

## ẢNH HƯỞNG CỦA NHÓM CHỨC QUANG HỌC TRÊN BỀ MẶT ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA CHẤM LƯỢNG TỬ CARBON

Phạm Trường Long<sup>1,2</sup>, Nguyễn Thị Quỳnh<sup>1,3</sup>, Đinh Thị Châm<sup>1</sup>,  
Doãn Diệu Thúy<sup>1</sup>, Đỗ Thị Kiều Loan<sup>1</sup>, Bui Thị Thu<sup>1</sup>, Bui Thu Hà<sup>1</sup>,  
Đỗ Thị Mỹ Ngọc<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thanh Hương<sup>1</sup>, Trần Nhật Anh<sup>1</sup>,  
Nguyễn Xuân Bách<sup>1</sup>, Mai Xuân Dũng<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, <sup>2</sup>Đại học Cần Thơ

<sup>3</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

### TÓM TẮT

Chấm lượng tử carbon (CQDs: carbon quantum dots) đang được đặc biệt quan tâm nghiên cứu vì chúng có khả năng phát xạ huỳnh quang trong vùng nhìn thấy với hiệu suất cao và đặc biệt là không độc hại như CdSe QDs. Cấu trúc CQDs được đề xuất gồm ba thành phần: (1) lõi gồm một hoặc nhiều hệ đa vòng liên hợp PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon), (2) nhóm chức quang học F (fluorophore) và (3) các nhóm chức quyết định độ tan trên bề mặt. Mặc dù vậy, chưa có nhiều nghiên cứu về sự hình thành và ảnh hưởng của F đến tính chất quang học của CQDs. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp CQDs có nhóm chức -COOH trên bề mặt rồi tiến hành biến tính với ethylenediamine (EDA). Kết quả phân tích cấu trúc và quang học cho thấy, nhóm chức quang học F hình thành sau quá trình biến tính với EDA. F làm xuất hiện vùng hấp thụ đặc trưng ở 350 nm và tăng hiệu suất phát xạ huỳnh quang từ 14% lên 38%. Kết quả này cho thấy vai trò quan trọng của F đến tính chất quang học của CQDs.

**Từ khóa:** chấm lượng tử carbon, thủy nhiệt, nhóm chức quang học, hóa học bề mặt, huỳnh quang.

### GIỚI THIỆU

Từ khi vô tình được phát hiện vào năm 2004 khi Xiaoyou Xu và cộng sự làm sạch ống nano carbon [1], chấm lượng tử carbon (CQDs) đã thu hút được chú ý của các nhà khoa học vì chúng có khả năng phát xạ huỳnh quang trong vùng nhìn thấy và đặc biệt là không độc hại [2–4]. Đây là những đặc tính quan trọng giúp CQDs trở thành vật liệu thay thế lý tưởng cho CdSe QDs, một họ chấm lượng tử được nghiên cứu cơ bản và ứng dụng chi tiết nhất. Khả năng ứng dụng của CQDs đã được mô tả cho một số lĩnh vực tương tự như CdSe QDs bao gồm vật liệu chuyển hóa quang học [5], vật liệu phát quang trong LEDs [6], xúc tác quang hóa [7] và nhiều ứng dụng khác [8].

So với CdSe QDs, hiệu ứng giam hãm lượng tử (màu sắc phát xạ và phổ hấp thụ phụ thuộc tuyến tính theo kích thước của QD) không thể hiện rõ trên CQDs xuất phát từ bản chất liên kết hóa học giữa phần lõi và các nhóm chức

