰۰ دالتون استفاده شده است تا ذرات درشت جدا شوند [۲۲-۲۳] (Liu et al, 2021, Wu et al, 2019). در این مطالعه از روش سانتریفیوژ استفاده شد. از آنجایی که در این پژوهش از هیچ‌گونه روش فیلتراسیون مانند کیسه دیالیز استفاده نشده است، وجود ذرات درشتی که به علت آگلومره شدن و چسبیدن ذرات به هم ایجاد شده‌اند، دور از انتظار نیست. در pHهای کم، احتمالاً حضور گروه‌های هیدروکسیل مانع از تجمع نانو ذرات می‌شود ولی با افزایش pH و افزایش گروه‌های هیدروکسیل، تعداد گروه‌های هیدروکسیل بیش‌تری به هسته تشکیل شده می‌چسبند و منجر به افزایش اندازه ذرات می‌شود [۲۴]. در pH= ۱۲ بیک اندازه ذرات در دو ناحیه حدود ۱۲۰ و ۱۸ نانومتر، pH= ۱۰ بیک اندازه ذرات در دو ناحیه حدود ۸۰ و ۱۲ نانومتر و pH= ۸ بیک اندازه ذرات در دو ناحیه حدود ۹۰ و ۱۰ نانومتر مشاهده می‌شود.

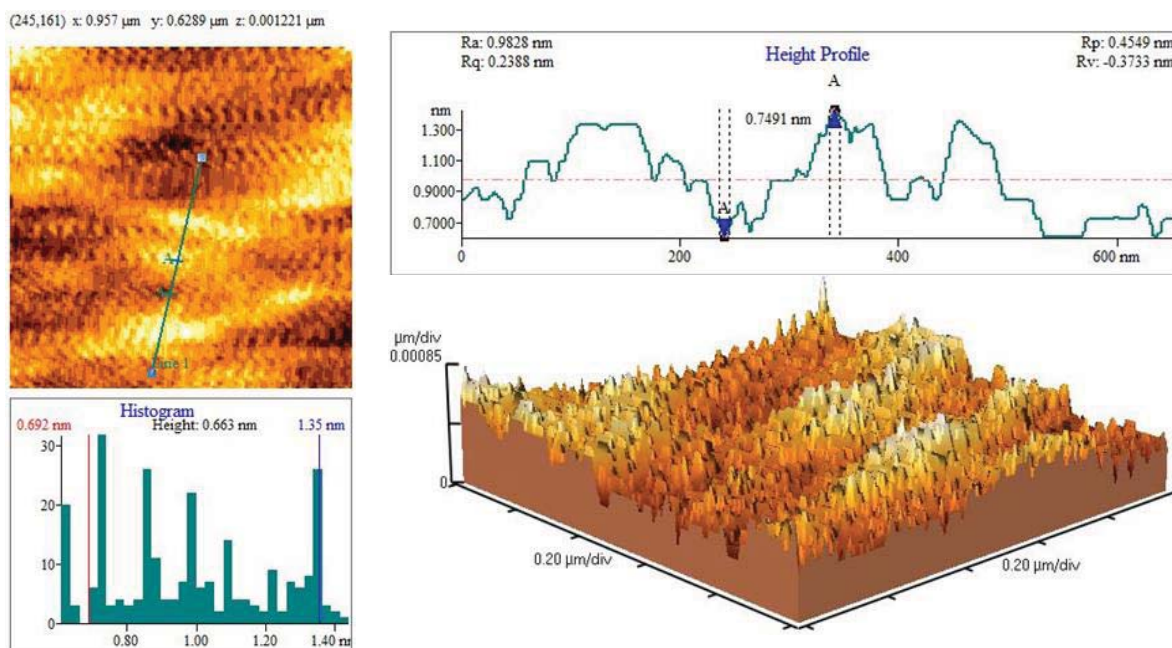


شکل ۵: توزیع اندازه ذرات نقاط کوانتومی گرافن در pHهای مختلف (الف) GQD-P-12 (ب) GQD-P-10 و (ج) GQD-P-8

