

واژه‌های کلیدی:

نقاط کوانتومی کربن،
نقاط کوانتومی گرافن اکسید،
جداسازی غشایی،
ضد رسوب

مروری بر کاربرد نقاط کوانتومی کربن (CQDs) در فناوری‌های غشایی

فرزاد مهرجو^{*}

بیرجند، دانشگاه بیرجند، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، گروه محیط زیست

چکیده ...

نقاط کوانتومی کربن (Carbon Quantum Dots)، که نوع جذابی از کربن‌های نانوساختار هستند، اخیراً توجه گسترده‌ای را در زمینه فناوری‌های غشایی برای کاربرد در فرایندهای جداسازی به خود جلب کرده‌اند. آن‌ها دو مزایای منحصربه‌فردی دارند. تولید آن‌ها آسان و ارزان است و خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها مانند اندازه‌های بسیار کوچک، زیست‌سازگاری خوب، بی‌اثری شیمیایی بالا، آب‌دوستی قابل تنظیم، غنی از گروه‌های عملکردی سطحی و ویژگی‌های ضد رسوب بسیار مطلوب هستند. محققان با استفاده از این موارد، کاربرد آن‌ها را در طرح‌های مختلف غشاء برای اسمز معکوس (Reverse Osmosis)، میکروصافش (Ultrafiltration)، نانوصافش (Nonofiltration)، اسمز مستقیم (Forward Osmosis)، اسمز عقب‌مانده فشاری (Pressure Retarded Osmosis)، تقطیر غشایی (Membrane Distillation) و فرایندهای نانوصافش حلال آلی (Organic Solvent Nanofiltration) مورد بررسی قرار دادند. به‌طور خاص، CQDs اکتشاف در زمینه تصفیه آب توسط فناوری‌های غشایی را تحریک کرده‌اند، زیرا زیست‌سازگاری مواد غشایی برای اطمینان از ایمنی آب آشامیدنی از اهمیت بالایی برخوردار است. علاوه بر این، CQDs در موقعیت مطلوبی برای دستیابی به عملکرد بی‌سابقه فرایندهای جداسازی غشایی در تصفیه آب، با توجه به افزایش کارایی قابل توجه و تمایل ضد رسوب، همان‌طور که در تحقیق‌های اخیر کشف شده است، قرار دارند. در این مقاله، پیشرفت در توسعه غشاهای CQDs ارائه شده و چالش‌ها و دیدگاه‌های موجود بررسی شده است.

^{*} پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Farzadmehrjo@gmail.com

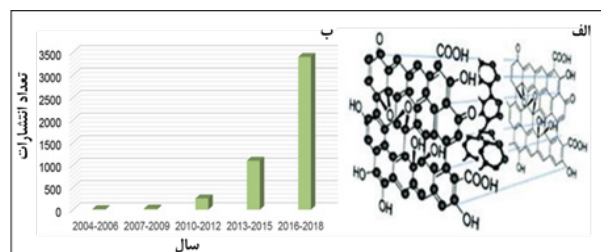
۱ مقدمه

نقاط کوانتومی کربنی (CQDs)، که به‌عنوان نقاط کوانتومی گرافن/گرافن اکسید (Graphene Oxide Quantum Dots) و نقاط کربنی نیز شناخته می‌شوند، نوع نوظهوری از نانو مواد کربنی با خواص منحصر به فرد مختلف هستند. همان‌طور که در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است، آن‌ها معمولاً نانوذرات شبه کروی با هسته‌های بی‌شکل تا نانوبلوری هستند که قطرهایی در محدوده ۳ الی ۲۰ نانومتر دارند [۳-۱]. آن‌ها برای اولین بار در خلال خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (Single-Walled Carbon Nanotubes) در سال ۲۰۰۴ یافت شدند [۴]. CQDs حاوی مقادیر قابل توجهی گروه‌های اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل در سطوح و صفحات پایه خود هستند و محتوای اکسیژن آن‌ها از ۵ تا ۵۰ درصد وزن بستگی به مسیر سنتز متغیر است [۳]. این گروه‌های سطحی به حلالیت عالی در آب کمک می‌کنند و توانایی‌های همه‌جانبه‌ای را برای ایفای نقش‌های بیشتر حتی غیرفعال شدن سطح فراهم می‌کنند. از زمان کشف CQDs در سال ۲۰۰۴، تعداد انتشارات مرتبط در مورد سنتز، خواص و کاربردهای آن‌ها هر سال به‌طور تصاعدی افزایش یافته، همان‌طور که در شکل ۱ (ب) نشان داده شده است. به‌دلیل ماهیت خوش‌خیم، فراوان و ارزان و خواص نوری وابسته به اندازه، CQDs به‌عنوان مواد نانوکربنی جدید در زمینه‌های مختلف مانند سنجش شیمیایی، تصویربرداری زیستی/حسگر زیستی، فتوکاتالیست و الکتروکاتالیز کاربرد فزاینده‌ای پیدا کرده‌اند [۵-۱۰]. به‌طور خاص، ویژگی‌های نوری و فلورسانس آن‌ها، کاربرد آن‌ها را در حسگر زیستی و تصویربرداری زیستی به‌عنوان جایگزین نقاط کوانتومی نیمه‌رسانای معمولی که به دلیل استفاده از فلزات سنگین طی تولیدشان دارای سمیت بالایی هستند، ممکن می‌سازد. یکی دیگر از کاربردهای جالب CQDs به‌عنوان تشخیص فلزات سنگین مانند Hg^{2+} با مشاهده تفاوت شدت فلورسانس CQDs

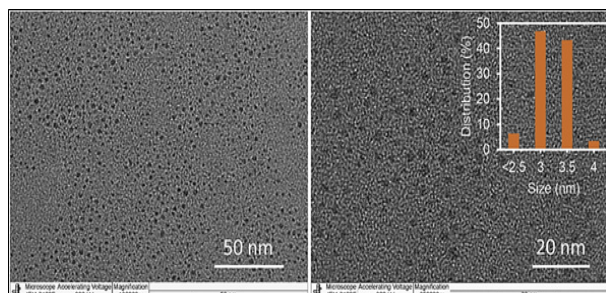
در سنجش شیمیایی است [۱۱]. علاوه بر این، قابلیت‌های CQDs در برداشت نور با طول موج بلند و تبادل انرژی با گونه‌های محلول، به آن‌ها امکان عمل به‌عنوان کاتالیست نوری در سنتزهای آلی را می‌دهد [۱۲، ۱۳].

