

سنتر نقاط کربنی اصلاح شده تک مرحله‌ای با روش ریزموج

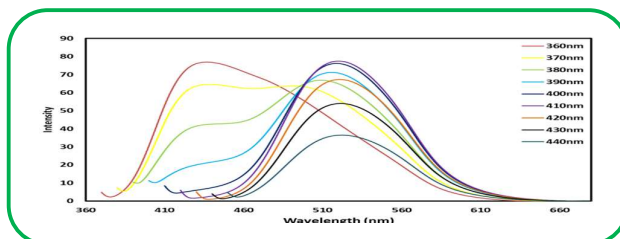
علی روستایی^{۱*}، محمد مهدوی^۲ و رضا حداد^۱

^۱پژوهشکده تجهیزات و فناوریهای انتظامی، پژوهشگاه علوم انتظامی و مطالعات اجتماعی ناجا
^۲دانشجوی دکتری تخصصی شیمی معدنی، گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۵ اردیبهشت، ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۲۴ دی، ۱۴۰۱

چکیده: نقاط کربنی، نانوذرات شبه کروی هستند که نسبت به دگرشکل‌های کربن (نانولوله‌های کربنی، کربن فعال، گرافن‌ها و فولرنها) رفتار متفاوتی نشان می‌دهند و دارای ویژگی‌های نوری الکترونیکی جالبی هستند. نقاط کربنی به علت داشتن عناصر بی‌ضرر در ساختارشان (دوست‌دار محیط زیست)، سمیت پایین، حساسیت بالا و پایدار، پاسخ دهی سریع و قیمت ارزان نسبت به دیگر نانوذرات کوانتومی، توجه بسیاری را به خود جلب نموده است. شرایط و روش سنتزی نقاط کربنی نقش اساسی در کیفیت آن‌ها داشته و باعث بهبود ویژگی‌های محصول پایانی خواهد شد. در این پژوهش، برای اولین بار نقاط کربنی اصلاح‌شده با گروه‌های عاملی فعال در یک مرحله با استفاده از روش ریزموج سنتز می‌گردند. نقاط کربنی سنتز شده توسط روش‌های دستگامی مشخصه‌یابی شدند و وجود گروه‌های نیتروژن و اکسیژن در سطح و ساختار نقاط کربنی سنتز شده تایید گردید. این ترکیب دارای جذب پهن در محدوده ۲۰۰ تا حدود ۵۰۰ نانومتر و همچنین دارای نشر در برانگیختگی‌های مختلف با طول موج‌های نشر متفاوت می‌باشد. طول موج برانگیختگی ۳۶۵ نانومتر دارای نشر قوی در طول موج حدود ۴۳۶ نانومتر است. اندازه نقاط کربنی سنتز شده حدود ۲۰ نانومتر است.

کلید واژه: اصلاح سطح، سنتر ریزموج، فلورسانس، نقاط کربنی



۱- مقدمه

(Te)، سلنیم (Se) و سرب (Pb) در ساختار خود باشد. نتایج یک بررسی در سال ۲۰۱۳ نشان می‌دهد که نقاط کوانتومی دارای کادمیم حیات سلول‌های مربوط به ریه انسان را به طور چشمگیری کاهش داده‌اند [۷]. یکی از عوامل سمیت سلولی ناشی از این نقاط کوانتومی مربوط به آزاد شدن یون کادمیم می‌باشد. در واقع یون سمی کادمیم که از طرف آژانس بین‌المللی پژوهش بر روی سرطان به عنوان یک ماده سرطان‌زا معرفی شده است، می‌تواند از طریق تأثیر بر کانال‌های پتاسیم سلول‌ها به غشای سلولی آسیب برساند و در پایان موجب مرگ سلول گردد [۸-۱۰]. بر همین اساس، در سال‌های اخیر، ساخت نقاط کوانتومی از عناصر و ترکیب‌های غیر سمی و یا کمتر سمی برای استفاده در زمینه‌های پزشکی و زیست‌فناوری دارای اهمیت بسیاری بوده است. امروزه پژوهش‌گران اثبات کرده‌اند که نقاط کوانتومی کربنی در مقایسه با گونه‌های فلورسانسی

نقاط کوانتومی گروهی از نانوذرات هستند که دارای ویژگی‌های منحصر به فردی مانند پایداری نوری بالاتر نسبت به فلورفورهای مرسوم و طول موج طیف برانگیختگی و نشری باریک و مجزا هستند. نقاط کوانتومی بسته به اندازه و طول موج معینی از نور، پس از برانگیختگی الکترون‌ها با استفاده از یک منبع خارجی از خود نور نشر می‌کنند [۱ و ۲]. نقاط کوانتومی امروزه کاربردهای گوناگونی در صنعت و پزشکی دارند [۳-۵]. با این حال، با افزایش کاربرد نقاط کوانتومی نیمه‌هادی در زمینه‌های گوناگون، نگرانی‌هایی در مورد خطرهای بالقوه این نانوبلورها برای سلامت انسان‌ها وجود دارد و بررسی‌هایی در این زمینه صورت گرفته است [۶]. انتظار می‌رود که اثرهای منفی نقاط کوانتومی نیمه‌هادی، به علت دارا بودن فلزهای سمی همچون کادمیم (Cd)، تلوریم

حرارتی/حلال‌گرایی و تابش ریزموج مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به بازده کوانتومی نانوذرات تولیدشده، بهترین روش انتخاب و عوامل موثر بر تولید نقاط کربنی با بازده کوانتومی بالا بهینه‌سازی گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

