

XÁC ĐỊNH HIỆU SUẤT LƯỢNG TỬ CỦA DUNG DỊCH CARBON NANO CHẾ TẠO TỪ HẠT KÊ

Nguyễn Tấn Hoàng Vũ¹, Lê Thị Diệu Hiền¹, Lê Xuân Diễm Ngọc¹,
Hồ Thị Thu Hương², Ngô Khoa Quang^{*}

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Trường THPT Chu Văn An, Quảng Ngãi

*Email: khoaquang@gmail.com

Ngày nhận bài: 15/11/2018; ngày hoàn thành phản biện: 6/12/2018; ngày duyệt đăng: 10/12/2018

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành xác định hiệu suất lượng tử của dung dịch Carbon nano được chế tạo từ hạt kê. Dung dịch Carbon nano được chế tạo bằng cách thủy nhiệt hạt kê trong bình Teflon và ly tâm ở tốc độ cao để loại các hạt có kích thước lớn. Áp dụng phương pháp so sánh, kết quả tính toán giá trị hiệu suất lượng tử của dung dịch carbon nano từ hạt kê là 5,67%. Giá trị hiệu suất lượng tử đạt được là khá cao khi so sánh với các sản phẩm là hạt Carbon nano có nguồn gốc tự nhiên được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt.

Từ khóa: Hạt Carbon nano, hạt kê, hiệu suất lượng tử.

1. MỞ ĐẦU

Với các tính chất quang học riêng biệt, vật liệu phát quang có kích thước nano ngày càng được quan tâm nghiên cứu và triển khai ứng dụng trong hầu hết các lĩnh vực của cuộc sống như sinh học, y học, điện tử, chiếu sáng, ... [1, 2]. Nằm trong họ các vật liệu Carbon nano, sự xuất hiện của các hạt Carbon nano (còn được gọi là chấm lượng tử Carbon hay C-dots) phát quang đang thu hút sự chú ý đặc biệt của các nhóm nghiên cứu trên thế giới bởi tính chất lý hóa và đặc tính tương thích sinh học đầy lý thú [3].

Hiện tại, các nghiên cứu nhằm triển khai ứng dụng vật liệu hạt Carbon 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 carbon nano [4]. 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

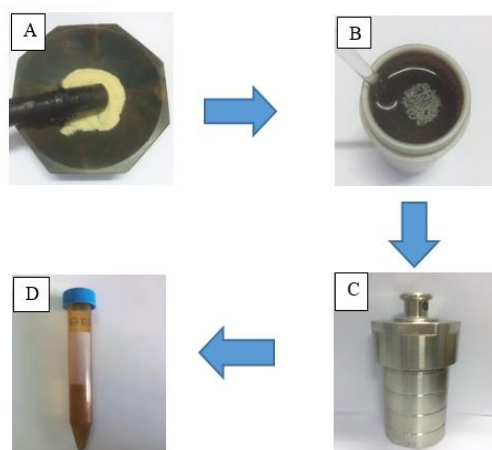
lượng tử (Quantum yield-QY) là một tham số rất cơ bản, việc xác định giá trị hiệu suất lượng tử của một vật liệu phát quang mới là bước quan trọng trong quá trình mô tả đặc tính vật lý của loại vật liệu đó [5].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kỹ thuật chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có chi phí thấp và thân thiện với môi trường, áp dụng kỹ thuật này để tổng hợp Carbon nano từ hạt kê. Hạt Carbon nano sau khi chế tạo có khả năng tan tốt trong nước mà không cần phải thụ động hóa bề mặt. Đặc biệt, hiệu suất lượng tử của dung dịch Carbon đã được xác định dựa trên phương pháp so sánh. 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 Carbon chế tạo được và dung dịch Quinine sulfate.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo dung dịch carbon nano

Quy trình chế tạo dung dịch chứa hạt carbon nano từ hạt kê bằng phương pháp thủy nhiệt được tiến hành qua các bước như mô tả trong hình 1. Hạt kê sấy khô (6,4 gram) được nghiền mịn và hòa với 80 mL nước cất hai lần. Tiếp theo, toàn bộ hỗn hợp được thủy nhiệt ở nhiệt độ 200°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 12000 vòng/phút trong 10 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 thí nghiệm tiếp theo.



