

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Minh Hoàng

CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU CHẤM CARBON VÀ ĐỊNH HƯỚNG  
ỨNG DỤNG TRONG MÔI TRƯỜNG

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

Hà Nội - 2025

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Minh Hoàng

CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU CHẤM CARBON VÀ ĐỊNH HƯỚNG  
ỨNG DỤNG TRONG MÔI TRƯỜNG

Chuyên ngành: Vật lý nhiệt

Mã số: 9440130.07

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: PGS.TS. LÊ TUẤN TÚ  
PGS.TS. ĐÀO VĂN DƯƠNG

Hà Nội - 2025

## **Lời cam đoan**

Tôi xin cam đoan:

Đây là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS Lê Tuấn Tú và PGS.TS Đào Văn Dương.

Các số liệu trình bày trong luận án là trung thực, một phần đã được công bố trên các tạp chí khoa học chuyên ngành với sự đồng ý của các đồng tác giả. Phần còn lại chưa được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác.

**Tác giả luận án**

## Lời cảm ơn

Để hoàn thành luận án tiến sĩ này thì ngoài sự nỗ lực không ngừng của bản thân, tôi còn nhận được sự trợ giúp, tạo điều kiện của các tổ chức, cá nhân. Đầu tiên tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất tới PGS.TS Lê Tuấn Tú đã trực tiếp hướng dẫn, định hướng khoa học trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu. Chân thành cảm ơn thầy đã dành nhiều thời gian, tâm huyết, và luôn sát sao trong quá trình tôi học tập và nghiên cứu để tôi có thể hoàn thành luận án.

Tác giả cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc tới PGS.TS Đào Văn Dương đã dành thời gian chỉ bảo, hướng dẫn và cung cấp những kiến thức mới cho tôi trong quá trình nghiên cứu. Tác giả xin cảm ơn chân thành tới PGS.TS Đào Quang Duy, NCS Nguyễn Thị Bích Ngọc và ThS Nguyễn Văn Huy đã tận tình giúp đỡ trong suốt quá trình nghiên cứu. Tác giả xin chân thành cảm ơn các bạn sinh viên trong nhóm nghiên cứu của PGS.TS Lê Tuấn Tú đã giúp đỡ tôi trong quá trình nghiên cứu.

Tác giả xin trân trọng cảm ơn các thầy cô bộ môn Vật lý nhiệt độ thấp, khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học tự nhiên đã truyền đạt cho tôi những kiến thức quý báu và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi học tập và nghiên cứu tại bộ môn. Tác giả xin chân thành cảm ơn các thầy cô của khoa Công nghệ sinh học, hóa học và kỹ thuật môi trường, Trường Đại học Phenikaa và các đồng nghiệp trong khoa Vật lý – Lý sinh, Học viện Quân y đã ủng hộ và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập. Tác giả cũng xin cảm ơn hỗ trợ từ đề tài “Nghiên cứu chế tạo chấm nano Carbon (CDs) và vật liệu đa chức năng Sắt từ (FM)-SiO<sub>2</sub>-CDs ứng dụng trong môi trường” mã số CA.21.3A, đề tài “Nghiên cứu cơ bản về sản xuất hơi nước dùng năng lượng mặt trời dựa trên chất hấp thụ plasmonic dải rộng, hiệu quả cao” từ Quỹ phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia, mã số 103.02-2021.106 và đề tài “Nghiên cứu ảnh hưởng của nhóm chức lên sự hấp phụ H<sub>2</sub> trong vật liệu không kim loại hữu cơ Mg-MOF-71 ứng dụng làm pin năng lượng dựa trên tính toàn từ các nguyên lý ban đầu” mã số QG.21-11.

Cuối cùng tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới những người thân trong gia đình luôn ủng hộ tôi trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh.

