

TÍNH CHẤT QUANG CỦA DUNG DỊCH CACBON NANO CHẾ TẠO TỪ HẠT ĐẬU XANH

Ngô Khoa Quang^{1*}, Nguyễn Thị Suong², Phan Thị Khánh Linh², Lê Xuân Diễm Ngọc¹

¹ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

² Trường THPT Võ Nguyên Giáp, 452 Nguyễn Văn Linh, Tp. Quảng Ngãi, Quảng Ngãi, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Ngô Khoa Quang <nkquang@hueuni.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 04-11-2021; Ngày chấp nhận đăng: 24-02-2022)

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo vật liệu hạt cacbon nano (CDs) từ hạt đậu xanh bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu CDs chế tạo được có đường kính trung bình $\delta = 13,8$ nm. Kết quả khảo sát phổ hấp thụ cho thấy đỉnh đặc trưng ở bước sóng $\lambda = 280$ nm, ứng với chuyển dịch $n \rightarrow \pi^*$ của liên kết C=O. Các hạt CDs phát bức xạ dạng phổ rộng trong vùng 320–460 nm khi thay đổi bước sóng kích thích. Hơn nữa, sử dụng quinine sulfate làm dung dịch đối chứng và áp dụng phương pháp so sánh, chúng tôi đã bước đầu tính được giá trị hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano (12,18%). Đây là giá trị hiệu suất lượng tử khá cao khi so sánh với hạt cacbon nano chế tạo từ các nguồn nguyên liệu khác.

Từ khóa: hạt cacbon nano, phương pháp thủy nhiệt, hạt đậu xanh, hiệu suất lượng tử

Optical properties of carbon nanoparticles derived from mung bean

Ngo Khoa Quang^{1*}, Nguyen Thi Suong², Phan Thi Khanh Linh², Le Xuan Diem Ngoc¹

¹ University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

² Vo Nguyen Giap High School, 452 Nguyen Van Linh St., Quang Ngai City, Quang Ngai, Vietnam

* Correspondence to Ngo Khoa Quang <nkquang@hueuni.edu.vn>

(Received: 04 November 2021; Accepted: 24 February 2022)

Abstract. In this study, we synthesized carbon nanodots (CDs) from mung bean with the hydrothermal method. The average diameter of the CDs is 13.8 nm. The UV-vis absorption spectrum shows a characteristic peak at $\lambda = 280$ nm, corresponding to the $n \rightarrow \pi^*$ transition in the C=O bonds. The obtained CDs exhibit a broad emission spectrum ranging from 320 to 460 nm under different excitation wavelengths. Furthermore, by using the comparative method and quinine sulfate as a reference, we obtained a quantum yield of 12.18%. This quantum yield is relatively high compared with that of other precursors.

Keywords: carbon nanodots, hydrothermal method, mung bean, quantum yield

1 Mở đầu

Kể từ lần đầu tiên được phát hiện vào năm 2004, vật liệu phát quang hạt cacbon nano hay còn gọi là cacbon nanodot (CDs) đã cho thấy những ưu điểm nổi trội như tính phát quang ổn định, độc tính thấp, tính tương thích sinh học tốt và quy trình chế tạo thân thiện với môi trường [1-6]. Với kích thước nano mét, cấu trúc vật liệu hạt cacbon nano gồm lõi là khối cầu cacbon lai hóa sp^2/sp^3 ở dạng vô định hình hoặc tinh thể, bao bọc bên ngoài là các nhóm chức như carboxyl, hydroxyl, carboxylic acid và các nhóm chức chứa N [2]. Với sự xuất hiện đa dạng các nhóm chức bao quanh, vật liệu hạt cacbon nano có khả năng tan tốt trong nước và có khả năng tương thích tốt với tế bào, dễ dàng kết hợp với các cơ chất để ứng dụng cho các mục đích cụ thể [6]. Điều này cho thấy hạt cacbon nano là vật liệu đầy tiềm năng, có thể thay thế cho các vật liệu phát quang truyền thống ứng dụng trong sinh học [5, 7, 8]. Nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới đã tổng hợp thành công vật liệu phát quang hạt cacbon nano từ những nguồn nguyên liệu sạch như bột ngô, vỏ quả dưa hấu, bột cà phê hòa tan Nescafé và hạt kê [1, 5, 9, 10].