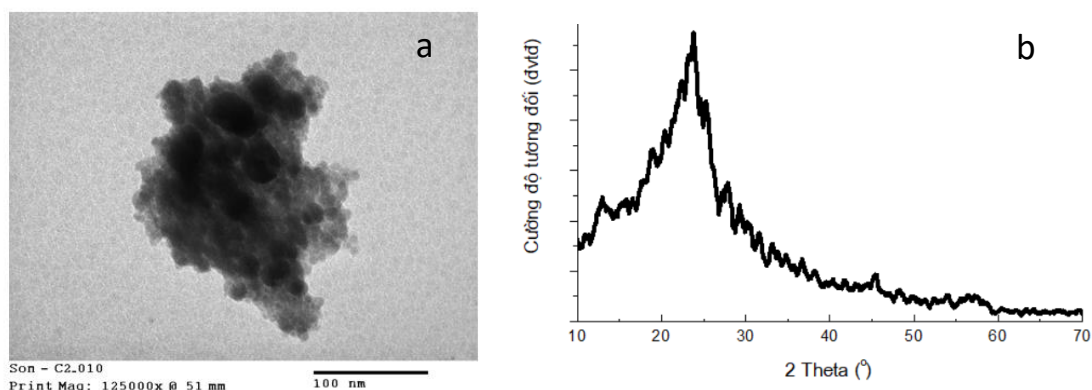
Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu C-dots từ hạt kê. (a) Hạt kê được nghiền mịn. (b) Bột hạt kê được hòa với nước cất hai lần. (c) Dung dịch được thủy nhiệt trong bình Teflon. (d) Sản phẩm C-dots sau khi đi qua giấy lọc và đã được ly tâm.

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

Để đánh giá cấu trúc sản phẩm carbon 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 2θ được quét từ 1° đến 70° . Kích thước và hình thái học của dung dịch chứa C-dots cũng được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL JEM-1010 (JEOL, Nhật Bản) ở điện áp gia tốc điện tử là 80 kV. Sau đó, hiệu suất lượng tử của dung dịch Carbon nano được thực hiện theo quy trình chuẩn như mô tả trong tài liệu tham khảo [6]. Quinine sulfate (hãng AnalaR NORMAPUR) được chúng tôi sử dụng làm dung dịch chuẩn. Trong quá trình tính toán hiệu suất lượng tử, 3 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 320 nm [5]. 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 Carbon nano được pha loãng trong nước cất 2 lần (chiết suất $n = 1,33$) [7]. Phổ phát quang của hai loại dung dịch trên đều được đo tại giá trị bước sóng kích thích là 320 nm. Sau đó, giá trị hiệu suất lượng tử của dung dịch carbon nano sẽ được xác định bằng cách so sánh độ hấp thụ (tại bước sóng 320 nm) và diện tích dưới đường cong phổ phát quang (kích thích tại bước sóng 320 nm) của dung dịch Carbon nano với mẫu chuẩn là dung dịch Quinine sulfate. Các phép đo phổ phát quang và phổ hấp thụ được chúng tôi thực hiện trên máy Fluorolog FL-22 (Horiba, Nhật Bản) và GENESYS 10S UV-Vis (Thermo Scientific, Mỹ).

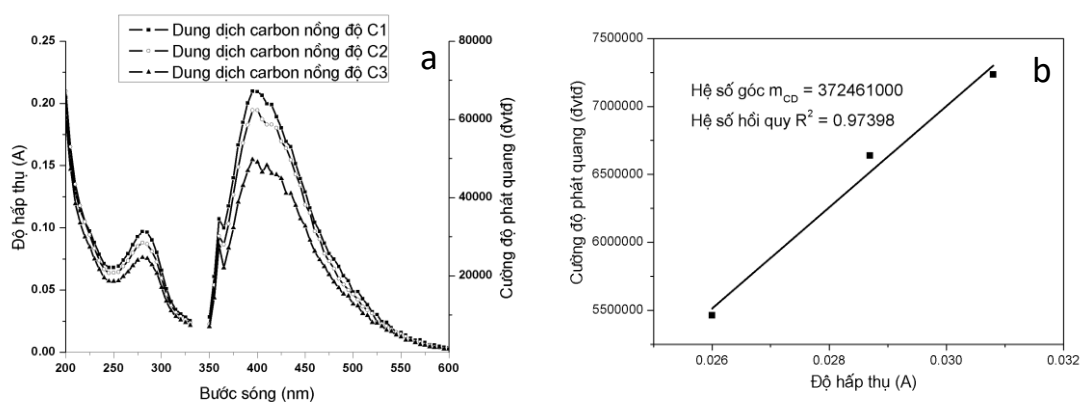
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 là ảnh kích thước hạt của dung dịch carbon nano được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua. Kết quả quan sát dưới ảnh TEM cho thấy sự xuất hiện các hạt carbon với kích thước từ 10 đến 30 nm co cụm, kết tụ với nhau. Đây là hiện tượng thường xảy ra đối với các vật liệu ở kích thước nano nhằm giảm tổng năng lượng bề mặt [8]. 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 Carbon có cấu trúc vô định hình [2, 9].

