



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و
دوازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک
ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
بهمن ۱۳۹۸، ۱۵-۱۶



اثر pH بر روی خواص نوری نقاط کوانتومی گرافن اکساید

احمد ضیاء شیرزاد^۱، دکتر حکیمه زارع (استادیار)^۱، دکتر فاطمه استواری (استادیار)^۱، دکتر زینب پورقبادی (استادیار)^۲، دکتر زهرا شاهی (استاد مدعو)^۱، دکتر یوسف فضائی (دانشیار)^۳

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد. (H.Zare@yazd.ac.ir, ostovari@yazd.ac.ir, sherzad.sc@gmail.com, Z.Shahedi_ms@yahoo.com)

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم آباد، خرم آباد. (zpourghobadi@gmail.com)

^۳پژوهشکده علوم و فنون هسته‌ای، کرج (youseffazaeli@gmail.com)

چکیده - نقاط کوانتومی گرافن اکساید (GOQD) لومینسانس توجه زیادی از دانشمندان در شیمی، علم مواد، زیست فناوری و فیزیک به دلیل پایداری فوق العاده‌اشان، خواص الکتروشیمیایی، اپتیکی عالی و سمیت کم، را به خود جلب کرده‌اند. در این پژوهش نقاط کوانتومی گرافن اکساید با استفاده از یک روش ساده و مستقیم سنتز شدند. در ادامه نقاط کوانتومی گرافن اکساید سنتز شده بوسیله طیف سنجی مادون قرمز، طیف جذبی ماورا بنفش-مرئی و فوتولومینسانس، میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخصه‌یابی شدند. سپس خواص اپتیکی از جمله نورتابی و جذب نقاط کوانتومی گرافن اکساید با تغییر pH مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. کلید واژه- اکسید گرافن، نقاط کوانتومی، طیف سنجی اشعه ماورا بنفش-مرئی، فوتولومینسانس، میکروسکوپ الکترونی روبشی.

Effect of pH on Optical Properties of Graphene Oxide Quantum Dots

Ahmad Zia sherzad¹, Dr. Hakimeh Zare¹, Dr. Fatemeh Ostovari¹, Dr. Zeinab Pourghobadi²,
Dr. Zahra Shahedi¹ and Dr. Yousef Fazaeli³

¹Physics Department, Faculty of Science, Yazd University, Yazd, P.Box 89195_714, Iran

²Department of Chemistry, Khorramabad Branch, Islamic Azad University, Khorramabad, Iran

³Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), P.O. Box 31485-498, Karaj, Iran

Abstract- Luminescent graphene oxide quantum dots (GOQDs) have attracted tremendous attention from the scientists in chemistry, materials science, physics and biology, because of their superiority of good stability, excellent optical and electrochemical properties, resistance to photo-bleaching and low cytotoxicity. In the study, GOQDs have synthesized using a simple and straight methodology. In the following, the synthesized GOQDs were characterized by infrared, UV-Vis absorption, photoluminescence spectroscopy and TEM microscopy. Then Optical properties as Luminescent and absorption of GOQDs with pH various were analyzed.

Keywords: Graphene Oxide, Quantum Dots, UV-Vis, photoluminescence, TEM.