Hiện nay, nhiều nghiên cứu được tiến hành nhằm tìm ra phương pháp chế tạo CDs từ các vật liệu có nguồn gốc là hóa chất cũng như từ tự nhiên. Trong số đó, thủy nhiệt được xem là một trong các phương pháp được ưu tiên lựa chọn do thiết bị và quy trình chế tạo đơn giản và ít tốn kém [11-15]. Hơn nữa, với nỗ lực cải thiện phương pháp chế tạo, hướng đến sự thân thiện với môi trường và hạn chế sử dụng hóa chất trong quá trình tổng hợp các vật liệu nano, các vật liệu có nguồn gốc từ tự nhiên được xem là nguồn cung cấp tiền chất lý tưởng để chế tạo vật liệu CDs với các tính chất mong muốn [2].

Là một loại thực vật thuộc họ đậu, cây đậu xanh phát triển tốt hầu như ở mọi vùng miền khí hậu [16]. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng dinh dưỡng trong hạt đậu xanh rất cao. Đặc biệt,

hàm lượng carbohydrate khá lớn so với các loại hạt có nguồn gốc tự nhiên khác [16]. Đây được xem như một trong các cơ sở khi lựa chọn nguồn nguyên liệu từ tự nhiên để chế tạo hạt cacbon [17]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kỹ thuật tổng hợp CDs từ hạt đậu xanh với chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Kết quả của nghiên cứu này cung cấp thêm các thông tin quan trọng trong việc điều chỉnh các hạt CDs được tổng hợp từ hạt đậu xanh cho các ứng dụng liên quan vật liệu phát quang cũng như vật liệu dùng để chụp ảnh sinh học.

2 Thực nghiệm

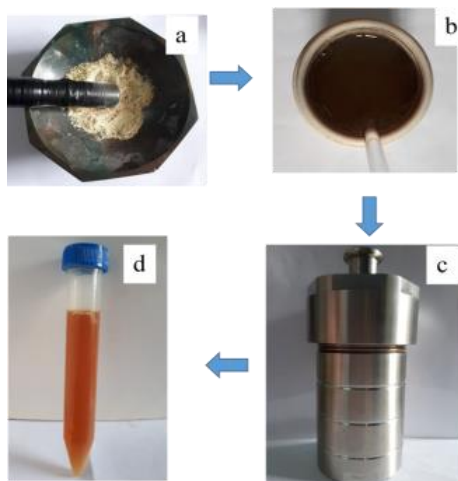
2.1 Hóa chất và thiết bị

Hạt đậu xanh được mua từ siêu thị địa phương. Nước cất hai lần được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm. Dung dịch H_2SO_4 được mua từ công ty hóa chất Xilong Scientific Co., Ltd., Trung Quốc. Dung dịch sử dụng làm mẫu đối chứng là quinine sulfate của hãng AnalaR NORMAPUR.

Chúng tôi tiến hành khảo sát tính chất quang học của vật liệu hạt cacbon nano bằng phổ phát quang ghi trên máy Fluorolog FL-22 (Horiba, Nhật Bản), phổ hấp thụ ghi trên máy GENESYS 10S UV-Vis (Thermo Scientific, Mỹ), phổ hồng ngoại ghi trên máy FT-IR Affinity-1S (Shimadzu, Nhật Bản). Kích thước và hình thái học của hạt cacbon nano được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL JEM-1400 (JEOL, Nhật Bản) ở điện áp gia tốc điện tử là 100 kV. Cấu trúc tinh thể của vật liệu được nghiên cứu bằng phổ nhiễu xạ tia X ghi trên thiết bị D8 Advance (Bruker, Đức) với góc 2θ quét từ 10 đến 70° .