در مقایسه با نانوپرکننده‌های کروی، لوله‌های و ورقه‌های CQDs نوعی نانو مواد صفر بعدی (0D) در خانواده گرافن هستند. از لحاظ ساختاری متشکل از چند لایه GO هستند و در عین داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد خود، مطلوب‌ترین ویژگی‌های GO را به اشتراک می‌گذارند [۱۵]. برخلاف نانوصفحات انبوه GO، CQDs خواص الکترونیکی و نوری متمایز 0D را به دلیل اثرات لبه بزرگ و محصور شدن کوانتومی از خود نشان می‌دهند که منجر به فعالیت‌های شبه پراکسید از بهتری نسبت به نانوصفحات GO می‌شود [۱۶]. علاوه بر این، بر اساس مطالعات طولانی مدت درون تنی (In vivo) محققان قبلی، 0D CQDs سمیت سلولی کمتری نسبت به ورقه‌های GO با اندازه میکرومتر نشان داده‌اند [۱۷]. در زمینه تحقیقات غشایی، ورقه‌های GO در پلیمرها برای تشکیل غشاهای ماتریس مخلوط مختلف گنجانده می‌شوند، اما به ندرت به شکل غشاهای نانوکامپوزیت لایه نازک (Thin Film Nanocomposite) از طریق پلیمری شدن سطحی [۱۶] امکان تهیه دارند. این موضوع از این واقعیت ناشی می‌شود که ضخامت ورقه‌های GO معمولاً از نانومتر تا چند میکرومتر متغیر است و تغییر آن‌ها در شبکه پلیمری و تشکیل لایه انتخابی بدون نقص دشوار است، زیرا لایه‌های نازک ساخته شده به روش پلیمری شدن سطحی دارای ضخامت ۰/۲ الی ۱ میکرومتر هستند. علاوه بر این، نمی‌توان از تجمع GO به‌طور کامل جلوگیری کرد. بنابراین، عیوب مرزی غیرانتخابی به راحتی بین صفحات GO و پلیمر میزبان ایجاد می‌شود [۱۸].

خواص مطلوب CQDs مانند اندازه‌های نانومقیاس، شیمی غنی و خواص ضد رسوب، توانایی آن‌ها را برای ساخت مواد کامپوزیتی چندمنظوره نشان می‌دهد. علاوه بر این، اندازه، شکل و شیمی سطحی خاص، به آن‌ها اجازه می‌دهد تا به خوبی در حلال‌های قطبی (مانند آب، اتیلن‌گلیکول (Ethylene Glycol) و N-متیل-۲-پیرولیدون (N-methyl-2-pyrrolidone)) و ماتریس‌های پلیمری پراکنده شوند، که ویژگی‌های ضروری برای کاربرد آن‌ها در تشکیل و جداسازی غشا هستند. بنابراین، ساخت غشاهای اصلاح‌شده با CQDs برای به حداکثر رساندن خواص غشا با عملکرد بهبود یافته به روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به غیر از اصلاح غشا، CQDs همچنین در فرایند اسمز مستقیم به‌عنوان املاح جذب به کار گرفته شده‌اند و بالاترین شار آب گزارش شده را برای نمک‌زدایی آب دریا



شکل ۱ (الف) ساختار شیمیایی CQDs و (ب) تعداد انتشارات مرتبط با CQDs از سال ۲۰۰۴ [۱۴].



شکل ۲ تصاویر TEM از CQDs با گرماکافت اسیدسیتریک در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت و توزیع اندازه بر اساس ۲۰۰ نانوذرات سنتز شدند [۳۷].

روی سطوح CQDs با دمای گرماکافت، مدت زمان و محیط اطراف (مانند هوای محیط، حلال و سایر مواد واکنش دهنده) به شدت متفاوت است. در بیشتر تحقیق‌های مرتبط، CQDs با گرماکافت مستقیم اسیدسیتریک تهیه شده‌است [۳۵-۳۸]. دما برای گرماکافت از ۱۸۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد متغیر است، در حالی که مدت زمان کربن‌سازی از ۱۵ دقیقه تا ۳ ساعت متفاوت است، که منجر به CQDs با قطر متوسط در محدوده ۲ الی ۱۱ نانومتر می‌شود. شکل ۲، تصاویر TEM معمولی از CQDs تهیه‌شده با این روش و توزیع اندازه ذرات آن‌ها را نشان می‌دهد [۳۷]. گروه ژنگ، CQDs را برای اصلاح غشاهای میکروصفافش (UF) از طریق روش «بالا به پایین» تولید کردند. کربن سیاه CX-72 طی تقطیر در محلول اسیدنیتریک غلیظ (HNO_3) به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد از طریق اکسایش هیدروترمال به CQDs تبدیل می‌شود دارای قطر متوسط ۵/۵ نانومتر است.

عملکرد و غیرفعال‌سازی سطحی CQDs در طول آماده‌سازی یا پس از تصفیه برای کاربردهای خاص مهم است. تجهیز با گروه‌های عاملی مختلف، مانند آمین‌ها، می‌تواند خواص فلورسانس و فیزیکی CQDs را تنظیم کند. در مورد ساخت غشا، شیمی سطح CQDs به طور منطقی تنظیم می‌شود تا به پایداری و عملکرد بهتر غشا کمک کند. گروه فتحی‌زاده، CQDs را به گروه‌های آمین با کربن‌سازی اسیدسیتریک با آمونیاک از طریق تصفیه هیدروترمال در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت سطح کردند [۳۹]. گروه‌های آمین پایانی به تشکیل پیوندهای شیمیایی بین ماتریس پلی‌آمید و CQDs کمک کردند و موجب پراکندگی پایداری CQDs در ماتریس پلی‌آمید شد. یوان و همکاران سنتز CQDs از طریق گرماکافت یک مرحله‌ای به کمک مایکروویو از طریق پس‌بش بین و درون مولکولی بین اسیدسیتریک و اتیلن‌دی‌آمین (Ethylenediamine) تولید را

به‌دست آورده‌اند [۱۹].

اگرچه در چند سال گذشته، پیشرفت‌ها در سنتز، خواص و کاربردهای CQDs در سایر زمینه‌ها به‌طور جامع بررسی شده است، اما پیشرفت آن‌ها در فناوری‌های غشایی هنوز بررسی نشده است. بنابراین، هدف از این مقاله (۱) بررسی وضعیت غشاهای اصلاح‌شده با CQDs برای کاربردهای مختلف و (۲) توضیح چالش‌ها و آینده GQDs برای فناوری‌های غشایی است.