trên bề mặt. Trong CdSe QDs, phần lõi là tinh thể CdSe có kích thước cỡ vài nanomet quyết định chủ yếu cấu trúc điện tử tính chất quang của QDs. Nhóm chức trên bề mặt CdSe thường là các phối tử tạo liên kết cho - nhận với ion  $\text{Cd}^{2+}$  hoặc  $\text{Se}^{2-}$  chưa bão hòa trên bề mặt tinh thể. Các phối tử bề mặt này thay đổi không đáng kể cấu trúc điện tử và phổ hấp thụ của CdSe QDs mà thường chỉ ảnh hưởng đến hiệu suất phát xạ huỳnh quang của CdSe QDs. Trong khi đó, với CQDs cấu trúc lõi là các hệ đa vòng liên hợp (PAH). Sự giam hãm lượng tử ở PAH không những phụ thuộc vào kích thước hệ liên hợp mà còn phụ thuộc nhiều vào các nhóm chức bề mặt do các nhóm chức này liên kết cộng hóa trị với PAH [9]. Cho đến nay, mối quan hệ giữa kích thước, cấu trúc hóa học bề mặt của CQDs với cơ chế quang học của nó vẫn chưa được làm sáng tỏ như với CdSe QDs.

Cấu trúc được chấp nhận phổ biến của CQDs gồm ba thành phần, PAH, các nhóm chức phân cực đơn giản quyết định độ tan của CQDs như -COOH, -OH, -CONH-... và nhóm

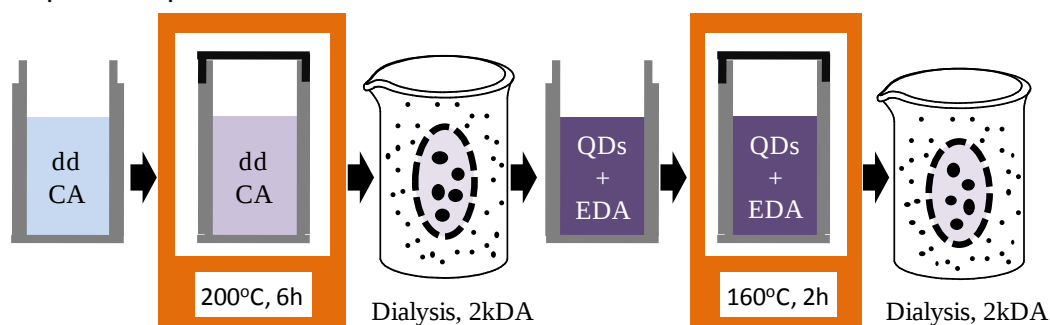
\* Email: xdmai@hpu2.edu.vn

chức quang học F [10–12]. F thường là các dẫn xuất của citrazinic acid, được hình thành khi thủy nhiệt hỗn hợp citric acid (CA) với amine trước khi chúng ngưng tụ với PAH [12,13]. Bằng cách so sánh tính chất quang của CQDs tổng hợp từ CA và các loại amine có khả năng ngưng tụ khác nhau các nghiên cứu này cho rằng F quyết định tính chất quang của CQDs. Mặc dù vậy, cần có những so sánh trực tiếp giữa CQDs có kích thước giống nhau nhưng chỉ khác nhau có hay không nhóm chức F để làm rõ vai trò của F đến tính chất quang của CQDs. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trước tiên tổng hợp CQDs có nhóm chức acid -COOH trên bề mặt, ký hiệu là A-CQD, bằng phương pháp thủy nhiệt CA ở 200°C. A-CQD sau đó được biến tính bằng cách thủy nhiệt với ethylenediamine (EDA) ở 160°C, sản phẩm thu được ký hiệu là A-CQD+EDA. Nghiên cứu cấu trúc và phổ hấp thụ chứng tỏ sự hình thành nhóm chức F trên A-CQD+EDA. Nhóm chức này làm tăng hiệu suất phát xạ lượng tử của CQDs từ 14 lên 38%. Kết quả này chứng tỏ vai trò quan trọng của nhóm chức quang học F đến tính chất quang của CQDs.

#### THỰC NGHIỆM

Chúng tôi sử dụng phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp A-CQDs. Cho 35 ml dung dịch CA (99,8%, Aladdin Chemicals) 2M trong nước cất vào bình bình PPL (polyphenyl) 50 ml; đậy nắp kín rồi cho vào ống thép không gỉ vận chuyển. Bình phản ứng sau đó được đặt trong tủ sấy điện có điều khiển nhiệt độ, duy trì ở 200°C. Sau 6 giờ phản ứng, hỗn hợp được làm nguội tự nhiên, cho vào túi lọc có kích thước lỗ 2000 Da và tiến hành dialysis với nước cất cho đến khi vùng nước cất bên ngoài hoàn toàn trong suốt. Cất quay dịch CQDs bên trong túi lọc để thu được A-CQDs dạng rắn.