2.2 Quy trình và phương pháp chế tạo

Quy trình chế tạo dung dịch cacbon nano từ hạt đậu xanh bằng phương pháp thủy nhiệt được tiến hành qua các bước như mô tả trên Hình 1. Hạt đậu xanh (8 g) được nghiền nhỏ (Hình 1a) và hòa



Hình 1. Quy trình chế tạo dung dịch hạt carbon nano từ hạt đậu xanh. (a) Ảnh chụp hạt đậu xanh sau khi nghiền, (b) và (c) ảnh chụp hỗn hợp khi cho vào bình Teflon và bình thủy nhiệt, (d) ảnh chụp dung dịch sau khi ly tâm

với 100 mL nước cất hai lần (Hình 1b). Tiếp theo, toàn bộ hỗn hợp được thủy nhiệt ở 220 °C trong 4 h và để nguội đến nhiệt độ phòng (Hình 1c). Sản phẩm là dung dịch màu nâu được cho qua giấy lọc và ly tâm ở tốc độ 14.000 vòng/min trong 10 min để loại các hạt có kích thước lớn. Hình 1d là ảnh chụp của dung dịch chứa hạt carbon nano được thủy nhiệt tại 220 °C. Sản phẩm thu được cuối cùng sau đó được bảo quản ở 4 °C và tránh ánh sáng để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

2.3 Xác định hiệu suất lượng tử

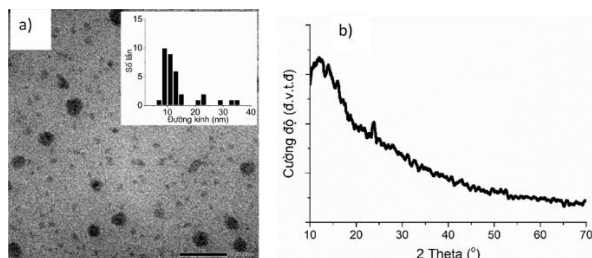
Hiệu suất lượng tử của dung dịch carbon nano được xác định theo quy trình chuẩn như mô tả trong tài liệu tham khảo [18]. Cụ thể, quinine sulfate được sử dụng làm dung dịch chuẩn. Trong quá trình tính toán hiệu suất lượng tử, bốn giá trị nồng độ khác nhau của mỗi dung dịch được chuẩn bị sao cho độ hấp thụ có giá trị nhỏ hơn 0,1 tại bước sóng 340 nm. Quinine sulfate (hiệu suất lượng tử $QY = 0,54$) được pha loãng trong dung dịch H_2SO_4 nồng độ 0,1 M (chiết suất $n = 1,33$) và carbon nano được pha loãng trong nước cất hai lần (chiết suất $n = 1,33$) [19]. Phổ phát quang của hai loại dung dịch trên đều được ghi tại bước sóng kích thích 320 nm.

Sau đó, giá trị hiệu suất lượng tử của dung dịch carbon nano được xác định bằng cách so sánh độ hấp thụ (tại bước sóng 320 nm) và diện tích dưới đường cong phổ phát quang (kích thích tại bước sóng 320 nm) của dung dịch carbon nano với mẫu chuẩn là dung dịch quinine sulfate. Trong đó, diện tích dưới đường cong phổ phát quang được tính từ 350 đến 600 nm.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Hình thái và cấu trúc

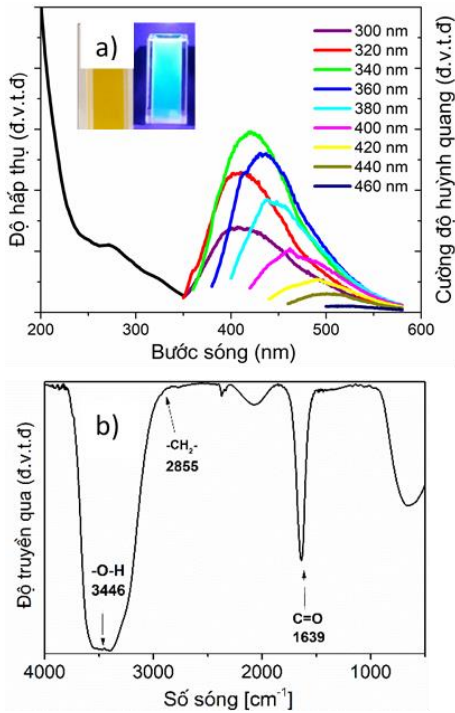
Hình 2a là ảnh kích thước hạt của carbon được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua. Hình phía trên góc phải cho thấy các hạt carbon có kích thước tập trung trong khoảng 7–10 nm. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy sự xuất hiện một đỉnh rộng ở vị trí góc $2\theta \sim 12,7^\circ$ (Hình 2b). Đây là đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của họ mặt (001) của lớp graphit oxit [20].