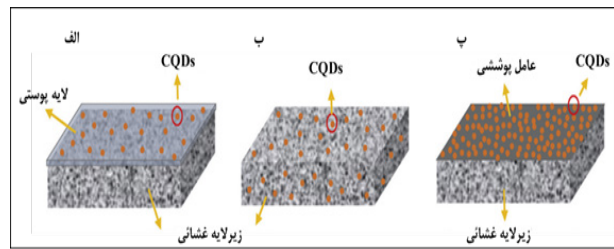
۲ سنتز CQDs

از زمان کشف CQDs در سال ۲۰۰۴، محققان بسیاری با روش ساده و کم هزینه به سنتز CQDs با ساختار، اندازه و عملکرد دلخواه برای کاربردهای خاص اقدام کرده‌اند. به‌طور کلی، رویکردهای سنتز برای CQDs را می‌توان به دو دسته «بالا به پایین» و «پایین به بالا» طبقه‌بندی کرد [۲]. روش «بالا به پایین» شامل شکستن قطعات بزرگ‌تر ساختارهای کربنی مانند گرافیت، نانولوله‌های کربنی و کربن فعال با شیوه‌هایی مانند فرسایش لیزری، اکسایش الکتروشیمیایی و تخلیه قوس است [۲۳-۲۶]. اولین نمونه از CQDs فلورسنت زمانی پیدا شد که ژو و همکارانش در حال تصفیه SWCNTs تولیدشده از فرایند اکسایش بین دوده تخلیه‌شده با قوس و اسیدنیتریک بودند [۴]. با این وجود، سنتز CQDs با روش «بالا به پایین» معمولاً به پیش‌سازهای پرهزینه، تنظیمات ابزار و فرایندهای پیچیده نیاز دارد. در مقابل، از طریق رویکردهای «پایین به بالا»، محققان می‌توانند CQDs را به‌صورت عمده از پیش‌سازهای ارزان‌تر و با مجموعه‌های آزمایشی رایج‌تر تولید کنند. روش «پایین به بالا» CQDs را از پیش‌سازهای مولکولی مانند سیترات، کربوهیدرات‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلیمر-سیلیکا از طریق روش‌هایی مانند عملیات هیدروترمال/سولوترمال/احتراق و تابش امواج مایکروویو به‌دست می‌دهند [۲۷-۲۹]. اخیراً تلاش‌های زیادی برای استفاده از مواد سبز به‌عنوان پیش‌سازها، مانند کیتوسان، پوست هندوانه، آب پرتقال/نیشکر، تخم مرغ و پر غاز صورت گرفته است [۳۴-۳۸]. خوشه‌های CQDs سنتز شده را می‌توان خالص کرد و اندازه کنترل شده‌ای را از طریق تصفیه، دیالیز، سانتریفیوژ، سوانگاری ستونی و ژل الکتروفورز به دست آورد [۳].

برای کاربردهای غشایی، اکثر محققان CQDs را از طریق گرماکافت اسیدسیتریک توسط تصفیه‌های حرارتی، هیدروترمال، سولوترمال یا به کمک مایکروویو به‌دلیل هزینه کم مواد خام، سادگی، بازده بالا و توزیع اندازه ذرات باریک تولید کرده‌اند [۱۹]. درجه کربنی‌شدن، اندازه ذرات و گروه‌های عملکردی

معمول، CQDs در فاز آبی پراکنده می‌شوند و متعاقباً در فرایند پلیمری شدن سطحی برای تشکیل غشاهای TFN شرکت می‌کنند. غشاهای TFN اصلاح‌شده با CQDs می‌توانند حتی با افزودن اندکی CQDs در فاز آبی از غشاهای پیشین بهتر عمل کنند. غشاهای حاصل، آب دوستی سطحی و نفوذپذیری بیشتری را با حفظ گزینش‌پذیری املاح، پایداری عالی و خواص ضد رسوب بهبود یافته نشان می‌دهند. حداکثر عملکرد غشاهای TFN را می‌توان با عملکرد مناسب CQDs و بهینه‌سازی مقدار آن‌ها بهبود بیشتری بخشید. چندین مطالعه نشان داده‌اند که CQDs را می‌توان با موفقیت در فرایند پلیمری شدن سطحی با مونومرها و بسترهای مختلف تلفیق کرد که منجر به بهبود شار از ۵۰ درصد تا ۶/۸ برابر شده است. ژانگ و همکارانش غشاهای TFN شامل CQDs با قطر متوسط ۳/۵ نانومتر را در لایه نازک اسیدتانیک با واکنش پلیمری شدن سطحی روی بستر PAN برای فرایندهای NF کم‌فشار تولید کردند [۳۷]. طی پلیمری شدن سطحی، گروه‌های هیدروکسیل CQDs و اسیدتانیک با گروه‌های ایزوسیانات ایزوفورون‌دی‌ایزوسیانات واکنش دادند تا پوست انتخابی تشکیل دهند. در مطالعه دیگری، CQDs با قطر متوسط ۱۱ نانومتر در محلول آبی ام-فنیل دی‌آمین (-M-phenylene-diamine) پراکنده شدند و متعاقباً با واکنش پلیمری شدن سطحی بین MPD و تری‌مسوئیل کلرید (Trimesoyl Chloride) بر روی بستر Psf برای برنامه‌های RO در لایه پلی‌آمید گنجانده شدند [۴۳]. بخشی از گروه‌های کربوکسیل روی CQDs ابتدا با گروه‌های آمین MPD در محلول آبی واکنش دادند و به دنبال آن برخی از گروه‌های کربوکسیل باقی‌مانده پیوندهای کووالانسی را از طریق واکنش‌های تراکم با گروه‌های کربوکسیل انتهایی TMC، در پلیمری شدن سطحی تشکیل دادند. علاوه بر افزایش شار آب، بدون محدود کردن دفع نمک، افزودن CQDs منجر به تولید غشاهایی با مقاومت کلر بیشتر شد. این به عملیات طولانی مدت کمک می‌کند، زیرا مشخص بود که محلول‌های خوراک حاوی کلر می‌توانند لایه پلی‌آمید را تخریب کرده، پس‌دهی غشا را به مخاطره بیندازند. بی و همکاران در طول پلیمری شدن سطحی پپرازین (Piperazine) و TMC بر روی زیرلایه PES برای فرایندهای CQDs، NF را در لایه پلی‌آمید آمیخته کردند. گروه‌های آمینی پپرازین و گروه‌های هیدروکسیل یا کربوکسیل CQDs با گروه‌های کلرید آسپیل TMC در ناحیه فاز روغن/آب در طول پلیمری شدن سطحی واکنش دادند و در نتیجه لایه پلی‌آمید فوق‌العاده نازک روی بستر متخلخل ایجاد شد.

خواص لایه انتخابی، مانند ضخامت، زبری و آب دوستی سطح پس از معرفی CQDs تغییر کرد. مشخص شد که CQDs



شکل ۳ سه روش برای ترکیب CQDs در غشاهای (الف) غشاهای نانوکامپوزیت لایه نازک (TFN)، (ب) غشاهای کامپوزیت CQDs/پلیمر (پ) غشاهایی با CQDs در بالای زیرلایه‌ها.

انجام دادند [۴۰]. گروه‌های سطحی متناسب، تعبیه CQDs را در ماتریس پلی‌اتیلن دی‌آمین تسهیل کردند و غشاهای مرکب برای انتقال حلال قطبی تشکیل دادند. گای و هی، CQDs عامل دار Na^+ را برای بهبود بیشتر آب دوستی CQDs سنتز کردند و در نتیجه باعث آب دوستی غشا و انتقال آب برای تولید انرژی اسمزی از طریق اسمز تاخیری فشاری (Pressure Retarded Osmosis) و حذف فلزات سنگین از طریق نانوصافش (NF) شدند [۴۱-۴۲].