## MỤC LỤC

Lời cam đoan	I
Lời cảm ơn	II
MỤC LỤC	III
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT	VI
DANH MỤC KÝ HIỆU	VIII
DANH MỤC CÁC HÌNH	IX
DANH MỤC BẢNG	XIII
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ CDs VÀ ỨNG DỤNG	6
1.1. GIỚI THIỆU VỀ CDs	6
1.1.1 Đặc điểm chung của CDs	6
1.1.2. Tính chất quang học của CDs	7
1.1.3. Phân loại CDs	14
1.1.4. Tổng quan về phương pháp chế tạo CDs	17
1.2. ỨNG DỤNG CỦA CDs	25
1.2.1. Ứng dụng của CDs trong phát hiện ion kim loại trong nước	25
1.2.2. Ứng dụng của CDs trong cảm biến pH	30
1.2.3. Ứng dụng của CDs trong chế tạo màng bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời	33
1.3. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC	36
1.3.1. Tình hình nghiên cứu ngoài nước	36
1.3.2. Tình hình nghiên cứu trong nước	39
KẾT LUẬN CHƯƠNG 1	40
CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM	41
2.1. CHẾ TẠO MẪU	41
2.1.1. Các phương pháp tổng hợp vật liệu	41
2.1.2. Quy trình tổng hợp vật liệu	42
2.2. CÁC PHÉP ĐO	47

KẾT LUẬN CHƯƠNG 2	52
CHƯƠNG 3. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA CDs	53
3.1. SỰ HÌNH THÀNH ĐỒNG THỜI CDs VÀ CSs TRONG QUÁ TRÌNH THỦY NHIỆT	53
3.2. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THỦY NHIỆT LÊN CẤU TRÚC VÀ HÌNH THÁI CỦA CDs	54
3.3. CƠ CHẾ HÌNH THÀNH CDs	58
3.4. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THỦY NHIỆT TỚI TÍNH CHẤT QUANG CỦA CDs VÀ CƠ CHẾ HÌNH THÀNH PHÁT XẠ KÉP CỦA CDs	61
3.4.1. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu CDs	61
3.4.2. Phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu CDs	63
3.4.3. Nguồn gốc sự phát xạ kép trên CDs	65
3.4.4. Hiệu suất lượng tử	68
3.4.5. Độ bền quang của CDs	69
3.4.6. Ảnh hưởng của pH và ion trong môi trường lên phổ phát xạ huỳnh quang của CDs	70
KẾT LUẬN CHƯƠNG 3	72
CHƯƠNG 4. ỨNG DỤNG CỦA CDs TRONG MÔI TRƯỜNG	73
4.1. ỨNG DỤNG CỦA CDs TRONG CẢM BIẾN pH	73
4.2. ỨNG DỤNG CỦA CDs TRONG PHÁT HIỆN ION KIM LOẠI NẶNG	80
4.2.1. Ứng dụng của CDs phát xạ đơn trong phát hiện ion Fe <sup>3+</sup>	80
4.2.2. Ứng dụng của CDs phát xạ kép trong phát hiện ion Fe <sup>3+</sup> và Pb <sup>2+</sup> trong nước	83
4.3. ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CDs TRONG HỆ BAY HƠI NƯỚC SỬ DỤNG NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI	93
4.3.1. Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CDs	93
4.3.2. Ứng dụng của vật liệu nano tổ hợp Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CDs trong hệ bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời	96
KẾT LUẬN CHƯƠNG 4	103

KẾT LUẬN CHUNG	105
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ SỬ DỤNG TRONG LUẬN ÁN	106
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	107
TÀI LIỆU THAM KHẢO	108

## DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

ACQ	Aggregation-caused quenching	Hiệu ứng dập tắt phát xạ do tụ đám
AIEE	Aggregation-induced enhanced emission	Hiệu ứng tăng cường phát xạ do tụ đám
CB	Conduction band	Vùng dẫn
CDs	Carbon dots	Chấm carbon
CQDs	Carbon quantum dots	Chấm lượng tử carbon
CNDs	Carbon nano dots	Chấm nano carbon
CPDs	Carbon polymer dots	Chấm polymer carbon
CSs	Carbon spheres	Hạt cầu carbon
DE-CDs	Dual-emission carbon dots	Chấm carbon phát xạ kép
FFT	Fast Fourier transform	Ảnh biến đổi nhanh Fourier
FT-IR	Fourier-transform infrared	Phổ hồng ngoại
GQDs	Graphene quantum dots	Chấm lượng tử graphene
HOMO	Highest occupied molecular orbital	Mức năng lượng cao nhất chứa electron
HR-TEM	High-resolution transmission electron microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao
IFE	Inner filter effect	Hiệu ứng tái hấp thụ
LEDs	Light emitting diode	Diode phát quang
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital	Mức năng lượng thấp nhất không chứa electron
ME-CDs	Multiple-emission carbon dots	Chấm carbon phát xạ nhiều đỉnh
PL	Photoluminescence	Phổ phát xạ huỳnh quang
QDs	Quantum dots	Chấm lượng tử
QY	Quantum yield	Hiệu suất lượng tử

SAED	Selected area electron diffraction	Nhiều xạ vùng chọn lọc
SEM	Scanning điện tử microscopy	Hiển vi điện tử quét
SE-CDs	Single-emission carbon dots	Chấm carbon phát xạ đơn
Uv-vis	Ultraviolet-visible	Phổ khả kiến
VB	Valence band	Vùng hóa trị
XRD	X-ray diffraction	Giản đồ nhiễu xạ tia X

## DANH MỤC KÝ HIỆU

<b>Ký hiệu</b>	<b>Tên đại lượng</b>	<b>Đơn vị</b>
Abs	Độ hấp thụ	-
$\alpha$	Hệ số hấp thụ	$m^{-1}$
$E_g$	Năng lượng vùng cấm	eV
$E_u$	Năng lượng Urbach	eV
$\Phi$	Hiệu suất lượng tử	%
h	Hằng số Plank	J.s
$\nu$	Tần số	Hz

## DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1. 1. Tổng quan về các ứng dụng của CDs [117].	6
Hình 1. 2. Mô tả các vùng năng lượng trong chất bán dẫn [59].	8
Hình 1. 3. Sơ đồ miêu tả (a) sự chuyển mức năng lượng của các điện tử [139] và (b) phổ hấp thụ UV-Vis của CDs [100].	9
Hình 1. 4. Miêu tả sự chuyển mức năng lượng [57].	10
Hình 1. 5. Phổ PL miêu tả tính chất (a) huỳnh quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích và (b) không phụ thuộc vào bước sóng kích thích [129].	11
Hình 1. 6. (a) Mô hình cho PL có thể điều chỉnh của CDs với các mức độ oxy hóa khác nhau [20]. (b) Sơ đồ cấu trúc dải năng lượng và quá trình phát quang của CDs [146]. (c) Mối tương quan giữa kích thước của miền $\pi$ liên hợp và dịch chuyển đỏ trong quá trình phát ra CDs [141]. (d) Hiệu ứng tăng cường phát xạ do liên kết (CEE) trong polymer phát quang [110].	13
Hình 1. 7. Phân loại CDs: chấm lượng tử graphene (GQDs), chấm lượng tử carbon (CQDs), chấm carbon (CNDs), và chấm polymer carbon (CPDs)[133].	15
Hình 1. 8. Phổ phát xạ huỳnh quang của (a) SE-CDs [37], (b) DE-CDs [47] và (c) ME-CDs [35].	16
Hình 1. 9. Phương pháp chế tạo CDs theo hướng top-down và bottom-up [123].	17
Hình 1. 10. Chế tạo CDs theo hướng top-down [158].	19
Hình 1. 11. Phổ PL của CDs dưới sự có mặt của ion $Fe^{3+}$ ở các nồng độ khác nhau từ 0 – 800 $\mu M$ (a). Đồ thị tuyến tính giữa tỷ lệ cường độ đỉnh $(F-F_0)/F_0$ và nồng độ ion $Fe^{3+}$ (b) [12].	27
Hình 1. 12. Mô tả các quá trình (a) PET, (b) ET, (c) FRET, và (d) IFE [99].	29
Hình 1. 13. (a) Sơ đồ miêu tả hệ bay hơi có cấu trúc hai lớp [48]. (b) CDs được đính vào bên trong polymer [102] và (c) CDs phủ lên bề mặt gỗ [43].	33
Hình 2. 1. Ảnh chụp thiết bị thủy nhiệt.	41
Hình 2. 2. Quy trình chế tạo SE-CDs và CSs.	44
Hình 2. 3. Quy trình chế tạo mẫu DE-CDs.	45
Hình 2. 4. Quy trình chế tạo vật liệu nano $Fe_3O_4@CDs$ .	47

