

SINTESIS TINTA PRINTER BERFLUORESENSI BERBASIS CARBON QUANTUM DOTS BERBIAYA MURAH UNTUK ANTI PEMALSUAN DOKUMENSUKMA JAN EDA¹, MITA PUTRIYANI¹, NAJWA OSYA AZHARI¹, AYI BAHTIAR^{2*}¹Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran

Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

²Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran

Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

*Corresponding author

Email: ayi.bahtiar@phys.unpad.ac.id

Diserahkan : 02/10/2023

Diterima : 02/10/2023

Dipublikasikan : 02/02/2024

Abstrak. Aplikasi tinta printer anti-pemalsuan sangat penting dikembangkan untuk berbagai aplikasi industri, pemerintah maupun perbankan, khususnya sebagai tinta cetak dokumen penting dan label pindai. Namun, tantangan dan permasalahan tinta anti-pemalsuan saat ini yang menggunakan material luminisensi masih harus diselesaikan, seperti biaya yang mahal, hasil sintesis yang rendah dan mudah terdegradasi. *Carbon quantum dots* (CQDs) yang berasal dari bahan organik yang murah dan melimpah memiliki potensi sebagai material tinta printer untuk mencetak dokumen dan label pindai anti-pemalsuan yang murah dan memiliki kinerja yang tinggi. Dalam penelitian ini, dilakukan sintesis CQDs doping ganda atom nitrogen (N) dan boron (B) atau N,B-codoped CQDs dari material yang murah dan mudah diperoleh di pasaran. Asam sitrat digunakan sebagai sumber karbon (C), asam borat digunakan sebagai sumber doping B dan urea sebagai sumber doping atom N. Larutan N,B-codoped CQDs disintesis dengan metode hidrotermal pada suhu 160°C selama 4 jam. Hasil pengukuran HR-TEM menunjukkan bahwa ukuran CQDs rata-rata 6 nm dan jarak antar bidang grafena sebesar 0,25 nm, yang mengkonfirmasi bahwa *carbon dots* sudah terbentuk. Gugus fungsi C-N, B-N dan N-H dikonfirmasi dengan spektra FTIR, yang membuktikan bahwa N,B-codoped CQDs sudah terbentuk. Larutan N,B-codoped CQDs berwarna toska jika disinari Laser UV 365 nm dan berwarna kuning jika disinari Laser hijau 532 nm. Hasil ini menunjukkan bahwa N,B-codoped CQDs memiliki emisi ganda, sehingga berpotensi sebagai material tinta printer anti-pemalsuan. Viskositas tertinggi dari larutan N,B-codoped CQDs yang diencerkan dalam etanol adalah 2,84 mPa.s. Nilai ini masih lebih rendah jika dibandingkan dengan tinta printer komersial sebesar 3,14 mPa.s. Oleh karena itu, optimasi proses sintesis N,B-codoped CQDs melalui variasi massa dan molar material prekursor perlu dikaji lebih lanjut.

Kata kunci: *Carbon Quantum Dots*, N,B-codoped CQDs, emisi ganda, tinta printer, viskositas, anti-pemalsuan

Abstract. Application of anti-counterfeiting printer ink is very important to be developed for various industrial, government and banking applications, especially as ink for printing important document and scanning labels or tags. However, the challenges and problems of current anti-counterfeiting inks using luminescence materials still need to be resolved, such as high cost, low synthesis yield and degradation effects. *Carbon quantum dots* (CQDs), which are derived from cheap and abundant organic materials, have the potential for cheap and high performance printer ink material for printing documents and anti-counterfeit scan labels or tags. In this research, the synthesis of codoped CQDs with nitrogen (N) and boron (B) atoms or N,B-codoped CQDs was carried out from materials that are cheap and easily available on the market.

Citric acid was used as a source of carbon (C), boric acid was used as a source of doping B and urea as a source of doping N atoms. The N,B-codoped CQDs solution was synthesized using the hydrothermal method at a temperature of 160 °C for 4 hours. HR-TEM measurement results show that the average size of CQDs is 6 nm and the distance between graphene planes is 0.25 nm, which confirms that carbon dots are formed. The C-N, B-N and N-H functional groups were confirmed by FTIR spectra, which proved that N,B-codoped CQDs were formed. The N,B-codoped CQDs solution is turquoise when exposed to a 365 nm UV laser and yellow when exposed to a 532 nm green laser. These results indicate that N,B-codoped CQDs have dual emissions, making it very potential as anti-counterfeiting printer ink materials. The maximum viscosity of the N-B-codoped CQDs solution diluted in ethanol is 2.84 mPa.s. This value is still lower than that of the commercial printer ink of 3.14 mPa.s. Therefore, optimization in the synthesis process of N,B-codoped CQDs using variations in mass and molar precursor material needs to be studied further.