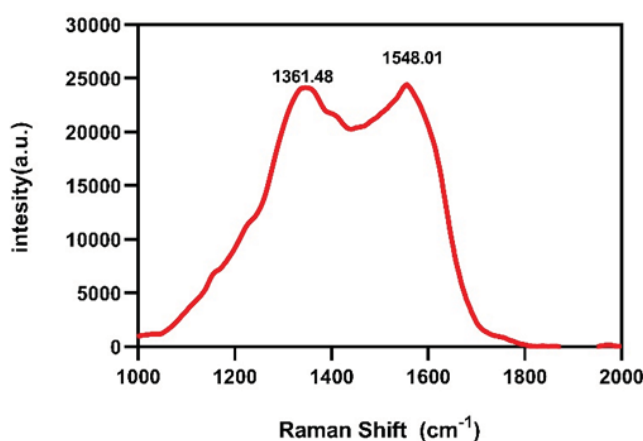
در شکل ۶ توپوگرافی نقاط کوانتومی گرافن توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفته است. برای تصویربرداری به کمک این میکروسکوپ ابتدا محلول رقیقی از نمونه تهیه و بر زیر لایه سیلیکون لایه نشانی شد. همان‌طور که نمودار هیستوگرام نمونه و تصویر سه‌بعدی آن نشان می‌دهند، سطح نمونه بسیار صاف و یک‌دست است ($Rq = 0.238 \text{ nm}$). با توجه به بررسی مراجع، با توجه به ضخامت لایه‌ی نقاط کوانتومی گرافن به‌دست‌آمده کمک تصاویر AFM، می‌توان ابعاد نقاط کوانتومی گرافن را تخمین زد. ارتفاع نقاط کوانتومی گرافن معمولاً بین ۰/۵ تا ۲ نانومتر است و اندازه بین ۰/۷ تا ۱ نانومتر به دو تا سه لایه گرافنی نسبت داده می‌شود (Hao et al, 2019). بنابراین به کمک داده‌های این تصاویر می‌توان تعداد لایه‌های ذرات سنتز شده را تخمین زد. ارتفاع میانگین ذرات تشکیل شده حدود ۰/۶۶۳ نانومتر است. این اندازه نشان‌دهنده وجود ۲ یا ۳ لایه گرافنی است و با سایر مراجع نیز مطابقت دارد. همچنین یک‌دست بودن ارتفاع ذرات در این شکل نشان‌دهنده همگن بودن ذرات سنتز شده است.

روش رامان روشی دقیق برای شناسایی ترکیبات بر پایه کربن از جمله نقاط کوانتومی گرافن است. طیف رامان نقاط کوانتومی گرافن تهیه شده در این پژوهش در شکل ۷ نشان داده شده است. در این طیف دو پیک مشخصه در عدد موج‌های ۱۳۶۱، ۱۵۴۸ وجود دارد.

پیوندهای موجود در عدد موج ۱۳۶۱ و ۱۵۴۸ به پیوندهای D و G معروف هستند. پیوند D به عیوب موجود در ساختار کربنی در شبکه کربنی SP³ و کربن بی شکل نسبت داده می شود و ناشی از ارتعاشات ناشی از تغییر شکل حلقه های شش وجهی است [۲۵]. همچنین این پیوند نشان می دهد که در ماده، گروه های عاملی وجود دارد که با توجه به شدت این پیک در ماده تهیه شده، می توان گفت که گروه های عاملی در ماده وجود دارد. پیک دیگری که در این طیف وجود دارد، به پیوند G معروف است و که به ارتعاشات درون صفحه ای حوزه های کربنی SP² و پیوندهای بلوری ماده نسبت داده می شود [۲۶]. شدت پیک G بسیار وابسته به روش تهیه است. اگر در حین تهیه نقاط کوانتومی اسید یا مواد دیگر در ساختار باقی بماند، شدت پیک G کم می شود. در نقاط کوانتومی تهیه شده در این پژوهش، شدت این پیک زیاد بوده و این نشان می دهد که در حوزه های SP² ماده ی دیگری وجود ندارد.



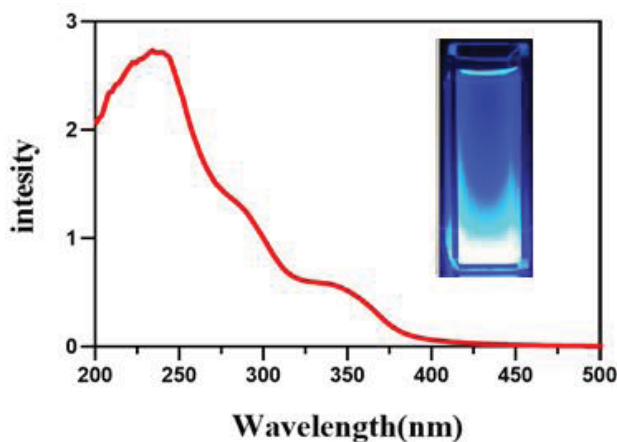
شکل ۶: تصویر دوبعدی و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی پنجره روبش ۱*۱ میکرون



