

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẠT CACBON NANO TỪ HOA ATISÔ

Lê Thị Diệu Hiền*, Lê Xuân Diễm Ngọc

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

*Email: lehien32sp@gmail.com

Ngày nhận bài: 6/9/2019; ngày hoàn thành phản biện: 16/9/2019; ngày duyệt đăng: 20/12/2019

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu hạt cacbon nano (C-dots) từ hoa Atisô mà không sử dụng bất kỳ hóa chất nào. Dung dịch cacbon nano được chế tạo bằng cách thủy nhiệt hoa Atisô trong bình Teflon và ly tâm ở tốc độ cao để loại bỏ các hạt có kích thước lớn. Dung dịch C-dots thu được có đường kính hạt trung bình là 4,1 nm. Phép đo phổ hồng ngoại cho thấy sự hình thành các nhóm chức năng trên bề mặt hạt, dẫn đến khả năng hòa tan tốt trong nước, điều này mang lại nhiều ứng dụng trong sinh học. Đỉnh hấp thụ đặc trưng của C-dots xuất hiện ở khoảng 278 nm và phổ phát quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích.

Từ khóa: Hạt cacbon nano, hoa Atisô, phương pháp thủy nhiệt.

1. MỞ ĐẦU

Với các tính chất quang học độc đáo, vật liệu phát quang nano đang là vật liệu tiềm năng ngày càng được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu và triển khai ứng dụng trong các hầu hết các lĩnh vực của cuộc sống như các thiết bị cảm biến, năng lượng mặt trời, sinh học, y học, quang điện tử, chiếu sáng... [2,6]. Nằm trong họ các vật liệu cacbon nano, sự xuất hiện của các hạt cacbon nano (còn được gọi là chấm lượng tử cacbon hay C-dots) phát quang đang thu hút sự chú ý đáng kể của hầu hết các nhóm nghiên cứu trên thế giới nhờ các đặc tính nổi trội của nó như: cường độ phát quang ổn định, quang phổ kích thích rộng, huỳnh quang nhiều màu, hòa tan trong nước... [9]. Ngoài ra C-dots thể hiện độc tính tế bào thấp, khả năng tương thích sinh học đầy lý thú và ít ảnh hưởng đến môi trường. Điều này cho thấy C-dots là một loại vật liệu tiềm năng có thể thay thế cho các chấm lượng tử (QDs) bán dẫn kim loại độc hại trong các ứng dụng y sinh [8,11].

Cho đến nay, có rất nhiều phương pháp để tổng hợp C-dots từ các loại thuốc thử hóa học cũng như các tiền chất có nguồn gốc sinh khối tự nhiên [4,7,9]. Tuy nhiên,

Nghiên cứu chế tạo vật liệu hạt cacbon nano từ hoa Atisô

trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày phương pháp tổng hợp vật liệu hạt cacbon nano từ hoa Atisô bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Dung dịch C-dots sau khi được tổng hợp có khả năng hòa tan tốt trong nước mà không cần phải thụ động hóa bề mặt. Các phép đo quang học được thực hiện để cung cấp thông tin về hình thái, kích thước, sự phụ thuộc bước sóng kích thích của C-dots cũng như các nhóm chức trên bề mặt hạt cacbon.

2. THỰC NGHIỆM

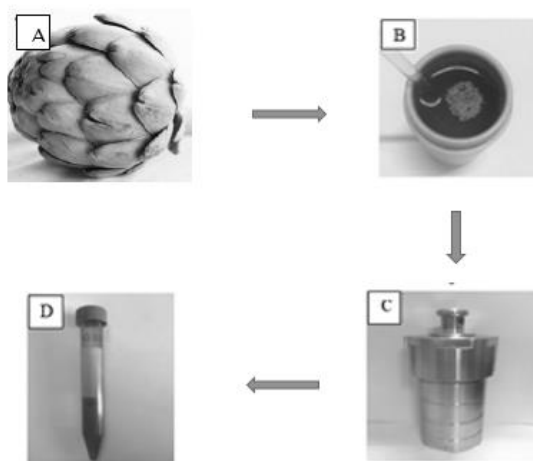
2.1. Hóa chất

Hoa Atisô mua từ chợ địa phương, rửa sạch và thái nhỏ, nước cất hai lần được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm. Dung dịch axit H_2SO_4 xuất xứ từ Trung Quốc với $C = 96\%$, $M = 98,08 M$, $D = 1,84 g/mL$ được sử dụng làm dung môi để pha chất tan Quinine Sulfate của hãng AnalaR NORMAPUR ($Q = 0,54$) [6].