Keywords: Carbon Quantum Dots, N,B-codoped CQDs, dual emission, printer ink, viscosity, anti-counterfeiting

1. Pendahuluan

Pemalsuan merupakan masalah penting karena dampaknya yang luas terhadap banyak pelanggan, perusahaan dan pemerintah. Permintaan untuk membuat barang asli yang tidak dapat dipalsukan pada produk-produk penting dan berharga, termasuk uang kertas, barang-barang mewah, tiket, sertifikat publik dan dokumen, terus meningkat [1]. Dalam beberapa dekade terakhir, telah banyak dikaji berbagai teknik anti-pemalsuan seperti mencetak dokumen dengan tinta berfluoresensi, respons magnetik, dan label keamanan plasmonik [2-4]. Saat ini, metode yang banyak digunakan untuk mencegah pemalsuan adalah menggunakan material yang dapat berfluoresensi seperti posfor anorganik, *quantum dots* (QDs) organik, pewarna organik/dyes, dan lain-lain, sebagai label pindai atau tag dan tinta cetak dokumen [5-7]. Material berfluoresensi digunakan karena memiliki resolusi tinggi, kecepatan pencetakan cepat, desain beragam dan aplikasi serbaguna di berbagai objek [8,9]. Namun, posfor anorganik memiliki beberapa kelemahan seperti sintesis yang rumit dan bahan awal yang mahal. Material *quantum dots* organik termasuk logam berat yang menimbulkan pengaruh yang buruk bagi manusia dan lingkungan. Sementara pewarna organik/dyes, memiliki stabilitas termal, foto, dan kimia yang rendah. Oleh karena itu, perlu dikembangkan material berfluoresensi, namun memiliki sifat fluoresensi yang dapat disembunyikan, dan memiliki performa yang unggul untuk menghindari pemalsuan. Untuk mengatasi kelemahan di atas, dikembangkan material *carbon quantum dots* (CQDs) sebagai material tinta untuk mencetak dokumen atau label pindai yang tidak dapat dipalsukan.

CQDs adalah material karbon dengan ukuran kurang dari 10 nanometer, yang terdiri dari kristal grafit mampu berfluoresensi sehingga berpotensi untuk diaplikasi di berbagai bidang, seperti pranti optoelektronika, lampu LED, fotokatalis, sensor logam berat, *bio-imaging* dan material tinta anti-pemalsuan dokumen [10-14]. CQDs dapat digunakan sebagai material tinta cetak anti-pemalsuan, karena memiliki efisien fluoresensi kuantum yang tinggi dan stabil, warna fluoresensi dapat diatur dengan doping heteroatom, seperti Nitrogen (N), Boron (B), Posfor (P) dan Oksigen (O), tidak beracun, sumbernya murah dan berlimpah. Saat ini, CQDs telah dikembangkan sebagai material tinta anti-pemalsuan, namun masih mudah dipalsukan [15,16]. Oleh karena itu, perlu dikembangkan CQDs yang dapat memancarkan emisi multi-warna, agar dokumen, label pindai yang dicetak tidak dapat dipalsukan. Material CQDs dapat mengemisikan multi-warna melalui doping heteroatom N, B, P dan O [17].

CQDs memiliki efisiensi kuantum fluoresensi (*Fluorescence Quantum Yield*, FQY) yang rendah yaitu 10 % [18]. Doping atom N mampu meningkatkan FQY menjadi 49%, sehingga CQDs banyak digunakan sebagai material untuk aplikasi piranti yang berbasis fluoresensi [19]. Wang et al, mensintesis CQDs berfluoresensi ganda dengan fluoresensi biru dan kuning/oranye menggunakan asam borat sebagai sumber doping atom B dan etilendiamin sebagai sumber dopan atom N, dengan FQY 39,0%. Emisi fluoresensi dari CQDs berwarna biru dan merah juga dapat dihasilkan dari CQDs yang didoping ganda atom S dan O [20]. Studi tersebut menunjukkan bahwa CQDs yang didoping heteroatom dapat menghasilkan emisi fluoresensi multi-warna, sehingga hasil setak dari tinta berbasis CQDs tersebut sulit dipalsukan. Dalam penelitian ini, disintesis CQDs dari material murah dan tersedia melimpah di pasar, yaitu asam sitrat ($C_6H_8O_7$) sebagai sumber karbon, asam borat (H_3BO_3) sebagai sumber dopan atom B dan urea (H_2NCONH_2) sebagai sumber dopan atom N, menggunakan metode hidrotermal. Tujuan dari penelitian adalah untuk menghasilkan CQDs yang didoping atom N dan B atau N,B-*codoped* CQDs, sebagai material campuran tinta printer yang tidak dapat dipalsukan atau tinta anti-pemalsuan. CQDs yang dihasilkan harus memiliki viskositas yang sama dengan nilai viskositas tinta printer komersial yang tersedia di pasaran. Karakterisasi yang dilakukan meliputi pengukuran ukuran CQDs, absorbansi UV-Vis, emisi atau fluoresensi dan viskositas.