Hình 2. 5. Sự hình thành ảnh SAED khi điện tử chiếu vào vật liệu [58].	49
Hình 3. 1. Ảnh SEM của (a) CSs, (b) ảnh TEM của CDs và phân bố kích thước hạt tương ứng. (c) Phổ FT-IR của CSs và CDs. (d) Giải đồ XRD của CSs và CDs.	53
Hình 3. 2. Ảnh TEM của (a) C100, (b) C120 (bên trái) và phân bố kích thước hạt tương ứng (bên phải).	55
Hình 3. 3. Ảnh HR-TEM của (a) C140, (b) C160 (bên trái) và phân bố kích thước hạt tương ứng (bên phải).	56
Hình 3. 4. Phổ FT-IR của các mẫu CDs.	57
Hình 3. 5. (a) Cơ chế hình thành CDs. (b) Màng polymer sinh ra trong quá trình chế tạo CDs, (c) chuỗi liên kết giữa các hạt nano, (d) sự tụ đám của các hạt nano, và (e) sự hình thành của các hạt cầu carbon.	58
Hình 3. 6. Miêu tả cơ chế hình thành CDs bằng theo hướng bottom-up [46].	60
Hình 3. 7. Ảnh hưởng của nhiệt độ chế tạo tới sự hình thành CDs [152].	61
Hình 3. 8. (a) Phổ UV-Vis, (b) năng lượng vùng cấm và (c) năng lượng Urbach của các mẫu DE-CDs.	62
Hình 3. 9. Phổ PL của (a) C100, (b) C120, (c) C140, và (d) C160 khi kích thích bởi các bước sóng khác nhau.	63
Hình 3. 10. Sự thay đổi màu sắc của các mẫu CDs dưới (a) ánh sáng thường và (b) đèn UV bước sóng 365 nm.	65
Hình 3. 11. (a) Sơ đồ miêu tả quá trình phát xạ của CDs. (b) Tỷ lệ của cường độ đỉnh phụ (IS) và đỉnh chính (IM) thay đổi theo nhiệt độ thủy nhiệt.	67
Hình 3. 12. Hiệu suất lượng tử của (a) quinie sulfate và (b) các mẫu CDs.	68
Hình 3. 13. Phổ PL của (a) C100, (b) C120, (c) C140 và (d) C160 sau 1 tháng.	70
Hình 3. 14. Ảnh hưởng của pH đến phổ PL của (a) C100, (b) C120, (c) C140 và (d) C160.	71
Hình 3. 15. Cường độ PL tại đỉnh phát xạ 430 nm của các mẫu DE-CDs trong các dung dịch chứa các ion khác nhau với nồng độ 100 ppm.	72
Hình 4. 1. (a) Ảnh TEM, (b) phân bố kích thước hạt và (c) phổ FT-IR của C80.	74