2.2. Thiết bị

Phép đo phổ hấp thụ được thực hiện trên hệ đo Thermo Scientific™ GENESYS 10S UV-Vis được (Mỹ). Phổ phát quang thu được thông qua hệ đo Fluorolog FL-22 của Horiba (Nhật Bản). Phép đo nhiễu xạ tia X trên hệ đo D8 Advance, Bruker (Đức). Hình thái học và kích thước của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL JEM-1010 (Nhật Bản) với ống phóng điện tử làm việc ở 100 kV. Phổ hồng ngoại được đo trên máy quang phổ FTIR Affinity – 1S (Shimadzu, Nhật Bản).

2.3. Tổng hợp C-dot từ hoa Atisô



Hình 1. Quy trình tổng hợp C-dots từ hoa Atisô

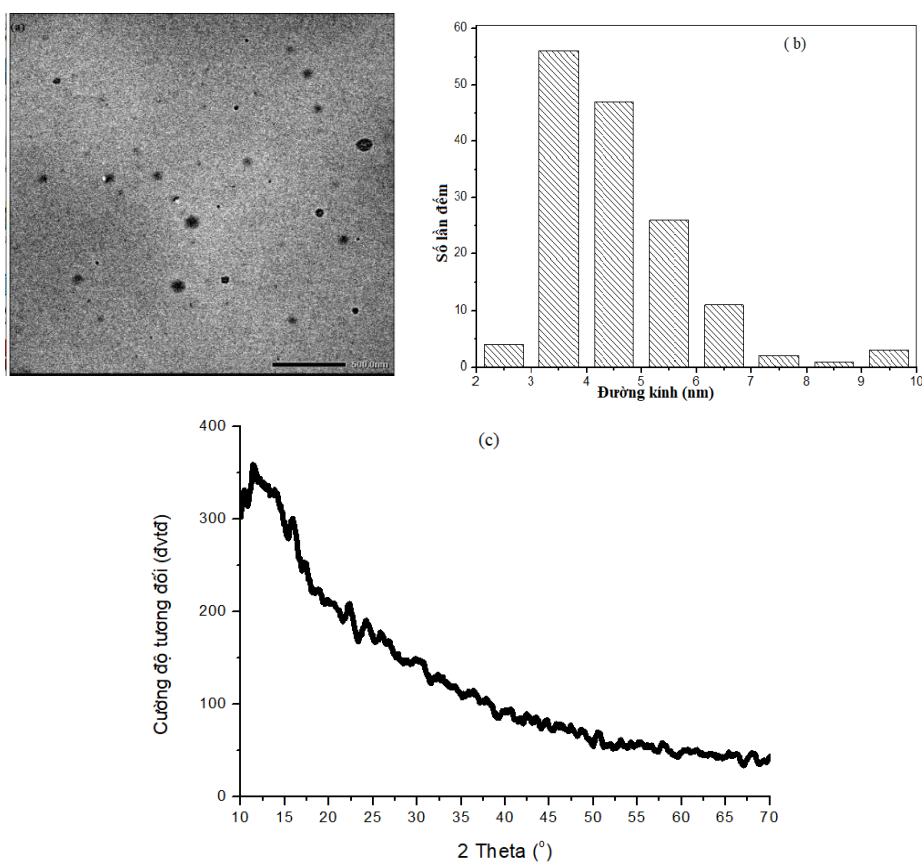
Quy trình tổng hợp C-dots từ hoa Atisô được mô tả trong hình 1. Hoa Atisô tươi (8 gram) cắt nhỏ được hòa với 80 mL nước cất hai lần trong một bình Teflon và được