2. Metode Penelitian

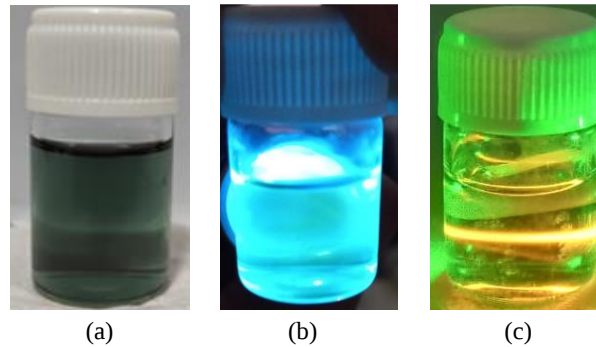
Asam sitrat (*citric acid*, CA, massa molar 192,124 g/mol) anhidrat, asam borat (*boric acid*, BA, massa molar 61,83 g/mol) dan urea (UR, massa molar 60,06 g/mol). Asam sitrat, asam borat dan urea dengan rasio massa yang divariasikan, dilarutkan dalam *deionized water* (DI-water), kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 1 jam sampai menghasilkan larutan homogen. Variasi rasio molar asam sitrat, asam borat dan urea yang digunakan adalah (1:1:1), dan (1:2:2). Pembuatan larutan dengan rasio massa (1:1:1) dilakukan dengan mencampurkan 1 gram CA, 1 gram BA dan 1 gram UR ke dalam 60 mL DI-water. Variasi massa (1:2:2) dilakukan dengan mengubah masing-masing massa CA, BA dan UR. Larutan yang sudah homogen, kemudian dimasukkan kedalam *teflon autoclave* dan dimasukkan ke dalam tungku pemanas (*furnace*) silinder. Proses hidrotermal dilakukan pada suhu 160°C selama 4 jam. Laju pemanasan dari suhu ruang sampai suhu hidrotermal dilakukan dengan kenaikan 5°C/menit. Sedangkan proses pendinginan setelah hidrotermal dilakukan secara alamiah. Setelah proses hidrotermal, larutan ditambahkan dengan etanol dan dilakukan sentrifugasi pada kecepatan 10.000 rpm selama 15 menit. Larutan kemudian disaring dengan 0,22 µm *microsyringe filter*. Untuk perbandingan, CQDs tanpa doping juga dibuat dengan hanya menggunakan asam sitrat sebagai sumber karbon. Proses hidrotermal sampai menjadi larutan CQDs yang siap dikarakterisasi dibuat sama dengan yang N,B-*codoped* CQDs.

Ukuran partikel CQDs diukur menggunakan *High-Resolution Transmission Electron Microscopy* (HR-TEM) *Thermofisher Scientific Fei Tecnai G2 Supertwin* di Laboratorium ILRC Universitas Indonesia. Larutan CQDs diukur sifat optiknya di Universitas Padjadjaran menggunakan spektrometer UV-Vis, emisinya diukur dengan spektrometer fluoresensi Shimadzu RF-6000 di *Functional Nano Powder University Center of Excellence* (FiNder U CoE) Universitas Padjadjaran. Pengujian emisi secara visual dilakukan dengan penyinaran larutan menggunakan Laser UV 365 nm di Lab. Optik, Departemen Fisika Universitas Padjadjaran. Sedangkan, gugus fungsi larutan CQDs diukur dengan spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), Lab.

Sentral Universitas Padjadjaran. Viskositas diukur menggunakan Sekonic Viscomate VM-10A-L di Departemen Fisika FMIPA Universitas Padjadjaran.

