

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHEN

Nguyễn Hải Yến^{1,4}, Nguyễn Mạnh Hùng², Đào Việt Thắng², Phạm Lan Hương³, Trần Thị Châm¹,
Bùi Hùng Thắng¹, Nguyễn Cao Khang^{3*}

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;

² Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mỏ-Địa chất, 18 Phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội;

³ Trung tâm Khoa học và Công nghệ Nano, Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội;

⁴ Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: khangnc@hnue.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày quy trình công nghệ chế tạo vật liệu chấm lượng tử graphen bằng phương pháp thủy nhiệt. Lần lượt thay đổi các điều kiện về nhiệt độ thủy nhiệt, thời gian thủy nhiệt, nồng độ NaOH để tìm ra các điều kiện tối ưu tổng hợp chấm lượng tử graphen. Sự phát huỳnh quang có thể điều chỉnh được thông qua quá trình chế tạo được chứng minh bằng phổ hấp thụ và huỳnh quang. Từ đó đã tìm ra được điều kiện tối ưu nhất để chế tạo chấm lượng tử graphen có tính phát quang tốt.

Từ khoá: chấm lượng tử, graphene, thủy nhiệt.

GIỚI THIỆU

Chấm lượng tử là một tinh thể bán dẫn có kích thước vài nm có thể được tạo ra từ các vật liệu bán dẫn, kim loại hoặc polyme. Hoạt động của điện tử trong một chấm lượng tử vì vậy rất khác thường vì điện tử xem như bị nhốt trong một không gian chật hẹp. Khả năng giam giữ điện tử của chấm lượng tử được diễn ra theo cả ba chiều trong một khoảng cỡ bước sóng de Broglie của các điện tử. Những tính chất của vật liệu này thường thể hiện đặc tính trung gian giữa những khối lớn bán dẫn và các phân tử rời rạc [1].

Chấm lượng tử graphen (GQDs) là các hạt nano graphene, có kích thước đủ nhỏ để làm xuất hiện các đặc tính của cơ học lượng tử, chúng đủ nhỏ để gây nên sự giam giữ lượng tử và hiệu ứng giam giữ lượng tử [2]. GQDs có tỷ lệ diện tích bề mặt khá lớn và có khả năng phân tán tốt trong nước nhờ các nhóm chức năng sinh ra từ quá trình tổng hợp vật liệu. GQDs cũng thể hiện cấu trúc lớp như graphene thông thường nhưng các tính chất quang phổ của nó phụ thuộc vào phương pháp tổng hợp và các nhóm chức ở cạnh. Hơn nữa, so với các chấm lượng tử bán dẫn, các GQDs cho thấy nhiều ưu điểm như sự trợ về mặt hóa học, tính tương thích sinh học, dễ chế tạo và độc tính thấp. Bên cạnh đó GQDs cũng có thể làm giảm đáng kể mức độ độc hại do kim loại gây ra so với các chấm lượng tử truyền thống. Vì vậy GQDs có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như trong sinh học [3], điện tử [4],

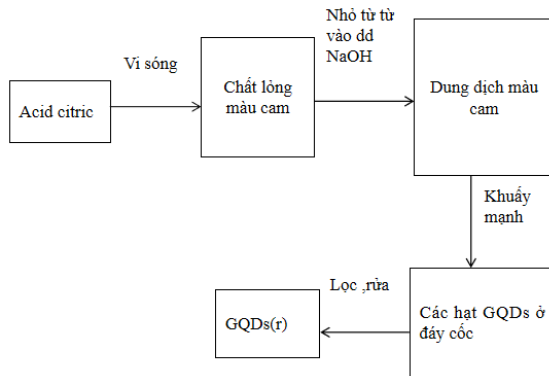
năng lượng [5], vật liệu xúc tác [6], y học và xử lý quang học [7,8]. Wen-Wen Liu và cộng sự [9] đã nghiên cứu sử dụng GQDs làm vật liệu điện cực lý tưởng cho siêu tụ điện. Dan Qu và cộng sự [10] đã nghiên cứu chế tạo vật liệu GQDs biến tính trên cơ sở lưu huỳnh và nitơ bằng phương pháp thủy nhiệt. Jingjie Wu và cộng sự [11] trong một công bố của mình đã trình bày kết quả tổng hợp vật liệu trên cơ sở GQDs biến tính bằng nitơ ứng dụng làm xúc tác cho quá trình chuyển hoá tổng hợp hydrocarbon từ CO₂. Kết quả nghiên cứu cho thấy, xúc tác các vật liệu GQDs pha nitơ có hoạt tính cao tương đương với xúc tác nano kim loại Cu và cao hơn GQDs không biến tính, với hiệu quả chuyển hoá CO₂ lên đến 90% với độ chọn lọc etylen và ethanol lên tới 45%. Có thể thấy, có rất nhiều cách chế tạo vật liệu nền GQDs, mỗi nghiên cứu thường chọn ra một cách phù hợp cho những ứng dụng của mình.

