

XÁC ĐỊNH HIỆU SUẤT LƯỢNG TỬ CỦA DUNG DỊCH CACBON NANO CHẾ TẠO TỪ NÚT BẮC

Ngô Khoa Quang^{1*}, Nguyễn Tấn Hoàng Vũ², Nguyễn Văn Hào³

¹Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Khoa kỹ thuật cơ điện tử, Đại học Sejong, Hàn Quốc

³Viện Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, TP. Thái Nguyên

*Email: nkquang@hueuni.edu.vn

Ngày nhận bài: 11/10/2021; ngày hoàn thành phần biên: 18/10/2021; ngày duyệt đăng: 02/11/2021

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành xác định hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano được chế tạo từ nút bắc. Sau khi được cắt nhỏ, 5,0 g nút bắc và 80 ml nước cất được cho vào bình Teflon để thủy nhiệt ở 220 °C trong 4 h. Sản phẩm sau đó được cho qua màng lọc 0,22 µm và ly tâm ở tốc độ 14000 vòng/phút để loại các hạt có kích thước lớn. Sử dụng Quinine sulfate làm dung dịch đối chứng và áp dụng phương pháp so sánh, chúng tôi tính toán được giá trị hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano chế tạo từ nút bắc là 1,54 %. Giá trị hiệu suất lượng tử đạt được có thể so sánh với hạt cacbon nano được chế tạo từ các nguồn nguyên liệu khác.

Từ khóa: Hạt cacbon nano, nút bắc, hiệu suất lượng tử.

1. MỞ ĐẦU

Kể từ lần đầu tiên được phát hiện vào năm 2004, hạt cacbon nano (C-dots) đã cho thấy đây là một vật liệu đầy tiềm năng có thể thay thế một số các vật liệu phát quang truyền thống trong các ứng dụng cụ thể [1]. Xu và các cộng sự lần đầu tiên phát hiện ra hạt cacbon nano trong quá trình tách chiết các thanh cacbon nanotube được tạo thành từ muội than sinh ra do quá trình phóng điện hồ quang [1]. Trong quá trình thực nghiệm, các muội than được oxy hóa trong dung dịch HNO₃ (3,3 M) để gắn các nhóm chức carboxyl, sau đó được hòa vào dung natri hydroxit và tách chiết để thu sản phẩm là dung dịch huyền phù màu đen. Kết quả tính toán cho thấy các hạt cacbon với kích thước trung bình là 18 nm, có khả năng phát huỳnh quang với hiệu suất lượng tử là 1,6%. Trong khoảng một thập kỷ gần đây, cùng sự phát triển của khoa học và công nghệ thì các phương pháp chế tạo C-dots đã được đơn giản hóa nhiều về quy trình và

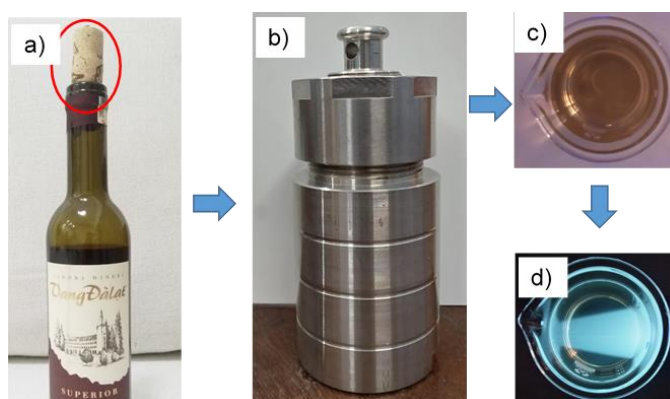
thành phẩm chế tạo được cũng có tính chất quang học rất tốt [2]. Nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới đang đặc biệt quan tâm nghiên cứu và chế tạo loại vật liệu này [3-6].