khóa rất chặt trong một bình thép không gỉ để duy trì áp lực sẵn có. Tiếp theo, toàn bộ hỗn hợp được thủy nhiệt ở nhiệt độ 220°C trong 4 giờ, sau đó được để nguội đến nhiệt độ phòng. Dung dịch màu nâu đen thu được sau đó được lọc thô bằng giấy lọc rồi ly tâm ở tốc độ 12000 vòng/phút trong 12 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 lạnh ở 4°C.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích ảnh TEM và nhiễu xạ tia X

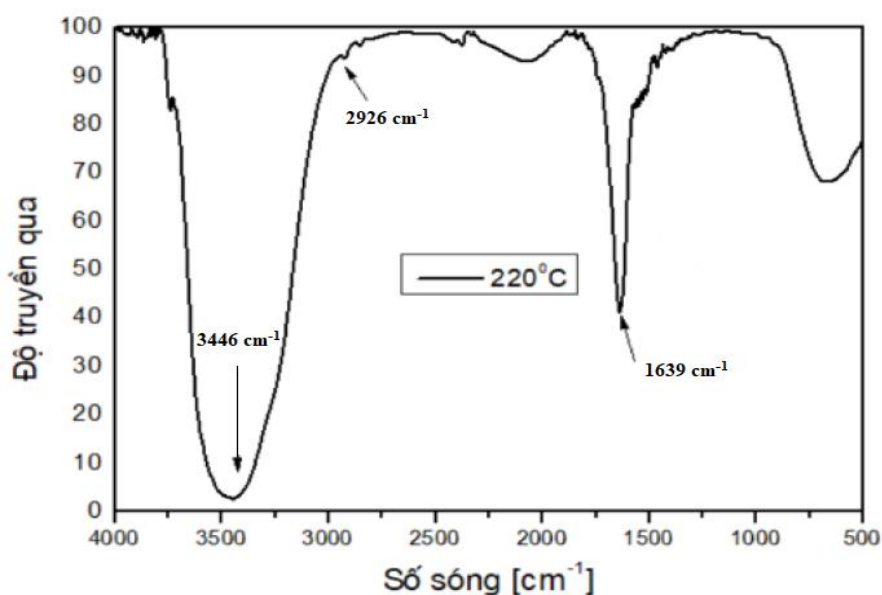
Hình thái học và kích thước của C-dots được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL JEM-1010 (Nhật Bản). Hình 2a là ảnh TEM của C-dots được tổng hợp từ hoa Atisô. Có thể thấy phần lớn các hạt carbon đều có dạng hình cầu với đường kính hạt trung bình là 4,1 nm (hình 2b) phân tán đồng đều trong dung dịch và không có sự kết đám rõ ràng, không có cấu trúc mạng lưới làm nổi bật lên cấu trúc vô định hình của C-dots thu được. Phép đo phổ nhiễu xạ tia X được mô tả trên hình 2c cho thấy một đỉnh đơn tại vị trí $2\theta \sim 11,38^\circ$, tương ứng với khoảng cách giữa các họ mặt mạng (001) đối với vật liệu carbon có cấu trúc vô định hình [5].



Hình 2. (a) Ảnh TEM. (b) Biểu đồ phân bố kích thước hạt của C-dots.
(c) Phổ nhiễu xạ tia X của C-dots.

