

CHẾ TẠO HẠT CACBON NANÔ THEO HƯỚNG TIẾP CẬN XANH BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

GREEN HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF CARBON NANOPARTICLES

Trần Thị Thanh Nhân¹, Phan Thị Kim Uyên¹, Nguyễn Quý Tuấn¹, Ngô Khoa Quang², Đặng Ngọc Toàn³,
Đoàn Văn Dương¹, Trịnh Ngọc Đạt¹, Phan Liễn¹, Đinh Thanh Khấn¹, Lê Văn Thanh Sơn¹, Lê Vũ Trường Sơn^{1*}

¹Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng

²Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế

³Trường Đại học Duy Tân

*Tác giả liên hệ: lvtson_kl@ued.udn.vn

(Nhận bài: 10/3/2021; Chấp nhận đăng: 12/7/2021)

Tóm tắt - Hạt cacbon nanô (CNPs) là vật liệu mới thân thiện với môi trường và có tính ứng dụng rộng rãi trong đời sống và kỹ thuật. Trong nghiên cứu này, CNPs phát quang màu đỏ đã được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ rau cải chân vịt (spinach). Cấu trúc của CNPs được nghiên cứu thông qua phép đo nhiễu xạ tia X, trong khi các đặc trưng quang học của chúng được nghiên cứu thông qua các phép đo phổ hấp thụ UV-Vis, kích thích và phát quang. Các kết quả thu được cho thấy, vật liệu CNPs đã được chế tạo thành công. Phổ phát quang có dạng phổ đám (từ 600 nm đến 750 nm) và cường độ phát quang thay đổi theo bước sóng kích thích nhưng hình dạng phổ không thay đổi. Hiệu suất lượng tử xấp xỉ 18,3%. Ngoài ra, sự suy giảm theo thời gian của cường độ phát quang của CNPs cũng đã được nghiên cứu và kết quả chỉ ra rằng CNPs có độ suy hao thấp.

Từ khóa - Vật liệu phát quang; Hạt cacbon nanô (CNPs); Phương pháp thủy nhiệt

1. Giới thiệu

Kể từ khi được tình cờ phát hiện bởi Xu và các cộng sự vào năm 2004 [1], đã có rất nhiều các công bố liên quan nhằm tìm hiểu các tính chất lý hóa cũng như ứng dụng của vật liệu hạt cacbon nanô (CNPs). Tính chất của CNPs phụ thuộc khá nhiều vào nguồn tiền chất sử dụng. Một trong những tính chất vật lý quan trọng của CNPs là huỳnh quang [2]. Bằng các khai thác đặc tính này, rất nhiều các công bố liên quan đã cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu CNPs trong hầu hết các lĩnh vực của cuộc sống. F. Wang và cộng sự lần đầu tiên chứng minh rằng, CNPs có thể được sử dụng trong đèn LED trắng [3]. CNPs được tổng hợp bởi X. Wang và cộng sự bằng phương pháp tổng hợp vi sóng đã được chứng minh là dễ dàng xâm nhập vào tế bào E. coli và 293T trong ống nghiệm. Hơn nữa, sự phát quang nhiều màu của chúng cũng cho thấy khả năng ứng dụng để tạo nhãn sinh học và hình ảnh sinh học [4]. Ngoài phân tích sinh học huỳnh quang bằng CNPs, L. Cao và cộng sự cho thấy, CNPs cũng có tiềm năng sử dụng trong mô hình sinh học phát quang hai photon để phát hiện các tế bào ung thư vú MCF-2 ở người [5]. L. Liu và cộng sự phát hiện ra rằng, CNPs được điều chế từ muối nền bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt, cho thấy độc tính tế bào thấp và cũng đã được sử dụng để phát hiện các ion kim loại nặng như Hg²⁺,

Abstract - Carbon nanoparticles (CNPs) are considered as new materials with prominent properties such as environmental friendliness and wide applicability in many fields. In this study, red-emitting CNPs were synthesized from spinach vegetables by the hydrothermal treatment method. The structure of synthesized CNPs were determined by X-ray diffraction measurements while their luminescent properties were studied by UV-Vis absorption, photoluminescence (PL) emission, and PL excitation (PLE) measurements. The results showed that, CNPs were successfully synthesized. PL spectra are broadband spectra from ~ 600 nm to ~ 750 nm and luminescent intensity varies with the excitation wavelength whereas the shape of spectra does not change. The studied CNPs exhibit the fluorescence quantum yield of about 18,3%. Moreover, the decrease in the PL intensity over time was investigated and the results showed that attenuation of CNPs is low.

Key words - Luminescence materials; Carbon nanoparticles (CNPs); Quantum yield; Hydrothermal method

Cr³⁺, Al³⁺ và Fe³⁺ [6]. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng CNPs có thể hoạt động như một cảm biến hiệu quả để phát hiện các ion kim loại, phân tử sinh học khác nhau, ... ngay cả đối với các nồng độ rất nhỏ.