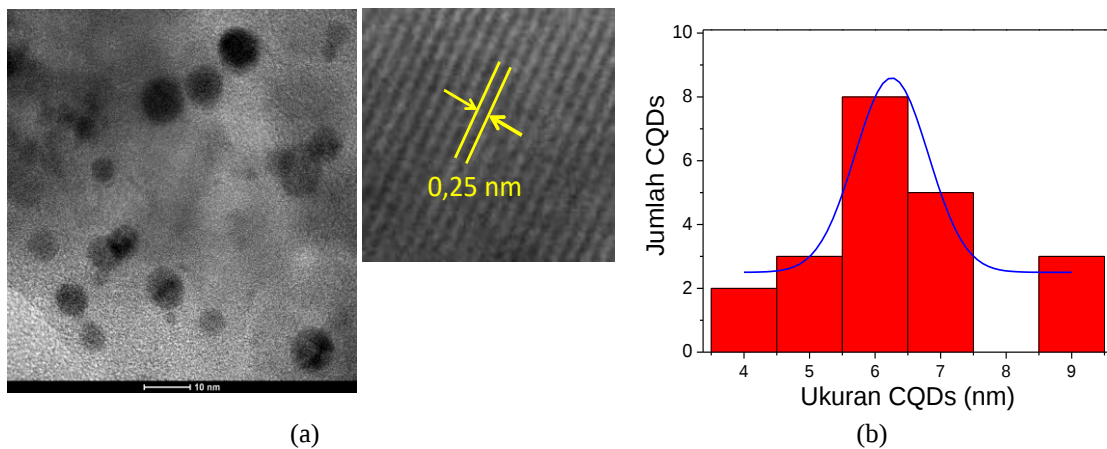
3. Hasil dan Pembahasan

Larutan N,B-*codoped* CQDs hasil sintesis hidrotermal dengan variasi molar asam sitrat, asam borat dan urea dengan rasio molar (1:1:1), dalam kondisi tanpa dan disinari dengan laser UV 365 nm, diperlihatkan pada Gambar 1.



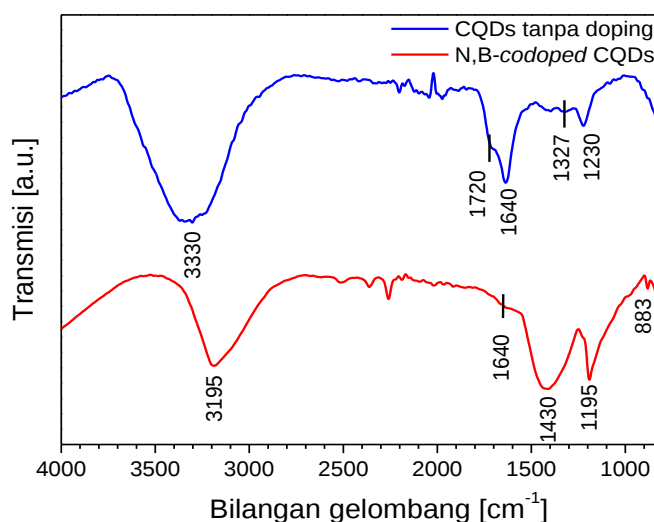
Gambar 1. Foto larutan CQDs (a) Setelah sintesis dan tanpa disinari, (b) Ketika disinari Laser UV 365 nm, dan (c) Ketika disinari dengan Laser hijau 532 nm

Dalam keadaan di bawah sinar lampu penerangan biasa, larutan berwarna kehijauan [Gambar 1(a)]. Namun jika disinari laser 365 nm, larutan memancarkan warna toska [Gambar 1(b)]. Hasil penelitian yang dilakukan Saputra [21] menunjukkan bahwa perubahan warna dari N-*doped* CQDs dari limbah filter rokok menjadi biru toska jika disinari oleh Laser UV 365 nm, memiliki ukuran CQDs 6,29 nm sebagaimana yang dikonfirmasi dengan hasil HR-TEM. Larutan CQDs memperlihatkan warna emisi kuning, ketika disinari Laser dengan panjang gelombang 532 nm [Gambar 1(c)]. Hal ini menunjukkan bahwa larutan N,B-*codoped* CQDs menghasilkan emisi dua warna, bergantung pada panjang gelombang Laser yang digunakan. Emisi dua warna (*dual-color emission*) dikonfirmasi dengan pengukuran spektra fluoresensi menggunakan spektrometer fluorometer.



Gambar 2. (a) Citra HR-TEM larutan N,B-*codoped* CQDs dan (b) Histogram ukuran CQDs

