

## ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN THỦY NHIỆT ĐẾN HIỆU SUẤT LƯỢNG TỬ CỦA DUNG DỊCH CACBON NANO ĐƯỢC CHẾ TẠO TỪ QUẢ GẮC

Lê Xuân Diễm Ngọc\*, Ngô Khoa Quang

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

\*Email: lexuandiemngoc@hueuni.edu.vn

Ngày nhận bài: 3/10/2024; ngày hoàn thành phần biên: 11/10/2024; ngày duyệt đăng: 01/11/2024

### TÓM TẮT

Nghiên cứu này trình bày ảnh hưởng của thời gian nung đến hiệu suất lượng tử của dung dịch hạt cacbon nano được chế tạo từ phần thịt quả gấc theo phương pháp thủy nhiệt. Theo đó, chúng tôi sử dụng 5g phần thịt đỏ bọc quanh hạt gấc, cắt nhỏ, hòa chung với 80 mL nước cất. Sản phẩm sau đó cho vào bình teflon và thủy nhiệt ở 190°C với thời gian thay đổi lần lượt là 4 giờ, 6 giờ, 8 giờ, 10 giờ, 12 giờ và 14 giờ. Dung dịch sau thủy nhiệt được cho qua giấy lọc định tính và li tâm ở tốc độ 14.000 vòng/phút để loại bỏ các hạt có kích thước lớn. Để xác định hiệu suất lượng tử, chúng tôi sử dụng dung dịch Quinine sunfate làm dung dịch đối chứng kết hợp với phương pháp so sánh. Kết quả cho thấy hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano chế tạo từ quả gấc thay đổi theo thời gian thủy nhiệt và với giá trị thay đổi từ 2,097% đến 3,293%.

**Từ khóa:** hạt cacbon nano, hiệu suất lượng tử, quả gấc.

### 1. MỞ ĐẦU

Kể từ khi ra đời, các vật liệu phát quang có kích thước nano đã cho thấy khả năng khắc phục nhiều yếu điểm của vật liệu phát quang truyền thống như như độ ổn định thấp, cường độ huỳnh quang yếu. Do đó, vật liệu quang học ở kích thước nano đã và đang được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như vật lý, sinh học, hóa học và các lĩnh vực liên quan khác [1, 2]. Gần đây, các vật liệu bán dẫn nano cũng đang được quan tâm nghiên cứu vì các hiệu ứng lượng tử và phát quang độc đáo của chúng [3]. Tuy nhiên, nhóm vật liệu này thường có kim loại nặng trong thành phần cấu tạo, dẫn đến nguy cơ tạo ra độc tính và do đó bị hạn chế ứng dụng trong lĩnh vực y sinh [4, 5].

Năm 2004, trong quá trình tách chiết các ống cacbon nano ra khỏi muội than bằng phương pháp điện di, Xu và các cộng sự đã tình cờ phát hiện ra hạt cacbon nano. Những nghiên cứu tiếp theo sau đó của Xu đã thành công khi tạo ra được hạt cacbon

có đường kính nhỏ hơn 10 nm và được gọi là chấm cacbon (carbon dots – CDs) [6]. Chấm cacbon có cấu trúc bao gồm lớp lõi là khối cầu cacbon lai hóa  $sp^2/sp^3$  ở dạng vô định hình hoặc tinh thể, bao bọc bên ngoài có thể là các nhóm chức như carboxyl, hydroxyl, carboxylic acid hoặc các nhóm chức chứa nitơ [7]. Vật liệu chấm cacbon từ khi được phát hiện đã cho thấy những ưu điểm như thân thiện môi trường, ít độc tính. Bên cạnh đó, các đặc tính phát quang lí thú liên quan đến vật liệu này đã cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như quang xúc tác, quang điện tử, chụp ảnh sinh học hay cảm biến [8].

Trong thời gian gần đây, cùng với sự phát triển của khoa học và công nghệ, giữa nhiều phương pháp chế tạo CDs, các nhà khoa học có xu hướng lựa chọn những phương pháp chế tạo vật liệu có quy trình đơn giản, thân thiện với môi trường, nguồn nguyên liệu dễ tìm kiếm và thành phẩm chế tạo có những tính chất quang học tốt. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, khi sử dụng phương pháp thủy nhiệt, vật liệu cacbon chế tạo được thường có cấu trúc hình cầu, đường kính bé hơn 10 nm, trên bề mặt các hạt cacbon này có số lượng lớn các liên kết –OH hay –COOH nên vật liệu rất dễ phân tán trong nước [8].