تری‌سدیم سیترات، اوره، کینین سولفات، متانول و استون موادی بودند که در این آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند و از شرکت‌های سیگما و مرک تهیه شدند. طیف سنجی فرابنفش-مرئی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج اجیلنت مدل ۸۴۵۳ در طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر انجام شد. اندازه-گیری‌های فلورسانس با استفاده از دستگاه طیف‌سنج جاسکو مدل افپی ۶۲۰۰ انجام گرفت. نقاط کربنی با دستگاه‌های مختلف مشخصه‌یابی شدند. وجود گروه‌های عاملی در سطح نقاط کربنی توسط طیف-سنج بروکر مدل آلفا مورد تایید قرار گرفت. آنالیز پراکندگی نور پویا (DLS) و زتا پتانسیل را با دستگاه هوربیا انجام شد. دستگاه تسکن برنو-میرا ۳۱-ام-یو برای ثبت تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

۲-۲- سنتز نقاط کربنی

۲-۲-۱- سنتز نقاط کربنی با روش پیرولیز. در یک بالن ته گرد، مقدار ۳ گرم تری‌سدیم سیترات دو آبه و مقدار ۲ گرم اوره در ۲۰ میلی‌لیتر آب حل شد. پس از آن، درب بالن بسته و در زیر هود به مدت ۲ ساعت در یک حمام شن با دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد تا پیرولیز حرارتی صورت گیرد. در طول این مدت محلول با یک آهنربا سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. سپس ۲۵ میلی‌لیتر آب بدون‌یون به ظرف افزوده و سوسپانسیون حاصل به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بازروانی گردید. پس از اتمام فرایند بازروانی، سوسپانسیون به دست آمده به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد تا محلول از ذرات جامد معلق تهی گردد. فرایند سانتریفیوژ کردن متوالی با سرعت-های ۵۰۰۰ و ۷۰۰۰ درو بر دقیقه طی دو مرحله دیگر انجام شد تا در پایان محلول عاری از ذرات جامد به‌دست آید. برای ارزیابی نقاط کربنی سنتز شده، نشر فلورسانس محلول به‌دست آمده زیر نور فرابنفش بررسی شد.

۲-۲-۲- سنتز نقاط کربنی با روش آب‌گرمایی.

در این روش، مقدار ۳ گرم تری‌سدیم سیترات دوآبه و مقدار ۲ گرم اوره در ۲۰ میلی‌لیتر آب حل و ۱۰ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار داده شد. سپس محلول دریک اتوکلاو در دمای

متداول از قبیل نقاط کوانتومی و رنگدانه‌های آلی، از نظر میزان حلالیت بالا در آب، درخشندگی نوری برجسته (فوتولومینسانس)، سادگی تهیه، پایداری بالای فلورسانس، زیست‌سازگاری مطلوب، بی‌اثر بودن شیمیایی، سادگی عامل‌دار شدن سطح، پایداری بالا نسبت به رنگ‌پریدگی و سمیت‌پایین برتری فزاینده‌ای دارند [۱۱]. از آنجا که کربن بخش اصلی مولکول‌های زیستی می‌باشد، لذا نقاط کوانتومی کربنی زیست‌سازگاری بهتری نسبت به نقاط کوانتومی نیمه‌هادی دارند. از دیگر جذابیت آنها، از هر دو دیدگاه مکانیکی و عملی، ویژگی فوتولومینسانس قابل تنظیم آنها است که از اثرهای سطح و لبه کوانتومی آنها منشأ می‌گیرد و می‌تواند محدوده طیفی وسیعی از نور مرئی تا ناحیه نزدیک به زیرقرمز را شامل شود. علاوه بر این، نقاط کربنی دارای ویژگی منحصر به فرد نشر فلورسانس متغیر می‌باشند که آن‌ها را از دیگر گونه‌های فلورسانس‌دهنده متمایز می‌سازد [۱۲]. تاکنون روش‌های متنوعی برای سنتز نقاط کوانتومی کربنی در مقالات گزارش شده است. روش‌های سنتز نقاط کوانتومی کربنی را به طور کلی می‌توان به دو دسته روش‌های بالا به پایین و روش‌های پایین به بالا طبقه‌بندی کرد که هر کدام از این روش‌ها شامل انواع مختلفی از روش‌های سنتزی می‌باشند. روش بالا به پایین شامل لای لایه شدن گرافیتی یا ماده کربنی از قبیل نانوالماس‌ها، نانولوله‌های کربنی، کربن فعال و گرافن اکسید به ابعاد نانو توسط روش‌های شیمیایی یا فیزیکی از قبیل تخلیه قوسی، کندگی با لیزر، اکسایش شیمیایی، الکتروشیمیایی و غیره می‌باشد [۱۳-۱۶]. اما در روش‌های پایین به بالا، از پیش-سازهای مولکولی برای تهیه نقاط کوانتومی کربنی استفاده می‌گردد. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش اکسایش احتراقی/پیرولیز/آب‌گرمایی، ریزموج/فراصوت و واکنش-های شیمیایی [۱۷-۱۹] اشاره کرد. به طور کلی، سه مسئله عمده در سنتز نقاط کوانتومی کربنی باید مورد توجه قرار گیرد: ۱) کم‌کردن تجمع نقاط کوانتومی کربنی در کنار یکدیگر در مرحله تولید این نقاط، ۲) تنظیم اندازه و یک دست‌بودن نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده و ۳) ویژگی‌های سطح نقاط کوانتومی کربنی که تعیین‌کننده میزان حلالیت و کارایی این نقاط بوده و قابل تغییر در طی فرایند سنتز و یا پس از آن می‌باشند.