Hình 2. a) Ảnh TEM của dung dịch carbon với thanh định cỡ là 100 nm; b) Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu carbon

3.2 Đặc trưng quang học

Để làm rõ tính chất quang học của vật liệu hạt carbon nano, chúng tôi ghi phổ hấp thụ và phổ phát quang của vật liệu. Phổ hấp thụ cho thấy một đỉnh rộng ở $\lambda = 280$ nm với vai kéo dài đến vùng khả kiến (Hình 3a). Đây là đỉnh phổ đặc trưng cho chuyển dịch $n \rightarrow \pi^*$ của liên kết C=O [21]. Góc phía trên bên trái Hình 3a là ảnh chụp dung dịch carbon nano dưới ánh sáng mặt trời và ánh sáng có bước sóng 410 nm. Quan sát ảnh chụp, có thể thấy cường độ ánh sáng phát quang khá mạnh và có thể quan sát rõ bằng mắt thường.



Hình 3. a) Phổ hấp thụ của dung dịch chứa cacbon nano với đỉnh hấp thụ ở 280 nm đặc trưng cho chuyển dịch $n \rightarrow \pi^*$ của liên kết C=O (trái) và phổ phát quang của các dung dịch cacbon nano khi được kích thích ở các bước sóng từ 300 đến 460 nm (bước tăng là 20 nm) (phải); b) Phổ hồng ngoại của hạt cacbon nano

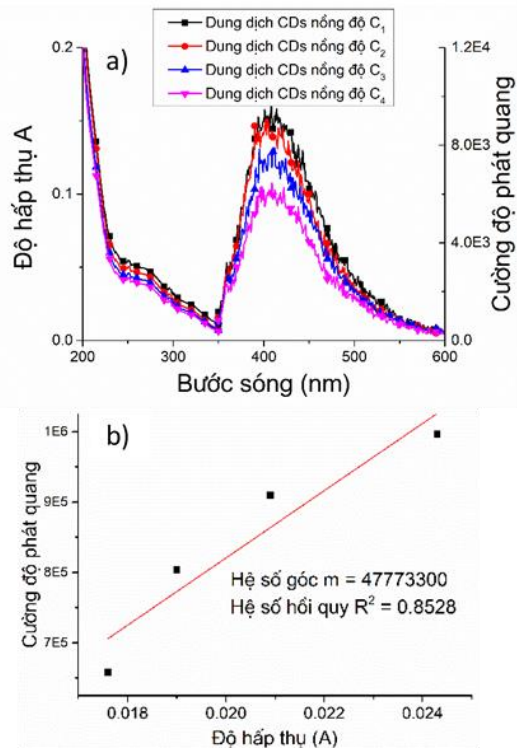
Nhằm làm rõ hơn tính chất quang học của vật liệu cacbon nano, chúng tôi tiến hành đánh giá phổ huỳnh quang theo bước sóng kích thích. Khi thay đổi bước sóng kích thích từ 300 đến 460 nm (bước dịch chuyển là 20 nm), đỉnh phổ phát quang của dung dịch cũng thay đổi từ 410 nm (ánh sáng tím) đến 510 nm (ánh sáng xanh lá cây) và phổ có dạng dải rộng (Hình 3a). Cụ thể, đỉnh phổ phát quang có khuynh hướng dịch về phía bước sóng dài khi tăng bước sóng ánh sáng kích thích. Đây là biểu hiện quang học đặc trưng của vật liệu hạt cacbon nano. Cơ chế vật lý giải thích cho hiện tượng này vẫn chưa được làm rõ. Phần lớn các nhà nghiên cứu đều cho rằng, các chuyển dịch quang học xảy ra là do sự lai hóa trạng thái bề mặt giữa lõi cacbon và các nhóm chức [22].