Hình 4. 2. Phổ PL của C80 trong môi trường pH = 7 với tỷ lệ pha loãng là 1:5 (a). Phổ PL của C80 không pha loãng (b). Phổ PL của C80 trong các dung môi (c). Phổ PL của C80 sau 1 tháng (d). Cường độ đỉnh phát xạ cực đại của C80 trong môi trường chứa các ion kim loại (e). .....	76
Hình 4. 3. Phổ PL của C80 trong các môi trường pH (a) 8, (b) 9, (c) 10 và (d) 11..	77
Hình 4. 4. (a) Thay đổi cường độ đỉnh và vị trí đỉnh của C80 ở các giá trị pH khác nhau. Phổ PL của C80 ở pH bằng (b) 12, (c) 13 và (d) 14. (e) Cường độ tín hiệu Raman của liên kết hydro và (f) Phổ UV-Vis của C80 ở các giá trị pH.....	78
Hình 4. 5. Cơ chế cảm biến pH của C80 dựa trên sự phá vỡ của kết hydro và sơ đồ mức năng lượng của C80 khi pH thay đổi. ....	80
Hình 4. 6. (a) Phổ UV-Vis của mẫu SE-CDs. (b) Hiệu suất lượng tử của SE-CDs sử dụng quinine sulfate làm chất chuẩn.....	81
Hình 4. 7. (a) Phổ kích thích huỳnh quang tại 450 nm và (b) phát xạ huỳnh quang của mẫu SE-CDs. ....	81
Hình 4. 8. Cường độ đỉnh phát xạ 450 nm của mẫu SE-CDs chứa các ion kim loại. ....	82
Hình 4. 9. Phổ phát xạ huỳnh quang của SE-CDs khi có mặt của ion Fe <sup>3+</sup> với nồng độ trong khoảng (a) 10 – 100 μM và (b) đường chuẩn nồng độ ion Fe <sup>3+</sup> .....	83
Hình 4. 10. (a) Hình ảnh HR-TEM của DE-CDs và (b) phân bố kích thước của DE-CDs. (c) Hình ảnh FT-IR và (d) phổ UV-vis của DE-CDs.....	85
Hình 4. 11. (a) Phổ PL của DE-CDs và (b) phổ kích thích huỳnh quang của DE-CDs ở bước sóng 513 nm.....	86
Hình 4. 12. Phổ PL của DE-CDs khi ion Pb <sup>2+</sup> ở các nồng độ khác nhau dưới sự kích thích ở (a) 320 nm và (b) 440 nm. (c) Đường chuẩn F/F <sub>0</sub> theo nồng độ Pb <sup>2+</sup> trong khoảng nồng độ từ 0,5 đến 25 ppm. (d) Ảnh hưởng của các ion đến sự tăng cường phát xạ của DE-CDs đối với ion Pb <sup>2+</sup> ở nồng độ 50 ppm.....	87
Hình 4. 13. Phổ PL của DE-CDs khi có nồng độ Fe <sup>3+</sup> khác nhau khi kích thích tại (a) 440 nm và (b) 320 nm. (c) Đường chuẩn F/F <sub>0</sub> theo nồng độ của Fe <sup>3+</sup> trong	