Hiện tại, các nghiên cứu nhằm triển khai ứng dụng vật liệu hạt cacbon nano vào thực tiễn vẫn đang trong giai đoạn nghiên cứu cơ bản do các tham số quang học của vật liệu này thường bị ảnh hưởng của nhiều yếu tố như tiền chất sử dụng, phương pháp chế tạo hay cấu trúc hạt cacbon nano [7]. Đặc biệt, vì đây là một loại vật liệu phát quang mới được phát hiện nên việc đánh giá các tham số quang học đóng vai trò rất quan trọng cho từng ứng dụng cụ thể. Trong các tham số quang học đó, hiệu suất lượng tử (Quantum yield-QY) là một tham số cơ bản, việc xác định giá trị hiệu suất lượng tử của một vật liệu phát quang mới là bước quan trọng trong quá trình mô tả đặc tính vật lý của loại vật liệu [8,9].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả chế tạo thành công vật liệu hạt cacbon nano từ nút bấc bằng phương pháp thủy nhiệt. Đây là kỹ thuật chế tạo sử dụng nước ở áp suất và nhiệt độ cao nhằm tạo ra sự phân hủy nhiệt hóa (thermochemical degradation) các vật liệu có nguồn gốc từ sinh khối [2]. Ưu điểm của phương pháp này chính là sự đơn giản, dễ thực hiện và không sử dụng các hóa chất gây ảnh hưởng đến môi trường [10]. Cụ thể, hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon chế tạo đã được chúng tôi xác định dựa trên phương pháp so sánh [9]. Kết quả tính toán được xây dựng dựa trên đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch cacbon chế tạo được và dung dịch Quinine sulfate.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo dung dịch cacbon nano



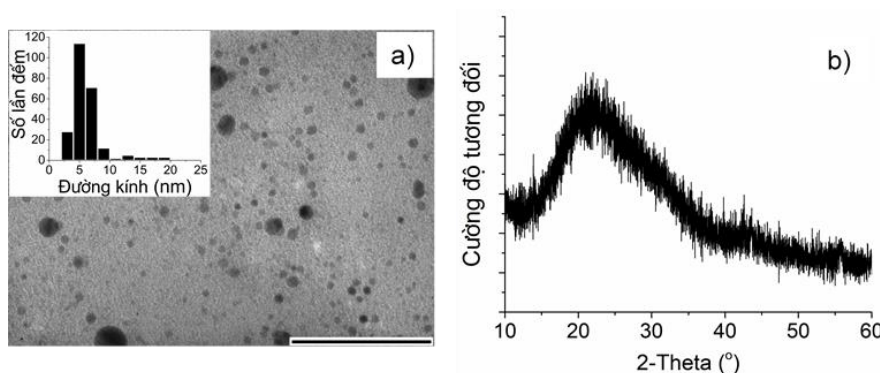
Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu C-dots từ nút bấc. (a) Nút bấc từ chai rượu Vang. (b) Nút bấc cắt nhỏ được thủy nhiệt trong bình Teflon. (c) Sản phẩm C-dots dưới ánh sáng mặt trời. (d) Sản phẩm C-dots dưới ánh sáng đèn LED có bước sóng đỉnh ở 415 nm.

Quy trình chế tạo dung dịch chứa hạt cacbon nano từ nút bấc bằng phương pháp thủy nhiệt được tiến hành qua các bước như mô tả trong hình 1. Sau khi được rửa và sấy khô, nút bấc (5,0 g) được cắt nhỏ và cho vào 80 mL nước cất hai lần. Tiếp theo, toàn bộ hỗn hợp được thủy nhiệt ở nhiệt độ 220 °C trong 4 giờ và để nguội đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm là dung dịch màu nâu đen được cho qua giấy lọc và ly tâm ở tốc độ 14000 vòng/phút trong 15 phút để loại bỏ các hạt có kích thước lớn. Sản phẩm thu được cuối cùng là dung dịch có màu nâu nhạt được bảo quản ở 4 °C và tránh ánh sáng để sử dụng cho các phép đo tiếp theo.