3.2. Phổ hồng ngoại

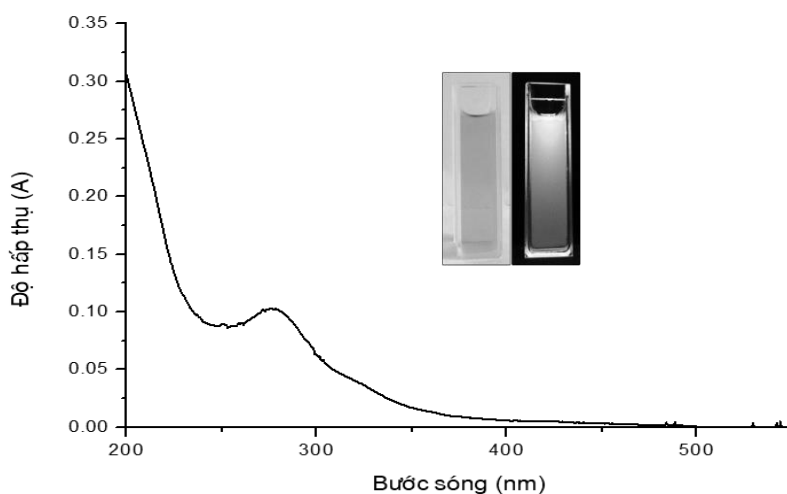
Các nhóm chức đặc trưng của các C-dots tổng hợp đã được phân tích trên phổ hồng ngoại thu được trên máy đo quang phổ FTIR Affinity – 1S (Shimadzu, Nhật Bản). Từ hình 3, chúng ta có thể thấy xuất hiện đỉnh hấp thụ ở 3446 cm^{-1} tương ứng với độ hấp thụ dao động của nhóm chức O-H. Đỉnh hấp thụ ở 2926 cm^{-1} và 1639 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức C – H và nhóm chức C = C [7]. Sự hiện diện của các nhóm chức hydroxyl và carboxyl trên bề mặt của C-dots tạo ra khả năng hòa tan và tính ổn định trong nước, điều này mang lại các ứng dụng tuyệt vời của C-dots trong hóa sinh, chẩn đoán, vận chuyển thuốc...



Hình 3. Phổ hồng ngoại FTIR của C-dots tổng hợp từ hoa Atisô

3.3. Các đặc tính quang học

Phổ hấp thụ của dung dịch C-dots được thể hiện trong hình 4. Từ hình 4, chúng ta có thể thấy rằng dung dịch C-dots được pha loãng phát huỳnh quang màu xanh lá cây với cường độ khá mạnh và có thể quan sát bằng mắt thường khi được chiếu bằng đèn LED phát bức xạ tương ứng với bước sóng 420 nm. So với dung dịch C-dots không màu khi quan sát dưới ánh sáng mặt trời, có thể khẳng định rằng đã có sự hình thành sản phẩm huỳnh quang trong quá trình tổng hợp C-dots từ hoa Atisô bằng phương pháp thủy nhiệt. Cực đại hấp thụ tại bước sóng 278 nm, đây là đỉnh hấp thụ đặc trưng của dung dịch chứa các hạt cacbon có kích thước bé, ứng với chuyển dời $\pi-\pi^*$ của liên kết C=C, đây cũng là đặc điểm chung của các C-dots được tổng hợp từ các tiền chất có nguồn gốc sinh học [3].