Mục đích của nghiên cứu này là tìm ra điều kiện tối ưu để chế tạo chấm lượng tử graphen. Bằng cách thay đổi và tối ưu hoá các điều kiện về nhiệt độ, nồng độ và thời gian thủy nhiệt, chúng tôi đã tìm ra quy trình chế tạo GQDs có khả năng phát quang tốt.

THỰC NGHIỆM

Dụng cụ bao gồm cân, lò vi sóng, bếp khuấy từ, con từ, cốc thí nghiệm, pipet, tủ sấy, lò nung, bình thủy nhiệt. Các hóa chất là Acid citric, NaOH, Ethanol. 4,2 gam acid citric cho vào lò vi sóng ở công suất 700 W trong thời gian 5 phút

sau đó nhỏ từ từ vào dung dịch NaOH 0,6 M, khuấy từ đến khi được dung dịch đồng nhất. Thủy nhiệt dung dịch trên ở 160 °C trong 4 giờ ta thu được dung dịch QGDs. Trộn dung dịch sau thủy nhiệt với etanol theo tỉ lệ 1/3 về thể tích trong điều kiện khuấy mạnh 30 phút rồi để lắng đọng trong 1 ngày thấy các hạt QGDs ở đáy bình. Lọc rửa lấy kết tủa ta thu được QGDs.

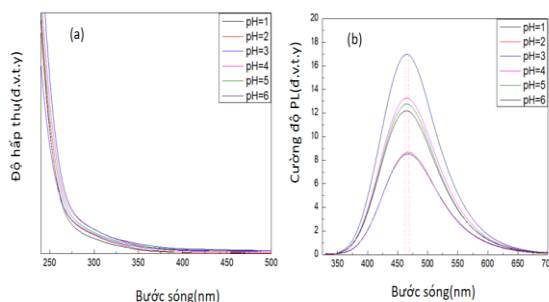


Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo QGDs.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để nghiên cứu ảnh hưởng của độ pH lên tính chất của mẫu, các mẫu chế tạo bằng lò vi sóng ở công suất 800 W trong thời gian 4 phút. Sau đó, mẫu được phân tán trong 100 ml nước và khảo sát trong môi trường axit (pH từ 1-6) và môi trường bazơ (pH từ 7-12). pH của dung dịch được điều chỉnh tăng dần bằng dung dịch NaOH 0,25 M.

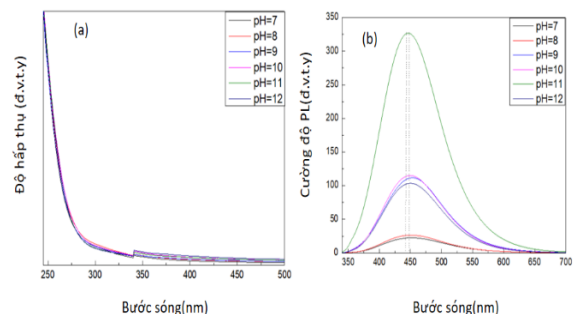
Các phép đo hấp thụ và huỳnh quang được thực hiện để xác định ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp thụ và phát huỳnh quang của các chấm lượng tử graphene. Hình 2 trình bày phổ hấp thụ và huỳnh quang của các mẫu QGDs từ pH =1 đến 6.



Hình 2. Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của QGDs tại môi trường axit.

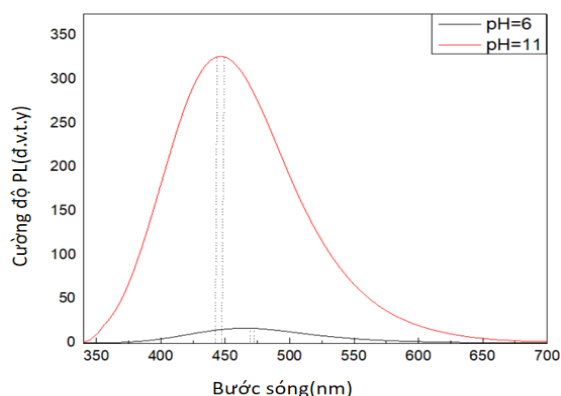
Từ hình 2a ta thấy phổ hấp thụ của QGDs không phụ thuộc vào pH của môi trường. Cường độ phát xạ huỳnh quang được đo, với bước sóng kích thích 365 nm, trong môi trường axit như thể hiện trong hình 2b, cường độ huỳnh quang của