مقدمه

نقاط کوانتومی به نانو بلورهای نیمه‌هادی در حدود ۱۰-۱ نانومتر گفته می‌شود که به‌طور گسترده‌ای در دیودهای نشردهنده نور، لیزرها، نمایشگرهای زیست محیطی، نمایشگرهای الکترونیکی و سلول‌های خورشیدی به دلیل منحصر به فرد بودن خاصیت الکترونی و وابسته به اندازه آنها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. با این حال با توجه به هزینه بالای نقاط کوانتومی معدنی و همچنین سمیت بالای آنها میزان استفاده از آنها در صنعت محدود شد. به‌عنوان جایگزین مقرون به صرفه و امیدوارکننده، نقاط کوانتومی گرافن، نقاط کوانتومی کربن، و نقاط کوانتومی گرافن اکساید اخیراً به‌عنوان کلاس جدیدی از مواد نقاط کوانتومی ظاهر شدند [۲]. اکسید گرافن، ساختاری مدرن و تک لایه از ماده شناخته شده‌ی اکسید گرافیت است. اکسید گرافیت ماده‌ای موجود در طبیعت نیست و به صورت مصنوعی تولید شده که به صورت تک لایه‌ای از اتم‌های کربن با پیوند sp^2 در یک شبکه لانه زنبوری می‌باشد. با کم کردن ذرات اکسید گرافن به مقیاس چند نانومتری می‌توان خصوصیات نوری و آبگریز بودن اکسیدگرافن را تنظیم کرد؛ به این ذرات "نقاط کوانتومی گرافن اکساید" گفته می‌شود. نقاط کوانتومی گرافن اکساید به دلیل سمیت خیلی پائین و همچنین آبگریز بودن و راندمان نوری بالا، نوید بخش کاربردهای وسیعی در پزشکی می‌باشند.

تاکنون روش‌های زیادی برای سنتز اکسیدگرافن و نقاط کوانتومی گرافن اکساید گزارش شده است که به طور کلی در آنها به کارهای طاقت فرسای عملی و زمان واکنش طولانی نیاز است. مشتقات گرافن معمولاً به دو روش تولید می‌شوند که عبارت‌اند از روش‌های "پائین به بالا" و "بالا به پائین". مورد اول شامل اصلاح پیش‌سازهای کوچک مولکولی مانند سیترات، کربوهیدرات‌ها، گلوکوزامین، اسید اسکوربیک، ساکاریدها، و غیره از طریق احتراق یا فرآیند حلال گرمایی می‌باشد. در حالی که "بالا به پائین" معمولاً منابع کربن بزرگ را تجزیه می‌کند، اما محدود به گرافیت نیست و می‌توان این کار را با استفاده از نانو لوله‌های کربنی، دوده کربن، کربن سیاه، برگ‌های گیاهان با روش‌هایی مانند

اکسیداسیون الکتروشیمیایی، فرسایش لیزر و تخلیه بار نیز انجام داد. علاوه بر این واقعیت که این روش خطر قرار گرفتن مستقیم در برابر منابع کربن قابل اشتعال و اسید قوی، اکسیدان قوی، که ممکن است باعث انفجار و یا سوزاندن شود، روند سنتز نیز کاملاً طاقت فرسا و وقت‌گیر است [۳]. در این پژوهش ما از روش کاملاً ساده و مستقیم برای سنتز "نقاط کوانتومی گرافن اکساید" استفاده نموده که نیاز به کارهای عملی طاقت فرسا و فرآیندهای زمان‌گیر ندارد. همچنین این روش ایمنی خیلی بالایی را نسبت به روش‌های سنتزی دیگر دارد. در ادامه نقاط کوانتومی گرافن اکساید سنتز شده در pHهای مختلف را با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، طیف جذبی (UV-Vis) و فوتولومینسانس (PL) از نظر جذبی و نورتایی برای کاربردهای تصویربرداری مورد بررسی و مطالعه قرار دادیم.

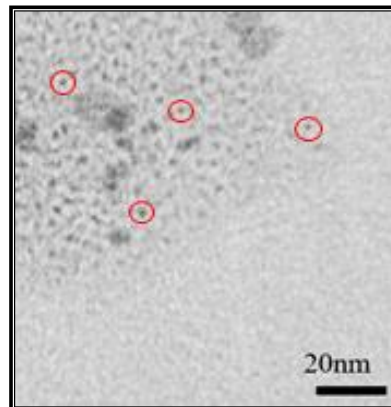
سنتز نقاط کوانتومی گرافن اکساید

مواد مصرفی: اسید سیتریک، هیدرواکسید سدیم و اتانول از مرک خریداری شده است.