شکل ۷: طیف رامان نمونه بهینه با pH=۸

طیف فرابنفش - مرئی نمونه بهینه و تصویر نمونه تحت تابش نور فرابنفش در محفظه بسته، در شکل ۸ نمایش داده شده است. نمونه دارای تابش آبی و سبز است. این طیف دارای دو پیک جذبی نسبتاً پهن در ۳۵۰ نانومتر و ۲۷۰ نانومتر است. نقاط کوانتومی گرافن به دلیل انتقال الکترونی π-π* پیوند C=C، دارای جذب فوتونی هستند و عمده این جذب در ناحیه فرابنفش (۳۵۰-۳۲۰ نانومتر) و ناحیه مرئی رخ می دهد. یک پیک جذبی نیز در طول موج ۲۷۰ نانومتر وجود دارد که ناشی از پیوند C=O نیز در نمونه است. لازم به ذکر

است در جذب نور فاکتورهای مختلفی مانند سطح نقاط کوانتومی گرافن و عوامل شیمیایی اتصال یافته به نقاط کوانتومی گرافن تأثیرگذار هستند [۲۷].



شکل ۸: طیف مرئی-فرابنفش نمونه بهینه

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نقاط کوانتومی گرافن به روش پیرولیز تهیه شد و اثر pH های مختلف بررسی شد. با توجه به بررسی‌های انجام شده مشاهده شد که با تغییر pH، خواص نوری نقاط کوانتومی گرافن و به تبع آن اندازه ماده تغییر می‌کند. با افزایش pH و وارد شدن گروه‌های OH اندازه نقاط کوانتومی گرافن افزایش می‌یابد و توزیع اندازه آن گسترده‌تر خواهد شد. در این پژوهش شرایط بهینه برای تهیه نقاط کوانتومی گرافن با توزیع اندازه نسبتاً کوچک‌تر $pH=8$ ، به دست آمد. نقاط کوانتومی تهیه شده با این شرایط دارای خلوص زیاد و اندازه‌ی متوسط 10 نانومتر بودند و در طول موج تهییج 360 نانومتر از خود تابش آبی و سبز منتشر کردند.

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

مراجع

- [1]. Xu XY, Ray R, Gu YL, Ploehn HJ, Gearheart L, Raker K, et al. "Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments", *J Am Chem Soc* 2004;126(40):12736-7.
- [2]. Ju S, Kopcha WP, Papadimitrakopoulos F. Brightly fluorescent single-walled carbon nanotubes via an oxygen-excluding surfactant organization. *Science* 2009; 323(5919):1319-23.
- [3]. Yu SJ, Kang MW, Chang HC, Chen KM, Yu YC. Bright fluorescent nanodiamonds: no photobleaching and low cytotoxicity. *J Am Chem Soc* 2005; 127 (50):17604-5.
- [4]. Baker SN, Baker GA. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angew Chem, Int Ed* 2010; 49(38):6726-44.
- [5]. Eda G, Lin YY, Mattevi C, Yamaguchi H, Chen HA, Chen IS, et al. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Adv Mater* 2010; 22(4):505-9.
- [6]. Loh KP, Bao Q, Eda G, Chhowalla M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nat Chem* 2010; 2(12):1015-24.
- [7]. Li XL, Wang XR, Zhang L, Lee SW, Dai HJ. Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors. *Science* 2008; 319(5867):1229-32.
- [8]. Yan X, Cui X, Li B, Li L. Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics. *Nano Lett* 2010; 10(5):1869-73.
- [9]. Sun X, Liu Z, Welsher K, Robinson JT, Goodwin A, Zaric S, et al. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Res* 2008; 1(3):203-12.
- [10]. Liu Z, Robinson JT, Sun X, Dai H. PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. *J Am Chem Soc* 2008; 130(33):10876-7.
- [11]. Ponomarenko LA, Schedin F, Katsnelson MI, Yang R, Hill EW, Novoselov KS, et al. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. *Science* 2008; 320(5874):356-8.
- [12]. Shen JH, Zhu YH, Yang XL, Zong J, Zhang JM, Li CZ. One-pot hydrothermal synthesis of graphene quantum dots surface passivated by polyethylene glycol and their photoelectric conversion under near-infrared light.