Gambar 2 memperlihatkan hasil pengukuran HR-TEM dari larutan N,B-codoped CQDs untuk mengukur ukuran dan distribusi CQDs. Preparasi sampel untuk pengukuran HR-TEM dilakukan dengan mendispersikan larutan CQDs dalam etanol. Selain itu melalui pembesaran, jarak antar bidang kristal karbon (C) dapat diukur. Pengukuran jarak antar bidang yang dibentuk oleh atom-C dilakukan dengan mencuplik citra HR-TEM CQDs yang kemudian diperbesar, sehingga terlihat pola garis terang-gelap, seperti terlihat dalam inset Gambar 2(a). Jarak antar pola terang merupakan jarak antar bidang kristal-grafena/grafit. Dari Gambar 2(a), diperoleh bahwa jarak antar bidang untuk larutan CQDs adalah 0,25 nm. Jarak ini sesuai dengan jarak antar bidang kristal grafena yaitu sekitar 0,21 nm [22]. Keberadaan pola terang-gelap ini menunjukkan kehadiran dari sp^2 dari inti atom karbon grafit [22]. Distribusi ukuran CQDs dilakukan secara manual dengan membandingkan ukuran CQDs dan skala pada HR-TEM [Gambar 2(b)]. Dari cuplikan hasil pengukuran HR-TEM, diperoleh bahwa ukuran rata-rata N,B-codoped CQDs adalah 6 nm, sehingga memenuhi syarat ukuran *quantum dots*, yaitu lebih kecil dari 10 nm.

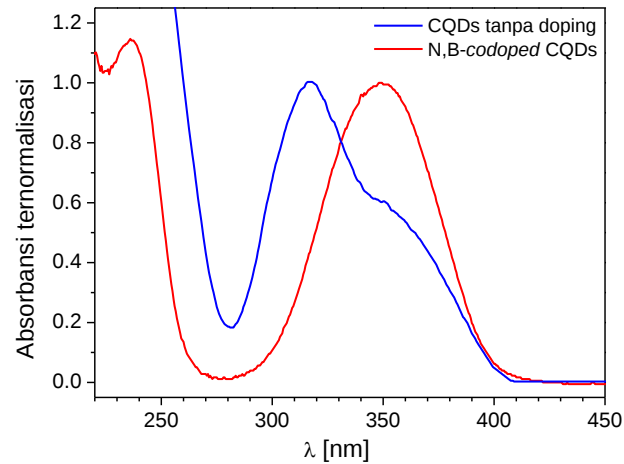


Gambar 3. Spektra FTIR larutan CQDs tanpa doping dan dengan doping N,B (N,B-codoped CQDs)

Gambar 3 memperlihatkan spektra FTIR larutan CQDs tanpa dan dengan doping ganda atom nitrogen dan boron. Spektrum FTIR larutan CQDs tanpa doping memperlihatkan adanya gugus-gugus fungsi H-H, C=O dan C=C pada bilangan gelombang 3330 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} dan 1640 cm^{-1} . Sedangkan bilangan gelombang 1327 cm^{-1} adalah gugus CH_2 dan 1230 cm^{-1} gugus C-O-C. Gugus-gugus fungsi N-H, C-N, C-B, dan B-N pada larutan N,B-codoped CQDs, berturut-turut dapat diamati pada bilangan gelombang 3200 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1195 cm^{-1} dan 883 cm^{-1} [23,24]. Hasil ini mengkonfirmasi bahwa doping ganda N, B pada CQDs atau N,B-codoped CQDs telah berhasil disintesis.

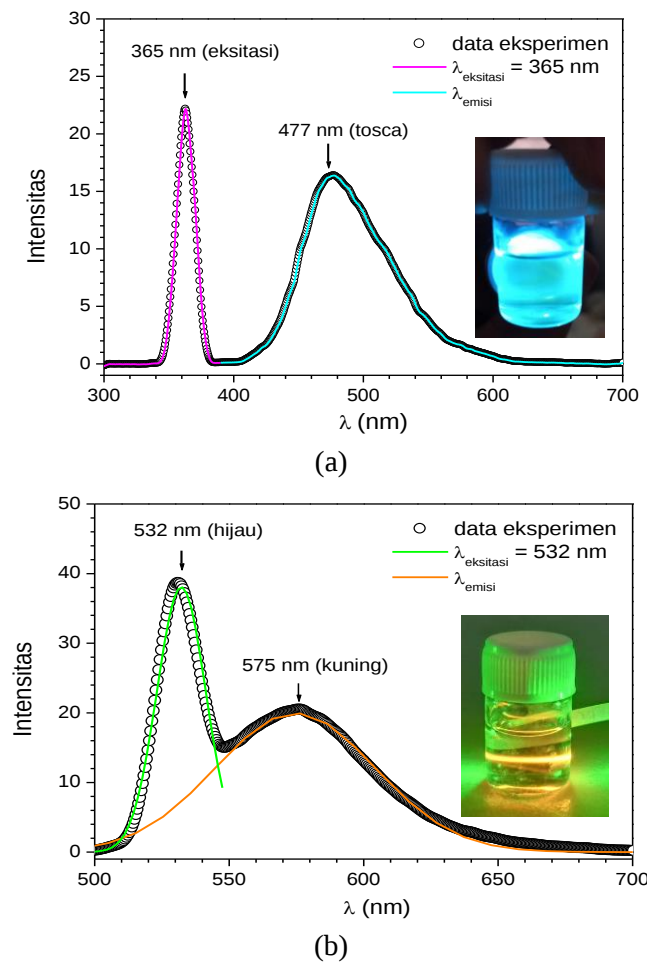
Spektra absorbansi UV-Vis larutan CQDs tanpa doping dan dengan doping CQDs diperlihatkan pada Gambar 4. CQDs tanpa doping memiliki puncak absorbansi maksimum pada panjang gelombang 318 nm, diakibatkan oleh transisi ikatan $\pi-\pi^*$ pada ikatan C=C. Puncak akibat transisi $\sigma-\sigma^*$ dari ikatan C-C di daerah UV (210 nm) sangat tinggi. Sedangkan puncak kecil (*shoulder*) pada panjang gelombang 350 nm, mungkin diakibatkan oleh tingkatan keadaan di permukaan (*surface states*). Doping B dan N memiliki puncak pada 235 nm, akibat transisi $\sigma-\sigma^*$ dan pada 350 nm akibat transisi $\pi-\pi^*$. Dengan demikian, doping N dan B akan memperkecil energi transisi $\pi-\pi^*$, dan