از آنجا که موارد گفته‌شده در بالا تا حد زیادی وابسته به روش سنتزی به کار گرفته شده برای تولید نقاط کوانتومی کربنی می‌باشند، پس انتخاب نوع روش سنتزی تأثیر به-سزایی در میزان کارایی این نقاط خواهد داشت. در سال‌های اخیر روش‌های پایین به بالا به علت امکان تهیه ساده‌تر و منابع کربنی ارزان قیمت توجه بسیاری را به خود جلب نموده است. در این کار، به‌کارگیری یک روش سنتزی کارا و در عین حال غیرپیچیده، غیرسمی و مقرون به صرفه از اهمیت بالایی برخوردار است. بنابراین روش‌های متداول سنتزی پایین به بالا از قبیل پیرولیز، کربنی‌کردن آب‌گرمایی

کربنی مورد بررسی قرار گرفت. در روش پیرولیز، مخلوط تری‌سدیم سیترات دوآبه و اوره نقاط کربنی با نشر فلورسانس مناسب را تولید نکرد. بر خلاف این روش، نقاط کربنی سنتز شده از تری‌سدیم سیترات دوآبه و اوره در روش آب‌گرمایی و ریزموج دارای نشر فلورسانسی مناسبی بودند. شدت نشر فلورسانسی هر سه نقاط کربنی سنتز شده در غلظت یکسان آشکار کرد که نقاط کربنی تولید شده به روش ریزموج نسبت به روش آب‌گرمایی و پیرولیز دارای شدت نشر بیشتری است. دلیل این بهبود در سنتز نقاط کربنی را می‌توان به نحوه گرمایش محلول دارای پیش‌سازهای کربنی نسبت داد، زیرا گرمایش معمولی در کوره الکتریکی یا اون به طریقی است که گرما را از طریق هدایت و جابه‌جایی به جسم منتقل می‌کند در حالی که گرمایش با ریزموج بیشتر یک فرآیند حرارت‌دهی حجمی است که باعث گرم شدن ماده می‌گردد. بنابراین، با مقایسه این دو روش گرمایی در می‌یابیم که در گرمایش با ریزموج علاوه بر کاهش مصرف انرژی، به ریزساختارهایی ریزتر و با ویژگی‌های بهتر دست خواهیم یافت. در ادامه این پژوهش، عوامل موثر بر سنتز نقاط کربنی با روش ریزموج مورد بررسی بیشتر قرار گرفت تا مقدار بهینه آن‌ها به دست آید. نقاط کربنی تولیدی در شرایط بهینه سنتزی هنگامی که تحت تابش نور فرابنفش با طول‌موج ۳۶۵ نانومتر قرار می‌گیرند دارای نشر نور به رنگ سبز فسفری هستند (شکل ۱).

۲-۳- محاسبه بازده کوانتومی

بازده کوانتومی فلورسانس به عنوان نسبت تعداد فوتون‌های ساطع شده به تعداد فوتون‌های جذب شده تعریف می‌شود. به طور تجربی، بازده کوانتومی فلورسانس نسبی را می‌توان با اندازه‌گیری فلورسانس یک فلوروفور با بازده کوانتومی شناخته شده با همان سنجه‌های آزمایشی



شکل ۱. محلول نقاط کربنی در غیاب و حضور نور فرابنفش (لامپ فرابنفش ۳ وات با طول‌موج ۳۶۵ نانومتر).

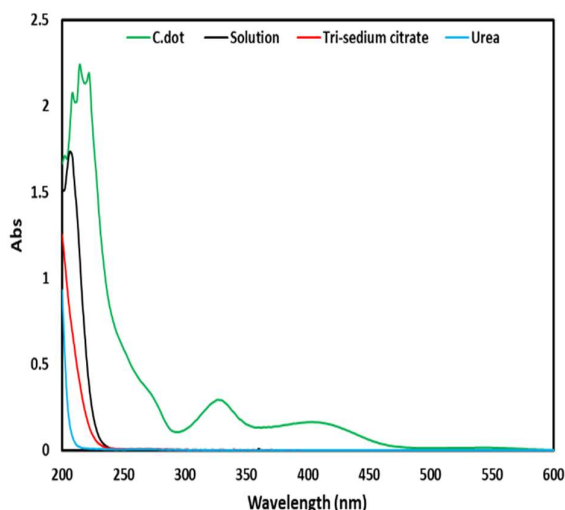
۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت حرارت داده شد تا واکنش در دما و فشار بالا صورت گیرد. پس از اتمام واکنش، سوسپانسیون به دست آمده به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید تا محلول از ذرات جامد معلق تهی گردد. فرایند سانتریفیوژ کردن متوالی با سرعت‌های ۵۰۰۰ و ۷۰۰۰ دور بر دقیقه در دو مرحله دیگر انجام شد تا در پایان، محلول عاری از ذرات جامد به دست آید. برای ارزیابی نقاط کربنی سنتز شده، طیف جذبی فرا بنفش-مرئی و فلورسانس نقاط کربنی سنتز شده از سدیم سیترات و اوره در شکل ۸ نشان داده شده است. طیف جذب فرا بنفش-مرئی این نقاط کربنی نشان دهنده پیک مشخصه این نقاط در طول‌موج تقریبی ۳۴۰ نانومتر بود. همچنین نشر فلورسانس آبی رنگ نقاط کربنی به دست آمده در محدوده طول‌موج ۴۴۰ نانومتر به روشنی مشاهده گردید.

۲-۲-۳- سنتز نقاط کربنی با روش ریزموج. در این روش، ۳ گرم تری‌سدیم سیترات دوآبه و مقدار ۲ گرم اوره جداگانه به ۱۰ میلی لیتر آب بدون یون اضافه گردید سپس هر یک از محلول‌ها به مدت ۱۰ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار گرفت و سپس، محلول اوره به آرامی به محلول تری‌سدیم سیترات افزوده شد. محلول نهایی به مدت ۵ دقیقه دیگر تحت تابش فراصوت قرار گرفت و پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در جو نیتروژن با سرعت ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه به هم زده شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۵ دقیقه در تابش ریزموج با توان ۹۰۰ وات و دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در پایان مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در خلاء نگهداری شد. پس از آن، به محصول آب افزوده شد به و به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید تا محلول از ذرات جامد معلق تهی گردد. فرایند سانتریفیوژ کردن متوالی با سرعت‌های ۵۰۰۰ و ۷۰۰۰ دور بر دقیقه در دو مرحله دیگر انجام شد تا در پایان، محلول عاری از ذرات جامد به دست آید. محلول نهایی با استفاده از صافی ۰/۲۲ میکرومتر دو بار صاف شد و محلول خروجی داخل اون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