- New J Chem 2012; 36(1):97–101.
- [13]. Pan DY, Zhang JC, Li Z, Wu MH. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Adv Mater* 2010; 22(6):734–8.
- [14]. Shen JH, Zhu YH, Chen C, Yang XL, Li CZ. Facile preparation and up conversion luminescence of graphene quantum dots. *Chem Commun* 2011; 47(9):2580–2.
- [15]. Li Y, Hu Y, Zhao Y, Shi GQ, Deng LE, Hou YB, et al. An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics. *Adv Mater* 2011; 23(6):776–80.
- [16]. Peng J, Gao W, Gupta BK, Liu Z, Romero-Aburto R, Ge L, et al. Graphene quantum dots derived from carbon fibers. *Nano Lett* 2012; 12(2):844–9.
- [17]. Dong Y, Chen C, Zheng X, Gao L, Cui Z, Yang H, et al. One step and high yield simultaneous preparation of single- and multi-layer graphene quantum dots from CX-72 carbon black. *J Mater Chem* 2012; 22(18):8764–6.
- [18]. Lu J, Yeo PSE, Gan CK, Wu P, Loh KP. Transforming C(60) molecules into graphene quantum dots. *Nat Nanotechnol* 2011; 6(4):247–52.
- [19]. Liu R, Wu D, Feng X, Müllen K. Bottom-up fabrication of Photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology. *J Am Chem Soc* 2011; 133 (39):15221–3.
- [20]. Wang. S, Chen. Z, Colec. I, Li. Q. 2015. "Structural Evolution of Graphene Quantum Dots During Thermal Decomposition of Citric Acid and the Corresponding Photoluminescence" *Carbon*, 82, 304-313.
- [21]. SK.M, Ananthanarayanan. A, Huang. L, Lim. K, and Chen. P. 2014. "Revealing the Tunable Photoluminescence Properties of Graphene Quantum Dots", *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 6954-6960.
- [22]. Wu. Y, Zhu. X, Ji. X, Liu. W, Wan. W, Wang. Y, Pana. X and Lu. Z. 2020. "Graphene Quantum Dots as a Highly Efficient Electrocatalyst for Lithium-Oxygen Batteries" *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 22356-22368.
- [23]. Liu. R, Wu. D, Feng. X, and Müllen. K. 2011. "Bottom-Up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology" *Journal of the American Chemical Society*, 133, 15221–15223.
- [24]. Naik. J.P, Sutradhar. P & Saha. M. 2017. "Molecular Scale Rapid Synthesis of Graphene Quantum Dots (GQDs)" *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 7, 85–89.
- [25]. Qu. D, Zheng. M, Zhang. L, Zhao. H, Xie. Z, Jing. X, E. Haddad. R, Fan. H & Sun. Z. 2014. "Formation Mechanism and Optimization of Highly Luminescent N-Doped Graphene Quantum Dots" *Scientific Reports*, 4, 5294.
- [26]. M, Shahab, S Ebrahim. M. Soliman. "Graphene Quantum Dots Prepared From Glucose as Optical Sensor for Glucose", *J. Lumin.* 2017, 184, 110-116.
- [27]. P. Pimpang. R. Sumang, S. Choopun, "Effect of concentration of citric acid on size and optical properties of fluorescence graphene quantum dots prepared by tuning carbonization degree", *Chiang Mai J. Sci.* 2014, 45, 2005-2014



Investigating the Effect of pH on the Photoluminescence Properties and Particle Size of Graphene Quantum Dots

Sahand Kavand¹, Arman Sedqi^{2*}, Saeed Baghshahi³

¹ Master of Science, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering and Technology, Imam Khomeini International University, Iran

² Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering and Technology, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

³ Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering and Technology, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

* sedghi@eng.ikiu.ac.ir

Abstract: Among the carbon materials, graphene oxide and graphene quantum dots have attracted many researchers' attention due to their luminescent properties. Graphene quantum dots are graphene sheets smaller than 100 nm that exhibit unique optical and electronic properties due to quantum confinement and edge effects. Carbonization of carbon materials is one of the methods of preparing quantum dots, which leads to the control of particle size. In this research, graphene quantum dots were prepared by the citric acid carbonization method, and pH's effect on photoluminescence and particle size was investigated. Examining the properties of the synthesized samples showed that when the pH changes, the size of the graphene quantum dots increases with the introduction of OH groups, and the surface chemistry changes a little compared to pH 8, and at pH 10 and 12, the radiation wavelength and, accordingly, the particle size increase.

Keywords: Graphene Quantum Dots, Luminescence, Citric Acid, Carbon Nanoparticles.