

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt tính chất quang của dung dịch hạt cacbon nano được chế tạo từ hạt đậu xanh

Ngô Khoa Quang*

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, TP Huế, tỉnh Thừa Thiên Huế, Việt Nam

Ngày nhận bài 22/12/2021; ngày chuyển phản biện 24/12/2021; ngày nhận phản biện 14/1/2022; ngày chấp nhận đăng 19/1/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, tác giả trình bày kết quả chế tạo thành công vật liệu hạt cacbon nano (CDs) bằng cách thủy nhiệt hạt đậu xanh ở các nhiệt độ khác nhau. Các mẫu chế tạo ở nhiệt độ 180, 200 và 220°C đều cho thấy hiệu ứng phát quang đặc trưng của CDs và phổ phát quang (PL) phụ thuộc vào bước sóng kích thích. Cùng với việc gia tăng nhiệt độ thủy nhiệt, phổ hấp thụ cũng cho thấy sự mở rộng đỉnh phổ đặc trưng tại vị trí ~280 nm. Kết quả phân tích số liệu thực nghiệm nhận thấy, nhiệt độ có ảnh hưởng rõ rệt đến phân bố kích thước hạt và giá trị hiệu suất lượng tử của CDs. Khi nhiệt độ gia tăng, kích thước hạt trung bình tăng từ 9,0 lên 13,8 nm, đồng thời giá trị hiệu suất lượng tử tăng tỷ lệ từ 3,50 đến 12,18%. Kết quả nghiên cứu là cơ sở để tối ưu tính chất quang của vật liệu CDs cho các ứng dụng cụ thể trong tương lai.

Từ khóa: CDs (hạt cacbon nano), hạt đậu xanh, hiệu suất lượng tử, thủy nhiệt.

Chỉ số phân loại: 2.9

Effect of reaction temperature on optical properties of carbon nanoparticles derived from mung bean

Khoa Quang Ngô*

University of Sciences, Hue University,

77 Nguyen Hue, Hue City, Thua Thien Hue Province, Vietnam

Received 22 December November 2021; revised 14 January 2022; accepted 19 January 2022

Abstract:

In this study, the authors presented the successful fabrication of carbon nanoparticles (CDs) by the hydrothermal carbonisation of mung beans at different temperatures. Samples fabricated at 180, 200, and 220°C showed the characteristic photoluminescence (PL) effect of CDs, excitation-dependent PL. The broader UV peaks were detected as the reaction temperature was increased with a characteristic peak at ~280 nm. Notably, the experimental data showed that reaction temperature clearly influenced the particle size distribution and quantum yield (QY) of the obtained CDs. The particle diameter increased from 9.0 to 13.8 nm as the temperature increased. Together, QY proportionally increased from 3.50 to 12.18%. The work is therefore expected to provide new information in the adjustment of the optical properties of the obtained CDs for functional applications in the future.

Keywords: carbon nanoparticles (CDs), hydrothermal method, mung bean, quantum yield.

Classification number: 2.9

*Email: nkquang@hueuni.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Trong những thập kỷ qua, sự phát triển nhanh chóng của khoa học nano và công nghệ nano đã tác động đến hầu hết các lĩnh vực như sinh học, y học, điện tử, lượng tử ánh sáng, năng lượng... [1, 2]. Trong ứng dụng sinh học, vật liệu phát quang - chấm lượng tử bán dẫn thường được sử dụng để làm các đầu dò, chụp ảnh và đánh dấu sinh học [3]. Tuy nhiên, sự có mặt của một số kim loại nặng như cadimi, chì trong vật liệu nêu trên dẫn đến những lo ngại về an toàn, có thể gây độc đối với con người và tác động không tốt đến môi trường [4-9]. Một số giải pháp khắc phục độc tính từ kim loại nặng như bọc bề mặt vật liệu bằng silica hay polymer đã được thực hiện. Tuy nhiên hiệu suất lượng tử cũng như quá trình chế tạo tốn kém đã dẫn đến những hạn chế nhất định [10, 11].

Kể từ lần đầu tiên được phát hiện vào năm 2004, vật liệu phát quang CDs đã cho thấy những ưu điểm nổi trội như tính phát quang ổn định, độc tính thấp, tính tương thích sinh học tốt và quy trình chế tạo thân thiện với môi trường [12]. Ở kích thước xấp xỉ 10 nm, CDs còn được gọi là chấm lượng tử cacbon [13]. Cấu trúc vật liệu C-dot gồm lõi là khối cầu cacbon lai hóa sp^2/sp^3 ở dạng vô định hình hoặc tinh thể, bao bọc bên ngoài là các nhóm chức [1, 14]. Với sự xuất hiện đa dạng các nhóm chức bao quanh, vật liệu cacbon nanodot có khả năng tan tốt trong nước và tương tác với tế bào, dễ dàng kết hợp với các cơ chất để phục vụ cho các ứng dụng trong sinh học. Những điều này đã cho thấy, C-dot là vật liệu đầy tiềm năng, thay thế cho các vật liệu phát quang truyền thống ứng dụng trong sinh học [14].