khoảng từ 0.5 đến 100 ppm. (d) Ảnh hưởng của các ion tới phổ PL của DE-CDs đối với các ion $Fe^{3+}$ ở 50 ppm. ....	88
Hình 4. 14. (a) Quá trình dập tắt chọn lọc của DE-CD đối với các ion $Fe^{3+}$ dưới sự kích thích của bước sóng 320 nm. (b) Sự tăng cường có chọn lọc của DE-CD đối với các ion $Pb^{2+}$ dưới sự kích thích của 440 nm. (c) Sự phát xạ của DE-CDs dưới ánh đèn UV khi có mặt của các ion kim loại. ....	89
Hình 4. 15. (a) Phổ UV-vis của DE-CDs, $Fe^{3+}$ và hỗn hợp dung dịch DE-CDs và $Fe^{3+}$ . (b) Cơ chế dập tắt huỳnh quang của ion $Fe^{3+}$ đối với DE-CDs. (c) Phổ UV-vis của DE-CDs, $Pb^{2+}$ và hỗn hợp DE-CDs và dung dịch $Pb^{2+}$ . (d) Cơ chế tăng cường huỳnh quang do tụ đám của ion $Pb^{2+}$ đối với DE-CDs. (e) Ảnh TEM thể hiện sự tụ đám của các hạt DE-CDs với sự có mặt của ion $Pb^{2+}$ . ....	92
Hình 4. 16. Ảnh chụp màng bay hơi chế tạo từ $Fe_3O_4@CDs$ . ....	94
Hình 4. 17. (a) Ảnh SEM và (b) TEM của $Fe_3O_4@CDs$ . Phân bố kích thước hạt của (c) $Fe_3O_4@CDs$ và (d) giản đồ XRD của $Fe_3O_4$ . ....	95
Hình 4. 18. Đồ thị FT-IR của $Fe_3O_4$ , và $Fe_3O_4@CDs$ . ....	95
Hình 4. 19. (a) Đường cong từ trễ của hạt nano $Fe_3O_4$ và $Fe_3O_4@CDs$ . ....	96
Hình 4. 20. Bức xạ của mặt trời ....	96
Hình 4. 21. Đồ thị UV-Vis của $Fe_3O_4$ và $Fe_3O_4@CDs$ . ....	97
Hình 4. 22. Nhiệt độ của màng bay hơi chế tạo từ $Fe_3O_4@CDs$ và $Fe_3O_4$ ở trạng thái khô và ướt. ....	98
Hình 4. 23. Phân bố nhiệt độ của màng bay hơi $Fe_3O_4@CDs$ ở trạng thái (a) khô và (b) ướt. ....	99
Hình 4. 24. Tốc độ bay hơi của màng bay hơi sử dụng các màng bay hơi trong (a) điều kiện bóng tối và (b) chiếu sáng dưới ánh mặt trời công suất $1kWm^{-2}$ . ....	101
Hình 4. 25. Đồ thị so sánh tốc độ bay hơi của hệ sau 10 chu kỳ sử dụng ở các nồng độ muối NaCl khác nhau. ....	102
Hình 4. 26. Ảnh chụp hiện tượng ngưng tụ hơi nước của hệ bay hơi. ....	103

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1. 1: Liệt kê một số mẫu CDs và ứng dụng trong phát hiện ion kim loại nặng .....	27
Bảng 2. 1: Các hóa chất được sử dụng trong luận án.....	43
Bảng 2. 2: Bảng tổng hợp các mẫu chế tạo và phương pháp chế tạo .....	43
Bảng 3. 1: Năng lượng Urbach của các mẫu CDs tính toán từ Hình 3.8c. ....	63
Bảng 3. 2: Hiệu suất lượng tử của các mẫu CDs .....	69
Bảng 4. 1. So sánh khả năng phát hiện ion kim loại của các mẫu CDs .....	90
Bảng 4. 2: So sánh tốc độ bay hơi và hiệu suất bay hơi của màng bay hơi sử dụng hạt nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CDs với các nghiên cứu khác. ....	101

## MỞ ĐẦU

Với sự phát triển vượt bậc của khoa học vật liệu, nhiều loại vật liệu carbon mới với cấu trúc nano-micro đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi. Các vật liệu như graphene, graphene oxit, ống nano carbon, than hoạt tính, và hạt cầu carbon đã được thương mại hóa, đồng thời mở rộng ứng dụng trong các lĩnh vực như lưu trữ năng lượng, hàng không, vũ trụ, cảm biến, xây dựng, và xử lý môi trường. Đặc biệt, vào năm 2004, một phát hiện đột phá đã làm thay đổi lĩnh vực này khi nhóm nghiên cứu của Xu [136] tình cờ phát hiện ra chấm carbon (CDs) trong quá trình chế tạo graphene. CDs sở hữu một đặc tính độc đáo so với các vật liệu carbon khác: khả năng phát quang mạnh khi được kích thích bởi sóng UV, đặc biệt là ánh sáng xanh dương, một dạng ánh sáng rất hiếm trong tự nhiên.