Bên cạnh đó, chúng tôi ghi phổ hồng ngoại nhằm xác định các nhóm chức trên bề mặt lõi cacbon. Các dải hấp thụ đặc trưng của các nhóm

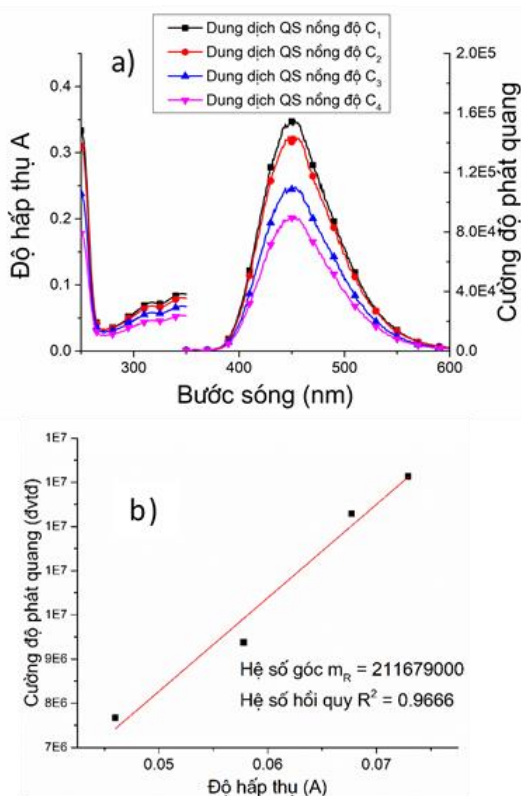
chức O-H ở số sóng 3446 cm^{-1} , C=O ở 1639 cm^{-1} và dao động hóa trị của nhóm $-\text{CH}_2-$ tại 2855 cm^{-1} (Hình 3b) [23-27]. Phổ hồng ngoại cho thấy sự xuất hiện của các nhóm chức hydroxyl và cacbonyl trên bề mặt của lõi cacbon trong quá trình thủy nhiệt.

3.3 Hiệu suất lượng tử

Hình 4a và Hình 5a mô tả kết quả ghi phổ hấp thụ và phổ phát quang của dung dịch cacbon nano và quinine sulfate (QS) sau khi được chuẩn bị ở các nồng độ khác nhau. Dữ liệu mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch CDs và QS được mô tả lần lượt trong các Hình 4b và Hình 5b. Bảng 1 thống kê kết quả tính toán số liệu đối với hai dung dịch trên.



Hình 4. a) Phổ hấp thụ (phía trái hình vẽ) và phổ phát quang (phía phải hình vẽ) của dung dịch cacbon ở các giá trị nồng độ khác nhau; b) Đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch cacbon



Hình 5. a) Phổ hấp thụ (phía trái hình vẽ) và phổ phát quang (phía phải hình vẽ) của dung dịch quinine sulfate ở các giá trị nồng độ khác nhau; b) Đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch quinine sulfate

Hiệu suất lượng tử của dung dịch carbon nano được xác định bằng công thức [18]:

$$QY = QY_R \left(\frac{m}{m_R} \right) \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right) \quad (1)$$

trong đó QY là hiệu suất lượng tử của dung dịch; m là hệ số góc của đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch; n là chiết suất dung dịch. Chỉ số dưới R ứng giá trị của dung dịch chuẩn. Thay lần lượt các giá trị đã cho trong Hình 4b và Hình 5b vào công thức (1), chúng tôi xác định được hiệu suất lượng tử của dung dịch carbon nano

$$QY = 0,54 \left(\frac{47773300}{211679000} \right) \left(\frac{1,33^2}{1,33^2} \right) = 0,1218$$

Bảng 1. Số liệu độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch carbon nano và quinine sulfate.