Trong ứng dụng chụp ảnh sinh học (bioimaging), bên cạnh tính ổn định quang học và tính bền vững trong bảo quản thì hiệu suất lượng tử của vật liệu cũng là một tham số rất quan trọng để có thể thu được ảnh huỳnh quang có chất lượng cao [15]. Một số công bố trước đây cho thấy, tính chất quang nói chung, giá trị hiệu suất lượng tử và kích thước của hạt CDs nói riêng có thể được thay đổi

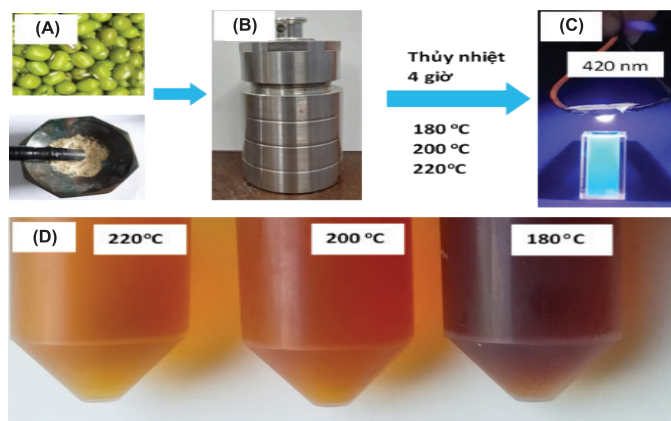
một cách đáng kể khi chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt [16-18]. Đây là kỹ thuật chế tạo sử dụng nước ở áp suất và nhiệt độ cao nhằm tạo ra sự phân hủy nhiệt hóa các vật liệu có nguồn gốc từ sinh khối [19]. Ưu điểm của phương pháp này là sự đơn giản, dễ thực hiện và có thể áp dụng với nguyên liệu đầu vào có nguồn gốc tự nhiên cũng như là hóa chất [20]. Tuy nhiên, với nỗ lực để cải thiện phương pháp chế tạo, hướng đến sự thân thiện với môi trường và hạn chế sử dụng hóa chất trong quá trình tổng hợp CDs, các vật liệu có nguồn gốc từ tự nhiên được xem là nguồn cung cấp tiền chất lý tưởng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đưa ra kết quả chế tạo CDs với các tính chất quang, cấu trúc vật liệu và kích thước hạt được khảo sát một cách chi tiết. Sử dụng hạt đậu xanh làm nguyên liệu đầu vào, chúng tôi nhận thấy kích thước hạt và giá trị hiệu suất lượng tử có sự thay đổi rõ ràng khi thủy nhiệt ở nhiệt độ 180, 200 và 220°C. Sử dụng dung dịch Quinine sulfate làm đối chứng, nhận thấy có sự gia tăng đáng kể giá trị hiệu suất lượng tử khi thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt. PL, phổ hấp thụ và phổ hồng ngoại của CDs cũng đã được khảo sát trên các thiết bị chuyên dụng. Kết quả nghiên cứu là cơ sở nhằm đánh giá các tham số quang học cũng như định hướng cho các ứng dụng trong tương lai của vật liệu CDs được tổng hợp từ hạt đậu xanh.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Quy trình chế tạo CDs

Hình 1 mô tả các bước chính trong quy trình chế tạo CDs. Cụ thể, hạt đậu xanh sau khi mua tại siêu thị địa phương đã được chúng tôi lựa chọn lại nhằm đảm bảo sự tương đồng về kích thước cũng như màu sắc bên ngoài. Các hạt đậu sau đó được rửa 2 lần bằng nước cất 2 lần và sấy khô. Tiếp theo, 8 g hạt đậu xanh được nghiền nhỏ (hình 1A) và hòa với 80 ml nước cất 2 lần. Sau đó, hỗn hợp được cho vào bình Teflon và thủy nhiệt trong 4 giờ (hình 1B). Sản phẩm thu được là dung dịch màu nâu sau khi bình được để nguội đến nhiệt độ phòng. Cuối cùng, dung dịch được cho qua giấy lọc, ly tâm ở tốc độ 14000 vòng/phút trong 10 phút và bảo quản trong phòng tối để dùng cho các thí nghiệm tiếp theo. Hình



Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu CDs từ hạt đậu xanh. (A) Hạt đậu xanh được nghiền nhỏ và (B) cho vào bình thủy nhiệt; (C) Sản phẩm CDs dưới ánh sáng đèn LED có bước sóng đỉnh là 420 nm; (D) Màu sắc của các dung dịch CDs với các nhiệt độ thủy nhiệt là 220, 200 và 180°C sau khi lọc và ly tâm dưới ánh sáng mặt trời.

1D là ảnh chụp màu sắc của dung dịch chứa CDs được thủy nhiệt tại nhiệt độ 220, 200 và 180°C.