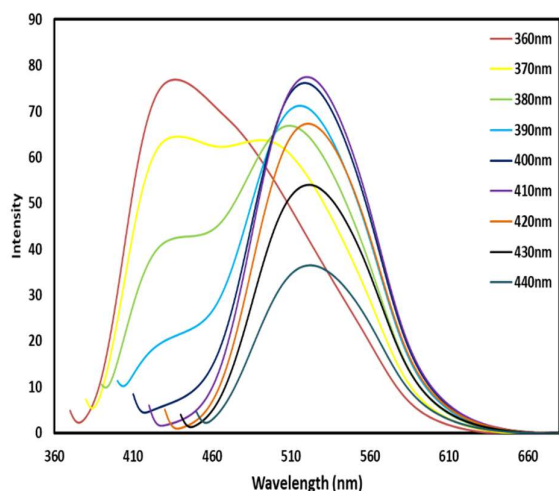
۳- بحث و نتایج

۱-۳- انتخاب روش سنتز نقاط کربنی

در این کار، عملکرد سه روش سنتزی پایین به بالا مختلف (پیرولیز، آب‌گرمایی و ریزموج) در تولید نقاط



شکل ۲. طیف سنجی فرابنفش-مرئی نقاط کربنی و پیش-ماده‌ها.



شکل ۳. طیف فلورسانس نقاط کربنی در طول موج‌های برانگیختگی مختلف.

طیف‌سنجی زیرقرمز یکی از روش‌های پرکاربرد در حوزه شناسایی ترکیب‌ها و پیوندهای موجود در مواد آلی و معدنی می‌باشد. اساس این روش بررسی پرتوهای زیرقرمز جذب‌شده توسط نمونه مورد بررسی است. با مطالعه طیف زیرقرمز خروجی دستگاه می‌توان پیوندهای شیمیایی، برهمکنش‌های مولکولی و به‌ویژه گروه‌های عاملی در مواد را شناسایی کرد. همچنین این روش، شناخته‌شده‌ترین روش برای مطالعه اصلاحات سطحی صورت‌گرفته بر روی نانوذرات است. هزینه پایین و سرعت بالای طیف‌سنجی

(طول‌موج تحریک، عرض شکاف، ولتاژ تقویت نوری و غیره) به عنوان ماده مورد نظر تعیین کرد. در این روش، کینین سولفات به عنوان مرجع انتخاب گردید، سپس با استفاده از رابطه زیر فلورسانس بازده کوانتومی نقاط کربنی حاصل از هر روش سنتزی محاسبه گردید.

$$Q_c/Q_r = (M_c/M_r) \cdot (A_r/A_c) \cdot (\eta_c/\eta_r)^2 \quad (1)$$

که در این معادله، Q بازده کوانتومی، M انتگرال زیر منحنی فلورسانس، A جذب، η ضریب شکست حلال و c و r به نقاط کربنی و مرجع اشاره دارد. بازده کوانتومی نقاط کربنی سنتز شده به روش ریزموج، مقدار $0/44$ تعیین گردید. بازده کوانتومی نقاط کربنی برای روش آب‌گرمایی و پیرولیز به ترتیب $0/31$ و $0/19$ به‌دست آمد که این سنجه نیز برتری روش ریزموج را نسبت به دو روش سنتزی دیگر نشان می‌دهد.

۳-۳- مشخصه‌یابی نقاط کربنی

طیف سنجی فرابنفش-مرئی، یک آزمون ابتدایی برای اندازه‌گیری طول موج جذب، شناسایی ترکیب‌ها، اندازه‌گیری شکاف نوار، بررسی پیشرفت واکنش و اندازه‌گیری اندازه برخی نانوذرات است. در این روش، امواج الکترومغناطیس با طول‌موج در ناحیه $200-800$ نانومتر نمونه تابیده می‌شود. با عبور نور از درون نمونه، نمونه طول‌موج‌های خاصی را جذب می‌کند و به همین دلیل در پرتو خارج شده از نمونه، شدت برخی از طول‌موج‌ها کاهش می‌یابد. در هر ماده‌ای یک دسته سازوکارهای جذب وجود دارد که می‌توانند طول‌موج خاصی را جذب کنند.

