TẠP CHÍ KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ ĐẠI HỌC DUY TÂN
DTU Journal of Science and Technology 4(59) (2023) 53-57
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DUY TÂN
DUYTAN UNIVERSITY

Tổng hợp và tính chất quang của chấm lượng tử Carbon từ nước cam

Synthesis and optical properties of Carbon quantum dots from orange juice

Phạm Văn Dương[a], Lê Anh Thi[b,c], Mẫn Minh Tân[b,d], Lê Xuân Hùng[b,c], Nguyễn Minh Tâm[e], Nguyễn Thanh Bình[a], Nguyễn Minh Hoa[f*]
Pham Van Duong[a], Le Anh Thi[b,c], Man Minh Tan[b,d], Le Xuan Hung[b,c], Nguyen Minh Tam[e], Nguyen Thanh Binh[a], Nguyen Minh Hoa[f*]

[a]*Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam*
[a]*Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam*
[b]*Viện Nghiên cứu và Phát triển, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*
[b]*Institute of Research and Development, Duy Tan University, 550000, Danang, Vietnam*
[c]*Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*
[c]*Faculty of Environment and Natural Science, Duy Tan University, Danang, 550000, Vietnam*
[d]*Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Trường Đại học Duy Tân, Hà Nội, Việt Nam*
[d]*Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi, Vietnam*
[e]*Khoa Cơ bản, Trường Đại học Phan Thiết, Bình Thuận, Việt Nam*
[e]*Faculty of Fundamental Sciences, Phan Thiet University, Phan Thiet, Vietnam*
[f]*Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế, Huế, Việt Nam*
[f]*Faculty of Fundamental Sciences, Hue University of Medicine and Pharmacy, Hue University, Hue, Vietnam*

(Ngày nhận bài: 08/5/2023, ngày phản biện xong: 30/5/2023, ngày chấp nhận đăng: 10/7/2023)

Tóm tắt

Chấm lượng tử Carbon (CQD) được tổng hợp từ các tiền chất nước cam tự nhiên với quy trình thủy nhiệt đơn giản ở nhiệt độ thấp, không có mặt các hợp chất thụ động hóa bề mặt, chất oxy hóa hoặc muối vô cơ tham gia vào phản ứng. Màu sắc của dung dịch CQD dưới chiếu xạ đèn UV có màu xanh và phát xạ mạnh ở bước sóng 448nm khi được kích thích bởi bước sóng 390nm. Đỉnh huỳnh quang của CQD bị dịch về bước sóng dài (443 đến 456nm) khi bước sóng kích thích thay đổi từ 350 đến 490nm. Nhờ vào lợi thế của quá trình tổng hợp xanh, có thể điều khiển được sự phát xạ và khả năng tương thích sinh học, những CQD này có thể hứa hẹn cho các ứng dụng tiềm năng trong nhãn sinh học, kháng khuẩn, quang điện tử.

Từ khóa: Chấm lượng tử; CQD; cacbon; hấp thụ; huỳnh quang.

Abstract

Carbon quantum dots (CQD) were synthesized from natural orange juice precursors via a simple hydrothermal reaction at low temperatures, without the use of any surface passivation, oxidizing agents, or inorganic salts. Under UV excitation, the prepared CQDs display blue luminescence, and strong emission at a wavelength of 448nm with the excitation wavelength of 390nm. The CQDs' fluorescence peak shifted to longer wavelengths (from 443 to 456nm) when the excitation wavelength was increased from 350 to 490nm. Due to their green synthesis, tunable luminescence, and biocompatibility, these CQDs hold promise for potential applications in biolabeling, antibacterial agents, and optoelectronics.

Keywords: Quantum dot; CQD; carbon; absorption; fluorescence.