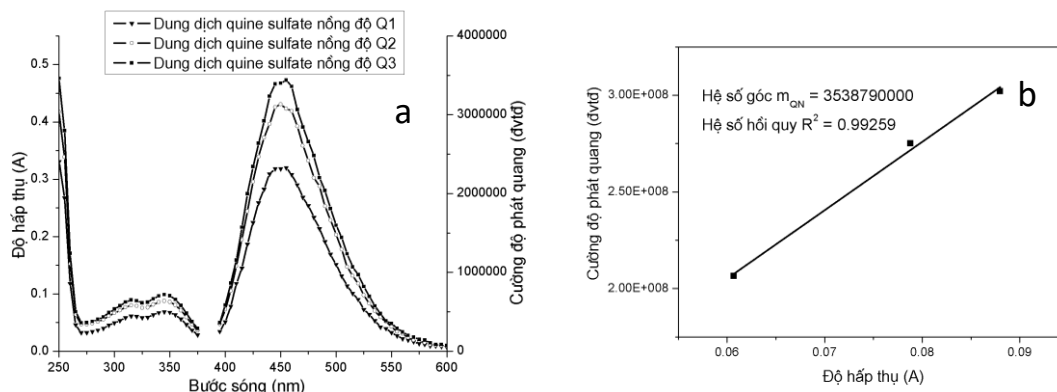


Hình 2. (a) Ảnh TEM của dung dịch Carbon với thanh định cỡ là 100 nm. (b) Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu Carbon.

Hình 3a, 4a mô tả kết quả đo phổ hấp thụ và phổ phát quang của lần lượt các dung dịch Carbon nano và Quinine sulfate khi được pha ở các giá trị nồng độ khác nhau. Sau khi xử lý số liệu bằng phần mềm Origin 8.5, dữ liệu mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích dưới đường cong phổ phát quang của dung dịch Carbon nano và Quinine sulfate 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.



Hình 3. (a) Phổ hấp thụ (phía trái hình vẽ) và phổ phát quang (phía phải hình vẽ) của dung dịch carbon 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 Carbon



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

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

Dung dịch Quinine sulfate		Dung dịch carbon nano	
Độ hấp thụ	Diện tích dưới đường cong phổ phát quang	Độ hấp thụ	Diện tích dưới đường cong phổ phát quang
0,0607	206500000	0,0260	5463000
0,0788	275100000	0,0287	6640000
0,0880	302000000	0,0308	7234000

Hiệu suất lượng tử của dung dịch Carbon nano lúc này được xác định bằng công thức [6]:

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

Trong đó, Q : hiệu suất lượng tử của dung dịch; m : 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 : chiết suất dung dịch. Chỉ số R chỉ giá trị ứng với 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 Carbon nano có giá trị:

$$Q = 0,54 \left(\frac{372081000}{353879000} \right) \left(\frac{1,33^2}{1,33^2} \right) = 0,0567$$

Như vậy, hiệu suất lượng tử của dung dịch Carbon nano có nguồn gốc từ hạt kê có giá trị 5,67%. So sánh với các kết quả tính toán hiệu suất lượng tử từ các tiền chất khác đã công bố như: sữa đậu nành ($Q = 2,6\%$), yến mạch ($Q = 1,2\%$ và $Q = 3,0\%$), thuốc lá ($Q = 3,2\%$), vỏ cây liễu ($Q = 6,0\%$), cây rau mùi ($Q = 6,48\%$) hay vỏ dưa hấu ($Q = 7,1\%$), ta thấy rằng giá trị hiệu suất lượng tử của dung dịch Carbon nano thu được với tiền chất là hạt kê là khá cao [4, 10 - 14].