mengakibatkan perubahan warna emisi cahaya dari energi tinggi (panjang gelombang pendek) menjadi energi yang lebih kecil (panjang gelombang panjang).



Gambar 4. Spektra absorbansi UV-Vis larutan CQDs tanpa dan dengan doping ganda N,B (N,B-codoped CQDs)

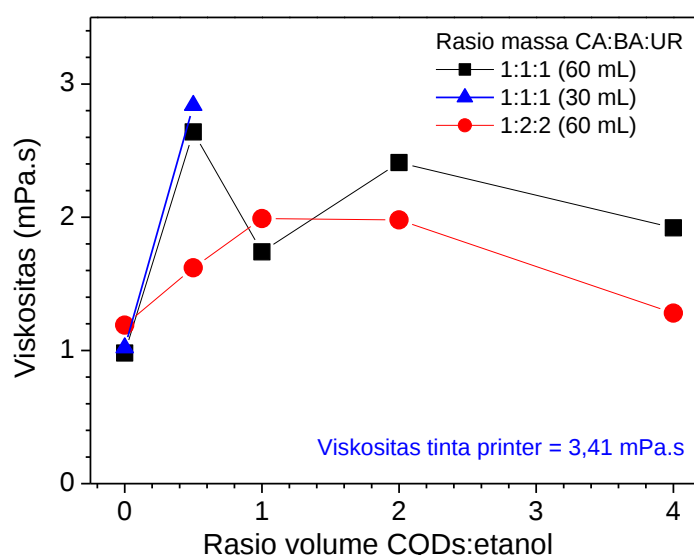
Hasil ini dikonfirmasi dengan hasil pengukuran spektra fluoresensi, seperti diperlihatkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Spektra fluoresensi larutan N,B-codoped CQDs yang dieksitasi pada 365 nm dan 532 nm

Gambar 5 memperlihatkan spektra fotoluminisensi larutan N,B-codoped CQDs jika dieksitasi pada panjang gelombang 365 nm dan 532 nm. Tampak bahwa puncak spektrum emisi larutan terjadi pada panjang gelombang 477 nm (warna tosca), ketika dieksitasi dengan panjang gelombang 365 nm [Gambar 5(a)] dan 575 nm (warna kuning), ketika dieksitasi dengan panjang gelombang 532 nm [Gambar 5(b)]. Hasil ini sesuai dengan pengamatan emisi secara visual, ketika disinari Laser UV 365 nm dan Laser hijau 532 nm. Perubahan warna emisi pada N,B-codoped CQDs diakibatkan oleh adanya keadaan-keadaan di permukaan (*surface states*) CQDs. Doping atom N dan B memperkecil energi transisi pita $\pi-\pi^*$, jika dibandingkan dengan tanpa doping.

Viskositas larutan N,B-codoped CQDs dengan variasi massa asam sitrat, asam borat dan urea diperlihatkan pada Gambar 6. Tampak bahwa nilai viskositas bergantung pada jumlah massa material prekursor dan rasio volume CQDs:etanol. Nilai CQDs yang diinginkan harus sama dengan nilai viskositas tinta printer komersial, yaitu 3,14 mPa.s.



Gambar 6. Viskositas larutan CQDs untuk berbagai variasi massa asam sitrat, asam borat dan urea

Nilai viskositas tertinggi dari larutan N,B-codoped CQDs yang diencerkan dengan etanol sebesar 2,84. Nilai ini masih belum sesuai dengan nilai viskositas tinta komersial. Oleh karena itu, perlu dilakukan optimasi dalam sintesis N,B-codoped CQDs melalui variasi massa atau molar material prekursor, sehingga nilai viskositasnya sama dengan nilai viskositas tinta komersial, agar dapat diaplikasikan untuk mencetak dokumen dan label pindai yang tidak dapat dipalsukan (anti-pemalsuan).