Dung dịch quinine sulfate		Dung dịch carbon nano	
Độ hấp thụ (a.u.)	Diện tích dưới đường cong phổ phát quang (đ.v.t.đ.)	Độ hấp thụ (a.u.)	Diện tích dưới đường cong phổ phát quang (đ.v.t.đ.)
0,0460	7671000	0,0176	657700
0,0578	9379000	0,019	803800
0,0677	12290000	0,0209	909600
0,0729	13130000	0,0243	996600

Như vậy, hiệu suất lượng tử của dung dịch carbon nano có nguồn gốc từ hạt đậu xanh có giá trị 12,18%. So sánh với các kết quả tính toán hiệu suất lượng tử từ các tiền chất khác đã công bố như muối nển cháy (QY = 0,8%), bột graphite (QY = 1,0%), pectin cam quýt (QY = 1,1%), gelatin (QY = 1,7%), cỏ (QY = 2,5%), vỏ trái dưa hấu (QY = 7,1%) và bột cà phê hòa tan Nescafé (QY = 5,5%), có thể thấy rằng giá trị hiệu suất lượng tử của dung dịch carbon nano thu được khi thủy nhiệt ở 220 °C là khá cao dù hạt carbon nano vẫn chưa được thụ động hóa bề mặt [1, 10, 28-31].

4 Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu hạt carbon nano từ hạt đậu xanh bằng phương pháp thủy nhiệt. Hạt carbon nano có kích thước phân bố tập trung trong vùng 8–12 nm. Phổ hấp thụ có một đỉnh rộng ở $\lambda = 280$ nm với vai kéo dài đến vùng khả kiến. Phổ phát quang của dung dịch CDs có dạng dải rộng và có khuynh hướng dịch về phía bước sóng dài khi bước sóng kích thích tăng. Dung dịch carbon nano có hiệu suất lượng tử 12,18%, khá cao so với các dung dịch carbon nano có nguồn gốc khác. Đây là cơ sở để chúng tôi tiến hành các nghiên cứu tiếp theo nhằm tối ưu hóa các tính chất quang học của

vật liệu để xem xét ứng dụng cụ thể trong lĩnh vực chụp ảnh huỳnh quang tế bào (bioimaging).

Thông tin tài trợ

Nghiên cứu này được Bộ Giáo dục và Đào tạo cấp kinh phí trong đề tài mã số B2021-DHH-05.