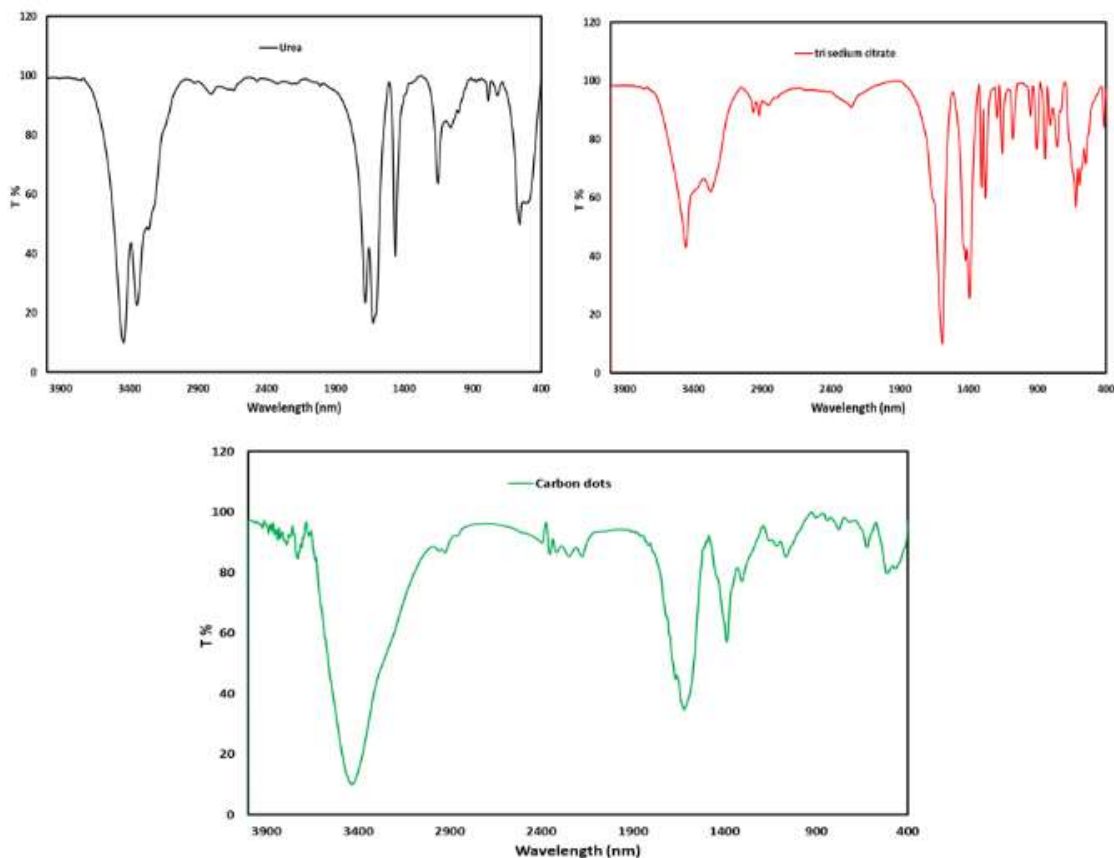
طیف جذبی محلول نقاط کربنی و همچنین محلول‌های پیش‌ماده‌ها در ناحیه فرابنفش-مرئی ثبت شدند. محلول نقاط کربنی دارای دو قله جذبی با بیشینه جذب در 326 و 404 نانومتر می‌باشد. محلول تری‌سدیم سیترات و اوره فاقد طیف جذبی در ناحیه 250 تا 800 نانومتر است (شکل ۲). مقایسه طیف جذبی نقاط کربنی و محلول پیش‌ماده‌ها نشان از سنتز نقاط کربنی دارد.

از دستگاه فلورسانس برای بررسی نشر نقاط کربنی سنتز شده استفاده گردید. در این کار، نشر نقاط کربنی در محدوده 250 تا 720 نانومتر بررسی و از طول‌موج‌های مختلف برای برانگیختگی ترکیب مورد نظر استفاده شد. نتایج نشان داد که کربن در طول‌موج برانگیختگی 365 نانومتر بیشینه نشر را دارد و نشر آن در محدوده 400 تا 600 نانومتر با شدت بیشینه، در طول‌موج 436 نانومتر می‌باشد. همچنین این نقاط کربنی در طول‌موج‌های برانگیختگی در ناحیه مرئی ($430-400$ نانومتر) دارای نشری در حدود 520 نانومتر می‌باشد و بالاترین شدت نشر در طول موج برانگیختگی 410 به دست آمد (شکل ۳).

سریع و کم هزینه‌تری نسبت به روش‌های میکروسکوپی روبشی و عبوری برای اندازه‌گیری اندازه ذرات است، چون در روش پراکندگی نور پویا، اندازه ذرات به طور مستقیم درون محلول اندازه‌گیری می‌شود و نیازی به خشک‌کردن محلول نیست. روش پراکندگی نور پویا از پراکندگی نور توسط ذرات برای بررسی توزیع اندازه ذرات استفاده می‌کند. در این روش، یک پرتو لیزر به سوسپانسیون تابانده می‌شود و پراکندگی نور لیزر توسط یک آشکارساز نوری ثبت می‌شود. پراکندگی نور توسط ذرات جامد باعث ایجاد یک الگو از نقاط روشن و تاریک روی آشکار ساز می‌شود. این الگوهای روشن و تاریک حرکت ذرات تغییر می‌کنند و باعث می‌شوند که الگوی ایجاد شده با زمان تغییر کند. نرم‌افزار دستگاه پراکندگی نور پویا با بررسی تغییرات این الگو با زمان می‌تواند توزیع اندازه ذرات را مشخص کند. ذرات بزرگتر سرعت کمتری در محلول نسبت به ذرات کوچکتر دارند. از این رو، الگوی پراش در سوسپانسیونی با ذرات بزرگتر کندتر از سوسپانسیونی با ذرات ریزتر تغییر می‌کند (شکل ۵). نمودار پراکندگی نور پویا نقاط کربنی سننژ شده نشان

زیرقرمز باعث کاربرد گسترده آن در رشته‌ها و صنایع گوناگون شده است. طیف زیرقرمز آورده، نری سدیم سیترات و نقاط کربنی سننژ شده در شکل ۴ نشان داده شده است. این طیف‌ها نشان می‌دهد که مقدار زیادی اکسیژن و گروه های عاملی دارای نیتروژن در نقاط کربنی وجود دارد. نوار شدید و پهن در عدد موجی ۳۵۰۰-۳۴۰۰ مربوط به ارتعاش‌های کششی O-H و N-H می‌باشد [۶]. نوار متوسط در حدود عدد موجی ۲۲۶۰-۲۱۷۰ مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه C-N و نوار موجود در عدد موجی ۱۶۳۰-۱۳۹۰ به ارتعاش‌های کششی C=O یا C-N= در عدد موجی ۶۳۰ مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که در سطح نقاط کربنی سننژ شده گروه‌های آمینی و کربوکسیلی وجود دارد و تایید می‌کند که سننژ تک‌مرحله‌ای نقاط کربنی همراه عامل‌دار- کردن موفقیت‌آمیز بوده و سطح نقاط کربنی به خوبی عامل- دار شده است.

روش پراکندگی نور پویا بیشتر برای اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات درون مایع استفاده می‌شود و روش



شکل ۴. طیف زیرقرمز نقاط کربنی و پیش‌ماده‌ها.