۳ کاربردها و توسعه غشا

برخلاف صفحات GO، CQDs را می‌توان به راحتی در غشاهای پیشرفته (مانند غشاهای NF، RO و PRO) با بهره‌گیری از اندازه کوچک و گروه‌های عملکردی سطح غنی که می‌توانند پیوندهای شیمیایی با سایر پلیمرها برقرار کنند، تلفیق کرد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، می‌توان به‌طور انتخابی فقط لایه انتخابی متراکم یا زیرلایه و همچنین کل غشاها را توسط CQDs بسته به کاربرد، مهندسی کرد. رویکرد اول (شکل ۳ الف)) دارای مزایای به حداقل رساندن استفاده/هزینه مواد و به حداکثر رساندن عملکرد غشا است، زیرا فقط لایه انتخابی متراکم دارای CQDs است. رویکرد دوم (شکل ۳ ب)) به‌طور بالقوه می‌تواند محدودیت‌های ذاتی بسترهای پلیمری مانند خواص مکانیکی ضعیف و آب‌گریزی ساخته‌شده از پلیمرهای معمولی مانند پلی‌سولفون (Polysulfone)، پلی‌اتر سولفون (Polyethersulfone)، پلی‌وینیلیدن (Polyvinylidene) و پلی‌اکریلونیتریل (Polyacrylonitrile) را کاهش دهد. بنابراین، CQDs کلاس جدیدی از نانوپرکننده‌ها برای اصلاح غشاها هستند.

۳-۱ غشاهای نانوکامپوزیت لایه نازک (TFN)

در چند سال گذشته، بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی اصلاح پوسته‌های انتخابی را با افزودن CQDs نشان داده‌اند. به‌طور

کلر به طور گسترده در فرایندهای عملی RO به عنوان ضدعفونی کننده و عوامل تمیزکننده غشا استفاده می شود. با این حال، پیوندهای هیدروژنی در ماتریس پلی آمید در برابر کلر فعال آسیب پذیر هستند که باعث تخریب جزئی لایه پلی آمید و از بین رفتن دفع نمک می شود. CQDs به دو روش ممکن به کند کردن این فرایند کمک می کنند. اول، پیوندهای هیدروژنی بین CQDs و لایه پلی آمید، زنجیره های پلیمری را فشرده تر کرده، از جایگزینی هیدروژن های آمیدیک جلوگیری می کند. احتمال دیگر در حذف بار بین کربوکسیلات از CQDs غنی از الکترون و کلر فعال (Active Chlorine) نهفته است. این مانع از تماس OCl با سطح غشا و همچنین انتشار OCl در ماتریس پلی آمید می شود. در آزمایش RO انجام شده [۴۳]، غشاهای TFN اصلاح شده با CQDs شار و پس دهی پایداری را نشان دادند که نشان دهنده دوام فوق العاده آن ها است که در فرایندهای نمک زدایی و احیای آب بسیار اهمیت دارد.

۲-۳ غشاهای کامپوزیت CQDs/پلیمر

همان طور که در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است، رویکرد دوم افزودن CQDs به مواد پلیمری برای تشکیل محلول های همگن و ساخت غشاهای ماتریسی مخلوط از طریق روش های مختلف ریسندگی است. اندازه کوچک CQDs می تواند منجر به پراکندگی بهتر ذرات در محلول های دوپ و تشکیل غشاهایی با ساختار یکنواخت تر بدون به خطر انداختن استحکام مکانیکی کلی شود. یکی از چالش های این روش یافتن حلال مناسب برای CQDs و پلیمر است. چالش دیگر چگونگی کنترل توزیع CQDs در غشاها است [۴۵]. علاوه بر این، شسته شدن نانوذرات می تواند برای انواع غشاهای تعبیه شده در نانوذرات مشکل ساز باشد. بنابراین، دانشمندان باید (۱) ابزارهای عملی برای تشکیل پیوند شیمیایی بین CQDs و ماتریس پلیمری را شناسایی کنند، و (۲) از پایداری طولانی مدت CQDs در داخل غشا اطمینان حاصل کنند. افزودن CQDs در دوپ ها ممکن است اثرات متفاوتی بر جریان و تغییر شکل ماده دوپ، تشکیل غشا و مورفولوژی داشته باشد.

گروه جعفری غشاهای الکترورسی شده CQDs/PVDF (Polyvinylidene Fluoride) را برای تقطیر غشایی شکاف هوا تهیه کردند. غشای حاصل ساختار فشرده تر و سطح زیرتری پس از افزودن CQDs در مقایسه با غشای PVDF خالص نشان داد [۴۵]. غشاهای نانوالیافی CQD/PVDF آماده شده، مطابق با مورفولوژی غشایی فشرده تر، مقاومت بیشتری نسبت به غشاهای PVDF خالص در طول آزمایش ۶۰ ساعته نشان دادند.

ممکن است روند پلیمری شدن سطحی را مختل کنند زیرا (۱) اندازه CQDs از سایر مونومرها مانند اسیدتانیک و MPD بزرگ تر بود و (۲) غلظت آبی با افزودن CQDs افزایش یافت [۳۷]. در نتیجه، مانع فضایی ناشی از CQDs، سرعت انتشار مونومرها را کاهش داد و تشکیل سریع لایه انتخابی متراکم را در طول پلیمری شدن سطحی به تأخیر انداخت و منجر به سطح صاف تر شد.

علاوه بر این، افزودن CQDs در فاز آبی منجر به افزایش آب دوستی سطح می شود. CQDs به دلیل پروتون زدایی از گروه های کربوکسیل به کربوکسیلات دارای بار منفی، معمولاً در محدوده وسیعی از pH هستند. افزایش آب دوستی سطح می تواند شار نفوذی را بدون کاهش قابل توجهی در پس دهی افزایش دهد. به عنوان مثال، در مقایسه با غشای TFC اسیدتانیک پیشین برای فرایند NF کم فشار زیر ۰/۲ مگاپاسکال، غشاهای TFN CQDs پس دهی بالایی نسبت به کنگو قرمز ۹۹/۸ درصد و متیلن آبی ۹۷/۶ درصد با شار آب خالص $23/33 \text{ h}^{-1} \text{ L m}^{-2}$ حفظ کردند، که ۱/۵ برابر اصلاح نشده بود [۳۷]. در کار اخیر، غشای TFN حاوی با CQDs شار آب ۶/۸ برابر غشای NF پلی آمید اصلاح نشده را زیر ۰/۲ مگاپاسکال نشان داد، در حالی که کنگو قرمز بالای ۹۶ درصد نگه داشته شد [۳۵]. علاوه بر این، از آنجایی که CQDs کم کربنات می توانند به طور موثر حلال های قطبی را توسط گروه های آب دوست جذب کنند، افزودن CQDs نه تنها می تواند انتقال حلال های غیرقطبی را سرکوب کند، بلکه انتخاب پذیری غشا را در فرایند نانوصافش حلال آلی (OSN) افزایش دهد [۴۰].