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu Carbon nano chế tạo từ hạt kê bằng phương pháp thủy nhiệt ở 200°C trong 4 giờ. Kết quả nghiên cứu vi cấu trúc cho thấy, hạt Carbon nano có kích thước trong khoảng 10÷30 nm. Hiệu suất lượng tử của vật liệu Carbon nano được chế tạo từ hạt kê là 5,67%. Đây là giá trị khá cao khi so sánh với vật liệu hạt Carbon nano nguồn gốc tự nhiên khác được tổng hợp từ phương pháp thủy nhiệt. Kết quả nghiên cứu bước đầu cho khả năng 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C. Ding, A. Zhu and Y. Tian (2014). Functional surface engineering of C-dots for fluorescent biosensing and in vivo bioimaging, *Acc. Chem. Res.*, Vol. 47, pp. 20-30.
- [2]. W. Li, Z. Yue, C. Wang, W. Zhang and G. Liu (2013). An absolutely green approach to fabricate carbon nanodots from soya bean grounds, *RSC Adv.*, Vol. 3, pp. 20662-20665.
- [3]. P.C. Hsu, Z.Y. Shih, C.H. Lee and H.T. Chang (2012). Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots, *Green Chem.*, Vol. 14, pp. 917-920.
- [4]. 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 Carbondots for ratiometric sensing and cellular imaging, *Sens. Actuators B*, Vol. 210, pp. 533-541.
- [5]. 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.
- [6]. M. W. Allen (2010). Measurement of Fluorescence Quantum Yields, *Thermo Fisher Scientific*, Technical Note: 52019.
- [7]. J. R. Lakowicz (1999). *"Principles of Fluorescence Spectroscopy"*, 2nd ed., Springer, pp. 52-53.
- [8]. H. D. Beyene, A. A. Werkneh, H. K. Bezabh and T. G. Ambaye (2017). Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review, *Sustainable Mater. Technol*, Vol. 13, pp. 18-23.

- [9]. R. Vikneswaran, S. Ramesh and R. Yahya (2014). Green synthesized carbon nanodots as a fluorescent probe for selective and sensitive detection of iron (III) ions, *Mater. Lett.*, Vol. 136, pp. 179 – 182.
- [10]. C. Zhu, J. Zhai and S. Dong (2012). Bifunctional fluorescent Carbondots: green synthesis via soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction, *Chem. Commun.*, Vol. 48, pp. 9367–9369.
- [11]. Y. Sha, J. Lou, S. Bai, D. Wu, B. Liu and Y. Ling (2013). Hydrothermal synthesis of nitrogen containing Carbondots as the high-efficient sensor for copper (II) ions, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 48, pp. 1728–1731.
- [12]. X. Qin, W. Lu, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi, and X. Sun (2013). Green, low-cost synthesis of photoluminescent carbon dots by hydrothermal treatment of willow bark and their application as an effective photocatalyst for fabricating Au nanoparticles–reduced graphene oxide nanocomposites for glucose detection, *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 3, pp. 1027–1035.
- [13]. A. Sachdev and P. Gopinath (2015). Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents, *The Analyst*, Vol. 140, pp. 4260–4269.
- [14]. [14]. J. Zhou, Z. Sheng, H. Han, M. Zou, and C. Li (2012). Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source, *Mater. Lett.*, Vol. 66, pp. 222–224.

QUANTUM YIELD MEASUREMENT OF THE CARBON NANODOTS FROM MILLET

Nguyen Tan Hoang Vu¹, Le Thi Dieu Hien¹, Le Xuan Diem Ngoc¹,
Ho Thi Thu Huong², Ngo Khoa Quang^{1*}

¹ Faculty of Physics, University of Sciences, Hue University

² Chu Van An High School, Quang Ngai

*Email: khoaquang@gmail.com

ABSTRACT

We measured quantum yield of the carbon nanodots (C-dots) from millet. The dried millet was heated in a 100 mL Teflon-lined autoclave and extracted by centrifugation to remove the large particles. By using comparative method, the obtained C-dots solution gives quantum yield of 5.67%. The result indicated a good fluorescence quantum yield of C-dots from millet compared with others fabricated from natural biomass.

Keywords: Carbon nanodots, millet, quantum yield.



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.



Lê Thị Diệu Hiền sinh ngày 03/02/1989 tại Thành phố Huế. Năm 2011, bà tốt nghiệp Cử nhân ngành Vật lý Tiên tiến tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế. Năm 2013, bà tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Vật lý lý thuyết - Vật lý toán tại trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế. Từ năm 2013 đến nay, bà giảng dạy tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu có cấu trúc nano, mô phỏng lý thuyết.



Lê Xuân Diễm Ngọc sinh ngày 06/12/1984 tại Thành phố Huế. Năm 2007, bà tốt nghiệp Cử nhân ngành Vật lý tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Năm 2009, bà tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Quang học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 2010 đến nay, bà giảng dạy tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: phân tích quang, vật liệu phát quang.



Hồ Thị Thu Hương sinh ngày 28/10/1977 tại Quảng Ngãi. Năm 2001, bà tốt nghiệp Cử nhân ngành Vật lý - KTCN tại Trường Đại học Sư phạm Quy Nhơn. Từ năm 2001 đến nay, bà là giáo viên giảng dạy tại Trường THPT Chu Văn An, Quảng Ngãi.



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: Hiệu ứng Quang phi tuyến, Cộng hưởng plasmon bề mặt, Vật liệu có cấu trúc nano.