QGDs tăng dần khi pH tăng lên và lớn nhất ở pH=6 trong khi vị trí đỉnh phát xạ ít thay đổi khi pH thay đổi và ổn định tại bước sóng 465nm. Điều này được giải thích là do khi pH của dung dịch thấp, nhóm chức năng cacboxylic là -COOH không được tích điện. Trong điều kiện này, các QGD tương tác thuận lợi với các electron trong dung dịch. Quá trình chuyển đổi không bức xạ là mạnh và quá trình chuyển đổi bức xạ yếu. Do đó, cường độ phát huỳnh quang bị giảm ở các mức pH thấp và tăng dần ở pH cao. Các phép đo hấp thụ và huỳnh quang được thực hiện để xác định ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp thụ và phát huỳnh quang của các chấm lượng tử graphene. Hình 3 trình bày phổ hấp thụ và huỳnh quang của các mẫu QGDs từ pH=7 đến 12



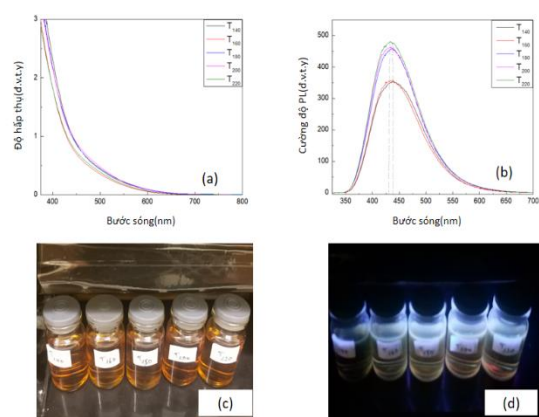
Hình 3. Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của QGDs tại môi trường bazơ.

Từ Hình 3a ta thấy phổ hấp thụ của QGDs tại các pH khác nhau gần như không thay đổi tuy nhiên cường độ phát xạ huỳnh quang được đo với bước sóng kích thích 365 nm thay đổi và mạnh nhất khi môi trường pH=11 chứng tỏ rằng sự phát huỳnh quang ổn định khi ở trong môi trường kiềm trung bình, ngoài ra vị trí đỉnh phát xạ có sự dịch chuyển nhẹ về bước sóng ngắn hơn. Khi tăng pH lên đến 12 thì cường độ huỳnh quang lại giảm điều này là do ở mức độ pH cao, các nhóm -COO hình thành trên QGDs (và thậm chí có thể rơi ra do thủy phân), dẫn đến giảm cường độ huỳnh quang. Phổ huỳnh quang của QGDs tại pH =6 và 11 đã được so sánh nhằm tìm ra điều kiện pH tốt nhất như hình 4. Ta thấy cường độ huỳnh quang tại pH=11 lớn hơn rất nhiều so với pH=6, ngoài ra vị trí đỉnh phát xạ bị dịch chuyển về bước sóng dài hơn khi pH giảm, vì vậy chúng tôi quyết định chọn pH=11 để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 4. Phổ huỳnh quang của GQDs tại pH=6 và pH=11 (bước sóng kích thích 365 nm).

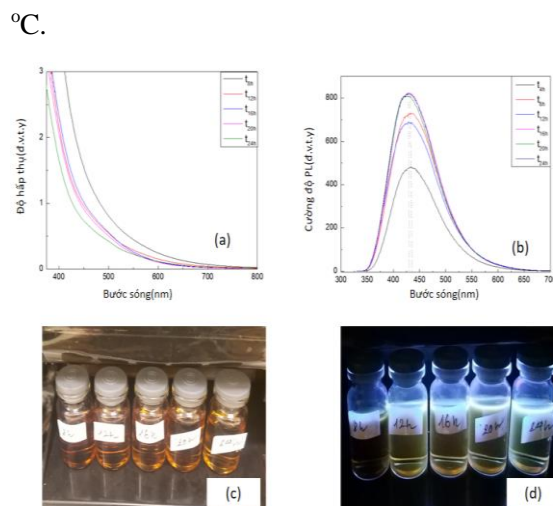
Nhiệt độ thủy nhiệt được thay đổi để thu được các phổ phát xạ huỳnh quang. Khi nhiệt độ thủy nhiệt được thay đổi từ 160 °C đến 220 °C, sự phát xạ của GQDs thay đổi cường độ cực đại như trong hình 5.



Hình 5. Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của GQDs tại các nhiệt độ khác nhau; GQDs được quan sát bằng mắt thường (c) và được chiếu bằng tia tử ngoại (d).