به علاوه، بی و همکارانش دریافتند که غشاهای TFN، حاوی CQDs شار آب ثابتی را نشان دادند که حدود ۴ برابر غشای پلی آمیدی پیشین در شرایط رسوب زدگی سخت است [۳۵]. خواص ضد رسوب افزایش یافته با ترکیب CQDs در لایه انتخابی از دو جنبه ناشی می شود. اولاً، بارهای منفی روی لایه انتخابی می توانند دافعه های الکترواستاتیکی قوی بین رسوب کننده های دارای بار منفی (مانند آلبومین سرم گاوی و اسید هیومیک) و سطح لایه انتخابی ایجاد کنند. با این حال، نقش بارهای سطحی در آب های واقعی به صورت پیچیده همچنان قابل بحث بوده [۴۴]، تحقیقات بیشتر ضروری است. دوماً، بهبود آب دوستی سطح و کاهش زبری سطح، برهم کنش های بین رسوب کننده ها و سطح غشا را تضعیف می کند و در نتیجه جذب غیر اختصاصی را کاهش می دهد.

طبق کار سانگ و همکاران، غشاهای TFN اصلاح شده با CQDs مقاومت بیشتری در برابر کلر نشان دادند. شوینده های



شکل ۴ میکروسکوپ فلورسانس سطوح زیرلایه غشاهای PES-PDA و PES-PDA-CQD تحت تحریک نور UV به عنوان تابعی از غلظت CQD (۱، ۵، ۱۰ و ۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر) در محلول های پوششی [۳۷].

باقی مانده و چندین سازوکار ممکن مانند اثر کوانتومی، نقص ها و حالت سطحی، غیرفعال سازی سطح و دامنه های p مزدوج مطرح شده است. با این وجود، می توان این ویژگی جذاب CQDs را برای مشخص کردن فعل و انفعالات بین رسوبات و مواد غشایی، بازده شستشوی معکوس و همچنین حسگرها برای نظارت بر کیفیت و ترکیبات آب استفاده کرد.

در این موارد، از آنجایی که بارگذاری CQDs روی سطح غشا قابل توجه است، یکی دیگر از ویژگی های مطلوب CQDs یعنی خاصیت ضد رسوب زیستی، به ویژه از نظر ممانعت از تشکیل لایه زیستی تأثیر می گذارد. اگرچه بررسی سازمان یافته خاصیت ضد باکتریایی آن ها هنوز انجام نشده است [۵۰-۴۹]، محققان در زمینه غشا خاصیت ضد رسوب زیستی برتر CQDs را به سه جنبه نسبت داده اند. اولاً، باکتری ها معمولاً به دلیل وجود پپتیدوگلیکان در دیواره سلولی، بار منفی کلی روی سطح سلول دارند. از آنجایی که سطح CQDs دارای گروه های کربوکسیل با بار منفی است، دافعه الکترواستاتیکی بین سطح غشا و سطح باکتری وجود دارد [۳۷، ۵۱]. علاوه بر این، اگرچه بخشی از باکتری ها هنوز می توانند به سطح غشا نزدیک شوند، CQDs بسیار پراکنده با اندازه بسیار کوچک و سطح ویژه بزرگ ممکن است مستقیماً سلول های باکتری را وارد یا برش دهند [۴۸]. علاوه بر این، تنش اکسایشی یکی دیگر از دلایل مرگ سلول های باکتریایی است. بارگذاری همگن و زیاد CQDs بر روی سطح غشا، نسبت به صفحات GO با ابعاد جانبی، قرار گرفتن در معرض بخش بزرگ تری از لبه های فعال را تسهیل می کند و منجر به تنش اکسایشی بالاتر می شود. این فرضیه با اکسایش گلوتاتیون (Glutathione) در آزمایش های آزمایشگاهی ثابت شده است، زیرا GSH مولکول تری پپتیدی با گروه های تیول است که از اجزای سلولی در برابر تنش اکسایشی محافظت می کند. نتایج نشان داد که غشای

صفایی و همکارانش CQDs را همراه با PAN در DMF با بارهای ۱/۲۵، ۲/۵ و ۵ میلی گرم بر میلی لیتر پراکنده کردند و از طریق روش الکتروریسی، نانوالیاف کامپوزیتی CQDs/PAN را ساختند [۴۶]. افزایش گرانروی دوپ پس از افزودن CQDs باعث افزایش قطر متوسط نانوالیاف کامپوزیت نسبت به الیاف خالص شد. این نانوالیاف را می توان به طور بالقوه در نواحی مانند واکنش های مواد نور شیمیایی و تصویربرداری زیستی به کار برد. تیم کولبرن از مایع یونی (۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم استات (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) به عنوان حلال مشترک برای CQDs و سلولز برای ایجاد خواص غشایی یکنواخت استفاده کردند [۴۷]. CQDs از طریق شبکه های پیوند هیدروژنی به محدوده سلولز متصل می شوند و غشای مرکب پایدار تشکیل می شود. وجود CQDs روی سطح نیز می تواند غشا را دارای بار منفی و آب دوست تر کند. علاوه بر این، CQDs می توانند به عنوان تشکیل دهنده منافذ عمل کنند که توسط تصاویر FESEM از سطح مقطع غشاها نشان داده شده است و غشاهایی را با نفوذپذیری بالاتر نشان می دهند.

۳-۳ غشاهایی حاوی CQDs در بالای زیرلایه ها

روش دیگر پوشاندن CQDs در بالای سطح غشا با کمک عوامل پوشش دهنده مختلف مانند پلی دوپامین (Poly dopamine) و ۳-آمینوپروکسی تری متوکسی سیلان (3-Aminopropyl) trimethoxysilane است (شکل ۳ پ). تثبیت CQDs از طریق پیوند کووالانسی بین گروه های حاوی اکسیژن روی CQDs و عوامل حاوی آمین روی سطح غشا، روشی امکان پذیر است. ژنگ و همکارانش CQDs را بر روی سطح غشا PVDF از طریق سه مرحله [۴۸] برای کاربردهای UF به کار بردند. آن ها ابتدا سطح غشای PVDF را از طریق پیوند پلی اتیلن گلیکول (Polyethylene Glycol) ناشی از پلاسمای هلیوم هیدروکسیله کردند. غشای PVDF اصلاح شده با PEG سپس برای معرفی گروه های آمین با APTMS تصفیه شد. در نهایت، پیوندهای کووالانسی بین گروه های کربوکسیلیک روی CQDs و گروه های آمین روی سطح PVDF تشکیل شد. ژائو و همکاران CQDs سنتز شده حاوی از گروه های کربوکسیل را با NH_2 از بستر PES پوشش داده شده با پلی دوپامین واکنش دادند که مقاومت ضد رسوب آن افزایش یافت [۳۷]. با توجه به خاصیت فلورسانس CQDs و مقدار بارگذاری بیشتر CQDs روی سطح غشا، وجود CQDs را می توان در زیر میکروسکوپ فلورسانس با تحریک نور UV مشاهده کرد (شکل ۴). منشأ خواص فلورسانس بحث برانگیز