در نتیجه راحت سقوط کنند. از این رو، هرچه میزان بار سطحی ذرات کلویید بیشتر باشد کلویید پایدارتر است و ذرات آن دیرتر کلوخه می‌شوند و یا رسوب می‌کنند. کلوییدها از یک فاز زمینه (حلال) و یک دسته ذرات معلق تشکیل شده‌اند. به طور معمول، یون‌هایی با بار مثبت و منفی در فاز حلال وجود دارند. ذرات باردار درون کلویید، یون‌های با بار مخالف را جذب می‌کنند. این امر باعث می‌شود تا روی سطح ذره باردار یون‌هایی با بار مخالف جمع شوند. تجمع یون‌های با بار مخالف باعث کاهش پتانسیل الکتریکی ذره می‌شود. تجمع یون‌ها روی ذره باردار باعث ایجاد دو لایه اطراف ذره باردار می‌شود. همان‌طور که در (شکل ۶) دیده می‌شود، پتانسیل زتا برای نقاط کربنی سنتز شده مقدار ۸/۱۰- میلی‌ولت را نشان می‌دهد که این مقدار منفی باعث پایداری ذرات در فاز محلول و عدم چسبیدن ذرات به یکدیگر می‌شود.

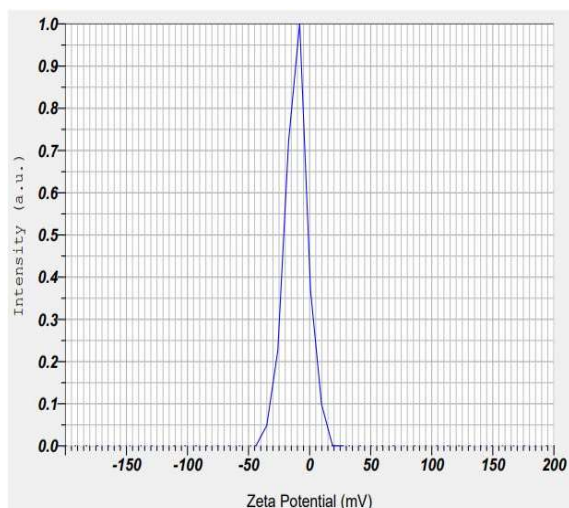
روش میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی یکی از پرکاربردترین روش‌های شناسایی مواد شیمیایی می‌باشد که یک روش میکروسکوپی با قابلیت بزرگ‌نمایی بالا است که می‌توان با استفاده از آن به بررسی ریخت، ترکیب و ساختار سطح در ابعاد نانومتری پرداخت (شکل ۷). تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از نقاط کربنی سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، نقاط کربنی سنتز شده دارای سطح صاف و کروی هستند. میانگین اندازه ذرات حدود ۲۰ نانومتر محاسبه شده‌اند.

۴-۳- عوامل موثر بر نوردهی نقاط کربنی سنتز شده

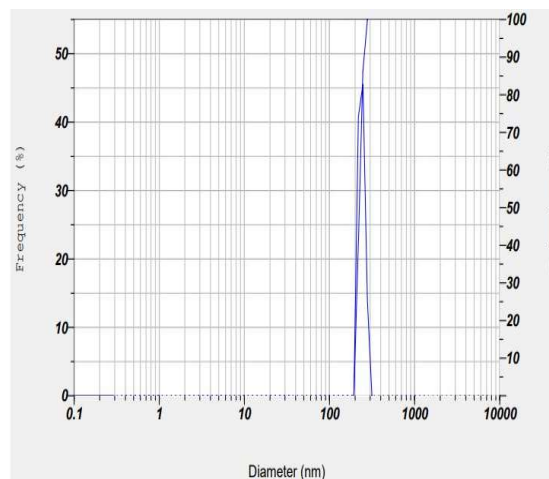
در این روش برای افزایش بازده کوانتومی نقاط

می‌دهد که اندازه ذره نقاط کربنی ۶/۲۲۵ نانومتر است که این اندازه ذره برای نقاط کربنی بسیار بزرگ است اما چون در روش پراکندگی نور پویا، قطر هیدرو دینامیکی ذرات اندازه‌گیری می‌شود به همین دلیل، همواره اندازه ذراتی که از روش پراکندگی نور پویا گزارش می‌شود، بزرگتر از اندازه حقیقی ذره است. این تفاوت اندازه در میکروذرات رقم قابل توجهی نیست ولی این اختلاف برای نانوذرات می‌تواند قابل توجه باشد. البته دلیل دیگری که موجب بزرگتر شدن اندازه ذرات در آزمون پراکندگی نور پویا نسبت به اندازه واقعی ذرات می‌شود، کلوخه شدن ذرات است. چسبیدن ذرات به هم باعث می‌شود تا دستگاه چند ذره را یک ذره بزرگ تشخیص دهد. کلوخه شدن ذرات باعث ایجاد یک پیک توزیع اندازه پهن و یا تشکیل چند پیک توزیع اندازه می‌شود. نکته مهم در نتایج پراکندگی نور پویا این است که نرم‌افزار دستگاه، ذرات را به صورت کره فرض می‌کند. اگر ذرات به شکل کره نباشند، جواب آزمون دقیق نخواهد بود زیرا نرم‌افزار دستگاه نزدیکترین کره را به شکل نانوذره فرض می‌کند و بر اساس آن نتایج را اعلام می‌کند. اگر ذرات به صورت میله یا صفحه باشند، نتایج پراکندگی نور پویا دقت چندانی ندارد و ممکن است توزیع اندازه پهن شود و یا چند پیک توزیع اندازه به وجود آید.