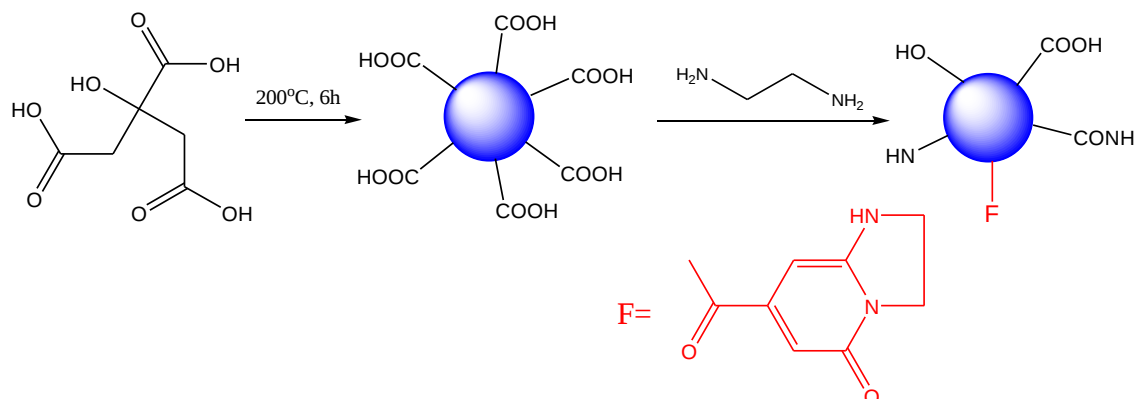
Để biến tính A-CQDs với EDA, chúng tôi hòa tan 0,5 g A-CQDs trong 15 ml dung dịch EDA (99%, Aladdin chemicals) 0,2M trong nước rồi tiến hành thủy nhiệt ở 160°C trong 2 giờ. CQDs thu được cũng được làm sạch bằng dialysis như mô tả ở trên sử dụng màng 2000 Da. Chấm lượng tử thu được là A-CQD+EDA. Để so sánh, chúng tôi cũng thủy nhiệt hai mẫu gồm hỗn hợp CA + EDA tỷ lệ mole 2:3 và EDA ở 160°C trong 2 giờ. Sơ đồ khối thí nghiệm được trình bày vắn tắt trong hình 1.



**Hình 1.** Sơ đồ khối thí nghiệm tổng hợp A-CQDs và biến tính CQDs với EDA.

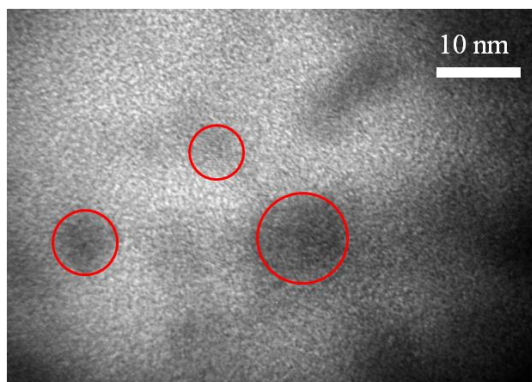
Hình thái và kích thước của CQDs được phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM trên máy JEM 2100 (JEOL, Nhật bản) với thế phát 200 kV sử dụng sợi đốt LaB<sub>6</sub>. Cấu trúc hóa học bề mặt của CQDs được nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại FT-IR. Phổ hồng ngoại được đo với mẫu CQDs khô, đo ở chế độ truyền qua; kết quả là giá trị trung bình sau 32 lần quét từ 400 đến 4000cm<sup>-1</sup>. Phổ được đo trên máy quang phổ hồng ngoại FT/IR6300 của Jasco. Tính chất hấp thụ của CPDs được đo trên máy quang phổ hấp thụ Shimadzu UV-2450 ở chế độ đo độ hấp thụ hai chùm tia trong dung môi nước. Tính chất phát xạ quang học của CPDs được nghiên cứu trên hệ thống quang phổ huỳnh quang Horiba; nguồn kích thích gồm đèn Xe kết hợp bộ tán sắc; hệ thống cảm biến gồm CCD kết hợp bộ tán sắc.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