Sự thay đổi này của bước sóng đỉnh có thể được giải thích bởi kích thước của GQDs được tạo ra. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên, kích thước của GQDs tổng hợp cũng tăng lên. Điều này gây nên sự gia tăng của cường độ huỳnh quang cực đại. Dưới hiệu ứng giới hạn lượng tử, khi kích thước của các GQDs đạt đến bán kính Bohr của exciton, mức năng lượng electron gần mức Fermi chuyển từ gần như liên tục sang rời rạc [12]. Khi kích thước của GQDs tăng lên, phổ phát xạ thường biểu hiện sự dịch chuyển màu đỏ do dải thông HOMO-LUMO giảm.

Kết quả trên hình 5 cho thấy cường độ phát xạ cao nhất thu được từ nhiệt độ thủy nhiệt là 220



Hình 6. Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của GQDs tại các thời gian khác nhau; GQDs được quan sát bằng mắt thường (c) và được chiếu bằng tia tử ngoại (d).

Cuối cùng chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt lên sự phát quang của GQDs. Như trong hình 6b, ta có thể thấy cường độ đỉnh phát xạ của các mẫu thay đổi khi tăng thời gian thủy nhiệt lên ở 4h, 8h, 12h, 16h, 20h và 24h. Cường độ huỳnh quang tăng mạnh khi tăng thời gian thủy nhiệt từ 4h lên 8h và 12h, lớn nhất tại 16h, 20h và 24h. Điều này có thể được giải thích là khi tăng thời gian thủy nhiệt thì hiệu suất chuyển hóa từ GO sang GQDs cao hơn và khi đến 16h gần như không tăng nữa cho thấy có thể đã đạt được hiệu suất chuyển hóa gần như tối đa.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu chấm lượng tử graphene có khả năng phát quang tốt. Các điều kiện chế tạo như thời gian vi sóng, công suất vi sóng, nhiệt độ thủy nhiệt, nồng độ NaOH đóng vai trò quan trọng làm thay đổi tính chất hấp thụ và tính chất huỳnh quang của GQDs. Điều kiện tối ưu cho việc chế tạo này là vi sóng ở công suất 800 W trong thời gian 4 giờ, dung môi NaOH chứa GQDs có độ pH=11, nhiệt độ thủy nhiệt là 220 °C và thời gian thủy nhiệt là 16 giờ.

Tài liệu tham khảo

1. Zhou X. J., Zhang Y., Wang C., et al, Photo-Fenton reaction of graphene a new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage ACSNano, 6 (8), 2012, 6592-6599.
2. Jianhua S., Yihua Z., Xiaoling Y. and Chunzhong L., Graphene quantum dots: emergent nanolightsfor bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices, Chem. Commun., 48, 2012,

- 3686-3699.
3. Ran X., Sun H., Pu F., et al, Ag nanoparticle-decorated graphene quantum dots for label-free, rapid and sensitive detection of Ag and biothiols, *Chem. Commun.*, 49 (11), 2013, 1079-1081.
 4. Gupta V., Chaudhary N., Srivastava R., et al, Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (26), 2011, 9960-9963.
 5. Sun H., Ji H., Ju E., Guan Y., Ren J. and Qu X., Synthesis of fluorinated nonfluorinated graphene quantum dots through a new top-down strategy for long-time cellular imaging, *Chem.-Eur. J.*, 21 (9), 2015, 3791-3797.
 6. Duosi T. Jingjing L., Xiaomei Y. and Longtian K., The graphene oxide derived graphene quantum dots with different photoluminescence properties and peroxidase-like catalytic activity, *RSC Adv.*, 6, 2016, 50609-50617.
 7. Ge J., Jia Q., Liu W., et al. Red-Emissive Carbon Dots for Fluorescent, Photoacoustic, and Thermal Theranostics in Living Mice, *Adv. Mater.*, 27 (28), 2015, 4169-4177.
 8. Ge J., Lan M., Zhou B., et al. A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation, *Nat. Commun.*, 5: 4596, 2014, 8 pages.
 9. Wen-Wen L., Ya-Qiang F., Xing-Bin Y., et al, Superior Micro Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (33), 2013, 4111-4122.
 10. Dan Q., Min Z., Peng D., et al, Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalyst, *Nanoscale*, 5 (24), 2013, 12272-12277.
 11. Jingjie W., Sichao M., Jing S., et al. A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates, *Nat. Commun.*, 7 (13869), 2016, 6 pages.
 12. Y. Dong, J. Shao, C. Chen, et al., *Carbon*, 50 (12), 4738 (2012).
 13. Kaiyu Wang, Synthesis and Luminescent Properties of Graphene Quantum Dots (GQDs) for Fluorescence Quenching by Titanium Dioxide Nanoparticles in Water Analysis, MSc Thesis, 2017, Carleton University (DOI: 10.22215/etd/2017-12065)