CQDs برای کاربردهای مختلف، مانند استفاده مجدد و احیای آب، نمک زدایی آب دریا، استفاده مجدد از حلال‌های آلی و تولید انرژی پاک آغاز شده است. با این حال، هنوز چالش‌های زیادی در پیش رو است. چالش‌های اصلی عبارتند از (۱) درک اساسی و دستکاری عملکرد CQDs و (۲) طراحی و سنتز منطقی CQDs با روش‌های پیش‌سازهای کم هزینه با بازده بالا و عملکردهای مختلف برای کاربردهای گوناگون. تجاری‌سازی غشاهای حاوی CQDs برای استفاده مجدد از آب و نمک زدایی آب دریا برای پیش‌بینی خیلی زود است. به منظور به حداکثر رساندن عملکرد CQDs، باید علم و مهندسی به نحوه دستکاری توزیع CQDs در غشاها در طول فرایندهای وارونگی فاز، ریخته‌گری غشا و چرخش کمک کند. تحقیقات پایه در مورد سازوکارهای اساسی CQDs بر عملکرد غشا در فرایندهای جداسازی مختلف باید بررسی شود. برای مثال، اثرات افزودن CQDs بر (۱) وارونگی فاز و (۲) پلیمری شدن سطحی باید از جنبه‌های ترمودینامیکی و جنبشی به منظور پیش‌بینی عملکرد غشا درک شود. همچنین بررسی منظم برخی از عملکردهای منحصر به فرد غشاهای اصلاح شده با CQDs، مانند نحوه مهار تشکیل لایه زیستی ضروری است. سمیت احتمالی آن‌ها نسبت به ریزاندام‌واره‌ها و اثرات فیزیولوژیکی مربوط باید قبل از تجاری‌سازی به طور عمیق ارزیابی شود. در حال حاضر، ویژگی‌های CQDs با همین نام به دلیل ناهمگونی در اندازه، شکل و ویژگی سطح، در ادبیات پژوهش، به طور قابل توجهی متفاوت است. جامعه علمی باید متحد شود و آن‌ها را برای مقایسه به اشتراک گذارد. علاوه بر این، به دلیل عملکردهای متعدد آن‌ها، نقش CQDs در سایر فرایندهای جداسازی مبتنی بر غشا مانند جداسازی گاز و موارد دیگر باید تعیین شود.

در نهایت، اگرچه ماهیت کربن دار CQDs به آن‌ها سازگاری با محیط زیست می‌بخشد، استفاده از CQDs به ویژه در فناوری‌های تصفیه آب همچنان احتمالاً خطر قرار گرفتن در معرض CQDs را از طریق موقعیت‌های شغلی، محیط زیستی و کانال‌های آب آشامیدنی افزایش می‌دهد. بنابراین، تحقیقات آینده باید شامل راهبردهای محدود کننده به انتشار CQDs و همچنین نظارت بر شستشوی CQDs در آب آشامیدنی باشد. با توجه به اندازه بسیار کوچک آن‌ها، نیاز فوری کاربرد آن‌ها بر روی غشاها از طریق پیوند شیمیایی آسان و کاربردی برای جلوگیری از آب‌شویی CQDs و تخریب عملکرد غشا وجود دارد.

۵ نتیجه‌گیری

در این تحقیق، پیشرفت‌های اخیر در زمینه غشاهای اصلاح شده

CQDs/PVDF (۶۳/۳ درصد از GSH اکسید شده) دارای تنش اکسیداتیو تقریباً ۳ برابر بیشتر از غشای GO-PVDF (۲۲/۱ درصد از GSH اکسید شده) است [۴۸]. متعاقباً، اجزای حیاتی سلولی ممکن است توسط CQDs اکسید یا مختل شوند. به ویژه قابل توجه است که سازوکارهای ضد عفونی فعال با CQDs نسبت به باکتری‌ها غیرانتخابی هستند، بنابراین فرصت‌هایی را برای توسعه فناوری‌های غشایی باکتری‌کشنده مبتنی بر CQDs و غیر اختصاصی فراهم می‌کنند. با این وجود، تحقیق‌های بنیادی بیشتری در مورد فعالیت باکتری غشاهای عامل دار CQDs، مانند سهم دقیق دافعه الکترواستاتیک، تنش فیزیکی یا اکسیداتیو و سایر مسیرهای ممکن مورد نیاز است.

با این حال، باید در نظر داشت که برای حل مشکل رسوب ناشی از ریزاندام‌واره‌ها، نمی‌توانیم صرفاً به افزایش خواص ضد رسوب زیستی غشاها وابسته باشیم. برای جلوگیری از رسوب گیری سریع غشا، معمولاً تصفیه آب تغذیه اولیه ضروری است. بسیاری از باکتری‌ها را می‌توان در طول فرایند پیش تصفیه حذف کرد در حالی که باقیمانده آن‌ها باعث رشد لایه زیستی روی غشا می‌شود. عملکرد غشای ضد رسوب حذف کامل باکتری‌ها نیست؛ بلکه کند کردن این فرایند است. هنگامی که لایه زیستی تشکیل می‌شود و عملکرد غشا به طور قابل توجهی به خطر می‌افتد، شستشوی غشا با روش‌های شیمیایی یا فیزیکی باید انجام شود. با این حال، غشایی با تمایل کمتری به رسوب‌گیری نیاز به شستشوی غشایی کمتری دارد و بنابراین در هزینه‌های عملیاتی و نگهداری می‌توان صرفه‌جویی کرد.

علاوه بر کاربرد در اصلاح غشا، نانوذرات کربن مشتق شده از CQDs می‌توانند به عنوان املاح کششی در فرایندهای FO نیز عمل کنند [۱۹]. ویژگی‌های منحصر به فرد CQDs عامل دار Na^+ (Na_CQDs) از جمله سطح بزرگ، گروه‌های کربوکسیل فراوان و گونه‌های یونی غنی، فشار اسمزی بالا و در نتیجه شار آب، FO را مورد حمایت قرار می‌دهند. در آزمایش‌های FO با آب خالص به عنوان محلول خوراک، Na_CQDs (0.4 g mL^{-1}) شار آب LMH ۲۹/۸ را نشان داد که ۵۵ درصد از محلول کشش 0.2 M NaCl بیشتر بود. هنگامی که از آب دریا به عنوان محلول خوراک استفاده شد، Na_CQDs شار آب FO برابر با LMH ۱۰/۴ را با افت جزئی پس از ۵ چرخه فراهم می‌کنند. علاوه بر این، Na_CQDs شار معکوس ناچیزی از املاح کشش را نشان داد.