Để tìm hiểu và hướng tới từng ứng dụng cụ thể cho vật liệu chấm cacbon, việc đánh giá các tham số quang học là rất quan trọng. Trong các tham số quang học đó, hiệu suất lượng tử (Quantum yield-QY) là một đặc tính nội tại của vật liệu huỳnh quang và được xác định bằng tỉ số của số photon bị hấp thụ với số photon phát ra trong quá trình phát quang [9, 10]. Hiệu suất lượng tử có thể đo trực tiếp trên thiết bị đo chuyên dụng, tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi thiết bị đo phức tạp, hiện đại. Đơn giản hơn, chúng ta có thể xác định hiệu suất lượng tử tương đối của một vật liệu phát quang bằng cách so sánh với hiệu suất lượng tử của một chất phát quang đã biết. Phương pháp này được thực hiện bằng cách xác định 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 khi pha loãng dung dịch ở các nồng độ khác nhau [10].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo vật liệu hạt cacbon từ phần thịt đỏ của quả gấc bằng phương pháp thủy nhiệt. Việc tìm ra điều kiện thủy nhiệt phù hợp nhằm mục đích kiểm soát tính chất quang học và cường độ phát quang của CDs là rất cần thiết. Do đó, chúng tôi chọn nhiệt độ thủy nhiệt là 190°C, thời gian nung thay đổi lần lượt là 4 giờ, 6 giờ, 8 giờ, 10 giờ, 12 giờ và 14 giờ. Sau đó, chúng tôi sử dụng dung dịch Quinine sulfate làm dung dịch so sánh để tính toán hiệu suất lượng tử của dung dịch chế tạo được.

## 2. THỰC NGHIỆM

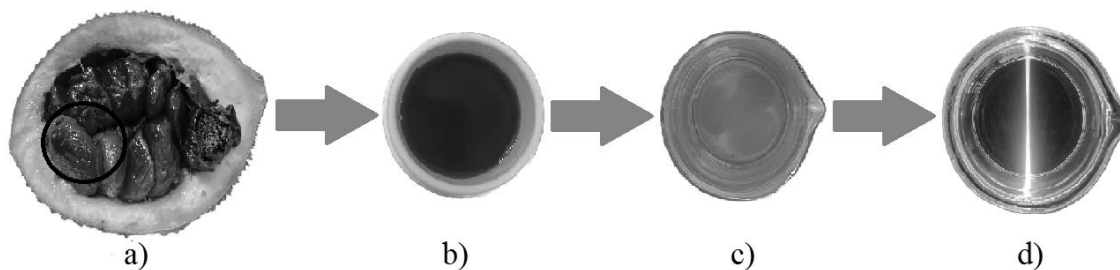
### 2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Quả gấc (có tên khoa học *Momordica cochinchinensis* Spreng) được mua ở chợ địa phương. Sau khi chọn quả chín đỏ, chúng tôi cắt đôi quả, tách lấy phần thịt màu đỏ đậm bao quanh hạt gấc.

Quinine sulfate của hãng AnalaR NORMAPUR được chúng tôi lựa chọn để pha với dung môi và làm thành dung dịch đối chứng. Axit sunfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 95-98% của Trung Quốc.

### 2.2. Phương pháp chế tạo

Để chế tạo dung dịch hạt cacbon nano từ phần thịt quả gấc, chúng tôi tiến hành thực nghiệm theo các bước như sau: 5g phần thịt màu đỏ đậm bao quanh hạt gấc được cắt nhỏ rồi hòa cùng 80 mL nước cất hai lần; toàn bộ hỗn hợp sau đó được cho vào bình teflon đậy kín rồi đưa vào bình thép để thủy nhiệt ở  $190^\circ\text{C}$  với thời gian nung thay đổi lần lượt là 4 giờ, 6 giờ, 8 giờ, 10 giờ, 12 giờ và 14 giờ. Sản phẩm sau khi thủy nhiệt là dung dịch màu vàng nâu. Tiếp theo, dung dịch được lọc qua giấy lọc và li tâm ở tốc độ 14 000 vòng/phút trong 15 phút để loại bỏ các hạt có kích thước lớn. Dung dịch cuối cùng được bọc tránh ánh sáng và bảo quản ở  $4^\circ\text{C}$  để sử dụng cho các phép đo tiếp theo.