**Hình 2.** Quy trình tổng hợp và biến tính bề mặt chấm lượng tử carbon

Sơ đồ hình 2 mô tả sự hình thành CQDs, cấu trúc A-CQDs trước và sau khi biến tính với EDA. Trong quá trình thủy nhiệt CA chúng tôi nhận thấy rằng A-CQDs chỉ có thể hình thành ở nhiệt độ tương đối cao (200-260°C) với thời gian thủy nhiệt trên 2 tiếng. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) chụp mẫu A-CQDs thu được khi thủy nhiệt CA ở 200°C, 3h được trình bày trên hình 3. Từ ảnh TEM có thể thấy A-CQDs có cấu trúc đầu carbon, kích thước dao động từ 4 đến 10 nm (đánh dấu bằng các vòng tròn trên hình 3).



**Hình 3.** Ảnh TEM của chấm lượng tử carbon tổng hợp từ citric acid.

Để nghiên cứu sự thay đổi trong cấu trúc hóa học bề mặt của CQDs khi biến tính A-CQDs với EDA, chúng tôi đã tiến hành đo phổ IR của CQDs trước và sau khi biến tính; kết quả được trình bày trong hình 4. Trên mẫu A-CQDs có đỉnh hấp thụ ở  $1714\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động đặc trưng của nhóm  $\text{-C=O}$  trên nhóm  $\text{-COOH}$ ; hai đỉnh ở  $1593$  và  $1544\text{ cm}^{-1}$

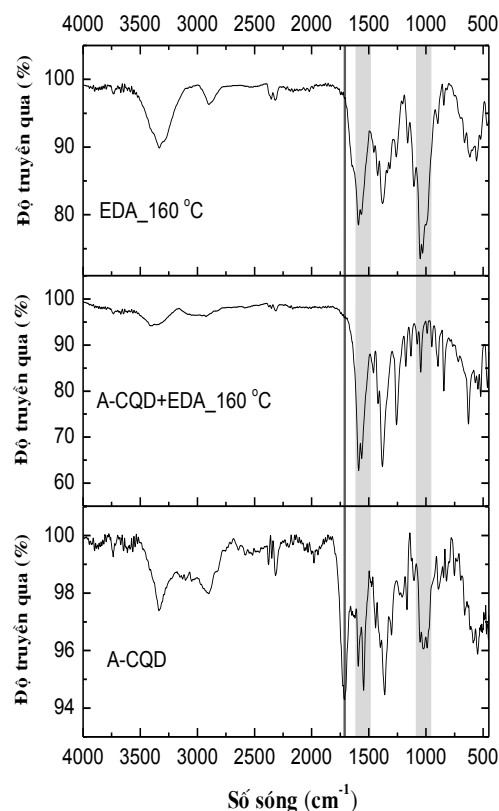
là dao động liên kết  $\text{C-O}$  trong nhóm  $\text{-COOR}$ . Ngoài ra, đỉnh hấp thụ rộng ở  $1025\text{ cm}^{-1}$  là đặc trưng dao động nhóm  $\text{-C-O-}$ . Điều này chứng tỏ trên bề mặt của A-CQDs có các nhóm acid  $\text{-COOH}$  và có thể có ester  $\text{-COOR}$ . Khi xử lý A-CQDs với EDA ở  $160^\circ\text{C}$  trong 2 giờ, các dao động của nhóm  $\text{-C=O}$  và  $\text{-C-O-}$  biến mất; điều này chứng tỏ các nhóm acid (hoặc ester) đã tham gia quá trình ngưng tụ với EDA. Trên A-CQD+EDA có giải hấp thụ rộng với hai đỉnh ở  $1589$  và  $1560\text{ cm}^{-1}$  là dao động của liên kết  $\text{-N-H}$  trên nhóm chức amide [14]. So sánh phổ IR của A-CQDs+EDA và sản phẩm thu được khi thủy nhiệt EDA ở điều kiện tương tự cho thấy sự khác biệt rõ rệt ở vùng hấp thụ  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ . Các phân tích này chứng tỏ sự thay đổi rõ rệt trên cấu trúc hóa học bề mặt của CQDs khi xử lý với EDA và phần nào minh chứng sự hình thành của nhóm chức quang học F như đề xuất trên hình 2.