۴ چشم انداز و کار آینده

در سه سال گذشته، تحقیقات پیشرو در مورد غشاهای حاوی

علاوه بر این، تلفیق CQDs در غشاهای فعلی به دلیل اندازه نانو و عملکرد غنی آن‌ها آسان‌تر است. با وجود پیشرفت‌های اخیر، تحقیق‌های بنیادی و مطالعات عمیق‌تر در مورد تشکیل غشا، سازوکار ضد رسوب، رشد لایه زیستی و سمیت آن‌ها، با هدف پاسخ به چالش‌های علمی و فراهم آوردن کاربرد صنعتی آن‌ها، ضروری است.

با CQDs، به ویژه برای فرایندهای جداسازی مرتبط با آب خلاصه شد. ظهور تحقیقات CQDs فصل جدیدی را در فناوری‌های غشایی نوید داده است. اگرچه اکثر غشاهای اصلاح‌شده با CQDs هنوز در مرحله تحقیق هستند، کاربردهای آن‌ها برای استفاده مجدد از آب جدید و نمک‌زدایی آب دریا به دلیل هزینه نسبتاً کم و مزایای منحصربه‌فرد مورد توجه است.

مراجع

- Baker S.N., Baker G.A., Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 6726-6744, **2010**.
- Lim S.Y., Shen W., Gao Z., Carbon Quantum Dots and Their Applications, *Chemical Society Reviews*, 44, 362-381, **2015**.
- Wang Y., Hu A., Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications, *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 6921-6939, **2014**.
- 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, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 12736-12737, **2004**.
- Hutton G.A.M., Martindale B.C.M., Reisner E., Carbon Dots as Photosensitisers for Solar-Driven Catalysis, *Chemical Society Reviews*, 46, 6111-6123, **2017**.
- Li H., Kang Z., Liu Y., Lee S.-T., Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 24230-24253, **2012**.
- Li X., Rui M., Song J., Shen Z., Zeng H., Carbon and Graphene Quantum Dots for Optoelectronic and Energy Devices: A Review, *Advanced Functional Materials*, 25, 4929-4947, **2015**.
- Shen J., Zhu Y., Yang X., Li C., Graphene Quantum Dots: Emerging Nanolights for Bioimaging, Sensors, and Catalysis and Photovoltaic Devices, *Chemical Communications*, 48, 3686-3699, **2012**.
- Wang R., Lu K.-Q., Tang Z.-R., Xu Y.-J., Recent Progress in Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications in Photocatalysis, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 3717-3734, **2017**.
- Wu X., Tian F., Wang W., Chen J., Wu M., Zhao J.X., Fabrication of Highly Fluorescent Graphene Quantum Dots Using L-Glutamic Acid for in Vitro/in Vivo Imaging and Sensing, *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 4676-4684, **2013**.
- Zhang Y., He Y.H., Cui P.P., Feng X.T., Chen L., Yang Y.Z., Liu X.G., Watersoluble, Nitrogen-Doped Fluorescent Carbon Dots for Highly Sensitive and Selective Detection of Hg²⁺ in Aqueous Solution, *RSC Advances*, 5, 40393-40401, **2015**.
- Hu S., Tian R., Dong Y., Yang J., Liu J., Chang Q., Modulation and Effects of Surface Groups on Photoluminescence and Photocatalytic Activity of Carbon Dots, *Nanoscale*, 5, 11665-11671, **2013**.
- Li H., Liu R., Lian S., Liu Y., Huang H., Kang Z., Near-Infrared Light Controlled Photocatalytic Activity of Carbon Quantum Dots for Highly Selective Oxidation Reaction, *Nanoscale*, 5, 3289-3297, **2013**.
- Demchenko P., Dekaliuk M.O., Novel Fluorescent Carbonic Nanomaterials for Sensing and Imaging, *Methods and Applications in Fluorescence*, 1, 042001, **2013**.
- Zhang Y., Chung T.S., Graphene Oxide Membranes for Nanofiltration, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 16, 9-15, **2017**.
- Zheng A.-X., Cong Z.-X., Wang J.-R., Li J., Yang H.-H., Chen G.-N., Highly Efficient Peroxidase-Like Catalytic Activity of Graphene Dots for Biosensing, *Biosensors and Bioelectronics*, 49, 519-524, **2013**.
- Nurunnabi M., Khatun Z., Huh K.M., Park S.Y., Lee D.Y., Cho K.J., Lee Y.-K., In Vivo Biodistribution and Toxicology of Carboxylated Graphene Quantum Dots, *ACS Nano*, 7, 6858-6867, **2013**.
- Jiang Y., Biswas P., and Fortner J.D., A Review of Recent Developments in Graphene-Enabled Membranes for Water Treatment, *Environmental Science: Water Research & Technology journal*, 2, 915-922, **2016**.
- Guo C.X., Zhao D., Zhao Q., Wang P., Lu X., Na⁺-Functionalized Carbon Quantum Dots: A New Draw Solute in Forward Osmosis for Seawater Desalination, *Chemical Communications*, 50, 7318-7321, **2014**.
- Lin L., Zhang S., Creating High Yield Water Soluble Luminescent Graphene Quantum Dots via Exfoliating and Disintegrating Carbon Nanotubes and Graphite Flakes, *Chemical Communications*, 48, 10177-10179, **2012**.
- Dong Y., Zhou N., Lin X., Lin J., Chi Y., Chen G., Extraction of Electrochemiluminescent Oxidized Carbon Quantum Dots from Activated Carbon, *Chemistry of Materials*, 22, 5895-5899, **2010**.
- Sun Y.-P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K.A.S., Pathak P., Mezziani M.J., Harruff B.A., Wang X., Wang H., Luo P.G., Yang H., Kose M.E., Chen B., Veca L.M., Xie S.-Y., Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 7756-7757, **2006**.
- Zhou J., Booker C., Li R., Zhou X., Sham T.-K., Sun X., Ding Z., An Electrochemical to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs), *Journal*