2.2. Thiết bị ứng dụng để phân tích

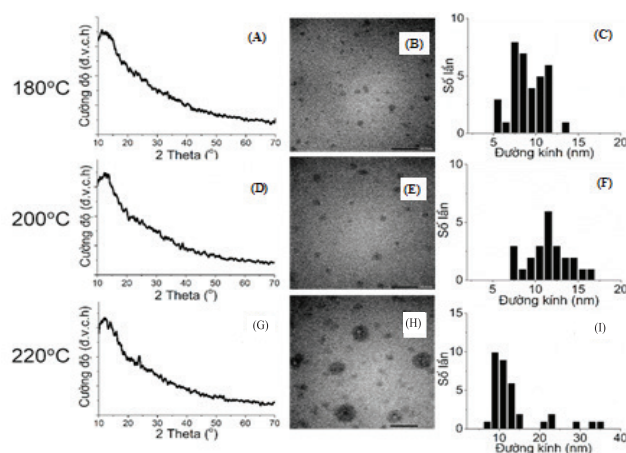
Phổ hấp thụ UV-Vis được đo trên hệ đo Genesys 10S UV-Vis (Thermo scientific, Mỹ). PL được thực hiện trên hệ đo Fluorolog FL-22 (Horiba, Nhật Bản). Hệ đo FTIR Affinity-1S (Shimadzu, Nhật Bản) được chúng tôi sử dụng để đo phổ hồng ngoại. Cấu trúc pha của vật liệu CDs được xác định dựa trên phổ nhiễu xạ tia X thực hiện bởi hệ đo D8 Advance (Bruker, Đức) với góc quét từ 10 đến 70°. Hình thái học và kích thước CDs được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL JEM-1400 (JEOL, Nhật Bản).

2.3. Xác định hiệu suất lượng tử

Hiệu suất lượng tử của dung dịch cacbon nano được xác định bằng phương pháp so sánh [21]. Quinine sulfate với giá trị hiệu suất lượng tử (QY) 0,54 được pha loãng trong dung dịch axit H_2SO_4 có nồng độ 0,1 M (chiết suất $n_1=1,33$). Trong khi đó, dung dịch CDs được pha loãng trong nước cất 2 lần (chiết suất $n_2=1,33$) [22]. Bốn giá trị nồng độ khác nhau của mỗi dung dịch được chuẩn bị để ghi PL tại bước sóng kích thích 320 nm. Tương ứng, giá trị độ hấp thụ tại bước sóng này cũng được ghi lại sao cho điều kiện độ hấp thụ nhỏ hơn 0,1 được đảm bảo [21]. Cuối cùng, diện tích dưới đường cong PL của các dung dịch được tính từ 350 đến 600 nm để xây dựng đường chuẩn cùng với giá trị độ hấp thụ tại bước sóng 320 nm.

3. Kết quả và bàn luận

Phép đo phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu thủy nhiệt tại các nhiệt độ 180, 200 và 220°C được mô tả trên hình 2(A, D, G). Kết quả cho thấy, một đỉnh rộng ở vị trí góc 20-12,7°, đây là đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của họ mặt (001) của lớp graphite oxide [23]. Hình 2(B, E và H) là ảnh kích thước hạt của dung dịch chứa CDs được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua. Kết quả phân tích phân bố kích thước hạt mô tả trên hình 2(C, F, I) cho thấy, việc thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt có ảnh hưởng trực tiếp đến kích thước trung bình của

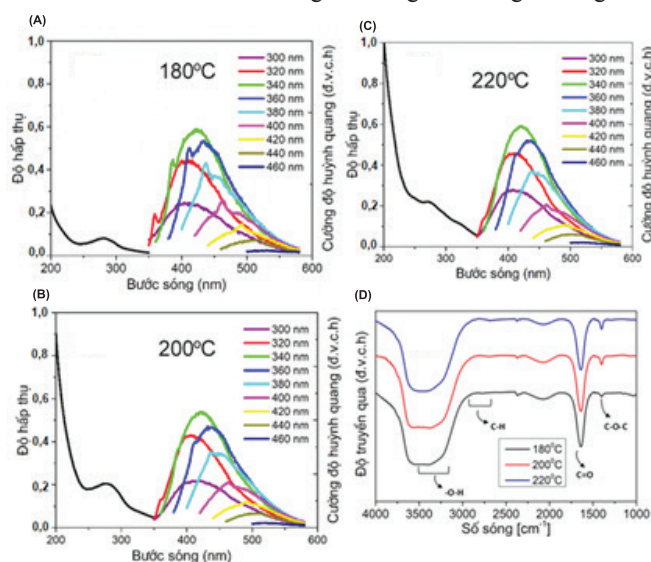


Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X (A, D, G), ảnh TEM (B, E, H) và đồ thị mô tả phân bố kích thước hạt (C, F, I) của dung dịch CDs chế tạo được khi thủy nhiệt hạt đậu xanh ở các nhiệt độ tương ứng là 180, 200 và 220°C. Thanh định cỡ ảnh TEM có giá trị 50 nm.

hạt CDs thu được (xem bảng 1). Quan sát hình ảnh TEM của các mẫu thủy nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau có thể thấy các hạt phân bố rời rạc và không kết đám. Ở nhiệt độ 180°C, hạt có kích thước trung bình là 9,0 nm. Đối với mẫu ở nhiệt độ 200 và 220°C, đường kính hạt trung bình tăng lên 11,5 và 13,8 nm. Đáng chú ý, ở nhiệt độ 220°C có sự xuất hiện của một số hạt khá lớn nằm trong vùng từ 20 đến 40 nm. Những kết quả này cho thấy, nhiệt độ thủy nhiệt tăng dần đến làm tăng kích thước của các hạt CDs tạo thành.