References

1. Zhou J, Sheng Z, Han H, Zoub, M. Li, M. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. *Materials Letters*. 2012;66(1):222-224.
2. Lim SY, Shen W, Gao Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*. 2015, 44(1):362-381.
3. Sahu S, Behera B, Maiti TK, Mohapatra S. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bioimaging agents. *Chemical Communications*. 2012; 48(70):8835-8837.
4. Shen P, Gao J, Cong J, Liu J, Li C, Yao J. Synthesis of cellulose-based carbon dots for bioimaging. *ChemistrySelect*. 2016;1:1314-1317.
5. Quang NK, Ha CTC. Low-cost synthesis of carbon nanodots from millets for bioimaging. *MRS Advances*. 2019;4(3-4):249-254.
6. Cao L, Wang X, Meziani MJ, Lu F, Wang H, Luo PG, et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging. *Journal of the American Chemical Society*. 2007; 129(37):11318-11319.
7. Baker SN, Baker GA. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angewandte Chemie, International Edition*. 2010;38:6726-6744.
8. Yang Y, Cui J, Zheng M, Hu C, Tan S, Xiao Y, et al. One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan. *Chemical Communications*. 2012;48:380-382.
9. Jumeng W, Xin Z, Yingzhuo S, Jianmin S, Peng H, Shikuan G, et al. Dual functional carbon dots derived from cornflour via a simple one-pot hydrothermal route. *Materials Letters*. 2014;123: 107-111.
10. Jiang C, Wu H, Song X, Ma X, Wang J, Tan M. Presence of photoluminescent carbon dots in Nescafe® original instant coffee: Applications to bioimaging. *Talanta*. 2014;127:68-74.
11. Dong Y, Pang H, Yang HB, Guo C, Shao J, Chi Y, et al. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission. *Angewandte Chemie, International Edition*. 2013;52(30):7800-7804.
12. Jin X, Sun X, Chen G, Ding L, Li Y, Liu Z, et al. pH-sensitive carbon dots for the visualization of regulation of intracellular pH inside living pathogenic fungal cells. *Carbon*. 2015;81:388-395.
13. Li JY, Liu Y, Shu QW, Liang JM, Zhang F, Chen XP, et al. One-pot hydrothermal synthesis of carbon dots with efficient up- and down-converted photoluminescence for the sensitive detection of morin in a dual-readout assay. *Langmuir*. 2017;33(4):1043-1050.
14. Liu Y, Zhou Q, Yuan Y, Wu Y. Hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from sodium citrate and polyacrylamide and their highly selective detection of lead and pyrophosphate. *Carbon*. 2017;115:550-560.
15. Sharma V, Saini AK, Mobin SM. Multicolour fluorescent carbon nanoparticle probes for live cell imaging and dual palladium and mercury sensors. *Journal of Materials Chemistry B: Materials for Biology and Medicine*. 2016;4:2466-2476.
16. Ronzio A R, *The Encyclopedia of Nutrition and Good Health*. New York: Facts on File; 2003. p. 447-448.
17. Peng H and Sejdic JT. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates. *Chemistry of Materials*. 2009;21:5563-5565
18. Allen MW. *Measurement of Fluorescence Quantum Yields*. Madison: Thermo Fisher Scientific; 2010. Technical Note: 52019.
19. Lakowicz JR. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York: Springer; 1999. p. 52-53.
20. Zhang M, Ju H, Zhang L, Sun M, Zhou Z, Dai Z, et al. Engineering Iodine-doped carbon dots as dual-modal probes for fluorescence and X-ray CT imaging. *International Journal of Nanomedicine*. 2015;10:6943-6953.
21. Fang Y, Guo S, Li D, Zhu C, Ren W, Dong S, et al. Easy synthesis and imaging applications of cross-linked green fluorescent hollow carbon nanoparticles. *ACS Nano*. 2012;6(1):400-409.

22. Ding H, Li XH, Chen XB, Wei JS, Li XB, Xiong HM. Surface states of carbon dots influences on luminescence. *Journal of Applied Physics*. 2020 ;127: 231101-231121.
23. Liu Y, Zhao Y, Zhang Y. One-step green synthesized fluorescent carbon nanodots from bamboo leaves for copper(II) ion detection. *Sensor Actuators B*. 2014;196:647-652.
24. Zhu S, Meng Q, Wang L, Zhang J, Song Y, Jin H, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angewandte Chemie, International Edition*. 2013;52(14):3953-3957.
25. Zhu C, Zhai J, Dong S. Bifunctional fluorescent carbon nanodots: green synthesis via soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction. *Chemical Communication*. 2012;48:9367-9369.
26. Vedamalai M, Periasamy AP, Wang CW, Tseng YT, Ho LC, Shiha CC, et al. Carbon nanodots prepared from o-phenylenediamine for sensing of Cu²⁺ ions in cells. *Nanoscale*. 2014;6:13119-13125.
27. Hsu PC, Chen PC, Ou CM, Changa HY, Chang HT. Extremely high inhibition activity of photoluminescent carbon nanodots toward cancer cells. *Journal of Materials Chemistry B*. 2013;1:1774-1781.
28. Liu H, Ye T, Mao C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot, *Angewandte Chemie, International Edition*. 2007;46:6473-6475.
29. Sun Y, Wang S, Li C, Luo P, Tao L, Weia Y, et al. Large scale preparation of graphenequantum dots from graphite with tunable fluorescence properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15:9907-9913.
30. Zhao XJ, Zhang WL, Zhou ZQ. Sodium hydroxide-mediated hydrogel of citrus pectin for preparation of fluorescent carbon dots for bioimaging, *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces*. 2014;123:493-497.
31. Liu S, Tian J, Wang L, Zhang Y, Qin X, Luo Y, et al. 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, *Advanced Materials*. 2012;24:2037-2041.