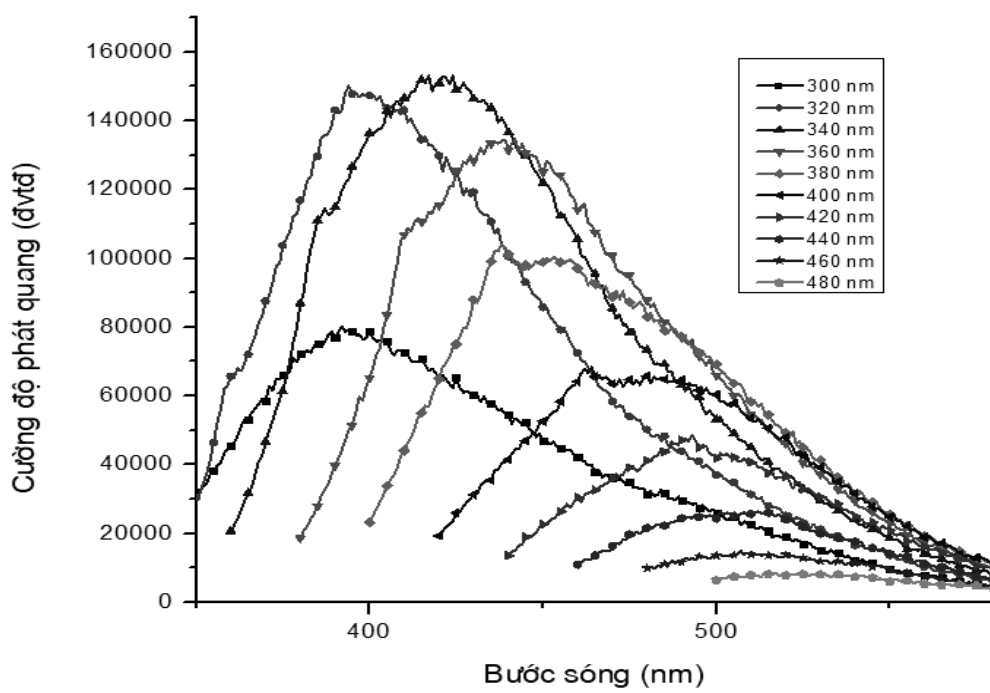


Hình 4. Phổ hấp thụ của C-dots.

Dung dịch C-dots dưới ánh sáng mặt trời và ánh sáng tử ngoại.

Phổ hấp thụ của dung dịch C-dots được thể hiện trong hình 4. Từ hình 4, chúng ta có thể thấy rằng dung dịch C-dots được pha loãng phát huỳnh quang màu xanh lá cây với cường độ khá mạnh và có thể quan sát bằng mắt thường khi được chiếu bằng đèn LED phát bức xạ tương ứng với bước sóng 420 nm. So với dung dịch C-dots không màu khi quan sát dưới ánh sáng mặt trời, có thể khẳng định rằng đã có sự hình thành sản phẩm huỳnh quang trong quá trình tổng hợp C-dots từ hoa Atisô bằng phương pháp thủy nhiệt. Cực đại hấp thụ tại bước sóng 278 nm, đây là đỉnh hấp thụ đặc trưng của dung dịch chứa các hạt cacbon có kích thước bé, ứng với chuyển dời $\pi-\pi^*$ của liên kết C=C, đây cũng là đặc điểm chung của các C-dots được tổng hợp từ các tiền chất có nguồn gốc sinh học [3].

Từ những ứng dụng thực tế, phổ phát quang (PL) là một đặc trưng hấp dẫn thú vị của vật liệu C-dots. Phổ PL của C-dots với sự thay đổi bước sóng kích thích từ 300 nm đến 480 nm được thể hiện ở hình 5. Khi bước sóng kích thích tăng từ 300 nm đến 340 nm thì cường độ phát quang tăng dần. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng bước sóng kích thích từ 360 nm đến 480 nm thì cường độ phát quang giảm và cực đại phát quang dịch chuyển về phía bước sóng dài. Điều này có thể giải thích là do sự xuất hiện các C-dots với kích thước khác nhau và sự phân bố các bẫy năng lượng trên bề mặt hạt cũng khác nhau. Các hạt có kích thước nhỏ hơn bị kích thích ở bước sóng ngắn hơn, trong khi các hạt có kích thước lớn hơn thì bị kích thích ở bước sóng dài hơn. Một lý do khác cho sự phụ thuộc vào bước sóng kích thích của phổ PL là sự hiện diện của các nhóm chức khác nhau trên bề mặt của các hạt cacbon. Do đó cơ chế phát quang của C-dots phụ thuộc vào kích thước và các nhóm chức trên bề mặt hạt [1].