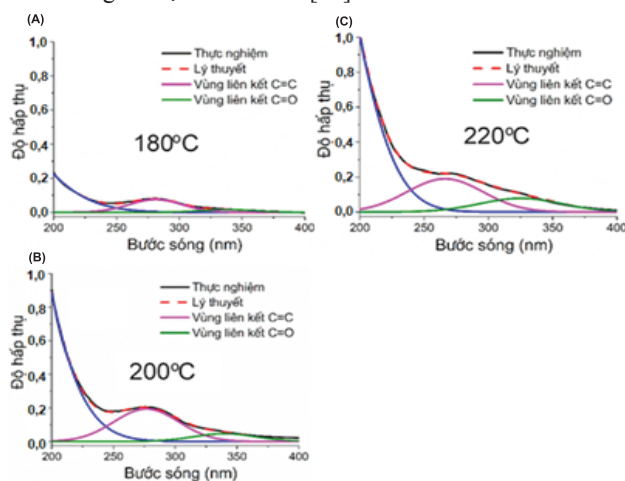
Trong nghiên cứu trước đây, M.M. Titirici (2013) [24] đã cho thấy sự phức tạp của các phản ứng có thể xảy ra trong quá trình thủy nhiệt vật liệu đầu vào là glucose, carbohydrates, cellulose hay là sinh khối (rom). Thông thường, tiến trình các phản ứng xảy ra trong quá trình thủy nhiệt sẽ theo các bước khử nước, trùng hợp, tạo vòng thơm và cacbon hóa [18, 24]. Một số sản phẩm hòa tan được trong nước như đường và axit hữu cơ cũng được hình thành với hàm lượng cao trong điều kiện nhiệt độ thủy nhiệt thấp nhưng giảm mạnh ở nhiệt độ cao [18]. Trong tiến trình phản ứng nêu trên, nhiệt độ cao tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình cacbon hóa [18]. Nói cách khác, chuỗi phản ứng xảy ra trong quá trình thủy nhiệt sẽ diễn ra hoàn toàn khi nhiệt độ tăng, dẫn đến hình thành cấu trúc hạt cacbon. Khi thủy nhiệt tại nhiệt độ cao, các hạt nhỏ có xu hướng kết đám để hình thành các hạt kích thước lớn hơn [25]. Kết quả đã được công bố trước đây cũng cho thấy xu hướng tương tự, khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng, các hạt lớn sẽ được hình thành [25, 26].

Phổ hấp thụ UV-Vis và PL của các mẫu đã được đo trên các máy chuyên dụng để khảo sát các đặc tính quang học. Quan sát phổ hấp thụ ở phía trái các hình 3(A, B, C) chúng ta có thể thấy khá rõ đỉnh nằm tại vị trí ~270 nm, đây là đỉnh đặc trưng cho chuyển dời $\pi-\pi^*$ của liên kết C=C ở lõi cacbon [27, 28]. Hình dạng phổ hấp thụ cho thấy khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng, vùng phổ hấp thụ của liên kết C=C có xu hướng mở rộng và không rõ ràng. Hình



Hình 3. Phổ hấp thụ của dung dịch chứa CDs với đỉnh hấp thụ bước sóng 270 nm đặc trưng cho chuyển dời $\pi-\pi^*$ của liên kết C=C (phía bên trái) và PL của CDs khi được kích thích ở các bước sóng 300-460 nm (phía bên phải) (A, B, C) và phổ hồng ngoại của CDs khi thủy nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau (D).

4 mô tả chi tiết kết quả phân tích nhận định này. Cụ thể, kết quả làm khớp giữa đường thực nghiệm (nét liền màu đen) và đường lý thuyết (nét đứt màu đỏ) với giả thiết vị trí đỉnh hàm Gaussian nằm lân cận 270 nm (chuyển dời $\pi-\pi^*$ của liên kết C=C ở lõi cacbon) và 330 nm (chuyển dời $n-\pi^*$ của liên kết C=O ở bề mặt hạt cacbon) đã được thực hiện [27, 28]. Cơ sở đánh giá việc làm khớp số liệu dựa trên hệ số Pearson r (Pearson's r) [29, 30]. Trong đó, hệ số Pearson r đều cho giá trị tương quan mạnh, đạt 0,9986, 0,9989 và 0,9909 ứng với nhiệt độ thủy nhiệt là 180, 200 và 220°C. Dựa vào đó, độ rộng phổ (FWHM) của hàm Gaussian tại vùng liên kết C=C của lõi cacbon đã được trích xuất. Kết quả cho thấy, vùng phổ hấp thụ có sự mở rộng khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng, có giá trị lần lượt 50, 62 và 70 nm ứng với nhiệt độ thủy nhiệt 180, 200 và 220°C. Nguyên nhân như đã phân tích ở trên, khi thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp quá trình cacbon hóa không xảy ra hoàn toàn, dẫn đến cấu trúc của hạt CDs chưa hoàn chỉnh và có độ ổn định thấp, kết quả là phổ hấp thụ sẽ thể hiện rõ và không bị mở rộng, nghiên cứu được phân tích khá chi tiết trong tài liệu tham khảo [18].