2.2. Xác định hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano

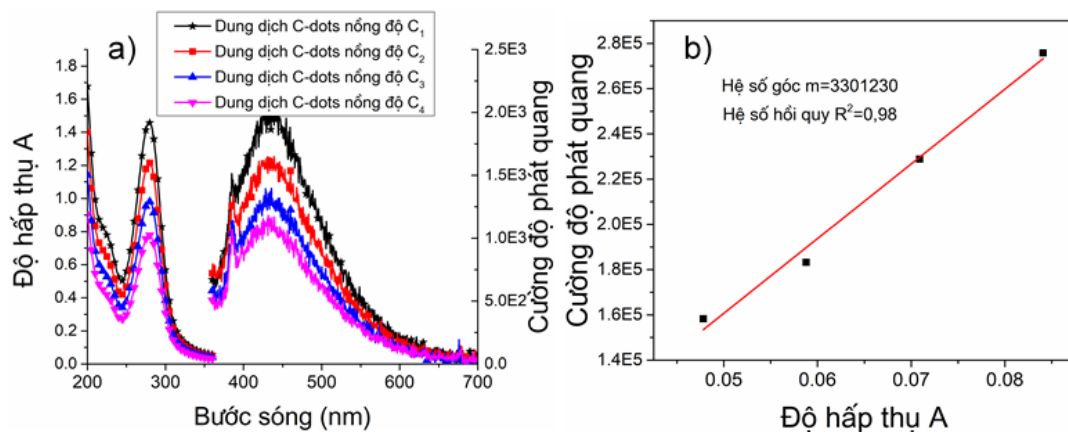
Để đánh giá cấu trúc sản phẩm cacbon thu được trước khi xác định hiệu suất lượng tử, chúng tôi tiến hành đo phổ nhiễu xạ tia X trên hệ đo D8 Advance (Bruker, Đức) với góc 2 θ được quét từ 10° đến 60°. Kích thước và hình thái học của dung dịch chứa C-dots được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL JEM-1010 (JEOL, Nhật Bản) ở điện áp gia tốc 80 kV. Sau đó, hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano được xác định theo quy trình chuẩn như mô tả trong tài liệu tham khảo [9]. Cụ thể, Quinine sulfate (AnalaR NORMAPUR) được chúng tôi sử dụng làm dung dịch chuẩn. Trong quá trình tính toán hiệu suất lượng tử, 4 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 [9]. Quinine sulfate (hiệu suất lượng tử $Q = 0,54$) được pha loãng trong dung dịch axit H_2SO_4 có nồng độ 0,1M (chiết suất $n = 1,33$) và cacbon nano được pha loãng trong nước cất 2 lần (chiết suất $n = 1,33$) [11]. Phổ phát quang của hai loại dung dịch trên đều được đo tại giá trị bước sóng kích thích là 340 nm. Sau đó, giá trị hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano sẽ được xác định bằng cách so sánh độ hấp thụ (tại bước sóng 340 nm) và diện tích dưới đường cong phổ phát quang (kích thích tại bước sóng 340 nm) của dung dịch cacbon nano với mẫu chuẩn là dung dịch Quinine sulfate. Trong đó, diện tích dưới đường cong phổ phát quang được tính từ 360 đến 700 nm. Các phép đo phổ phát quang và phổ hấp thụ được chúng tôi thực hiện trên máy FS5 spectrofluorometer (Edinburgh Instrument, Anh) và GENESYS 10S UV-Vis (Thermo Scientific, Mỹ).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

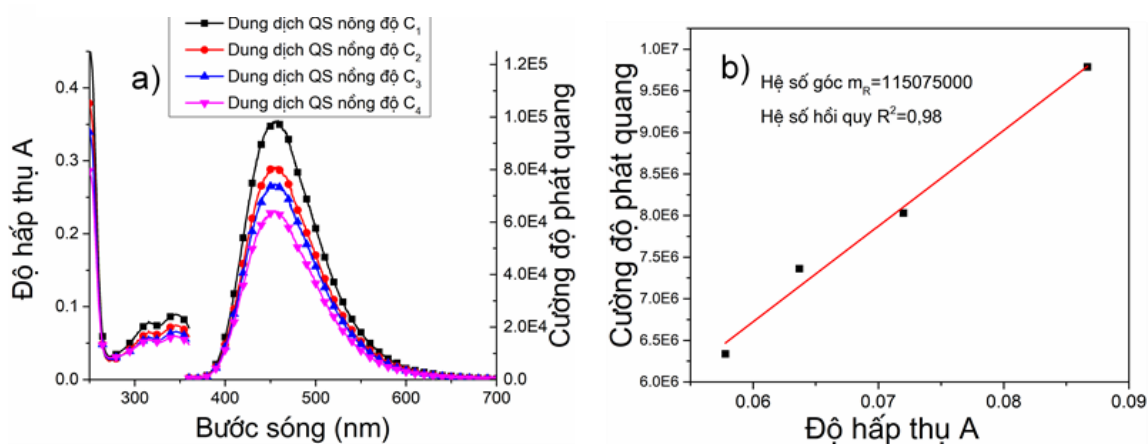


Hình 2. (a) Ảnh TEM của dung dịch cacbon nano với thanh định cỡ là 100 nm. (b) Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu cacbon nano.