4. Kesimpulan

Carbon Quantum Dots (CQDs) doping ganda N dan B atau N,B-codoped CQDs telah berhasil disintesis dengan metode hidrotermal. CQDs memiliki ukuran rata-rata 6 nm dan jarak antar bidang grafit 0,25 nm yang sesuai dengan jarak antar bidang kristal grafena. CQDs memiliki puncak absorbansi pada panjang gelombang 350 nm. Doping B dan N tidak mengubah spektrum absorbansi. Spektra FTIR menunjukkan bahwa gugus C-N, B-N dan N-H dapat diamati pada larutan CQDs, yang mengkonfirmasi bahwa doping ganda N, B pada CQDs telah berhasil. Pengamatan secara visual menunjukkan

bahwa larutan N,B-*codoped* CQDs menghasilkan emisi warna biru tosca jika disinari dengan Laser UV 365 nm dan warna kuning, jika disinari Laser hijau 532 nm. Hasil ini dikonfirmasi dengan hasil pengukuran spektra fotoluminisensi. Hal ini menunjukkan bahwa larutan N,B-*codoped* CQDs menghasilkan emisi ganda (*dual-color emission*), sehingga berpotensi digunakan sebagai tinta untuk mencetak dokumen atau label pindai yang tidak dapat dipalsukan. Nilai viskositas larutan N,B-*codoped* CQDs yang diencerkan dengan etanol, masih belum memenuhi nilai tinta printer komersial. Diperlukan sintesis CQDs lanjutan dengan variasi molar atau massa material prekursor, agar nilai viskositasnya sesuai dengan nilai viskositas tinta printer komersial.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didanai oleh Direktorat Pembelajaran dan Kemahasiswaan, Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan, melalui Program Kreativitas Mahasiswa (PRM) Skema PKM-Riset Eksakta, Tahun Anggaran 2023.

Daftar Pustaka

1. J. Andres, R. D. Hersch, J. E. Moser, A. S. Chauvin, A new anti-counterfeiting feature relying on invisible luminescent full color images printed with lanthanide-based inks, *Adv. Funct. Mater.* Vol 24 (2014) p. 5029–5036.
2. H. Hu, Q.-W. Chen, J. Tang, X.-Y. Hu, X.-H. Zhou, Photonic anti-counterfeiting using structural colors derived from magnetic-responsive photonic crystals with double photonic bandgap heterostructures, *J. Mater. Chem.* Vol. 22 (2012), p. 11048–11053.
3. H. Hu, H. Zhong, C. Chen, Q. Chen, Magnetically responsive photonic watermarks on banknotes, *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices* Vol. 2 (2014), p. 3695–3702.
4. Y. Cui, R.S. Hegde, I.Y. Phang, H.K. Lee, X.Y. Ling, Encoding molecular information in plasmonic nanostructures for anti-counterfeiting applications, *Nanoscale* Vol. 6 (2014), p. 282–288.
5. D. Chen, Y. Liu, J. Chen, H. Huang, J. Zhong, Y. Zhu, Yb^{3+} , Ln^{3+} , Mn^{4+} (Ln= Er Ho and Tm) doped Na ZrF phosphors: oil–water interface cation exchange synthesis, dual-modal luminescence and anti-counterfeiting, *J. Mater. Chem. C* Vol. 7 (2019), p 1321–1329.
6. D. Zhang, W. Zhou, Q. Liu, Z. Xia, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanocrystals encapsulated in lanthanide metal-organic frameworks as a photoluminescence converter for anti-counterfeiting, *ACS Appl. Mater. Interfaces* Vol. 10 (2018), p. 27875–27884.
7. J. Liu, Y. Zhuang, L. Wang, T. Zhou, N. Hirosaki, R.-J. Xie, Achieving multicolor long-lived luminescence in dye-encapsulated metal-organic frameworks and its application to anticounterfeiting stamps, *ACS Appl. Mater. Interfaces* Vol. 10 (2018), p. 1802–1809.
8. N. M. Sangeetha, P. Moutet, D. Lagarde, G. Sallen, B. Urbaszek, X. Marie, G. Viau, L. Ressler, 3D assembly of upconverting NaYF_4 nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags, *Nanoscale* Vol. 5 (2013), p. 9587–9592