Vùng liên kết C=C	180°C	200°C	220°C
Độ rộng phổ (FWHM)	~50 nm	~62 nm	~70 nm
Hệ số tương quan Pearson	0,9986	0,9989	0,9909

Hình 4. Kết quả làm khớp giữa đường thực nghiệm (nét liền màu đen) và đường lý thuyết (nét đứt màu đỏ) với giả thiết vị trí đỉnh hàm Gaussian nằm lân cận 270 nm (chuyển dời $\pi-\pi^*$ của liên kết C=C ở lõi cacbon) và 330 nm (chuyển dời $n-\pi^*$ của liên kết C=O ở bề mặt hạt cacbon) (A, B, C) và kết quả tính toán độ rộng phổ (FWHM) của hàm Gaussian tại vùng liên kết C=C của lõi cacbon và hệ số Pearson r ứng với nhiệt độ thủy nhiệt 180, 200 và 220°C (D).

PL trên hình 3(A, B, C) (phía bên phải) của tất cả các mẫu đều cho thấy hiệu ứng đặc trưng của vật liệu CDs đó là PL phụ thuộc bước sóng kích thích. Khi thay đổi bước sóng kích thích từ 300 đến 460 nm (bước dịch chuyển là 20 nm), đỉnh PL của dung dịch cũng đồng thời thay đổi từ 410 (ánh sáng tím) đến 510 nm (ánh sáng xanh lá cây). PL có có dạng dải rộng. Trong đó, vị trí đỉnh PL phụ thuộc vào bước sóng kích thích và có khuynh hướng dịch về phía bước sóng dài khi tăng bước sóng kích thích. Cơ chế vật

lý giải thích cho hiện tượng này vẫn đang còn tranh luận, phần lớn các công bố đều cho rằng, các chuyển dời quang học xảy ra là do sự lai hóa trạng thái bề mặt giữa lõi cacbon và các nhóm chức [31].

Bên cạnh đó, chúng tôi cũng đã thực hiện phép đo phổ hồng ngoại nhằm xác định một cách định tính sự xuất hiện các nhóm chức trên bề mặt lõi cacbon. Phổ hồng ngoại trên hình 3D cho thấy dải hấp thụ rộng đặc trưng của các nhóm chức O-H trong vùng 3300-3500 cm^{-1} [32]. Các đỉnh xuất hiện từ 2700 đến 2900 cm^{-1} , tương ứng với dao động kéo giãn của nhóm chức C-H [33-35]. Đỉnh ở vị trí 1639 cm^{-1} ứng với dao động kéo giãn của nhóm chức C=O [30-32]. Vị trí đỉnh ở ~1400 cm^{-1} xuất hiện do dao động kéo giãn bất đối xứng của nhóm C-O-C [36]. Kết quả đo phổ hồng ngoại cho thấy sự xuất hiện của các nhóm chức hydroxyl, cacbonyl trên bề mặt của lõi CDs sau quá trình thủy nhiệt hạt đậu xanh.

Hình 5(A, C, E, G) mô tả kết quả đo PL của dung dịch CDs và Quinine sulfate (QS). Tương ứng, đường chuẩn được xây dựng từ độ hấp thụ và diện tích PL của 2 loại dung dịch trên được mô tả ở hình 5(B, D, F, H). Kết quả trích xuất số liệu tính toán từ phần mềm Origin cho thấy, hệ số Pearson r của CDs thủy nhiệt tại các nhiệt độ 180, 200, 220°C và QS cho giá trị lần lượt là 0,9, 0,8, 0,9 và 0,9 [29, 30]. Hệ số Pearson r cho thấy mối tương quan tốt giữa

giá trị thực nghiệm và đường tuyến tính, vì vậy hệ số góc thu được được sử dụng cho quá trình tính toán hiệu suất lượng tử. Kết quả tính toán chi tiết được ghi trong bảng 1.

Bảng 1. Số liệu độ hấp thụ và diện tích PL của CDs và Quinine sulfate (QS); số liệu hiệu suất lượng tử và kích thước hạt trung bình của dung dịch CDs ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau.