روش کار: در این روش ۴ گرم اسید سیتریک را حرارت دهی کرده تا دما به 200°C افزایش یابد برای پنج دقیقه در این دما جوشانده می‌شود. سپس محلول هیدرو اکسید سدیم (۲ گرم پودر هیدرواکسید سدیم در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل می‌شود) را به صورت قطره قطره و ممتد به آن اضافه می‌کنیم. بعد از اضافه کردن محلول، pH مربوط به ماده را اندازه می‌گیریم و مطابق با مقالات سنتزی نقاط کوانتومی گرافن و گرافن اکساید زمانی که به حدود هفت رسید [۴]، ماده مطلوب آماده می‌باشد. ماده به دست آمده را توسط اتانول شستشو و سانتریفیوژ می‌کنیم. در ادامه در دمای 60°C در خشک کن آن را خشک می‌کنیم. در این پژوهش از دستگاه‌های FT-IR Equinex55 Spectrometer، TEM، UVS-2500 و PL G9800A برای مطالعه و بررسی استفاده کردیم.

نتایج و بحث

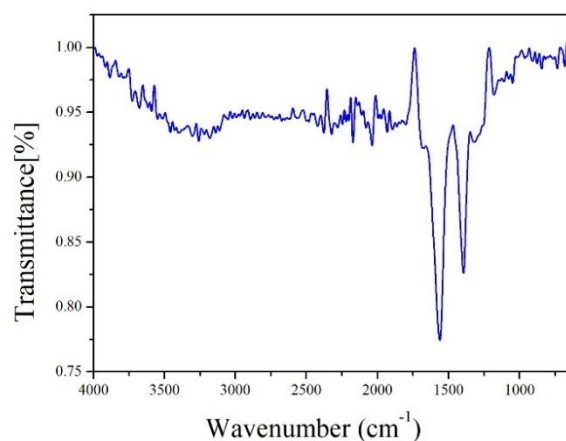
برای فهمیدن مورفولوژی و اندازه نقاط کوانتومی گرافن اکساید آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از pH برابر با حدود هفت گرفته شد.



شکل (۱). تصاویر TEM از نقاط کوانتومی اکسیدگرافن.

شکل (۱) آنالیز TEM از نقاط کوانتومی گرافن اکساید را نشان می‌دهد. قطر ذرات کمتر از ۵ نانومتر بوده و تقریباً همگی به یک اندازه می‌باشند.

برای دریافت پیوندها و گروه‌های عاملی تشکیل شده در نقاط کوانتومی گرافن اکساید برابر با pH ۷ طیف FT-IR گرفته شد.

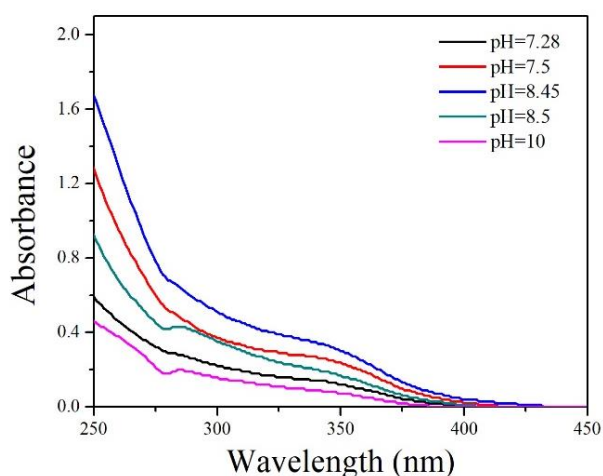


شکل (۲). طیف FT-IR نقاط کوانتومی گرافن اکساید.