Cho đến nay, có khá nhiều phương pháp được áp dụng để chế tạo CNPs bằng cách sử dụng hóa chất cũng như nguồn nguyên liệu từ tự nhiên. Chúng có thể được phân loại theo hai hướng tiếp cận chính: Tiếp cận từ trên xuống (top-down) và từ dưới lên (bottom-up). Các phương pháp từ trên xuống liên quan đến sự phá vỡ các tiền chất cacbon số lượng lớn hoặc vật liệu nanô có kích thước lớn hơn CNPs, chẳng hạn như than chì hoặc ống nanô cacbon. Một số phương pháp có thể được sử dụng để biến đổi các tiền chất này thành CNPs, chẳng hạn như cắt bỏ bằng laser [7], tổng hợp điện hóa [8], phóng điện hồ quang [9], hoặc oxy hóa hóa học trong axit mạnh [10]. Tổng hợp từ dưới lên thường khai thác quá trình cacbon hóa của các tiền chất phân tử khác nhau, như axit xitric [11], hoặc sacarozơ [12] ... Quá trình cacbon hóa các hợp chất này thường được chọn vì điểm nóng chảy thấp, có thể được thực hiện ở nhiệt độ tương đối thấp tạo ra CNPs.

So với tiền chất là hóa chất, việc sử dụng các sản phẩm tự nhiên thân thiện với môi trường có nhiều lợi thế trong việc chế tạo CNPs, bao gồm giá cả thấp và độ phong phú cao [13]. Đặc biệt, nguyên liệu có nguồn gốc thực vật đã được chứng minh

¹ The University of Danang - University of Science and Education (Tran Thi Thanh Nhan, Phan Thi Kim Uyen, Nguyen Quy Tuan, Doan Van Duong, Trinh Ngoc Dat, Phan Lien, Dinh Thanh Khan, Le Van Thanh Son, Le Vu Truong Son)

² University of Science, Hue University (Ngo Khoa Quang)

³ Duy Tan University (Dang Ngoc Toan)

là một nguồn tổng hợp CNPs tuyệt vời vì hàm lượng carbon cao (ví dụ: cỏ [14], lô hội [15], hoa hồng [16], lá rau mùi [17]). Vì thế, việc tìm kiếm nguồn nguyên liệu mới từ tự nhiên để chế tạo vật liệu CNPs, đánh giá các đặc tính quang học vẫn đang là một trong các hướng nghiên cứu nhận được nhiều sự quan tâm của các nhóm nghiên cứu ngày nay.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả trình bày kết quả chế tạo thành công vật liệu CNPs phát xạ ánh sáng đỏ bằng phương pháp thủy nhiệt với tiền chất là rau cải chân vịt. CNPs có độ ổn định quang đáng kể, đỉnh phát xạ cực đại ở bước sóng 680 nm, hiệu suất lượng tử cao xấp xỉ 18,3%. Các phép đo quang học đã được thực hiện để tìm hiểu sự phụ thuộc của CNPs vào bước sóng kích thích.