Để làm rõ hơn về sự hình thành nhóm chức quang học F, chúng tôi tiến hành đo phổ hấp thụ UV-Vis của A-CQD, A-CQD+EDA và so sánh chúng với sản phẩm thu được khi thủy nhiệt hỗn hợp CA+EDA hoặc EDA ở  $160^\circ\text{C}$ , 2h. Kết quả được trình bày trên hình 5a. Có thể thấy A-CQD hay sản phẩm thủy nhiệt EDA ở  $160^\circ\text{C}$  không có đỉnh hấp thụ đặc trưng ở vùng trên  $250\text{ nm}$ . Khi xử lý A-CQDs với EDA ở  $160^\circ\text{C}$  làm xuất hiện một đỉnh hấp thụ rộng, cực đại ở  $346\text{ nm}$  trên A-CQD+EDA; đỉnh hấp thụ này tương tự như

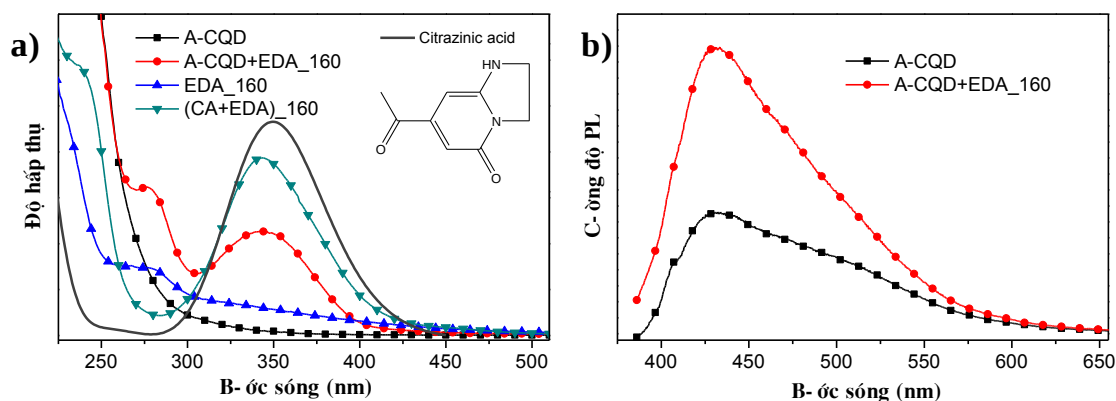
sản phẩm thu được khi thủy nhiệt hỗn hợp CA+EDA ở 160°C. Theo các nghiên cứu trước đây, khi thủy nhiệt hỗn hợp CA và EDA thì nhóm chức quang học F, chẳng hạn citrazinic acid, sẽ hình thành [11–13]. Đặc trưng hấp thụ của citrazinic acid là đỉnh hấp thụ rộng ở khoảng 346 nm như có thể nhìn thấy với mẫu (CA+EDA)<sub>160°C</sub>. Tính toán lý thuyết bằng phương pháp DFT sử dụng basic set 6-31g cũng cho thấy, citrazinic acid có một giải hấp thụ đặc trưng, rộng, cực đại ở 350 nm. Từ sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ đặc trưng ở 346 nm trên A-CQD+EDA có thể khẳng định sự hình thành nhóm chức quang học F tương tự như citrazinic acid trên bề mặt CQDs.