همانطور که در شکل (۲) دیده می‌شود، محدوده‌ی طیف بین 600 تا 4000 (cm^{-1}) می‌باشد. ارتعاشات نواری کششی آروماتیک $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}-\text{O}$ ، $\text{O}-\text{C}$ ، $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}-\text{H}$ در محدوده بین 1051 تا 1700 (cm^{-1}) مشاهده می‌شود. قله‌ها در محدوده بین 3200 تا 3675 (cm^{-1}) مد ارتعاشی مربوط به پیوند $\text{O}-\text{H}$ را نشان می‌دهد. نتایج بالا توافق بسیار خوبی با مقالات دارد [۵]. مطابق با مقالات pH

تاثیری روی کاهش و افزایش پیوندها و گروه‌های عاملی نقاط کوانتومی گرافن اکساید ندارد و تنها ممکن است باعث شیفت شود [۶]. برای فهمیدن ارتعاشات الکترونی نقاط کوانتومی گرافن اکساید آنالیز طیف جذبی و برای نورتابی آن‌ها از آنالیز فوتولومینسانس با طول موج تحریک 360 نانومتر گرفته شد.

اشعه فرابنفش-نور مرئی: شکل (۳)، طیف جذبی اشعه فرابنفش-نور مرئی برای نقاط کوانتومی گرافن اکساید در pHهای مختلف را نشان می‌دهد.



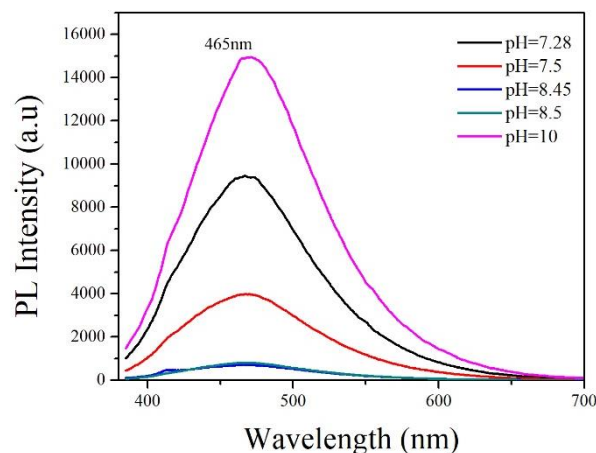
شکل (۳). طیف جذبی نقاط کوانتومی گرافن اکساید در pHهای مختلف. در طیف جذبی برای pHهای مختلف دو قله جذبی مربوط به انتقالات $n-\pi^*$ پیوندهای نواری $\text{C}=\text{O}$ و دیگری مربوط به انتقالات $\pi-\pi^*$ پیوندهای نواری $\text{C}=\text{C}$ مشاهده می‌گردد که کاملاً مشابه با قله جذبی نقاط کوانتومی گرافن اکساید در مقالات گزارش شده می‌باشد [۷]. نقاط کوانتومی گرافن اکساید قله‌ای در محدوده 286 تا 300 ، به دلیل جذب ساختار گرافیتی در آب مشابه به اکسید گرافن را نشان می‌دهند. شدت جذب در این محدوده برای pHهای مختلف در حال افزایش و کاهش می‌باشد. افزایش جذب نشان می‌دهد که اتصالات الکترونیکی بعد از گسستگی دوباره احیا می‌شوند [۸]. شکل (۴) و (۵) طیف فوتولومینسانس و تصاویر نورتابی نقاط کوانتومی گرافن-اکساید سنتز شده وابسته به pHهای مختلف را نشان می‌دهد. طیف فوتولومینسانس بیشتر مواد کربنی به طول موج تحریکشان بستگی دارد. ماکزیمم موقعیت قله نشری 465 نانومتر می‌باشد که با تغییر در pH ماکزیمم موقعیت قله

که قطر اندازه ذرات همگی تقریباً یکسان و کمتر از ۱۰ نانومتر می‌باشد. تحقیقات ما نشان داد که طیف جذبی دارای دو قله جذبی مربوط به انتقالات $n-\pi^*$ و $\pi-\pi^*$ مربوط به پیوندهای $C=C$ و $C=O$ به ترتیب می‌باشد که در $-pH$ های مختلف هر دو قله مشاهده می‌گردد. همچنین مشاهده می‌گردد که موقعیت قله نورتابی با تغییر pH تغییر نمی‌کند که نشان‌دهنده ویژگی مستقل بودن نورتابی نقاط کوانتومی گرافن اکساید از pH بوده و منشا اصلی موقعیت قله نورتابی از حالت‌های زیگزگی آزاد با یک حالت سه‌گانه کربنی می‌باشد.