2. Thục nghiệm

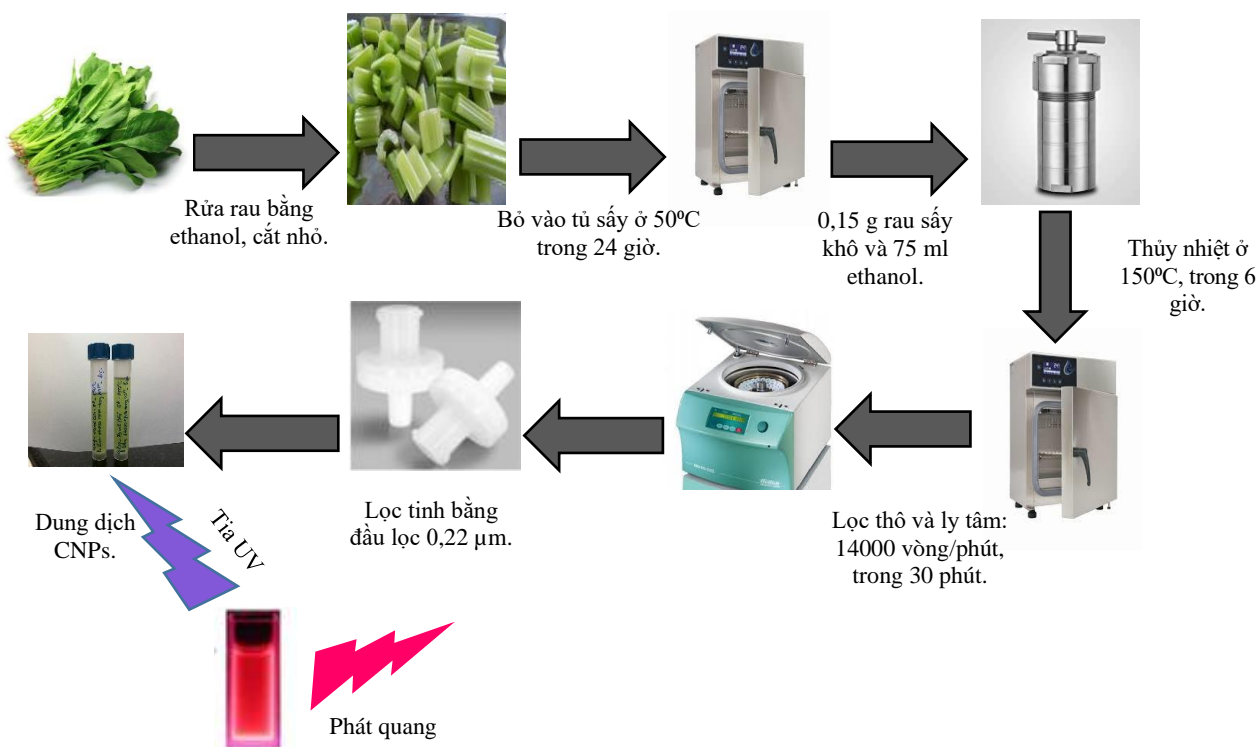
2.1. Vật liệu và hóa chất

Rau cải chân vịt (spinach) được mua tại siêu thị Vinmart. Các hóa chất H_2SO_4 (độ tinh khiết $\geq 98,0\%$ được cung cấp bởi hãng Sigma - Aldrich), Ethanol (99,97%), Rhodamine B

(Merck) không cần xử lý trước khi sử dụng. Nước cất hai lần được sử dụng để pha loãng dung dịch H_2SO_4 .

2.2. Quy trình và phương pháp chế tạo

Vật liệu phát quang CNPs được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Quy trình chế tạo mẫu được sơ đồ hóa như Hình 1 và tham khảo từ nhóm tác giả Li Liping [18]. Rau cải chân vịt được rửa sạch bằng Ethanol, cắt thành từng miếng nhỏ và sấy khô trong 24 giờ ở nhiệt độ $50^\circ C$. 0,15g rau cải chân vịt đã sấy khô và 75 ml Ethanol được cho vào ống Teflon và đặt vào tủ sấy để thủy nhiệt ở nhiệt độ $150^\circ C$ trong thời gian 6 giờ. Sau quá trình thủy nhiệt, dung dịch được để nguội tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Dung dịch sau đó được lọc bằng giấy lọc thô để loại bỏ cặn và được ly tâm với tốc độ 14000 vòng/phút trong 30 phút để tách các hạt có kích thước lớn. Dung dịch thu được sau đó tiếp tục được lọc qua màng lọc (Syringe) $0,22 \mu m$ để thu được các hạt có kích thước nhỏ hơn. Cuối cùng dung dịch thu được chứa CNPs và được bảo quản ở nhiệt độ phòng.



Hình 1. Sơ đồ chế tạo mẫu

2.3. Thiết bị và phương pháp đo đạc

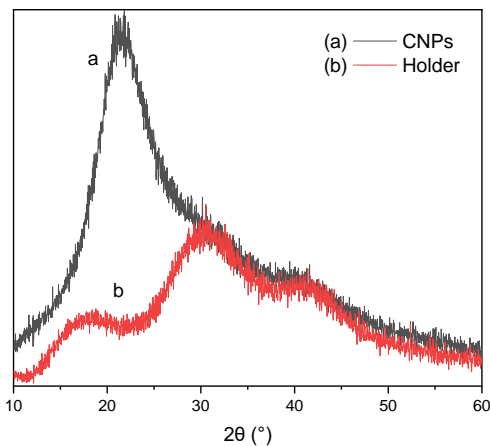
Nhóm tác giả đã sử dụng một số thiết bị như tủ sấy MEMMERT UNB 500, máy ly tâm lạnh MIKRO 200R – Hettich – Đức. Cấu trúc của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy nhiễu xạ D8-Advance Eco của hãng Bruker sử dụng nguồn phát $Cu-K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Kích thước của CNPs được xác định bằng phương pháp chụp ảnh trên máy kính hiển vi điện tử quét (SEM) JSM-IT100 của hãng JOEL. Các tính chất quang của vật liệu được nghiên cứu thông qua phổ hấp thụ UV-Vis được đo trên máy Duetta của hãng Horiba, phổ phát quang (PL) và phổ kích thích (PLE) thu được từ máy FL3-22 của hãng Horiba. Các phép đo đều được thực hiện tại các phòng thí

nghiệm thuộc Trung tâm Tính toán hiệu năng cao và Khoa học vật liệu của Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng.