Khả năng phát quang của CDs đã mở ra hướng nghiên cứu mới, đặc biệt trong các ứng dụng quang học như cảm biến, chế tạo LED, và chụp ảnh sinh học [62, 86]. CDs có tiềm năng thay thế các chấm lượng tử truyền thống làm từ kim loại nặng (Pb, Cd, Zn), vốn gây ô nhiễm môi trường [71]. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu chế tạo CDs chỉ đạt được loại phát xạ đơn (SE-CDs), dễ bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như ánh sáng, nhiệt độ, và điều kiện môi trường [12]. Điều này thúc đẩy các nhà khoa học nghiên cứu sâu hơn để chế tạo CDs phát xạ kép (DE-CDs), một bước tiến mới mang lại nhiều ưu điểm vượt trội. DE-CDs không chỉ phát hiện đồng thời nhiều chất ô nhiễm mà còn giảm nhiễu từ môi trường và tạo ra ánh sáng phổ rộng từ cực tím đến hồng ngoại, lý tưởng cho chế tạo LED [76].

Tuy nhiên, chế tạo DE-CDs đối mặt nhiều thách thức vì quy trình phức tạp và sự phát xạ bị giới hạn bởi quy tắc Kasha, khiến CDs thường chỉ có một đỉnh phát xạ [147]. Để khắc phục, các nhà khoa học đã pha tạp nguyên tố như nitơ (N), lưu huỳnh (S), hoặc phốt pho (P) [5, 70], hoặc kết hợp CDs với các chất phát quang như chấm lượng tử kim loại để thay đổi cấu trúc vùng năng lượng [5, 36, 50]. Dù vậy, nguồn gốc của sự phát xạ kép trên DE-CDs vẫn là một câu hỏi lớn.

Trong luận án này, các mẫu CDs gồm SE-CDs và DE-CDs đã được chế tạo từ các tiền chất khác nhau bằng phương pháp thủy nhiệt, và các tính chất lý hóa của

chúng được nghiên cứu chi tiết. Nghiên cứu này góp phần làm sáng tỏ cơ chế hình thành CDs bằng phương pháp thủy nhiệt, cơ chế phát xạ đơn và kép của CDs, đồng thời ứng dụng chúng trong cảm biến pH và phát hiện ion kim loại nặng ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). Ngoài ra, CDs cũng được kết hợp với vật liệu nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  để chế tạo vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  ứng dụng trong thu hồi nước sạch sử dụng năng lượng Mặt trời. Những kết quả này không chỉ cung cấp cái nhìn sâu sắc hơn về CDs mà còn mở ra hướng đi mới trong lĩnh vực khoa học vật liệu.

### **Mục tiêu nghiên cứu của luận án**

Căn cứ vào tình hình nghiên cứu trong nước và trên thế giới, luận án đã được nghiên cứu với các mục tiêu sau:

- Chế tạo các loại CDs phát xạ đơn và CDs phát xạ kép bằng phương pháp thủy nhiệt. Đưa ra ảnh hưởng của điều kiện chế tạo tới hình thái cấu trúc và tính chất của CDs.
- Ứng dụng các loại CDs trong cảm biến pH, phát hiện ion kim loại trong nước và chế tạo màng hấp thụ năng lượng mặt trời.

### **Nội dung của luận án**

- Nghiên cứu, chế tạo CDs phát xạ đơn và phát xạ kép bằng phương pháp thủy nhiệt từ các tiền chất glucose và axit citric. Khảo sát các đặc trưng hóa lý của các mẫu chế tạo.
- Ứng dụng CDs trong cảm biến pH môi trường nước. Đưa ra cơ chế cảm biến pH của CDs.
- Ứng dụng CDs phát xạ đơn và phát xạ kép trong cảm biến ion kim loại nặng trong nước. Đưa ra cơ chế cảm biến ion kim loại nặng của CDs.
- Nghiên cứu, chế tạo vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  và khảo sát các đặc trưng hóa lý của vật liệu.
- Ứng dụng vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  trong chế tạo màng bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời và khảo sát ảnh hưởng của điều kiện môi trường nước tới hiệu suất bay hơi nước.