Phổ phát xạ huỳnh quang, hình 5b, thu được trên hai dung dịch A-CQD và A-CQD+EDA có mật độ quang tương đương nhau ở 325 nm cho thấy cường độ phát xạ tăng đáng kể sau khi xử lý với EDA. Bằng cách so sánh phổ huỳnh quang thu được với phổ phát xạ của chất chuẩn quinine sulfate ở cùng điều kiện đo, chúng tôi tính toán được hiệu suất phát xạ lượng tử của A-CQD và A-CQD+EDA (khi kích thích ở 325 nm) lần lượt là 14 và 38%. Điều này chứng tỏ, sự hình thành nhóm chức quang học F không những thay đổi tính chất

hấp thụ của CQDs mà còn tăng đáng kể hiệu suất phát xạ huỳnh quang của CQDs.



**Hình 4.** Phổ FT-IR của CQDs trước và sau khi biến tính với EDA ở 160°C



**Hình 5. a)** Phổ hấp thụ UV-Vis của CQD trước và sau khi xử lý với EDA; Trong **a)** phổ của mẫu so sánh bao gồm sản phẩm thủy nhiệt EDA hay hỗn hợp EDA+ CA ở 160°C, 2h; phổ tính toán lý thuyết của nhóm chức F (citrazinic acid) cũng được đưa vào để so sánh. **b)** Phổ phát xạ huỳnh quang (kích thích ở 325 nm) của CQD trước và sau khi xử lý với EDA.

## KẾT LUẬN

Chấm lượng tử carbon với các nhóm acid - COOH đã được tổng hợp thành công bằng cách thủy nhiệt citric acid ở 200°C, 3h. CQDs thu được có kích thước dao động trong khoảng 4-10 nm; không có đỉnh hấp thụ đặc trưng ở vùng sóng trên 250 nm và có hiệu suất phát xạ là 14%. Khi xử lý bề mặt CQDs với ethylenediamine bằng cách thủy nhiệt chấm lượng tử trong dung dịch EDA ở 160°C, 2 giờ, nghiên cứu cấu trúc và tính chất hấp thụ cho thấy sự hình thành của nhóm chức quang học F, là dẫn xuất của citrazinic acid, trên bề mặt CQDs. Nhóm chức F làm tăng hiệu suất phát xạ lượng tử của CQD từ 14 lên 38% đồng thời làm xuất hiện đỉnh hấp thụ đặc trưng ở 346 nm. Kết quả trên đây có ý nghĩa quan trọng trong việc làm sáng tỏ ảnh hưởng của cấu trúc hóa học bề mặt, đặc biệt là nhóm chức quang học, đến tính chất quang của CQDs.