*Hình 1.* Quy trình chế tạo vật liệu CDs từ phần thịt quả gấc. (a) Quả gấc. (b) Hỗn hợp thịt gấc trong nước cất. (c) Dung dịch CDs dưới ánh sáng tự nhiên. (d) Dung dịch CDs dưới ánh sáng của đèn LED có bước sóng 405 nm.

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

Trước tiên, cấu trúc của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy nhiễu xạ D8-Advance Eco của hãng Bruker – Đức sử dụng nguồn phát  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Kích thước của CDs được xác định bằng phương pháp chụp ảnh trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL Jem-1010 của hãng JEOL – Nhật Bản với điện áp gia tốc là 80 kV.

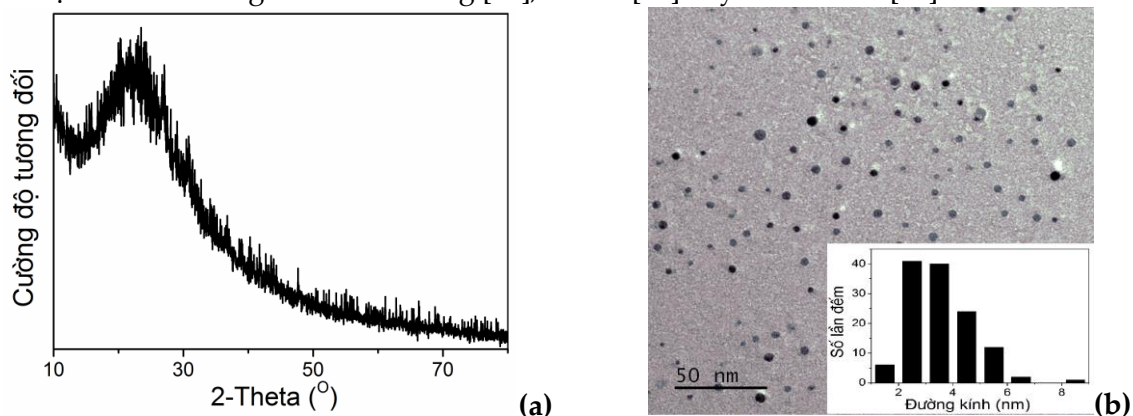
Hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano được tính toán dựa vào biểu thức [10]

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

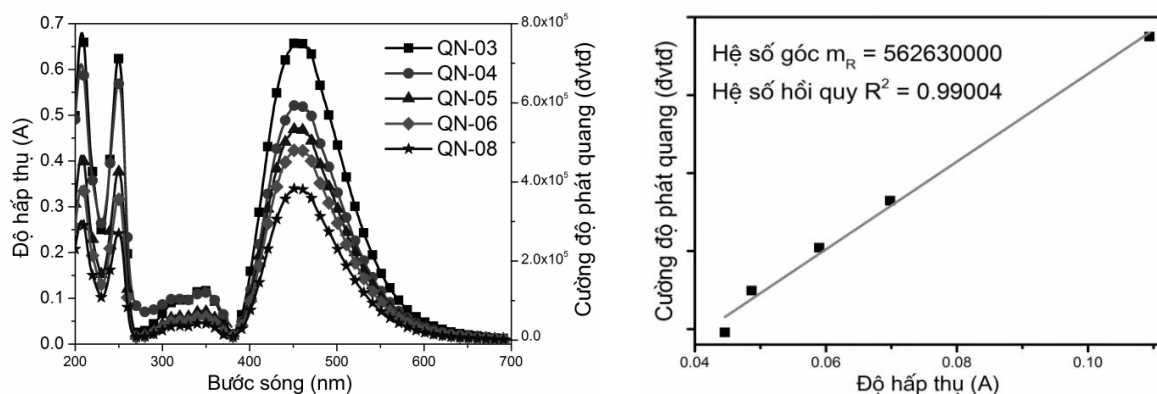
Trong đó,  $QY$  là hiệu suất lượng tử của dung dịch;  $m$  là hệ số góc của đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch;  $n$  là chiết suất dung dịch. Chỉ số dưới  $R$  ứng giá trị của dung dịch chuẩn. Chúng tôi sử dụng Quinine sulfate có hiệu suất lượng tử  $QY_R = 0,54$  để làm dung dịch chuẩn trong nghiên cứu này. Các bước tiến hành xác định hiệu suất lượng tử được mô tả như sau: Quinine sulfate được pha loãng trong dung dịch axit  $H_2SO_4$  có nồng độ 0,1M (chiết suất  $n_R = 1,33$ ) và dung dịch cacbon nano được pha loãng trong nước cất 2 lần (chiết suất  $n = 1,33$ ) [11]. Nồng độ pha loãng của hai dung dịch được xác định sao cho độ hấp thụ có giá trị nhỏ hơn 0,1 tại bước sóng 340nm [10]. Sử dụng bước sóng 340 nm làm bức xạ kích thích để đo phổ phát quang của hai loại dung dịch trên và từ đó tính diện tích dưới đường cong phổ phát quang trong vùng bước sóng 360 đến 700 nm. Phép đo phổ hấp thụ được chúng tôi thực hiện trên máy GENESYS 10S UV-Vis (Thermo Scientific, Mỹ) và phép đo phổ phát quang được thực hiện trên máy FS5 spectrofluorometer (Edinburgh Instrument, Anh).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