Hình 5. Dải phổ phát quang của dung dịch C-dots khi được kích thích ở các bước sóng khác nhau.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu carbon nano từ hoa Atisô bằng phương pháp thủy nhiệt ở 220°C trong 4 giờ. Kết quả nghiên cứu vi cấu trúc cho thấy, hạt carbon nano có đường kính phân bố tập trung trong khoảng 3 – 5 nm. Sự hiện diện của các nhóm chức hydroxyl và carboxyl trên bề mặt của C-dots tạo ra khả năng hòa tan tốt trong nước. Ngoài ra, dung dịch C-dots phát ánh sáng màu xanh lá cây với cường độ khá mạnh khi được chiếu bằng đèn LED phát bức xạ tương ứng tại bước sóng 420 nm, cực đại hấp thụ ở bước sóng 278 nm và sự phát quang của C-dots phụ thuộc vào bước sóng kích thích.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B. De and N. Karak (2013). A green and facile approach for synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice. *RSC Adv.*, Vol. 3, no. 22, pp. 8286-8290.
- [2]. C. Ding, A. Zhu, and Y. Tian (2014). Fluorescent Biosensing and in Vivo Bioimaging. *Accounts of chemical research*, Vol. 47, pp. 20–30.
- [3]. H. Huang, J. Lv, D. Zhuo, N. Bao, Y. Xu, A.J. Wang and J. Feng (2013). One-pot green synthesis of nitrogen-doped carbon nanoparticles as fluorescent probes for mercury ions. *RSC Adv.*, Vol. 3, no. 44, pp. 21691-21696.
- [4]. J. Shen, S. Shang, X. Chen, D. Wang and Y. Cai (2017). Facile synthesis of fluorescence carbon dots from sweet potato for Fe³⁺ sensing and cell imaging. *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 76, pp. 856-864.
- [5]. M. Zhang, H. Ju, L. Zhang, M. Sun, Z. Zhou, Z. Dai, L. Zhang, A. Gong, Ch. We and F. Du (2015). Engineering Iodine-Doped Carbon Dots as Dual-Modal Probes for Fluorescence and X-Ray CT Imaging. *International Journal of Nanomedicine*, Vol.10, pp. 6943–53.
- [6]. P. Hsu, Z. Zhih, C. Lee, and H.T. Chang (2012). Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots, *Green Chemistry.*, Vol. 14, pp. 917-920.
- [7]. S. Sahu, B. Behera, T. K. Maiti and S. Mohapatra (2012). Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: Application as excellent bio-imaging agents. *Chem. Commun.*, Vol. 48, no. 70, pp. 8835-8837.
- [8]. X. Y. Ren, X. X. Yuan, Y. P. Wang, C. L. Liu, Y. Quin, L. P. Guo and L. H. Liu (2016). Facile preparation of Gd³⁺ doped carbon quantum dots: Photoluminescence materials with magnetic resonance response as magnetic resonance/fluorescence bimodal probes. *Opt. Mater. (Amst).*, Vol. 57, pp. 56-62.
- [9]. Y. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K. Shiral, P. Pathak, M.J. Mezziani, B.A. Harruff, X. Wang, H. Wang and S. Y. Xie (2006). Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence, *J.Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, no. 24, pp. 7756-7757.
- [10]. Y. Sun, Z. He, X. Sun, Z.D. Zhao (2014). Synthesis of water-soluble fluorescent carbon dots from a one-step hydrothermal method with potato. *Adv. Mater. Res.*, Vol. 873, pp. 770-776.
- [11]. Z. Yang, C. Chen, C. Liu, and H. T. Chang (2010). Electrocatalytic sulfur electrodes for CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, Vol. 46, no. 30, pp. 5485-5487.

SYNTHESIS OF CARBON NANODOTS FROM ARTICHOKE FLOWERS

Le Thi Dieu Hien*, Le Xuan Diem Ngoc

Faculty of Physics, University of Sciences, Hue University

*Email: lehien32sp@gmail.com

ABSTRACT

In this paper, we report a simple synthesis to prepare carbon nanodots (C-dots) using Artichoke flowers as carbon source without any chemical additives. The carbon nanodots have been synthesized by heating of Artichoke flowers in Teflon-lined autoclave and centrifuged at high speed to remove the large particles. The obtained C-dots have an average diameter of 4,1 nm. The FTIR measurement showed the formation of functional groups on the particle surface of C-dots imparts excellent water solubility and stability. An absorption peak of C-dots appeared at about 278 nm and the PL emission spectra depend on the excitation wavelength.

Keywords: Artichoke flowers, Carbon nanodots, Hydrothermal method.



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 và 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.