9. M. L. You, J. J. Zhong, Y. Hong, Z. F. Duan, M. Lin, F. Xu, Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications, *Nanoscale* Vol. 7 (2015), p. 4423–4431.
10. J. Chen, J.-S. Wei, P. Zhang, X.-Q. Niu, W. Zhao, Z.-Y. Zhu, H. Ding, H.-M. Xiong, Red emissive carbon dots for fingerprints detection by spray method: coffee ring effect and unquenched fluorescence in drying process, *ACS Appl. Mater. Interfaces* Vol. 9 (2017), p. 18429–18433.
11. J. Xu, Y. Miao, J. Zheng, Y. Yang, X. Liu, Ultrahigh brightness carbon dot-based blue electroluminescent LEDs by host-guest energy transfer emission mechanism, *Adv. Opt. Mater.* Vol. 6 (2018), p. 1800181.
12. A. F. Hafiyyan, A. Bahtiar, Pengaruh Rasio Molar Prekursor Asam Sitrat dan Thiourea dalam Sintesis Carbon Quantum Dots (CQD) terhadap Spektra Absorbansi dan Fluoresensi Larutan CQD, *J. Mater. Energi Indonesia* Vol. 11, No. 02 (2021), p. 44 – 53.
13. X. Tan, Y. Li, X. Li, S. Zhou, L. Fan, S. Yang, Electrochemical synthesis of small-sized red fluorescent graphene quantum dots as a bioimaging platform, *Chem. Commun. (Camb.)* Vol. 51 (2015), p. 2544–2546.
14. S. Kalytchuk, Y. Wang, K. Polakova, R. Zboril, Carbon dot fluorescence-lifetime-encoded anti-counterfeiting, *ACS Appl. Mater. Interfaces* Vol. 10 (2018), p. 29902–29908.
15. P. Yang, Z. Zhu, T. Zhang, M. Chen, Y. Cao, W. Zhang, X. Wang, X. Zhou, W. Chen, Facile synthesis and photoluminescence mechanism of green emitting xylose-derived carbon dots for anti-counterfeit printing, *Carbon* Vol. 146 (2019), p. 636–649.
16. X.-C. Yang, Y.-L. Yang, S.-L. Zhang, Y.-F. Liu, S.-J. Fu, M. Zhu, J.-F. Hu, Z.-J. Zhang, J.-T. Zhao, Facile synthesis of porous nitrogen doped carbon dots (NCDs)@g-C₃N₄ counterfeiting applications, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 490 (2019), p. 592–597.
17. X. Gu, L. Zhu, D. Shen, C. Li, Facile synthesis of multi-emission nitrogen/boron co-doped carbon dots from lignin for anti-counterfeiting printing, *Polymers* Vol. 14 (2022), p. 2779.
18. J. Liu, R. Li, and B. Yang, Carbon dots: A new type of carbon-based nanomaterial with wide applications, *ACS Cent. Sci.* Vol. 6, No. 12 (2020), p. 2179–2195.
19. N. T. N. Anh, A. D. Chowdhury, and R.-an Doong. Highly sensitive and selective detection of mercury ions using N, S-codoped graphene quantum dots and its paper strip based sensing application in wastewater, *Sens. Actuators B Chem.* Vol. 252 (2017), p. 1169–1178.
20. L. Li, L. Shi, J. Jia, O. Eltayeb, W. Lu, Y. Tang, C. Dong, S. Shuang, Dual photoluminescence emission carbon dots for ratiometric fluorescent GSH sensing and cancer cell recognition, *ACS Appl. Mater. Interfaces* Vol. 12 (2020), pp. 18250–18257.
21. R. N, Saputra, Pembuatan dan karakterisasi *Carbon Nano Dots* (CND) dari limbah filter rokok, Skripsi, 2021, Program Studi Fisika FMIPA Universitas Padjadjaran.
22. S. Qu, D. Zhou, D. Li, W. Ji, P. Jing, D. Han, L. Liu, H. Zeng, D. Shen, Toward efficient orange emissive carbon nanodots through conjugated sp²-domain controlling and surface charges engineering, *Adv. Mater.* Vol. 28 (2016), p. 3516–3521.

23. L. J. A. Mohammed, K. M. Omer, Dual functional highly luminescence B, N co-doped carbon nanodots as nanothermometer and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sensor, *Sci. Rep.* Vol. 10 (2020), p. 3028.
 24. Y. Liu, W. Li, P. Wu, C. Ma, X. Wu, M. Xu, S. Luo, Z. Xu, S. Liu, Hydrothermal synthesis of nitrogen and boron co-doped carbon quantum dots for application in acetone and dopamine sensors and multicolor cellular imaging, *Sens. Actuators B Chem.* Vol. 281 (2019), p. 34–43.
- ye-Sensitized Solar Cells, (2023).