3. Kết quả và thảo luận

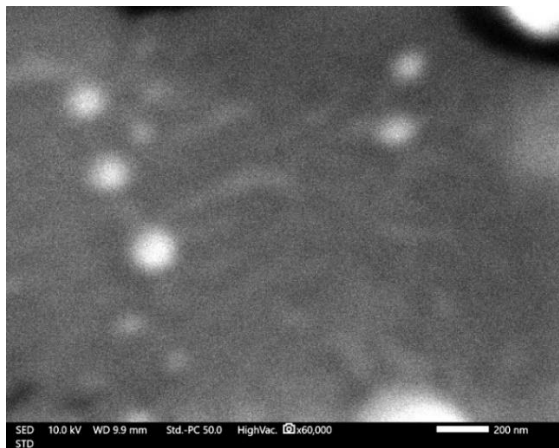
3.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ XRD của mẫu vật liệu đã được chế tạo được thể hiện ở Hình 2. Để so sánh, XRD của đế đựng mẫu (holder) cũng được đo. Trong giản đồ XRD của mẫu được chế tạo ta quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ rất cao ở góc $2\theta = 21,5^\circ$. Đây là đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu carbon có cấu trúc vô định hình [19]. Kết quả này tương tự với giản đồ XRD của CNPs được chế tạo từ bã đậu nành [20], vỏ chuối chín [21], bã cà phê [22], axit citric [23].



Hình 2. Giải đồ nhiễu xạ tia X của CNPs và holder

3.2. Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM)

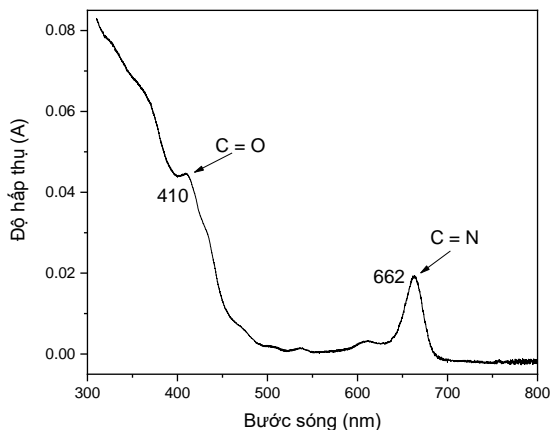


Hình 3. Hình ảnh SEM của CNPs

Kết quả chụp ảnh SEM của mẫu vật liệu được trình bày trên Hình 3. Từ Hình 3 ta thấy, các CNPs có dạng hình cầu với kích thước trung bình dưới 100 nm.

3.3. Phổ hấp thụ

Trong các nghiên cứu trước đây, đối với vật liệu CNPs được chế tạo sử dụng nguồn tiền chất tự nhiên, kết quả khảo sát phổ hấp thụ thường cho thấy, sự xuất hiện của đỉnh phổ nằm ở vùng bước sóng nhỏ hơn 300 nm. Cụ thể, các đỉnh hấp thụ đặc trưng này nằm vị trí khoảng 220 và 280 nm, tương ứng với chuyển dời $\pi - \pi^*$ của liên kết đôi C = C và chuyển dời $n - \pi^*$ của liên kết đôi C = O [24, 25].

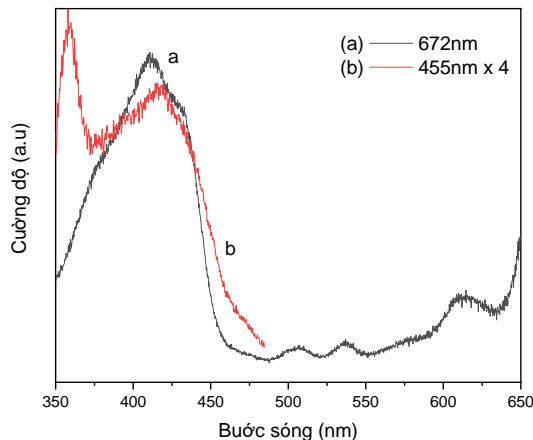


Hình 4. Phổ hấp thụ UV-Vis của CNPs

Tuy nhiên, sau khi thủy nhiệt rau cải chân vịt, kết quả phân tích cho thấy, vật liệu CNPs có hai dải hấp thụ nằm hoàn toàn trong vùng khả kiến, ở các vị trí khoảng 410 và 620 nm (được thể hiện trên Hình 4). Kết quả nghiên cứu này khá phù hợp với công bố trước đây của nhóm tác giả Xiaokai Xu [13]. Trong đó, các đỉnh tại hai vị trí trên thuộc về các chuyển dời ứng với dải Soret và dải Q của nhóm chức porphyrins [13].