Dung dịch Quinine sulfate		Dung dịch CDs thủy nhiệt tại 180°C		Dung dịch CDs thủy nhiệt tại 200°C		Dung dịch CDs thủy nhiệt tại 220°C	
Độ hấp thụ tại bước sóng 320 nm	Diện tích PL	Độ hấp thụ tại bước sóng 320 nm	Diện tích PL	Độ hấp thụ tại bước sóng 320 nm	Diện tích PL	Độ hấp thụ tại bước sóng 320 nm	Diện tích PL
0,0460	7671000	0,0084	251400	0,0210	556700	0,0176	657700
0,0578	9379000	0,0112	271600	0,0241	646300	0,0190	803800
0,0677	12290000	0,0122	291500	0,0245	718300	0,0209	909600
0,0729	13130000	0,0128	320000	0,0331	764700	0,0243	996600
Hiệu suất lượng tử (%)		3,50		3,82		12,18	
Đường kính hạt trung bình (nm)		9,0		11,5		13,8	

Từ số liệu có được trong hình 5(B, D, F, H), hiệu suất lượng tử của CDs được xác định bằng công thức sau [21]:

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

trong đó: QY là hiệu suất lượng tử của CDs; m là hệ số góc của đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa độ hấp thụ và diện tích PL của CDs; n là chiết suất dung dịch CDs; chỉ số R ứng với giá trị của dung dịch chuẩn là Quinine sulfate. Kết quả tính toán cho:

$$QY_{180^\circ\text{C}} = 0,54 \left(\frac{13723000}{211679000} \right) \left(\frac{1,33^2}{1,33^2} \right) = 0,0350$$

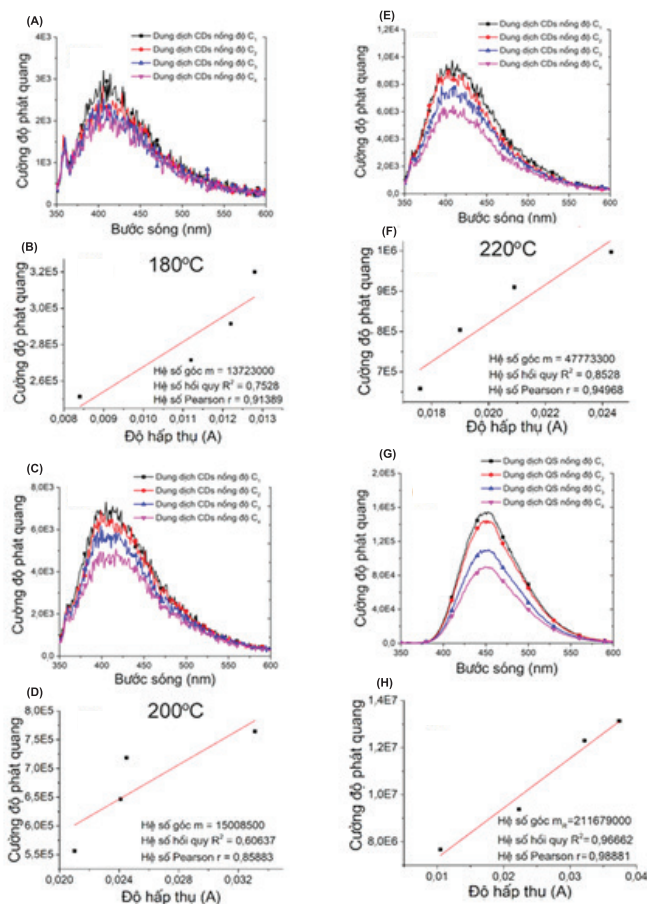
$$QY_{200^\circ\text{C}} = 0,54 \left(\frac{15008500}{211679000} \right) \left(\frac{1,33^2}{1,33^2} \right) = 0,0382$$

$$QY_{220^\circ\text{C}} = 0,54 \left(\frac{47773300}{211679000} \right) \left(\frac{1,33^2}{1,33^2} \right) = 0,1218$$

Như vậy, hiệu suất lượng tử của dung dịch CDs sau khi thủy nhiệt hạt đậu xanh ở các nhiệt độ 180, 200 và 220°C có giá trị lần lượt là 3,50, 3,82 và 12,18%. Kết quả nghiên cứu cho thấy, việc thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt có ảnh hưởng trực tiếp đến giá trị hiệu suất lượng tử [16, 18]. So sánh với các tiền chất khác đã công bố như: muối nền cháy (QY=0,8%), bột graphite (QY=1,0%), Pectin cam quýt (QY=1,1%), Gelatin (QY=1,7%), cỏ (QY=2,5%), bột cà phê hòa tan Nescafé (QY=5,5%) hay vỏ trái dưa hấu (QY=7,1%) ta thấy rằng, dù chưa được thủy động hóa bề mặt, giá trị hiệu suất lượng tử của CDs thu được khi thủy nhiệt hạt đậu xanh ở nhiệt độ 220°C vẫn là khá cao [16, 37-42].