مرجع‌ها

- [1] L., Peter; M., Sahand; S., Søren, "Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures", *Reviews of Modern Physics* (2015). 87 (2): 347–400.
- [2] C.Lee, X.Wei, J.W.Kysar, J.Hone," Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science*, 321 (5887) (2008), pp. 385-388.
- [3] Y.Cui, S.I.Kundalwal, S.KumarGas," Barrier Performance of Graphene/polymer Nanocomposites:, Pergamon (2016), pp. 313-333.
- [4] Arvand, M., & Hemmati, S. (2017). Magnetic nanoparticles embedded with graphene quantum dots and multiwalled carbon nanotubes as a sensing platform for electrochemical detection of progesterone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, 346-356.
- [5] Jin S. H.; Kim D. H.; Jun G. H.; Hong S. H.; Jeon S. Tuning the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots through the Charge Transfer Effect of Functional Groups. *ACS Nano* 2013, 7, 1239–1245.
- [6] Zhao, M. (2018). Direct Synthesis of graphene quantum dots with different fluorescence properties by oxidation of graphene oxide using nitric acid. *Applied Sciences*, 8(8), 1303.
- [7] Ran C.; Wang M.; Gao W.; Yang Z.; Shao J.; Deng J.; Song X. A general route to enhance the fluorescence of graphene quantum dots by Ag nanoparticles. *RSC Adv.* 2014, 4, 21772–2177610.
- [8] Feng Y.; Zhao J.; Yan X.; Tang F.; Xue Q. Enhancement in the fluorescence of graphene quantum dots by hydrazine hydrate reduction. *Carbon* 2014, 66, 334–33910.
- [9] Mehta A.; Nelson E. J.; Webb S. M.; Holt J. K. The interaction of bromide ions with graphitic materials. *Adv. Mater.* 2009, 21, 102–10610.

نشری تغییری نمی‌کند ولی شدت آن با افزایش pH از مقدار ۷/۲۸ تا ۸/۵ کاهش یافته و در pH برابر ۱۰ افزایش می‌یابد. بیشترین نورتابی مربوط به pH برابر با ۱۰ می‌باشد. این تغییری ناپذیری در موقعیت قله PL در pH های مختلف نشانگر ویژگی مستقل بودن نورتابی نقاط کوانتومی گرافن-اکساید نسبت به pH می‌باشد. منشا اصلی موقعیت گسیل این مواد ممکن است از حالت‌های زیگزگی آزاد با یک حالت سه‌گانه کربنی باشد [۹].



شکل (۴) طیف فوتولومینسانس نقاط کوانتومی گرافن اکساید در pH های مختلف.



شکل (۵) تصاویر نورتابی نقاط کوانتومی گرافن اکساید در pH های مختلف.

در شکل (۵) تصاویر محلول‌های نقاط کوانتومی گرافن اکساید تحت لامپ ماورائی بنفش نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود محلول‌ها شفاف که نشان‌دهنده اندازه نقاط کوانتومی کمتر از ۱۰ نانومتر بوده و دارای نورتابی سبزرنگ می‌باشند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش روش ساده و مستقیم برای سنتز نقاط کوانتومی گرافن اکساید ارائه شد. خواص نقاط کوانتومی گرافن اکساید توسط آنالیزهای UV-Vis, TEM, FT-IR و PL مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل‌های TEM نشان داد