3.4. Phổ kích thích

Hình 5 là phổ kích thích huỳnh quang (PLE) của CNPs ứng với bước sóng phát xạ 455 nm và 672 nm. Phổ kích thích của vật liệu cũng bao gồm các đỉnh rộng giống như phổ hấp thụ. Từ phổ hấp thụ và kích thích, có thể thấy bước sóng 410 nm là phù hợp nhất để kích thích phát quang của CNPs.



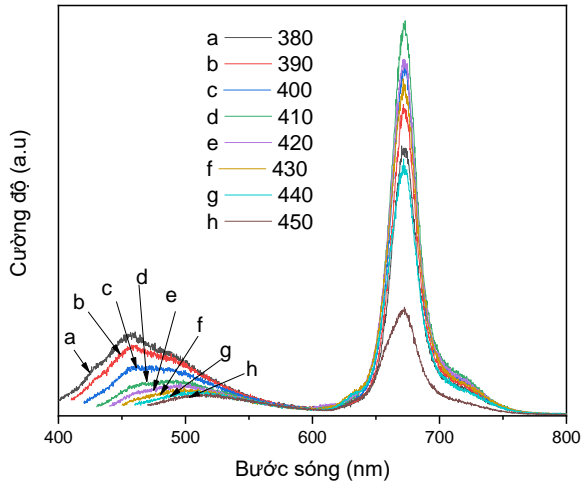
Hình 5. Phổ kích thích huỳnh quang của CNPs

3.5. Phổ phát quang

Dung dịch CNPs thu được khi quan sát ở điều kiện thường có màu xanh lá. Khi được chiếu bởi tia tử ngoại thì phát quang màu đỏ. Phổ phát quang (PL) của mẫu CNPs được kích thích ở các bước sóng từ 380 nm đến 450 nm (bước nhảy 10 nm) được thể hiện trên Hình 6.

Quan sát kết quả có thể thấy, phổ PL có hai dải tách biệt ở các vùng phát xạ ánh sáng từ xanh sang vàng (400 - 550 nm) có cường độ thấp và vùng ánh sáng đỏ (600 - 780 nm) có cường độ cao. Cụ thể, phổ PL của mẫu được kích thích ở các bước sóng khác nhau đều có dạng dải rộng, phát quang mạnh nhất ứng với bước sóng kích thích 410 nm, cực đại phát quang ở bước sóng khoảng 672 nm. Vùng phát quang từ ánh sáng xanh sang vàng cho thấy đặc tính phụ thuộc vào bước sóng kích thích (hình dạng phổ thay đổi) trong khi vùng phát xạ ánh sáng đỏ không cho thấy đặc tính này (vị trí đỉnh phát quang không thay đổi) [18]. Dải phát quang mạnh ở vị trí khoảng 672 nm có nguồn gốc từ các trạng thái phân tử bao gồm Nitơ chứa florophore hữu cơ [13, 26]. Với hiện tượng phổ phát quang phụ thuộc bước sóng kích thích ở vùng 400 đến 550 nm, nhận định được hầu hết các công bố thừa nhận cho đến nay là do chuyển dời quang học xảy ra của trạng thái lai hóa giữa lõi cacbon và các nhóm chức trên bề mặt [27, 28]. Tuy nhiên, cấu trúc hạt cacbon gồm có lõi là khối cầu cacbon và trên bề mặt được gắn các nhóm chức [28]. Cho đến nay, vai trò và sự đóng góp của hai yếu tố trên đến đặc tính phổ phát quang phụ thuộc bước sóng kích thích của vật liệu CNPs vẫn đang còn là chủ đề có nhiều

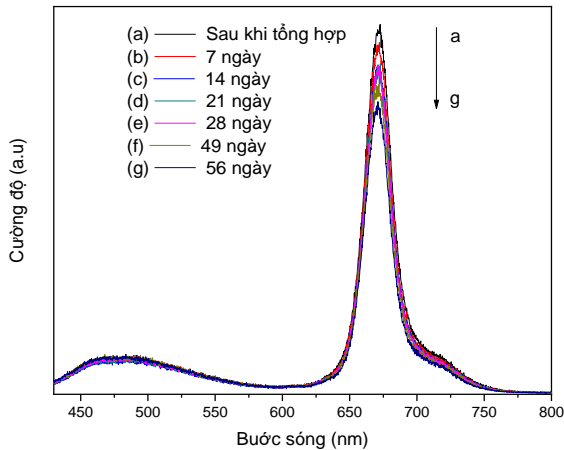
tranh luận [29]. Ngoài ra, phổ phát xạ không đối xứng với phần đuôi nhỏ kéo dài sang vùng bước sóng dài hơn. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi sự phân bố kích thước không đồng đều của CNPs. Theo nhận định ban đầu của nhóm tác giả, mỗi CNPs có kích thước khác nhau thì có bước sóng kích thích tối ưu khác nhau. Vì vậy, ở các bước sóng kích thích khác nhau phát ra các mức huỳnh quang tối ưu khác nhau. Kết quả là, cường độ phát quang của CNPs thay đổi theo bước sóng kích thích.