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ từ nguồn kinh phí đề tài cấp Bộ, kinh phí KHCN của Trường ĐHSP Hà Nội 2 cho đề tài mã số: B.2018-SP2-13.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W.A. Scrivens, Electrophoretic analysis and purification of fluorescent sing-walled carbon nanotube fragments., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12736–12737. doi:10.1021/ja050082h.
2. Y.-F. Kang, Y.-H. Li, Y.-W. Fang, Y. Xu, X.-M. Wei, X.-B. Yin, Carbon Quantum Dots for Zebrafish Fluorescence Imaging, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11835. doi:10.1038/srep11835.
3. K. Wang, Z. Gao, G. Gao, Y. Wo, Y. Wang, G. Shen, D. Cui, Systematic safety evaluation on photoluminescent carbon dots, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 1–9. doi:10.1186/1556-276X-8-122.
4. S.-T. Yang, X. Wang, H. Wang, F. Lu, P.G. Luo, L. Cao, M.J. Meziani, J.-H. Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Huang, Y.-P. Sun, Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 18110–18114. doi:10.1021/jp9085969.
5. S.K. Bhunia, S. Nandi, R. Shikler, R. Jelinek, Tuneable light-emitting carbon-dot/polymer flexible films prepared through one-pot synthesis, *Nanoscale.* 8 (2016) 3400–3406. doi:10.1039/C5NR08400H.
6. F. Yuan, Z. Wang, X. Li, Y. Li, Z. Tan, L. Fan, S. Yang, Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1604436. doi:10.1002/adma.201604436.
7. J. Jiang, G. Ye, Z. Wang, Y. Lu, J. Chen, K. Matyjaszewski, Heteroatom-Doped Carbon Dots (CDs) as a New Class of Metal-Free Photocatalysts for PET-RAFT Polymerization under Visible Light and Sunlight, *Angew. Chemie Int. Ed.* (2018). doi:10.1002/anie.201807385.
8. L.-M. Shen, J. Liu, New development in carbon quantum dots technical applications, *Talanta.* 156–157 (2016) 245–256. doi:10.1016/j.talanta.2016.05.028.
9. S. Zhu, Y. Song, J. Wang, H. Wan, Y. Zhang, Y. Ning, B. Yang, Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: Quantum confinement effect and surface/edge state, *Nano Today.* 13 (2017) 10–14. doi:10.1016/j.nantod.2016.12.006.
10. V. Gude, A. Das, T. Chatterjee, P.K. Mandal, Molecular origin of photoluminescence of carbon dots: aggregation-induced orange-red emission, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 28274–28280. doi:10.1039/C6CP05321A.
11. A. Sharma, T. Gadly, S. Neogy, S.K. Ghosh, M. Kumbhakar, Molecular Origin and Self-Assembly of Fluorescent Carbon Nanodots in Polar Solvents, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 1044–1052. doi:10.1021/acs.jpclett.7b00170.
12. J. Schneider, C.J. Reckmeier, Y. Xiong, M. von Seckendorff, A.S. Susa, P. Kasák, A.L. Rogach, Molecular Fluorescence in Citric Acid-Based Carbon Dots, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 2014–2022. doi:10.1021/acs.jpcc.6b12519.
13. M.J. Krysmann, A. Kelarakis, P. Dallas, E.P. Giannelis, Formation Mechanism of Carbogenic Nanoparticles with Dual Photoluminescence Emission, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 747–750. doi:10.1021/ja204661r.
14. D. Qu, M. Zheng, L. Zhang, H. Zhao, Z. Xie, X. Jing, R.E. Haddad, H. Fan, Z. Sun, Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots, *Sci. Rep.* 4 (2015) 5294. doi:10.1038/srep05294.

## ABSTRACT

**THE EFFECTS OF SURFACE FLUOPHORE ON THE OPTICAL PROPERTIES OF CARBON QUANTUM DOTS**

**Phạm Trường Long<sup>1,2</sup>, Nguyễn Thị Quỳnh<sup>1,3</sup>, Đinh Thị Cham<sup>1</sup>,  
Doan Diệu Thuý<sup>1</sup>, Đỗ Thị Kiều Loan<sup>1</sup>, Bùi Thị Thu<sup>1</sup>, Bùi Thu Hà<sup>1</sup>,  
Đỗ Thị Mỹ Ngọc<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thanh Hương<sup>1</sup>, Trần Nhật Anh<sup>1</sup>,  
Nguyễn Xuân Bách<sup>1</sup>, Mai Xuân Dung<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Hanoi Pedagogical University 2, <sup>2</sup>Can Tho University

<sup>3</sup>University of Science - VNU

Carbon quantum dots (CQDs) have been increasingly investigated as alternative materials for CdSe QDs due to its visible luminescence and non-toxic properties. Controversially proposed structure of CQDs includes three components: (1) polycyclic aromatic hydrocarbon of different sizes (PAH), (2) surface fluorophore and (3) solubility determinant groups. However, the formation and the effects of fluorophore on the optical properties of CQDs are yet explored. Herein, we firstly synthesized acid functionalized CQDs and then post treated them with ethylenediamine (EDA). The structure and optical properties of the two types of CQDs were characterized by transmission electron microscope (TEM), infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectroscopy. It revealed that fluorophore groups which are derivatives of citrazinic acid were formed on the surface of CQDs. The fluorophore groups created an absorption band centered at 346 nm and especially enhanced the PL quantum yield from 14 to 38%. The results demonstrated herein show evidently the effects of fluorophore on the optical properties of CQDs.

**Keyword:** carbon quantum dots, surface chemsitry, fluorophore, hydrothermal synthesis, photoluminescence

*Ngày nhận bài: 07/9/2018; Ngày hoàn thiện: 21/10/2018; Ngày duyệt đăng: 30/11/2018*

---

\* Email: xdmai@hpu2.edu.vn