- of the American Chemical Society, 129, 744-745, **2007**.
24. Bourlinos B., Stassinopoulos A., Anglos D., Zboril R., Karakassides M., Giannelis E.P., Surface Functionalized Carbogenic Quantum Dots, *Small*, 4, 455-458, **2008**.
25. Li H.T., He X.D., Liu Y., Huang H., Lian S.Y., Lee S.T., Kang Z.H., One-Step Ultrasonic Synthesis of Water-Soluble Carbon Nanoparticles with Excellent Photoluminescent Properties, *Carbon*, 49, 605-609, **2010**.
26. Liu R., Wu D., Liu S., Koynov K., Knoll W., Li Q., An Aqueous Route to Multicolor Photoluminescent Carbon Dots Using Silica Spheres as Carriers, *Angewandte Chemie International Edition*, 121, 4668-4671, **2009**.
27. Peng H., Travas-Sejdic J., Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates, *Chemistry of Materials*, 21, 5563-5565, **2009**.
28. Chowdhury D., Gogoi N., Majumdar G., Fluorescent Carbon Dots Obtained from Chitosan Gel, *RSC Advances*, 2, 12156-12159, **2012**.
29. Liu R., Zhang J., Gao M., Li Z., Chen J., Wu D., Liu P., A Facile Microwavehydrothermal Approach towards Highly Photoluminescent Carbon Dots from Goose Feathers, *RSC Advances*, 5, 4428-4433, **2015**.
30. Mehta V.N., Jha S., Kailasa S.K., One-Pot Green Synthesis of Carbon Dots by Using Saccharum Officinarum Juice for Fluorescent Imaging of Bacteria (*Escherichia Coli*) and Yeast (*Saccharomyces Cerevisiae*) Cells, *Materials Science and Engineering C*, 38, 20-27, **2014**.
31. Sahu S., Behera B., Maiti T.K., Mohapatra S., Simple One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots from Orange Juice: Application as Excellent Bioimaging Agents, *Chemical Communications*, 48, 8835-8837, **2012**.
32. Wang J., Wang C.-F., Chen S., Amphiphilic Egg-Derived Carbon Dots: Rapid Plasma Fabrication, Pyrolysis Process, and Multicolor Printing Patterns, *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 9297-9301, **2012**.
33. Yang Y.H., Cui J.H., Zheng M.T., Hu C.F., Tan S.Z., Xiao Y., Yang, Q., Liu, Y.L., One-Step Synthesis of Amino-Functionalized Fluorescent Carbon Nanoparticles by Hydrothermal Carbonization of Chitosan, *Chemical Communications*, 48, 380-382, **2012**.
34. Zhou J.J., Sheng Z.H., Han H.Y., Zou M.Q., Li C., Facile Synthesis of Fluorescent Carbon Dots Using Watermelon Peels as A Carbon Source, *Materials Letters*, 66, 222-224, **2012**.
35. Bi R., Zhang Q., Zhang R., Su Y., Jiang, Z., Thin Film Nanocomposite Membranes Incorporated with Graphene Quantum Dots for High Flux and Antifouling Property, *Journal of Membrane Science*, 553, 17-24, **2018**.
36. Jafari A., Kebria M.R.S., Rahimpour A., Bakeri, G., Graphene Quantum Dots Modified Polyvinylidene fluoride (PVDF) Nanofibrous Membranes with Enhanced Performance for Air Gap Membrane Distillation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 126, 222-231, **2018**.
37. Zhang C., Wei K., Zhang W., Bai Y., Sun Y., Gu J., Graphene Oxide Quantum Dots Incorporated into a Thin Film Nanocomposite Membrane with High Flux and Antifouling Properties for Low-Pressure Nanofiltration, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 11082-11094, **2017**.
38. Zhao D.L., Das S., Chung T.S., Carbon Quantum Dots Grafted Antifouling Membranes for Osmotic Power Generation Via Pressure-Retarded Osmosis Process, *Environmental Science & Technology*, 51, 14016-14023, **2017**.
39. Fathizadeh M., Tien H.N., Khivantsev K., Song Z., Zhou F., Yu M., Polyamide/Nitrogen-Doped Graphene Oxide Quantum Dots (N-GOQD) Thin Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes for High Flux Desalination, *Desalination*, 451, 125-132, **2017**.
40. Yuan Z., Wu X., Jiang Y., Li Y., Huang J., Hao L., Zhang J., Carbon Dots incorporated Composite Membrane Towards Enhanced Organic Solvent Nanofiltration Performance, *Journal of Membrane Science*, 549, 1-11, **2018**.
41. Gai W., Zhao D.L., Chung T.S., Novel Thin Film Composite Hollow Fiber Membranes Incorporated with Carbon Quantum Dots for Osmotic Power Generation, *Journal of Membrane Science*, 551, 94-102, **2018**.
42. He Y., Zhao D.L., Chung T.S., Na⁺ Functionalized Carbon Quantum Dots Incorporated Thin-Film Nanocomposite Membranes for Selenium and Arsenic Removal, *Journal of Membrane Science*, 564, 483-491, **2018**.
43. Song X., Zhou Q., Zhang T., Xu H., Wang Z., Pressure-Assisted Preparation of Graphene Oxide Quantum Dot-Incorporated Reverse Osmosis Membranes: Antifouling and Chlorine Resistance Potentials, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 16896-16905, **2016**.
44. Ostuni E., Chapman R.G., Holmlin R.E., Takayama S., Whitesides G.M., A Survey of Structure-Property Relationships of Surfaces That Resist the Adsorption of Protein, *Langmuir*, 17, 5605-5620, **2001**.
45. Jiang L.Y., Chung T.S., Cao C., Huang A., Kulprathipanja S., Fundamental Understanding of Nano-Sized Zeolite Distribution in the Formation of the Mixed Matrix Single- and Dual-Layer Asymmetric Hollow Fiber Membranes, *Journal of Membrane Science*, 252, 89-100, **2005**.

46. Safaei B., Youssefi M., Rezaei B., Irannejad N., Synthesis and Properties of Photoluminescent Carbon Quantum Dot/ Polyacrylonitrile Composite Nanofibers, *Smart Science*, 6, 117-124, **2017**.
47. Colburn A., Wanninayake N., Kim D.Y., Bhattacharyya D., Cellulose-Graphene Quantum Dot Composite Membranes Using Ionic Liquid, *Journal of Membrane Science*, 556, 293-302, **2018**.
48. Zeng Z., Yu D., He Z., Liu J., Xiao F.X., Zhang Y., Wang R., Bhattacharyya D., Tan T.T.Y., Graphene Oxide Quantum Dots Covalently Functionalized PVDF Membrane with Significantly-Enhanced Bactericidal and Antibiofouling Performances, *Scientific Reports*, 6, 20142-20152, **2016**.
49. Chen F., Gao W., Qiu X., Zhang H., Liu L., Liao P., Fu W., Luo Y., Graphene Quantum Dots in Biomedical Applications: Recent Advances and Future Challenges, *Frontiers in Laboratory Medicine*, 1, 192-199, **2017**.
50. Hui L., Huang J., Chen G., Zhu Y., Yang L., Antibacterial Property of Graphene Quantum Dots (Both Source Material and Bacterial Shape Matter), *ACS Applied*, 8, 20-25, **2016**.
51. Zhou J., Wang J., Hou J., Zhang Y., Liu J., Bruggen Van der B., Graphene-based Antimicrobial Polymeric Membranes: A Review, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 6776-6793, **2017**.