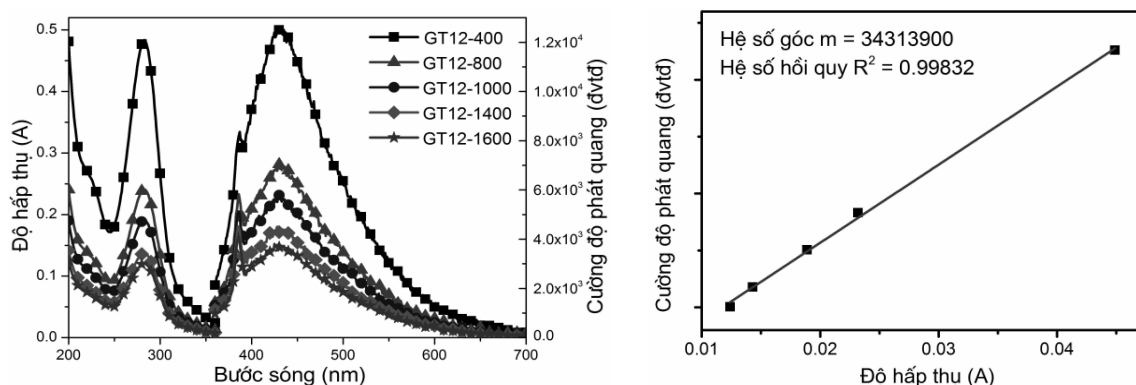
Kết quả của phép đo phổ nhiễu xạ tia X đối với dung dịch cacbon nano chế tạo được biểu diễn trên hình 2a. Trên hình cho thấy, phổ nhiễu xạ có một đỉnh rộng tương ứng với vị trí góc  $2\theta \sim 22^\circ$ , đây là đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của họ mặt (002) đối với vật liệu cacbon có cấu trúc vô định hình [12]. Kết quả chụp ảnh TEM được mô tả ở hình 2b cho thấy các hạt có kích thước khá bé, phân bố rời rạc. Chúng tôi sử dụng phần mềm ImagineJ để khảo sát sự phân bố kích thước hạt bằng cách đo đường kính các hạt, sau đó thống kê như hình ở góc dưới bên phải hình 2b. Các hạt cacbon có kích thước trung bình là  $3,549 \pm 1,119$  nm. So với các công bố về chế tạo dung dịch hạt cacbon nano bằng phương pháp thủy nhiệt, kích thước hạt tạo thành khá tương đồng với một số công bố của một số nhóm tác giả như W. Meng [13], Y. Liu [14] hay H. Sutanto [15].



Hình 2. (a) Phổ nhiễu xạ tia X và (b) Ảnh TEM của dung dịch cacbon với thanh định cỡ là 50 nm.



Hình 3. (a) Phổ hấp thụ (phía trái hình vẽ), phổ phát quang (phía phải hình vẽ) và (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 ở các giá trị nồng độ khác nhau.



Hình 4. (a) Phổ hấp thụ (phía trái hình vẽ), phổ phát quang (phía phải hình vẽ) và (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 nung trong 12 giờ ở các giá trị nồng độ khác nhau.