[*]*Tác giả liên hệ:* Nguyễn Minh Hoa
Email: nguyenminhoa@hueuni.edu.vn; nmhoa@huemed-univ.edu.vn

1. Giới thiệu

Các vật liệu nano dựa trên cơ sở cacbon như graphene [1], nano kim cương [2], ống nano cacbon [3] và chấm lượng tử Cacbon (CQD) đã được quan tâm nghiên cứu nhờ vào các đặc trưng quang học có thể được điều khiển thông qua sự thay đổi về hình dạng, cấu trúc, kích thước của chúng [4]. Các kết quả nghiên cứu đã cho thấy quá trình tách nano kim cương rất phức tạp, trong khi đó các vật liệu nano graphene và ống nano cacbon lại phân tán kém trong nước, hiệu suất huỳnh quang không lớn, đặc biệt trong vùng khả kiến [5]. Vấn đề này làm cho khả năng ứng dụng của các đối tượng này trong các lĩnh vực có những hạn chế nhất định. Gần đây CQD đã cho thấy những minh chứng về tính chất lý hóa nổi trội hơn, đặc biệt tính tương thích sinh học, độc tính thấp và khả năng giam giữ lượng tử mạnh nên đã được chú ý nhiều hơn [6]. Xu và cộng sự năm 2004 tình cờ phát hiện ra CQD khi dùng kỹ thuật điện di trong quá trình chế tạo các ống nano cacbon đơn vách [7]. Tuy nhiên khái niệm CQD được đưa ra bởi Sun và cộng sự bằng việc tổng hợp một cách hệ thống vật liệu nano carbon với kích thước khác nhau [7]. Sau đó CQD đã được tập trung nghiên cứu khảo sát nhiều hơn và được đề xuất là vật liệu mới có thể thay thế cho các chấm lượng tử vô cơ bán dẫn trong các lĩnh vực ứng dụng như hình ảnh sinh học, công nghệ ánh sáng, xử lý môi trường [8].

Về mặt thực nghiệm hiện nay có nhiều cách tiếp cận khác nhau để tổng hợp CQD, như thủy nhiệt [9], vi sóng [10], điện hóa [11]. Các dẫn xuất tiền chất để chế tạo CQD thường được sử dụng từ glucose, sucrose, glycol, glycerol, axit citric [12] và axit ascorbic [9] thường kèm theo với các hợp chất khử mạnh, độc hại và giá thành cũng cao. Đồng thời, việc tối ưu hóa các sản phẩm CQD tương thích sinh học với quy mô công nghiệp để đáp ứng cho các ứng dụng trong thực tiễn vẫn còn hạn chế. Nhiều nhóm nghiên cứu đã tổng hợp trực tiếp CQD từ các thực phẩm sạch như sữa đậu nành [13], chuối [14] có kích thước hạt trung bình cỡ 4 nm và phát xạ màu đỏ với hiệu suất lượng tử huỳnh quang cỡ 28%, tuy nhiên để tăng cường độ phát xạ cần bổ sung $NaBH_4$ vào quá trình phản ứng. Zhao và các cộng sự cũng tiếp cận chế tạo ra các CQD từ các dẫn suất tự nhiên như tỏi, chanh đã thu được nhiều đặc tính quang khá ổn định và phù hợp cho một số ứng dụng trong sinh học [15,16]. Do vậy, việc tìm tòi các phương pháp đối tượng vật liệu nhằm hướng đến đích để loại bỏ hoàn toàn các hợp chất phụ độc hại, giá thành cao trong các sản phẩm CQD là rất cần thiết cho các nhà nghiên cứu thực nghiệm.

Trong bài báo này, chúng tôi đã tiếp cận phương pháp chế tạo CQD đơn giản, hiệu quả với chi phí thấp, xanh với môi trường từ tiền chất nước cam tươi bằng cách xử lý thủy nhiệt. CQD đã được khảo sát tính chất quang thông qua phổ hấp thụ, huỳnh quang và kích thích huỳnh quang. Hơn nữa, sản phẩm CQD thu được không độc hại, có đặc trưng quang ổn định sẽ phù hợp cho ứng dụng sinh học như hiện ảnh sinh học, đánh dấu tế bào và kháng khuẩn.