Hình 6. Phổ phát quang khi được kích thích bởi các bước sóng khác nhau của CNPs

3.6. Suy hao cường độ phát quang

Các mẫu sau khi chế tạo được bảo quản ở điều kiện nhiệt độ phòng. Phổ phát quang dung dịch CNPs ngay sau khi tổng hợp và sau khi tổng hợp ở tại một số thời điểm xác định đã được đo lại để đánh giá sự suy hao.



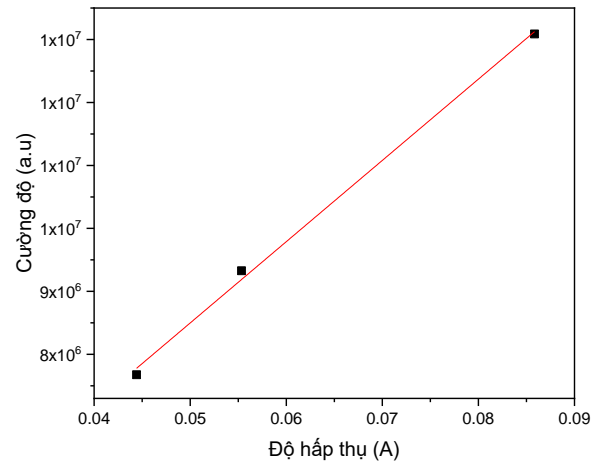
Hình 7. Cường độ phát quang của CNPs theo thời gian

Kết quả thể hiện ở Hình 7 cho thấy, cường độ phát quang của mẫu sau khi cất giữ 7 ngày, 14 ngày và 56 ngày lần lượt giảm còn 96,14%, 90,44% và 83,64% so với mẫu vừa chế tạo.

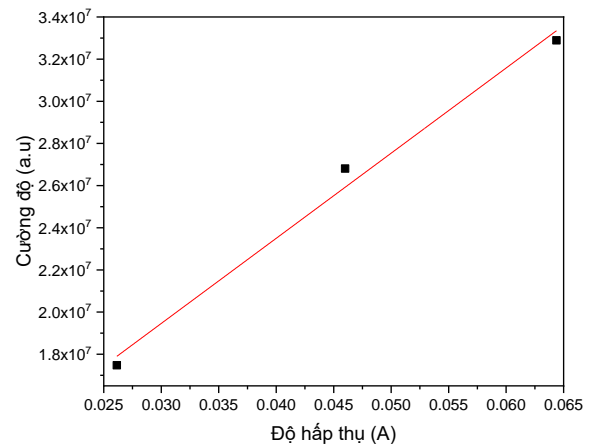
3.7. Hiệu suất lượng tử

Sự suy hao cường độ phát quang và độ sáng là hai điểm chính cần phải kể đến trong việc ứng dụng CNPs. Như phân tích ở trên thì CNPs có độ suy hao cường độ phát quang thấp. Cường độ phát quang dường như không thay đổi nhiều theo thời gian. Ngoài ra, đối với các loại vật liệu phát quang thì hiệu suất lượng tử là đặc điểm rất quan trọng để xác định

chất lượng của loại vật liệu đó. Hiệu suất lượng tử của dung dịch CNPs được thực hiện theo quy trình chuẩn như mô tả trong tài liệu tham khảo [30, 31]. Trong nghiên cứu này, dung dịch Rhodamine B với hiệu suất lượng tử 70% được sử dụng để so sánh với dung dịch CNPs đã chế tạo. Trong quá trình tính toán hiệu suất lượng tử, 3 giá trị nồng độ khác nhau của mỗi dung dịch được chuẩn bị sao cho độ hấp thụ có giá trị nhỏ hơn 0,1 tại bước sóng 410 nm. Dung dịch Rhodamine B được pha loãng trong H_2SO_4 0,1M và dung dịch CNPs được pha loãng trong Ethanol. Tiến hành đo phổ hấp thụ của tất cả các mẫu và xác định độ hấp thụ của chúng ở 410 nm. Phổ phát quang của chúng được kích thích ở bước sóng 410 nm cũng được đo. Sau đó, giá trị hiệu suất lượng tử của dung dịch CNPs sẽ được xác định bằng cách so sánh độ hấp thụ (tại bước sóng 410 nm) và diện tích dưới đường cong phổ phát quang (kích thích tại bước sóng 410 nm) của dung dịch CNPs với mẫu chuẩn là dung dịch Rhodamine B. Dữ liệu mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch CNPs và Rhodamine B được mô tả lần lượt trong các Hình 8a, 8b.