Dung dịch hạt cacbon nano thu được sau khi thủy nhiệt phần thối của quả gấc với các thời gian nung khác nhau thì được pha loãng và tiến hành đo phổ hấp thụ và phát quang. Hình 3a và 4a mô tả kết quả đo phổ hấp thụ và phổ phát quang của dung dịch Quinine sulfate (QN) và cacbon nano nung trong 12 giờ (GT12) khi được pha ở các giá trị nồng độ khác nhau. Dung dịch cacbon nano có hai đỉnh hấp thụ ở vùng bước sóng bé hơn 400 nm. Trong đó, cực đại hấp thụ ở khoảng bước sóng 230 nm được cho là do chuyển dời  $\pi-\pi^*$  của liên kết C=C trong lõi cacbon, và cực đại 280 nm được cho là do chuyển dời  $n-\pi^*$  của liên kết C=O trong lõi cacbon [16]. Sử dụng bức xạ ở bước sóng 340 nm làm bức xạ kích thích, phổ phát quang thu được có dạng dải rộng với một đỉnh phát quang ở khoảng 430 nm.

Dữ liệu về mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch Quinine sunfat và GT12 sau khi xử lý số liệu bằng phần mềm OrginPro 8.5 được mô tả trong hình 3b và 4b. Bảng 1 thống kê số liệu về hệ số góc và

hệ số hồi quy tuyến tính của hai dung dịch trên. Đồng thời, kết quả tính toán hiệu suất lượng tử (quy đổi thành %) tương ứng với các thời gian nung khác nhau của dung dịch thối quả gấc theo công thức (1) cũng được liệt kê ở trong bảng này.

**Bảng 1.** Số liệu về hệ số góc, hệ số hồi quy tuyến tính và tính toán hiệu suất lượng tử của dung dịch Quinine sulfate và cacbon nano

Thời gian nung	Ký hiệu	Hệ số góc	Hệ số hồi quy tuyến tính	Hiệu suất lượng tử (%)
	QN	562630000	0,99004	
4 giờ	GT4	25997000	0,9993	2,495
6 giờ	GT6	28351600	0,99934	2,721
8 giờ	GT8	31218200	0,99564	2,996
10 giờ	GT10	33383400	0,99431	3,204
12 giờ	GT12	34313900	0,99832	3,293
14 giờ	GT14	21852100	0,99338	2,097

Dựa vào bảng 1, có thể thấy hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano có nguồn gốc từ thối quả gấc thay đổi theo thời gian nung và có giá trị thay đổi từ 2,097% đến 3,293%. Trong đó, dung dịch chứa phần thối quả gấc thủy nhiệt ở 190°C trong thời gian 12 giờ cho hiệu suất lượng tử có giá trị cao nhất. Một số nghiên cứu trước đây nhận định rằng, việc kéo dài thời gian thủy nhiệt sẽ hỗ trợ quá trình hình thành CDs và đạt được sự ổn định về mặt cấu trúc, dẫn đến cường độ phát quang mạnh [17]. Bên cạnh đó, quá trình này cũng làm gia tăng mật độ hạt và dẫn đến quá trình dập tắt phát quang vì nồng độ cũng có thể sẽ xảy ra đồng thời như đã đề cập trong một nghiên cứu của nhóm tác giả Zulfajri [16]. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi vì vậy khá phù hợp với công bố trước đây của Hoan và các cộng sự khi nghiên cứu vai trò của thời gian thủy nhiệt đến tính chất quang của vật liệu CDs [17].

#### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, phần thối màu đỏ bao quanh hạt của quả gấc đã được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu để chế tạo thành công dung dịch hạt cacbon nano theo phương pháp thủy nhiệt. Nhiệt độ thủy nhiệt được chúng tôi lựa chọn là 190°C với các thời gian nung thay đổi từ 4 giờ đến 14 giờ. Hạt cacbon thu được có đường kính trung bình là  $3,549 \pm 1,119$  nm. Dung dịch hạt cacbon nano có cực đại phát quang ở khoảng bước sóng 430 nm khi kích thích bằng bức xạ 340 nm. Hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano chế tạo từ vật liệu này thay đổi từ 2,097% đến 3,293%, trong đó, hiệu