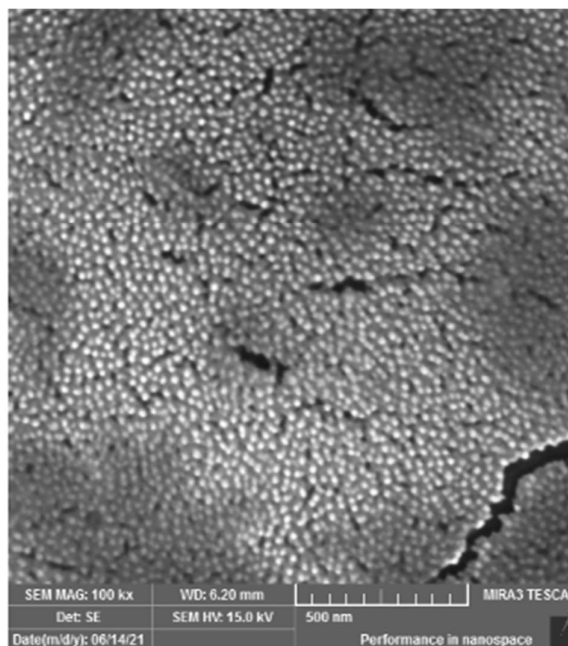
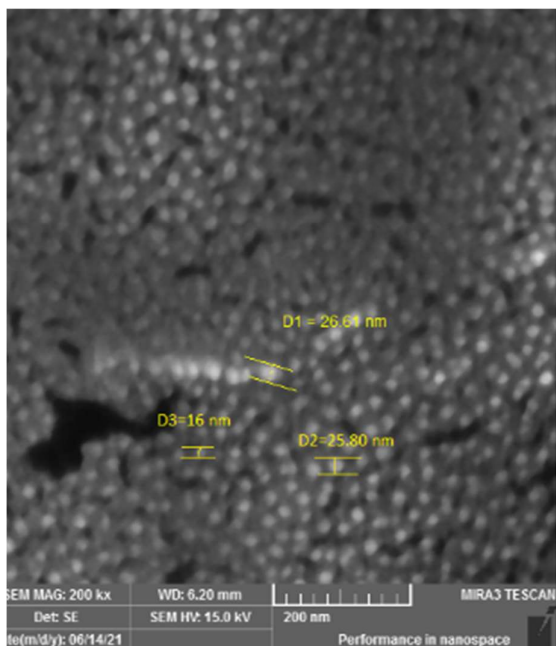
آزمون پتانسیل زتا، میزان اختلاف پتانسیل الکتریکی بین لایه لغزشی و پتانسیل در فاصله دور از ذره (فاصله‌ای با پتانسیل صفر) را اندازه‌گیری می‌کند. میزان پتانسیل زتا با چگالی بار سطحی ذرات رابطه دارد، از این رو پتانسیل زتا به صورت مستقیم با چگالی بار ذرات مرتبط است. دلیل اصلی پایداری کلوییدها، وجود بار سطحی روی ذرات است. این بارهای هم‌نام باعث می‌شوند تا ذرات یکدیگر را دفع کنند. این نیروی دافعه باعث می‌شود تا ذرات نتوانند به یکدیگر بپیوندند و تشکیل کلوخه‌های بزرگتر را بدهند تا



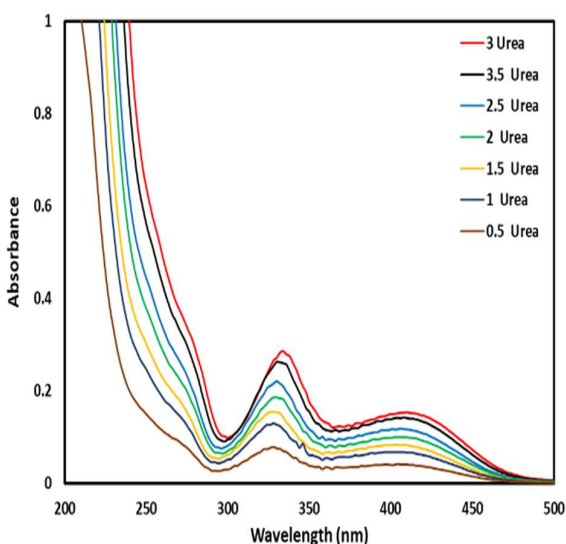
شکل ۶. نمودار پتانسیل زتای نقاط کربنی.



شکل ۵. طیف پراکندگی نور نقاط کربنی.



شکل ۷. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از نقاط کربنی سنتز شده.



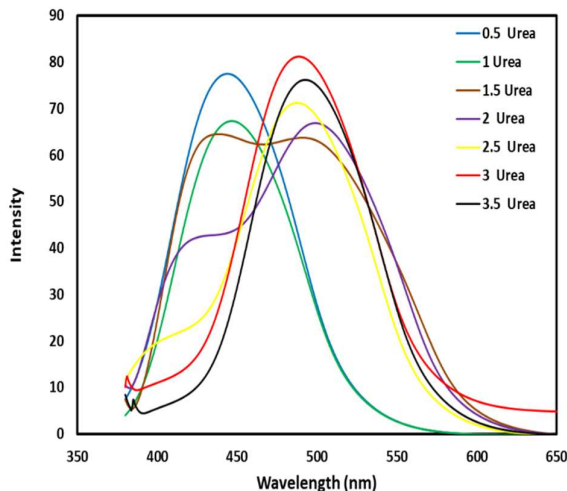
شکل ۸. طیف مرئی-فرابنفش نقاط کربنی سنتز شده با نسبت‌های متفاوت از اوره بر حسب گرم.

در مقدار ثابت سدیم سیترات، بالاترین بازده کوانتومی به دست آمد. بنابراین عامل‌دار کردن سطح با یون‌ها بر روی نوردهی ترکیب‌ها اثر دارد و چون از به هم چسبیدن این ترکیب‌ها به دلیل دافعه جلوگیری می‌کند، بنابراین نوردهی بالایی دارند.