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu CDs phát huỳnh quang đa sắc từ nguồn nguyên liệu tự nhiên là hạt đậu xanh. Kết quả nghiên cứu vi cấu trúc cho thấy, CDs có kích thước trung bình tăng dần từ 9,0 đến 13,8 nm khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng từ 180 đến 220°C. Hiệu suất lượng tử của vật liệu CDs đạt giá trị cao nhất 12,18% tại nhiệt độ 220°C. Kết quả nghiên cứu cho thấy, CDs có thể được chế tạo thông qua quá trình cacbon hóa các chất hữu cơ có trong hạt đậu xanh khi áp dụng phương pháp thủy nhiệt. Đây có thể được xem như tiền đề để áp dụng giải pháp hữu ích, chọn lựa



Hình 5. PL của CDs chế tạo tại các nhiệt độ 180, 200, 220°C ở 4 giá trị nồng độ (A, C, E) và đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa diện tích PL và độ hấp thụ của CDs (B, D, F); PL của Quinine sulfate ở 4 giá trị nồng độ (G); đường chuẩn mô tả mối liên hệ giữa PL và độ hấp thụ của Quinine sulfate (H).

nguồn nguyên liệu đầu vào thân thiện với môi trường khi chế tạo CDs. Trên cơ sở kết quả đạt được, các nghiên cứu tiếp theo sẽ được tiến hành chi tiết hơn nhằm đánh giá các đặc tính vật lý của hệ vật liệu này cũng như xem xét những ứng dụng cụ thể trong từng lĩnh vực phù hợp, như chụp ảnh huỳnh quang hay vật liệu phát quang.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài khoa học và công nghệ cấp bộ mã số B2021-DHH-05. Tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Ding, A. Zhu, Y. Tian. (2014), "Functional surface engineering of C-dots for fluorescent biosensing and *in vivo* bioimaging", *Acc. Chem. Res.*, **47**, pp.20-30, DOI: 10.1021/ar400023s.
- [2] W. Li, Z. Yue, C. Wang, et al. (2013), "An absolutely green approach to fabricate carbon nanodots from soya bean grounds", *RSC Adv.*, **43(3)**, pp.20662-20665.
- [3] B.A. Kairdolf, A.M. Smith, T.H. Stokes, et al. (2013), "Semiconductor quantum dots for bioimaging and bionanotechnology applications", *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **6**, pp.143-162, DOI: 10.1146/annurev-anchem-060908-155136.
- [4] Y. Su, Y. He, H. Lu, et al. (2009), "The cytotoxicity of cadmium based, aqueous phasesynthesized, quantum dots and its modulation by surface coating", *Biomaterials*, **30**, pp.19-25.
- [5] A.M. Derfus, W.C.W. Chan, S.N. Bhatia (2004), "Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots", *Nano Lett.*, **4**, pp.11-18, DOI: 10.1021/nl0347334.
- [6] C. Kirchner, T. Liedl, S. Kuder, et al. (2005), "Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe/ZnS nanoparticles", *Nano Lett.*, **5**, pp.331-338, DOI: 10.1021/nl047996m.
- [7] T. Hauck, R.E. Anderson, H.C. Fischer, et al. (2010), "In vivo quantum dot toxicity assessment", *Nano Micro Small*, **6**, pp.138-144, DOI: 10.1002/sml.200900626.
- [8] Y. Su, M. Hu, C. Fan, et al. (2010), "The cytotoxicity of CdTe quantum dots and the relative contributions from released cadmium ions and nanoparticle properties", *Biomaterials*, **31**, pp.4829-4834.
- [9] N. Chen, Y. He, Y. Su, et al. (2012), "The cytotoxicity of cadmiumbased quantum dots", *Biomaterials*, **33**, pp.1238-1244.
- [10] Y. Choi, H.P. Kim, S.M. Hong, et al. (2009), "In situ visualization of gene expression using polymer - coated quantum - dot - DNA conjugates", *Nano Micro Small*, **5**, pp.2085-2091, DOI: 10.1002/sml.200900116.
- [11] K. Meissner, E. Herz, R.P. Kruzelock, et al. (2003), "Quantum dot - tagged microspheres for fluid-based DNA microarrays", *Phys. Stat. Sol. (C)*, **4**, pp.1355-1359, DOI: 10.1002/pssc.200303092.
- [12] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, et al. (2004), "Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single - walled carbon nanotube fragments", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, pp.12736-12737, DOI: 10.1021/ja040082h.
- [13] A. Nevar, N. Tarasenko, M. Nedelko, et al. (2021), "Carbon nanodots with tunable luminescence properties synthesized by electrical discharge in octane", *Carbon Lett.*, **31**, pp.39-46.
- [14] N. Yang, N. Salah, M.S.A. Wahab, et al. (2016), *Carbon Nanoparticles and Nanostructures*, Springer, pp.243-249.
- [15] H. Peng, J. Sejdic (2009), "Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates", *Chem. Mater.*, **21**, pp.5563-5565, DOI: 10.1021/cm901593y.
- [16] S. Liu, J. Tian, L. Wang, et al. (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.*, **24**, pp.2037-2041, DOI: 10.1002/adma.201200164.
- [17] R. Purbia, S. Paria (2016), "A simple turn on fluorescent sensor for the selective detection of thiamine using coconut water derived luminescent carbon dots", *Biosensors and Bioelectronics*, **79**, pp.467-475.