2. Phương pháp nghiên cứu

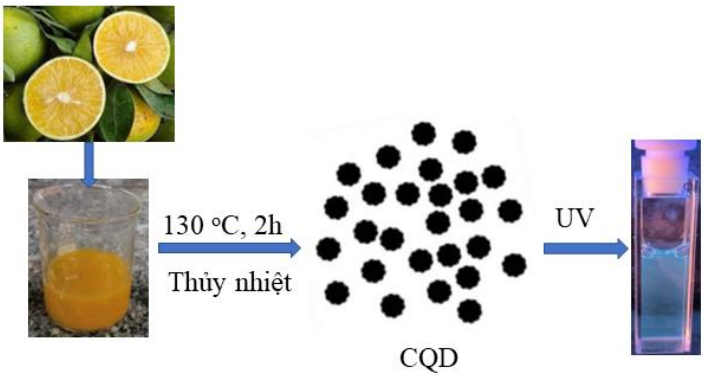
2.1. Hóa chất

Cam Vinh tươi (Nghệ An), Ethanol (Sigma, Aldrich, 95%), Isopropanol (Sigma, Aldrich, 70%), nước cất hai lần (Aquatron A4000D, Phòng Thí nghiệm Trung tâm Hóa học Tiên tiến, Trường Đại học Duy Tân).

2.2. Chế tạo chấm lượng tử cacbon

Quy trình chế tạo CQD từ nước cam tươi được minh họa ở Hình 1. 40ml nước cam tươi sau khi được vắt và lọc thô, trộn thêm với 10ml dung dịch ethanol. Hỗn hợp dung dịch này cho vào lọ Teflon đậy nắp kín để vào autoclave vặn chặt nắp, xử lý nhiệt ở nhiệt độ 130°C với thời gian ủ mẫu 2 giờ. Dung dịch CQD sau phản

ứng được lọc thô bằng giấy lọc có màu vàng, tiếp tục ly tâm rửa mẫu với dung dịch isopropanol nhằm loại bỏ phần gốc hữu cơ không phản ứng với tốc độ 7000 vòng/phút trong 6 phút. Sau đó tái phân tán mẫu bằng dung môi nước cất hai lần để khảo sát các đặc tính quang của mẫu.



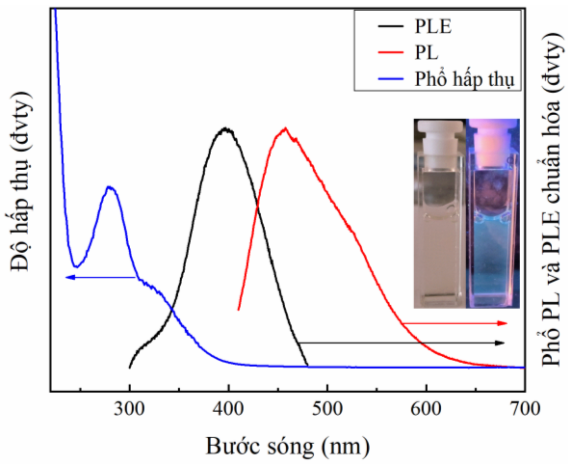
Hình 1. Minh họa quy trình chế tạo CQD từ nước cam tươi

2.3. Phương pháp khảo sát tính chất quang của mẫu

Phổ hấp thụ, huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) của CQD được đo ở nhiệt độ phòng bằng máy UV-vis (Agilent Cary 60), và máy quang phổ huỳnh quang (Floulorog 3, HORIBA Jobin Yvon, USA). Xu hướng thay đổi của bước sóng phát xạ huỳnh quang theo bước sóng kích thích được thực hiện bằng cách ghi lại phổ phát xạ tương ứng với các bước sóng kích thích khác nhau từ 350 đến 490nm với bước nhảy 20nm.

3. Kết quả và thảo luận

Phổ PL, hấp thụ, PLE của mẫu CQD được trình bày ở Hình 2. Hình nhỏ bên trong hiển thị màu của dung dịch CQD khi được chiếu bởi ánh sáng mặt trời và đèn UV với bước sóng 254nm. Quan sát phổ hấp thụ cho thấy vị trí đỉnh cực đại của CQD ở bước sóng 283nm là chuyển tiếp π-π* của liên kết C=C và 345nm là sự chuyển tiếp π-π* trong liên kết C=O [17]. Kết quả này đã khẳng định được rằng đã có sự hình thành các hạt nano carbon sau phản ứng, phù hợp với kết quả thực nghiệm đã được báo cáo [18,19].