Hình 8a. Đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch CNPs



Hình 8b. Đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch Rhodamine B

Hiệu suất lượng tử của CNPs được tính theo công thức [31]:

$$Q = Q_R \left(\frac{m}{m_R} \right) \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right)$$

Trong đó, Q_R là hiệu suất lượng tử của dung dịch Rhodamine B; m và m_R lần lượt là hệ số góc của đường

phụ thuộc của cường độ phát quang vào độ hấp thụ ở bước sóng 410 nm của dung dịch CNPs và Rhodamine B; $n = 1,33$ và $n_R = 1,36$ lần lượt là chỉ số khúc xạ của H_2SO_4 0,1 M và Ethanol. Hiệu suất lượng tử thu được của vật liệu CNPs là 18,3%. Kết quả này có giá trị khá cao khi so với các công bố trước đây như: củ (5,4%) [14]; lô hội (10,37%) [15]; hoa hồng (13,45%) [16]; lá rau mùi (6,48%) [17].

4. Kết luận

Vật liệu CNPs đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt từ rau cải chân vịt với dung môi là Ethanol mà không sử dụng bất kỳ hóa chất nào khác. Dung dịch CNPs phát quang màu đỏ khi được kích thích bởi tia UV và cường độ phát quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích nhưng vị trí đỉnh không phụ thuộc vào bước sóng kích thích. Hiệu suất lượng tử có giá trị 18,3% khi sử dụng Rhodamine B làm chất đối chứng. Ngoài ra, cường độ phát quang của CNPs có độ ổn định tốt theo thời gian lưu trữ mẫu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Xiaoyou Xu, Robert Ray, Yunlong Gu, Harry J. Ploehn, Latha Gearheart, Kyle Raker, and Walter A. Scrivens, "Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments", *J Am Chem Soc* 126(40): 2004, pp.12736-12737.
- [2] Jie Shen, Shaoming Shang, Xiuying Chen, Dan Wang, Yan Cai, "Facile Synthesis of Fluorescence Carbon Dots from Sweet Potato for Fe^{3+} sensing and cell imaging", *Materials Science and Engineering C* vol.76, 2017, pp.856-864.
- [3] Fu Wang, Yong-hua Chen, Chun-yan Liu and Dong-ge Ma, "White light-emitting devices based on carbon dots electroluminescence", *Chemical Communications*, vol.47, 2011, pp. 3502-3504.
- [4] Xiaohui Wang, Konggang Qu, Xu Bailu, Jinsong Ren, and Xiaogang Qu, "Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents", *Journal of Materials Chemistry*, vol.21 (8), 2011, pp. 2445-2450.
- [5] Li Cao, Xin Wang, Mohammed J, Meziani, Fushen Lu, Haifang Wang, Pengju G. Luo, Yi Lim, Barbara A. Harruff, L. Monica Veca, Davoy Murray, Su-Yuan Xie, and Ya-Ping Sun, "Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, 2007, pp. 11318-11319.
- [6] Liu LiQin, Li YuanFang, Zhan Lei, Liu Yue, and Huang ChengZhi, "One-step synthesis of fluorescent hydroxyls-coated carbon dots with hydrothermal reaction and its application to optical sensing of metal ions", *Science China Chemistry*, vol.54, No.8, 2011, pp. 1342-1347.
- [7] Sun, Y.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K.A.S.; Pathak, P.; Mezziani, M.J.; Harruff, B.A.; Wang, X.; Wang, H.; et al. "Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence", *J. Am. Chem. Soc.* Vol.128, 2006, pp.7756-7757.
- [8] Liu, M.; Xu, Y.; Niu, F.; Gooding, J.J.; Liu, J., "Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging", *Analyst*, 2016, Vol. 141, pp.2657-2664.
- [9] Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H.J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W.A., "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments", *J. Am. Chem. Soc.* Vol.126, 2004, pp. 12736-12737.
- [10] Sciortino, A.; Cayuela, A.; Soriano, M.L.; Gelardi, F.M.; Cannas, M.; Valcarcel, M.; Messina, F., "Different natures of surface electronic transitions of carbon nanoparticles". *Phys. Chem.* Vol. 19, 2017, pp. 22670-22677.
- [11] Qu, S.; Wang, X.; Lu, Q.; Liu, X.; Wang, L. "A Biocompatible Fluorescent Ink Based on Water-Soluble Luminescent Carbon Nanodots", *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 51, 2012, pp. 12215-12218.
- [12] Sui, L.; Jin, W.; Li, S.; Liu, D.; Jiang, Y.; Chen, A.; Liu, H.; Shi, Y.; Ding, D.; Jin, M., "Ultrafast carrier dynamics of carbon nanodots in different pH environments", *Phys. Chem.* Vol. 18, 2016, pp. 3838-3845.