- [18] Q. Wu, W. Li, P. Wu, et al. (2015), "Effect of reaction temperature on properties of carbon nanodots and their visible - light photocatalytic degradation of tetracycline", *RSC Adv.*, **5**, pp.75711-75721, DOI: 10.1039/C5RA16080D.
- [19] W. Meng, X. Bai, B. Wang, et al. (2019), "Biomass-derived carbon dots and their applications", *Energy Environ. Mater.*, **2**, pp.172-192, DOI: 10.1002/eeem.2.12038.
- [20] P. Namdari, B. Negahdari, A. Eatemadi (2017), "Synthesis, properties and biomedical applications of carbon - based quantum dots: An updated review", *Biomed. Pharmacother.*, **87**, pp.209-222.
- [21] Perkin-Elmer (2004), "Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry", https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Determination_of_Relative_FluorescenceQuantum_Yields_using_FL6500_Fluorescence_Spect.pdf, accessed 20 October 2019.
- [22] J.R. Lakowicz (1999), *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, **2**, pp.52-53.
- [23] M. Zhang, H. Ju, L. Zhang, et al. (2015), "Engineering iodine - doped carbon dots as dual - modal probes for fluorescence and X-ray CT imaging", *Int. J. Nanomed.*, **10**, pp.6943-6953.
- [24] M.M. Titirici (2013), *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*, John Wiley & Sons, 257pp.
- [25] Uknowledge (2002), "Does it mak does it make a diff e a difference? E ence? Evaluating pr aluating professional de cessional development elopment", https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1047&context=chemistry_etds, accessed 20 October 2020.
- [26] J. Yua, G. Wang, B. Cheng, et al. (2007), "Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders", *Appl. Catal. B: Environmental*, **69**, pp.171-180.
- [27] A. Sachdeva, P. Gopinath (2015), "Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents", *Analyst*, **140**, pp.4260-4269.
- [28] V. Ramanan, S.K. Thiagarajan, K. Raji, et al. (2016), "Outright green synthesis of fluorescent carbon dots from eutrophic algal blooms for *in vitro* imaging", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, pp.4724-4731, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00935.
- [29] A.R. Rojas, L.D.G. Sigalotti, E.L.F. Marquez, et al. (2019), *Time Series Analysis in Seismology: Practical Applications*, Elsevier, 375pp.
- [30] Z. Qiu, J. Ruan, S. Shu (2019), *Air Insulation Prediction Theory and Applications*, Springer, 203pp.
- [31] H. Ding, X.H. Li, X.B. Chen, et al. (2020), "Surface states of carbon dots influences on luminescence", *J. Appl. Phys.*, **127**, pp.231101-231121, DOI: 10.1063/1.5143819.
- [32] Y. Liu, Y. Zhao, Y. Zhang (2014), "One-step green synthesized fluorescent carbon nanodots from bamboo leaves for copper(II) ion detection", *Sens. Actuators B*, **196**, pp.647-652.
- [33] S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, et al. (2013), "Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, pp.3953-3957.
- [34] C. Zhu, J. Zhai, S. Dong (2012), "Bifunctional fluorescent carbon nanodots: Green synthesis via soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction", *Chem. Commun.*, **48(75)**, pp.9367-9369.
- [35] M. Vedamalai, A.P. Periasamy, C.W. Wang, et al. (2014), "Carbon nanodots prepared from o-phenylenediamine for sensing of Cu²⁺ ions in cells", *Nanoscale*, **6**, pp.13119-13125.
- [36] P. Hsu, P.C. Chen, C.M. Ou, et al. (2013), "Extremely high inhibition activity of photoluminescent carbon nanodots toward cancer cells", *J. Mater. Chem. B*, **1**, pp.1774-1781.
- [37] H. Liu, T. Ye, C. Mao (2007), "Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, pp.6473-6475, DOI: 10.1002/ange.200701271.
- [38] Y. Sun, S. Wang, C. Li, et al. (2013), "Large scale preparation of graphenequantum dots from graphite with tunable fluorescence properties", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, pp.9907-9913.
- [39] X.J. Zhao, W.L. Zhang, Z.Q. Zhou (2014), "Sodium hydroxide-mediated hydrogel of citrus pectin for preparation of fluorescent carbon dots for bioimaging", *Colloids Surf. B*, **123**, pp.493-497.
- [40] Q. Liang, W. Ma, Y. Shi, et al. (2013), "Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications", *Carbon*, **60**, pp.421-428.
- [41] C. Jiang, H. Wu, X. Song, et al. (2014), "Presence of photoluminescent carbon dots in Nescafé® original instant coffee: Applications to bioimaging", *Talanta*, **127**, pp.68-74.
- [42] Z. Jiaojiao, Z. Sheng, H. Han, et al. (2012), "Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source", *Mater. Lett.*, **66**, pp.222-224.