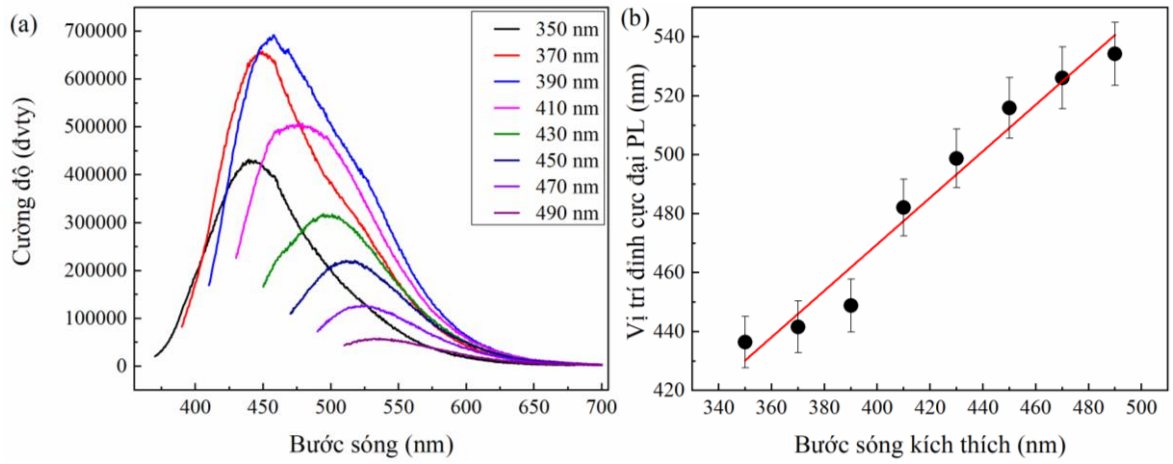


Hình 2. Phổ PL, hấp thụ và PLE của CQD. Hình nhỏ bên trong thể hiện màu sắc của CQD khi chiếu ánh sáng thường (bên trái) và đèn UV 254 nm (bên phải).

Vị trí đỉnh phát xạ của CQD ở bước sóng 448nm có cường độ mạnh nhất khi kích thích với bước sóng 390nm, kết quả này tương ứng với các CQD có kích thước nhỏ [17]. Phổ PLE có đỉnh cực đại ở 398nm lớn hơn đáng kể so với năng lượng vùng cấm của CQD, có thể là do sự chuyển dời và tái hợp liên quan đến trạng thái bề mặt. Điều này đã làm cho các cơ chế phát quang của CQD thú vị hơn, không những phụ thuộc vào kích thước hạt mà còn chịu ảnh hưởng bởi các trạng thái bề mặt hoặc sự thụ động hóa bề mặt. Đối với mẫu CQD của chúng tôi thu được, sự thay đổi của các hiệu ứng bề mặt xuất hiện trong quá trình cacbon

hóa nước cam, vì trong thành phần nước cam có chứa sẵn các hợp chất như cacbohydrat, các axit hữu cơ tự nhiên như glucoza, fructoza, sucrose, axit ascorbic, axit citric đóng vai trò là các dẫn xuất tiền chất carbon [8]. Các nhóm chức năng hóa liên quan này tạo ra các bẫy phát xạ giữa các trạng thái π và π^* của liên kết C=C dẫn đến cơ chế hấp thụ, phát xạ của CQD bị thay đổi.