- [13] Xiaokai Xu, Lieng Cai, Guanggi Hu, Luoqi Mo, Yihao Zheng, Chaofan Hu, Bingfu Lei, Xuejie Zhang, Yingliang Liu, Jianle Zhuang, "Red-emissive carbon dots from spinach: Characterization and application in visual detection of time", *Journal of luminescence*, Vol. 227, 2020, pp. 117534.
- [14] S. Liu, J.Q. Tian, L. Wang, Y.W. Zhang, X.Y. Qin, Y.L. Luo, A.M. Asiri, A.O. Alyoubi, X.P. Sun, "Hydrothermal treatment of grass: a low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu (II) ions", *Adv. Mater.* Vol. 24, 2012, pp. 2037-2041.
- [15] H. Xu, X.P. Yang, G. Li, C. Zhao, X.J. Liao, "Green synthesis of fluorescent carbon dots for selective detection of tartrazine in food samples", *J. Agric. Food Chem.* Vol. 63, 2015, pp. 6707-6714.
- [16] Y.J. Feng, D. Zhong, H. Miao, X.M. Yang, "Carbon dots derived from rose flowers for tetracycline sensing", *Talanta* Vol. 140, 2015, pp. 128-133.
- [17] A. Sachdev, P. Gopinath, "Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents", *Analyst*, Vol. 140, 2015, pp. 4260-4269.
- [18] Liping Li, Ruiping Zhang, Chunxiang Lu, Jinghua Sun, Lingjie Wang, Botao Qu, Tingting Li, Yaodong Liu, Sijin Li, "In situ synthesis of NIR-Light emission carbon dots derived from spinach for bio-imaging application", *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, pp. 1-7.
- [19] Michikazu Hara, Takemi Yoshida, Atsushi Takagaki, Tsuyoshi Takata, Junko N. Kondo, Shigenohu Hayashi, Kazunari Domen, "A Carbon Material as a Strong Protonic Acid", *Angew. Chem.* Vol. 43, 2004, pp. 2955-2958.
- [20] W. Li, Z. Yue, C. Wang, W. Zhang and G. Liu, "An absolutely green approach to fabricate carbon nanodots from soya bean grounds", *RSC Adv.*, Vol. 3, 2013, pp. 20662-20665.
- [21] R. Vikneswaran, S. Ramesh and R. Yahya, "Green synthesized carbon nanodots as a fluorescent probe for selective and sensitive detection of iron (III) ions", *Mater. Lett.*, Vol. 136, 2014, pp. 179-182.
- [22] Liang Wang a, Weitao Li a, Bin Wu b, Zhen Li c, Shilong Wang b, Yuan Liu a, Dengyu Pana, Minghong Wu, Wang et al, "Facile synthesis of fluorescent graphene quantum dots from coffee grounds for bioimaging and sensing", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 300, 2016, pp. 75-82.
- [23] Lu, S., Guo, S., Xu, P., Li, X., Zhao, Y., Gu, W., Xue, M., "Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon dots with real-time live-cell imaging and blood-brain barrier penetration capabilities". *Int. J. Nanomed.* Vol.11, 2016, pp. 6325-6336.
- [24] Chengzhou Zhu, Junfeng Zhai and Shaojun Don, "Bifunctional fluorescent carbon nanodots: green synthesis via soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction". *Chem. Commun.*, Vol. 48, 2012, pp. 9367-9369.
- [25] Wenbo Lu, Xiaoyun Qin, Sen Liu, Guohui Chang, Yingwei Zhang, Yonglan Luo, "Economical, Green Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles and Their Use as Probes for Sensitive and Selective Detection of Mercury (II) Ions". *Anal. Chem.* Vol. 84, 2012, pp. 5351-5357.
- [26] Tianxiang Zhang, Jinyang Zhu, Yue Zhai, He Wang, Xue Bai, Biao Dong, Halyu Wang, Hongwei Song, "A novel mechanism for red emission carbon dots: hydrogen bond dominated molecular states emission", *Nanoscale*, 2017, 1-9.
- [27] P. Namdaria, B. Negahdarib and A. Eatemadi, *Biomed. Pharmacother.* 87, 209 (2017).
- [28] N. Yang, X. Jiang and D. W. Pang, *Carbon Nanoparticles and Nanostructures*, (Springer, Switzerland, 2016).
- [29] Hui Ding, Xue-Hua Li, Xiao-Bo Chen, Ji-Shi Wei, Xiao-Bing Li, and Huan-Ming Xiong, "Surface states of carbon dots and their influences on luminescence". *J. Appl. Phys.* 127, 231101 (2020).
- [30] Albert M. Brouwer, "Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution", *Pure Appl. Chem.* Vol. 83, No. 12, 2011, pp. 2213-2228.
- [31] Michael W. Allen, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA, "Measurement of Fluorescence Quantum Yields", Technical Note: 52019.