suất lượng tử đạt cực đại khi vật liệu được nung ở 190°C trong 12 giờ. Các nghiên cứu cơ bản tiếp theo 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 Đại học Huế mã số DHH2023-01-208.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. H. Haryadi, M. R. W. Purnama, A. Wibowo (2018). C Dots Derived from Waste of Biomass and Their Photocatalytic Activities, *Indones. J. Chem.*, Vol. 18, No. 4, pp. 594-599.
- [2]. H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S. T. Lee (2012). Carbon nanodots: synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, No. 46, pp. 24230-24253.
- [3]. S. Sahu, B. Behera, T. K. Maiti, 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, No. 70, pp. 8835-8837.
- [4]. S. C. Ray, A. Saha, N. R. Jana, R. Sarkar (2009). Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, No. 43, pp. 18546-18551.
- [5]. B. De, N. Karak (2013). A green and facile approach for the synthesis of water-soluble fluorescent carbon dots from banana juice, *RSC Adv.*, Vol. 3, No. 22, pp. 8286-8290.
- [6]. 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, No. 40, pp. 12736-12737.
- [7]. S. Y. Lim, W. Shen, Z. Gao (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 44, pp. 362-381.
- [8]. J. Zuo, T. Jiang, X. Zhao, X. Xiong, S. Xiao, and Z. Zhu (2015). Preparation and application of fluorescent carbon dots, *J. Nanomater.*, Vol. 2015, 787862.
- [9]. 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.
- [10]. M. W. Allen (2010). Measurement of Fluorescence Quantum Yields, *Thermo Fisher Scientific*, Technical Note: 52019.
- [11]. J. R. Lakowicz (1999). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd 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]. W. Meng, X. Bai, B. Wang, Z. Liu, S. Lu and B. Yang (2019). Biomass-derived carbon dots and their applications, *Energy Environ. Mater.*, Vol. 2, pp. 172-192.
- [14]. Y. Liu, Y. Liu, M. Park, S. J. Park, Y. Zhang, M. R. Akanda, B. Y. Park, H. Y. Kim (2017). Green synthesis of fluorescent carbon dots from carrot juice for in vitro cellular imaging, *Carbon Letters*, Vol. 21, pp. 61-67.
- [15]. H. Sutanto, I. Alkian, N. Romanda, I. W. L. Lewa, I. Marhaendrajaya, and P. Triadyaksa (2020). High green-emission carbon dots and its optical properties: Microwave power effect, *AIP Advances*, Vol. 10.
- [16]. M. Zulfajri, G. Gedda, C.J. Chang, Y.P. Chang, G.G. Huang (2019). Cranberry beans derived carbon dots as a potential fluorescence sensor for selective detection of Fe<sup>3+</sup> ions in aqueous solution. *ACS Omega*, Vol. 4, No. 13, pp. 15382–15392.
- [17]. B. T. Hoan, P. D. Tam, V. H. Pham (2019). Green Synthesis of Highly Luminescent Carbon Quantum Dots from Lemon Juice. *Journal of Nanotechnology*, p1.

## **EFFECT OF HYDROTHERMAL ANNEALING TIME ON FLUORESCENCE QUANTUM YIELDS OF CARBON NANODOTS FROM GAC (*Momordica cochinchinensis* Spreng) FRUIT**

**Le Xuan Diem Ngoc\***, Ngo Khoa Quang

University of Sciences, Hue University

\*Email: lexuandiemngoc@hueuni.edu.vn

### **ABSTRACT**

This study uses a hydrothermal method to present the effect of heating time on the quantum yield of carbon nanodot solutions synthesized from the aril of Gac fruit using the. Specifically, we used 5g of the red aril surrounding the Gac seed, finely chopped and mixed with 80 mL of distilled water. The mixture was then placed in a teflon vessel and subjected to hydrothermal treatment at 190°C for varying durations of 4 hours, 6 hours, 8 hours, 10 hours, 12 hours, and 14 hours. The resulting solution was filtered through qualitative filter paper and centrifuged at 14,000 rpm to remove larger particles. We used a Quinine sulfate solution as a reference to determine the quantum yield and employed the comparative method. The results indicate that the quantum yield of the carbon nanodot solution synthesized from Gac fruit varies with the hydrothermal treatment duration, ranging from 2.097% to 3.293%.

**Keywords:** Carbon nanodots, quantum yield, Gac fruit.





**Lê Xuân Diễm Ngọc** sinh ngày 06/12/1984 tại Thừa Thiên Huế. Bà tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Vật lý học tại trường Đại học Khoa học, ĐH Huế năm 2007, tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Quang học năm 2009 tại trường Đại học Khoa học, ĐHH Huế. Bà công tác tại Khoa Vật lý trường Đại học Khoa học, ĐH Huế từ năm 2009.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Quang học, Khoa học vật liệu, Vật liệu nano.



**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). Từ năm 2007 đến nay, ông giảng dạy tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Vật liệu carbon nano, Cộng hưởng plasmon bề mặt, và các hoạt động thực hành STEM.