Một đặc tính quang thú vị của CQD được thể hiện qua sự phụ thuộc vào bước sóng kích thích của bước sóng phát xạ trên toàn bộ vùng nhìn thấy như được trình bày ở Hình 3 (a). Kết quả chỉ ra rằng với bước sóng kích thích thay đổi từ 350 đến 490nm, thì vị trí đỉnh cực đại phát xạ tương ứng lần lượt bị dịch chuyển đỏ từ 430 đến 530nm. Đồng thời, cường độ của PL giảm dần do tương tác yếu giữa CQD với nguồn kích thích [20]. Xu hướng thay đổi của bước sóng phát xạ phụ thuộc vào bước sóng kích thích được thể hiện ở Hình 3 (b). Cơ chế PL này xảy ra là do sự xuất hiện của quá trình tái hấp thụ photon, hiệu ứng giam giữ kích thước lượng tử và sự sai hỏng ở bề mặt [21]. Khi bước sóng kích thích thay đổi, tâm bẫy phát xạ nào đó ở bề mặt tương ứng sẽ chiếm ưu thế. Đặc biệt các hạt carbon càng nhỏ với tỷ lệ bề mặt trên thể tích càng lớn thì tỷ lệ số lượng bẫy càng lớn dẫn đến số lượng điện tử dễ bị kích thích nhiều hơn.



Hình 3. (a) Phổ PL của CQD tương ứng với các bước sóng kích thích từ 350 đến 490nm; (b). Xu hướng thay đổi vị trí đỉnh phát xạ theo bước sóng kích thích

4. Kết luận

CQD đã được tổng hợp từ tiền chất nước cam bằng phản ứng thủy nhiệt. Chúng phát huỳnh quang mạnh, ổn định và phát màu xanh khi chiếu bằng ánh sáng đèn UV. Kết quả nghiên cứu tính chất quang của CQD đã được tổng hợp từ tiền chất nước cam bằng phản ứng thủy nhiệt. Sản phẩm thu được phát huỳnh quang CQD chỉ ra rằng: bước sóng của dải phát xạ phụ thuộc vào bước sóng kích thích, khi bước sóng kích thích thay đổi từ 350 đến 490nm, thì vị trí đỉnh cực đại phát xạ tương ứng lần lượt bị dịch chuyển đỏ từ 430 đến 530nm, đồng thời cường độ của PL giảm dần. CQD được tổng hợp từ tiền chất an toàn không độc hại lại có khả năng phân tán tốt trong nước, vì vậy có khả năng tương thích sinh học cao. Do vậy CQD này có thể hứa hẹn cho các tiềm năng ứng dụng trong sinh học như hiện ảnh sinh học, đánh dấu tế bào và kháng khuẩn.

Lời cảm ơn: Các kết quả thực nghiệm của bài báo này được thực hiện bởi sự hỗ trợ của đề tài Chương trình phát triển Vật lý cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số KHCBVL.05/21-22.

Tài liệu tham khảo

[1] Clancy, A. J., Bayazit, M. K., Hodge, S. A., Skipper, N. T., Howard, C. A., & Shaffer, M. S. P. (2018). "Charged Carbon Nanomaterials: Redox Chemistries of Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphenes". *Chem Rev*, 118(16), 7363-7408. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00128

[2] Das, P., Bhattacharyya, S. K., Banerji, P., & Das, N. C. (2021). "Acoustic cavitation assisted synthesis and characterization of photoluminescent carbon quantum dots for biological applications and their future prospective". *Nano-Structures & Nano-Objects*, 25, 100641. doi:10.1016/j.nanoso.2020.100641

[3] De, B., & Karak, N. (2013). "A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice". *RSC Advances*, 3(22), 8286-8290. doi:10.1039/c3ra00088e

[4] Ding, H., Ji, Y., Wei, J. S., Gao, Q. Y., Zhou, Z. Y., & Xiong, H. M. (2017). "Facile synthesis of red-emitting carbon dots from pulp-free lemon juice for bioimaging". *J Mater Chem B*, 5(26), 5272-5277. doi:10.1039/c7tb01130j

[5] Dong, Y., Shao, J., Chen, C., Li, H., Wang, R., Chi, Y., Chen, G. (2012). "Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid". *Carbon*, 50(12), 4738-4743. doi:10.1016/j.carbon.2012.06.002

[6] Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., & Zboril, R. (2015). "Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures". *Chem Rev*, 115(11), 4744-4822. doi:10.1021/cr500304f

[7] Guo, H., Liu, Z., Shen, X., & Wang, L. (2022). "One-Pot Synthesis of Orange Emissive Carbon Quantum Dots for All-Type High Color Rendering Index White Light-Emitting Diodes". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(26), 8289-8296. doi:10.1021/acssuschemeng.2c00715