کربنی، سنج‌های موثر بر بازده کوانتومی از قبیل نسبت اجزا، دما و مدت‌زمان بررسی شد. حضور یون‌های سدیم در حفره‌های موجود در سطح نقاط کربنی می‌تواند از تجمع و چسبیدن نقاط کربنی به یکدیگر جلوگیری کند و در نتیجه، خاموشی به علت تجمع کاهش می‌یابد. در این روش یکی از سنج‌های موثر در مقدارهای ثابت سنج‌های دیگر تغییر می‌کند و مقدار بهینه آن به دست می‌آید. از جمله سنج‌های ثابت در گام اول، می‌توان به توان ریزموج (۹۰۰ وات)، زمان واکنش (۵ دقیقه) و مقدار تری‌سدیم سیترات (۳ گرم) اشاره نمود. سنج قابل تغییر وزن تیواوره می‌باشد. در این بخش، مقدارهای ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵، ۲/۰، ۲/۵، ۳/۰ و ۳/۵ گرم تیواوره استفاده و اثر آن بر روی نوردهی نقاط کربنی با روش‌های دستگاهی مانند طیف‌سنجی‌های فرابنفش-مرئی و فلورسانس بررسی شد. نتایج نشان داد که در نسبت وزنی یک‌به‌یک از اوره و تری‌سدیم سیترات، طیف جذبی در ناحیه ۳۰۰-۵۰۰ نانومتر شدت جذب بالاتری دارد. همچنین، با افزایش مقدار اوره تا ۳ گرم، طیف جذبی به سمت طول موج‌های قرمز جابه‌جا می‌شود (شکل ۸).

همچنین، طیف نشری نقاط کربنی با مقدارهای مختلف اوره در طول موج‌های برانگیختگی مختلف بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش میزان اوره، نشر در ۴۱۰ نانومتر به تدریج کاهش می‌یابد و هم‌زمان نشر در محدوده ۵۰۰ نانومتر افزایش می‌یابد (شکل ۹). در نتیجه با تغییر نسبت نیتروژن به سدیم می‌توان بازده لومینسانس را افزایش داد. بر اساس یافته‌ها، در مقدار سه گرم اوره

- [3] F.J. Hidalgo, R.M. Delgado, R. Zamora, Role of mercaptans on acrylamide elimination. *Food Chemistry*. 2010, 12, 596-601.
- [4] D. Gerion, F. Pinaud, S.C. Williams, W.J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001, 105, 8861-71.
- [5] M. Wakaizumi, H. Yamamoto, N. Fujimoto, K. Ozeki, *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2009, 108, 391-3.
- [6] K.M. Tsoi, Q. Dai, B.A. Alman, W.C. Chan, *Accounts of Chemical Research*, 46, 3, 2013, 662-671.
- [7] T. Wu, M. Tang, *Inhalation Toxicology* 2, 26, 2014, 128-139.
- [8] Y. Wang, R. Hu, G. Lin, I. Roy, K.-T. Yong, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 8, 2013, 2786-2799.
- [8] J.C. Bonner, *Expert Review of Respiratory Medicine*, 5, 6, 2011, pp. 779-787.
- [9] V. Brunetti, H. Chibli, R. Fiammengo, A. Galeone, M.A. Malvindi, G. Vecchio, R. Cingolani, J.L. Nadeau, P.P. Pompa, *Nanoscale*, 5, 1, 2013, 307-317.
- [10] H. Chibli, L. Carlini, S. Park, N.M. Dimitrijevic, J.L. Nadeau, *Nanoscale*, 3, 6, 2011, 2552-2559.
- [11] Y. Chen, Y. Wu, B. Weng, B. Wang, C. Li, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, 223, 689-96.
- [12] Z. Yang, M. Xu, Y. Liu, F. He, F. Gao, Y. Su, *et al.* *Nanoscale*. 2014, 6, 1890-5.
- [13] S.N. Baker, G.A. Baker, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 38, 2010, 6726-6744 .
- [14] S.L. Hu, K.Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N.Q. Zhao, X.W. Du, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 4, 2009, 484-488 .
- [15] H. Peng, J. Travas Sejdic, *Chemistry of Materials*, 21, 23, 2009, 5563-5565.
- [16] L. Zheng, Y. Chi, Y. Dong, J. Lin, B. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 13, 2009, 4564-4565.
- [17] H. Liu, T. Ye, C. Mao, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 34, 2007, 6473-6475 .
- [18] J.B. Essner, C.H. Laber, G.A. Baker, *J. Mater. Chem. A*, 3, 31, 2015, 16354-16360.
- [19] H. Zhu, X. Wang, Y. Li, Z. Wang, F. Yang, X. Yang, *Chem. Commun.* 34, 2009, 5118-5120.



شکل ۹. طیف فلورسانس نقاط کربنی سنتز شده با نسبت های متفاوت از اوره بر حسب گرم.

۴- نتیجه گیری

نقاط کربنی شبه کروی با اندازه های یکنواخت و کمتر از ۲۰ نانومتر به کمک روش ریز موج در یک مرحله سنتز گردید. با افزایش مقدار اوره در نسبت ثابت دیگر سنجه های اثرگذار، طول موج نشری نقاط کربنی تولیدی افزایش یافت و به سمت نشر قرمز سوق پیدا کردند. نتایج آشکار کرد که در سطح نقاط کربنی گروه های آمینی و هیدروکسیلی وجود دارد و امکان اصلاح سطح در مراحل بعدی با دیگر ترکیب ها وجود خواهد داشت. پیک جذبی پهن نقاط کربنی از ویژگی های مثبت و بی نظیر آنها می باشد به طوری که امکان برانگیختگی در طول موج های مختلف را فراهم می سازد.

مراجع

- [1] A. Abarca, S. Abbas, M. Abdelah, L. Abdel-Fattah, M. Abd-El-Fattah, M. Abdel-Mottaleb, *et al.* *Atkosar, Z.* 339 Aubry, A.-F. 501 Aweeka, FT 309 Badwan, AA 483, 893 Bahrami, G. 353. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2001, 25, 1041-5.
- [2] C. Jiang, J. Wang, F. He, *Analytica Chimica Acta*. 2001, 439, 307-13.