Hình 2 là ảnh kích thước hạt của dung dịch cacbon nano được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua. Kết quả chụp ảnh TEM cho thấy các hạt phân bố rời rạc và không kết đám (hình 2a). Sử dụng phần mềm ImagineJ để phân tích, chúng tôi thu được sự phân bố kích thước hạt như mô tả ở trong hình vẽ phía góc trên bên trái hình 2a. Các hạt Cacbon có kích thước trung bình là $6,2 \pm 2,7$ nm. Phép đo phổ nhiễu xạ tia X mô tả trên hình 2b cho thấy một đỉnh rộng ở vị trí góc $2\theta \sim 21^\circ$, đây là đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của họ mặt (002) đối với vật liệu cacbon có cấu trúc vô định hình [12].



Hình 3. (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 nano.



Hình 4. (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.

Hình 3a, 4a mô tả kết quả đo phổ hấp thụ và phổ phát quang của lần lượt các dung dịch cacbon nano và Quinine sulfate (QS) khi được pha ở các giá trị nồng độ khác

nhau. Sau khi xử lý số liệu bằng phần mềm Origin 9.1, dữ liệu mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch cacbon nano và QS được mô tả lần lượt trong các hình vẽ 3b, 4b. Bảng 1 thống kê kết quả tính toán số liệu của hai loại dung dịch trên.

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

Dung dịch Quinine sulfate		Dung dịch cacbon nano	
Độ hấp thụ	Diện tích dưới đường cong phổ phát quang	Độ hấp thụ	Diện tích dưới đường cong phổ phát quang
0,0578	6336000	0,0478	158300
0,0637	7362000	0,0588	183200
0,072	8030000	0,0709	228800
0,0867	9787000	0,0841	275800

Hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano lúc này được xác định bằng công thức [9]:

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

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 3b, 4b và bảng 1, chúng ta xác định hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano có giá trị:

$$QY = 0,54 \left(\frac{3301230}{115075000} \right) \left(\frac{1,33^2}{1,33^2} \right) = 0,0154$$

Như vậy, hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano có nguồn gốc từ nút bậc có giá trị 1,54%. So sánh với các kết quả tính toán hiệu suất lượng tử từ các tiền chất khác đã công bố như: muối nển cháy ($Q = 0,8\%$), bột graphite ($Q = 1,0\%$), Pectin cam quýt ($QY = 1,1\%$), Gelatin ($QY = 1,7\%$), hay cỏ ($QY = 2,5\%$), ta thấy rằng giá trị hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano thu được là khá tốt [13-16].

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu cacbon nano được chế tạo từ nút bậc bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả nghiên cứu vi cấu trúc cho thấy, hạt cacbon nano có kích thước trung bình là $6,2 \pm 2,7$ nm. Hiệu suất lượng tử của vật liệu cacbon nano được chế tạo từ nút bậc là 1,54%. Kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy tính khả

dụng khi áp dụng kỹ thuật chế tạo có chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Các nghiên cứu cơ bản tiếp theo trên sẽ được tiến hành nhằm đánh giá các đặc tính vật lý của hệ vật liệu này cũng như định hướng cho các ứng dụng trong tương lai.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài khoa học và công nghệ cấp Bộ mã số B2021-DHH-05.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker and W. A. Scrivens (2004), Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 126, 12736-12737.
- [2]. W. Meng, X. Bai, B. Wang, Z. Liu, Siyu Lu and Bai Yang (2019). Biomass-derived carbon dots and their applications, *Energy Environ. Mater.*, Vol. 2, pp. 172-192.
- [3]. Li H, Kang Z, Liu Y and S. T. Lee (2012). Carbon nanodots: synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, pp. 24230-24253.
- [4]. Y. Wang Y and A. Hu (2014). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C*, Vol. 2, pp. 6921-6939.
- [5]. M. L. Liu, B. B. Chen, C. M. Li and C. Z. Huang. Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications (2019). *Green Chem*, Vol. 21, pp. 449-471.
- [6]. Y. P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K. A. S. Fernando, P. Pathak, M. J. Meziani, B. A. Harruff, X. Wang, H. Wang, P. G. Luo, H. Yang, M. E. Kose, B. Chen, L. M. Veca and S. Y. Xie (2006). Quantum-sized carbon dots for bright and colourful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, pp. 7756-7757.
- [7]. L. Shi, X. Li, Y. Li, X. Wen, J. Li, M. M.F. Choi, C. Dong and S. Shuang (2015). Naked oats derived dual-emission Carbon dots for ratiometric sensing and cellular imaging, *Sens. Actuators B*, Vol. 210, pp. 533-541.
- [8]. A. M. Brouwer (2011). Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, Vol. 83, No. 12, pp. 2213-2228.
- [9]. M. W. Allen (2010). Measurement of Fluorescence Quantum Yields, *Thermo Fisher Scientific*, Technical Note: 52019.
- [10]. P. Namdari, B. Negahdari, A. Eatemadi (2017). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review, *Biomed. Pharmacother.*, Vol. 87, pp. 209-222.
- [11]. J. R. Lakowicz (1999). "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 2nd ed., Springer, pp. 52-53.
- [12]. S. Sahu, B. Behera, T. K. Maitib and S. Mohapatra (2012). Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents, *Chem. Commun.*, Vol. 48, pp. 8835-8837.