[8] Hu, C., Yu, C., Li, M., Wang, X., Yang, J., Zhao, Z., Qiu, J. (2014). "Chemically tailoring coal to fluorescent carbon dots with tuned size and their capacity for Cu(II) detection". *Small*, 10(23), 4926-4933. doi:10.1002/smll.201401328

[9] Jia, X., Li, J., & Wang, E. (2012). "One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence". *Nanoscale*, 4(18), 5572-5575. doi:10.1039/c2nr31319g

[10] Manikandan, V., & Lee, N. Y. (2022). "Green synthesis of carbon quantum dots and their environmental applications". *Environ Res*, 212(Pt B), 113283. doi:10.1016/j.envres.2022.113283

[11] Mondal, T. K., Gupta, A., Shaw, B. K., Mondal, S., Ghorai, U. K., & Saha, S. K. (2016). "Highly luminescent N-doped carbon quantum dots from lemon juice with porphyrin-like structures surrounded by graphitic network for sensing applications". *RSC Advances*, 6(65), 59927-59934. doi:10.1039/c6ra12148a

[12] Patel, K. D., Singh, R. K., & Kim, H.-W. (2019). "Carbon-based nanomaterials as an emerging platform for theranostics". *Materials Horizons*, 6(3), 434-469. doi:10.1039/c8mh00966j

[13] Rao, R., Pint, C. L., Islam, A. E., Weatherup, R. S., Hofmann, S., Meshot, E. R., . . . Hart, A. J. (2018). "Carbon Nanotubes and Related Nanomaterials: Critical Advances and Challenges for Synthesis toward Mainstream Commercial Applications". *ACS Nano*, 12(12), 11756-11784. doi:10.1021/acsnano.8b06511

[14] Sun, Y. P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A., Pathak, P., Xie, S. Y. (2006). "Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence". *J Am Chem Soc*, 128(24), 7756-7757. doi:10.1021/ja062677d

[15] Toma, E. E., Stoian, G., Cojocaru, B., Parvulescu, V. I., & Coman, S. M. (2022). "ZnO/CQDs Nanocomposites for Visible Light Photodegradation of Organic Pollutants". *Catalysts*, 12(9). 952. doi:10.3390/catal12090952

[16] Wang, X., Feng, Y., Dong, P., & Huang, J. (2019). "A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application". *Front Chem*, 7, 671. doi:10.3389/fchem.2019.00671

[17] Yadav, P. K., Chandra, S., Kumar, V., Kumar, D., & Hasan, S. H. (2023). "Carbon Quantum Dots: Synthesis, Structure, Properties, and Catalytic Applications for Organic Synthesis". *Catalysts*, 13(2), 422. doi:10.3390/catal13020422

[18] Zhao, S., Chen, X., Zhang, C., Zhao, P., Ragauskas, A. J., & Song, X. (2021). "Fluorescence Enhancement of Lignin-Based Carbon Quantum Dots by Concentration-Dependent and Electron-Donating Substituent Synergy and Their Cell Imaging Applications". *ACS Appl Mater Interfaces*, 13(51), 61565-61577. doi:10.1021/acsami.1c20648

[19] Zhao, S., Lan, M., Zhu, X., Xue, H., Ng, T. W., Meng, X., Zhang, W. (2015). "Green Synthesis of Bifunctional Fluorescent Carbon Dots from Garlic for Cellular Imaging and Free Radical Scavenging". *ACS Appl Mater Interfaces*, 7(31), 17054-17060. doi:10.1021/acsami.5b03228

[20] Zhu, C., Zhai, J., & Dong, S. (2012). "Bifunctional fluorescent carbon nanodots: green synthesis via soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction". *Chem Commun (Camb)*, 48(75), 9367-9369. doi:10.1039/c2cc33844k

[21] Zuo, J., Jiang, T., Zhao, X., Xiong, X., Xiao, S., & Zhu, Z. (2015). "Preparation and Application of Fluorescent Carbon Dots". *Journal of Nanomaterials*, 1-13. doi:10.1155/2015/787862.