- [13]. H. Liu, T. Ye and C. Mao (2007). Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 46, pp. 6473-6475.
- [14]. Y. Sun, S. Wang, C. Li, P. Luo, L. Tao, Y. Weia and G. Shi (2013). Large scale preparation of graphene quantum dots from graphite with tunable fluorescence properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vo. 15, pp. 9907-9913.
- [15]. X. J. Zhao, W. L. Zhang and Z. Q. Zhou (2014), Sodium hydroxide-mediated hydrogel of citrus pectin for preparation of fluorescent carbon dots for bioimaging, *Colloids Surf., B*, Vol. 123, pp. 493-497.
- [16]. S. Liu, J. Tian, L. Wang, Y. Zhang, X. Qin, Y. Luo, A. M. Asiri, A. O. A. Youbi and X. Sun (2012). 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, pp. 2037-2041.

QUANTUM YIELD MEASUREMENT OF THE CARBON NANODOTS SYNTHESIZED FROM WINE CORK

Ngo Khoa Quang^{1*}, Nguyen Tan Hoang Vu², Nguyen Van Hao³

¹University of Sciences, Hue University

²Intelligent Mechatronics Engineering, Sejong University, Korean

³Institute of Science and Technology, University of Sciences, Thai Nguyen University

*Email: nkquang@hueuni.edu.vn

ABSTRACT

We measured the quantum yield of the carbon nanodots (C-dots) from the wine cork. The waste wine cork (5.0 g) was first washed with water and dried in an oven before cutting into small pieces. Then, these were mixed with 80 mL of distilled water to transfer into a 100 mL Teflon-lined autoclave. The resulting mixture was then heated at 220°C for a period of 4h in an oven. Subsequently, the brown-black carbonized solution was roughly purified through a 0.22 μm microporous membrane and centrifuged at 14000 rpm to remove the large particles. By using the comparative method and Quinine sulfate as a reference, the obtained C-dots solution gave a quantum yield of 1.54%. The result indicated that the quantum yield of C-dots from wine cork is acceptable compared with other precursors.

Keywords: carbon nanodots, quantum yield, wine cork.



Ngô Khoa Quang sinh ngày 16/09/1984 tại Thành phố Huế. Năm 2006, ông tốt nghiệp Cử nhân ngành Vật lý tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Năm 2009, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Quang học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Năm 2014, ông tốt nghiệp tiến sĩ chuyên ngành Khoa học Vật liệu tại Viện khoa học và Công nghệ tiên tiến Nhật Bản (JAIST). Hiện nay, ông giảng dạy tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hiệu ứng Quang phi tuyến, Cộng hưởng plasmon bề mặt, Vật liệu hạt cacbon nano.



Nguyễn Tấn Hoàng Vũ sinh ngày 20/01/1996 tại Thành phố Huế. Năm 2018, ông tốt nghiệp Cử nhân ngành Vật lý tại Trường Đại học Khoa Học, Đại học Huế. Năm 2021, ông theo học thạc sĩ chuyên ngành kỹ thuật cơ điện tử thông minh tại trường đại học Sejong Hàn Quốc.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu có cấu trúc nano.



Nguyễn Văn Hào sinh ngày 12/01/1980 tại Hải Dương. Năm 2003, ông tốt nghiệp Cử nhân ngành Vật lý tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội. Năm 2006, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Quang học tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội. Năm 2015, ông tốt nghiệp Tiến sĩ chuyên ngành Quang học tại Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hiện nay, ông làm giảng viên tại Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật lý và công nghệ laser, quang học phi tuyến, Vật liệu cấu trúc nano và gốm, Plasma và ứng dụng.