## **Phương pháp nghiên cứu**

- Luận án sử dụng phương pháp thực nghiệm.
- CDs được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt, sử dụng các tiền chất như glucose và axit citric để tạo ra các mẫu phát xạ đơn (SE-CDs) và phát xạ kép (DE-CDs).
- Vật liệu nano tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs được tổng hợp bằng cách kết hợp vật liệu sắt từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với lớp phủ CDs.
- Để phân tích cấu trúc và tính chất của vật liệu, các kỹ thuật như HR-TEM, SEM, XRD, EDS và FT-IR được sử dụng để nghiên cứu hình thái, thành phần hóa học và các nhóm chức bề mặt. Tính chất quang học và từ học của vật liệu được đánh giá thông qua phổ UV-Vis, PL và đường cong từ trễ.
- Các ứng dụng thực nghiệm bao gồm cảm biến ion kim loại nặng (Fe<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>), cảm biến pH và thực nghiệm đo đặc tốc độ bay hơi nước của màng bay hơi sử dụng vật liệu nano tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs.

## **Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án**

Với những kết quả đã đạt được trong luận án, luận án có ý nghĩa như sau:

- Nêu lên được ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt tới sự hình thành cấu trúc lõi và nhóm chức trên CDs. Làm sáng tỏ cơ chế hình thành phát xạ kép trên CDs.
- Đánh giá khả năng ứng dụng của CDs trong cảm biến pH của môi trường. Làm sáng tỏ cơ chế cảm biến pH của CDs.
- Đánh giá khả năng ứng dụng của chấm carbon phát xạ đơn và phát xạ kép trong việc phát hiện đồng thời ion kim loại Fe<sup>3+</sup> và Pb<sup>2+</sup> trong nước. Làm sáng tỏ cơ chế phát hiện đồng thời ion kim loại Fe<sup>3+</sup> và Pb<sup>2+</sup> của CDs phát xạ kép.
- Đánh giá khả năng ứng dụng của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs trong chế tạo màng bay hơi sử dụng năng lượng Mặt trời.

## **Tính mới của luận án**

- Chế tạo thành công đồng thời hai vật liệu (hạt cầu carbon (CSs) và CDs) bằng

phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng CDs trong phát hiện ion  $\text{Fe}^{3+}$  trong nước với giới hạn phát hiện là  $0,6 \mu\text{M}$  và khoảng tuyến tính  $10 - 100 \mu\text{M}$ .

- Chế tạo thành công mẫu các mẫu DE-CDs từ glucose và axit citric bằng phương pháp thủy nhiệt. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến hình dạng và tính chất hóa lý của các mẫu. Kết quả cho thấy kích thước trung bình của các mẫu DE-CDs tăng khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng và tỷ lệ cường độ giữa hai đỉnh có thể điều chỉnh khi nhiệt độ thủy nhiệt thay đổi.
- Chế tạo thành công CDs phát xạ đơn bằng phương pháp thủy nhiệt từ glucose và axit citric. Mô hình mới về cơ chế cảm biến pH của CDs đã được đề xuất dựa trên liên kết hydro giữa CDs và các phân tử nước. Kết quả cho thấy liên kết hydro làm giảm cường độ phát quang (PL) của CDs trong khoảng pH 7–11 nhưng không ảnh hưởng ở pH cao hơn.
- Chế tạo thành công DE-CDs có hai đỉnh phát xạ tại 433 nm và 513 nm bằng phương pháp thủy nhiệt. DE-CDs được ứng dụng trong phát hiện đồng thời ion kim loại  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  trong nước dựa trên hiệu ứng nội dập tắt (IFE) và hiệu ứng tăng cường phát xạ do tụ đám (AIE). DE-CDs có khả năng chọn lọc tốt đối với ion  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  ngay cả khi có mặt các ion gây nhiễu khác. Giới hạn phát hiện lần lượt là 0,797 ppm đối với  $\text{Pb}^{2+}$  và 4,739 ppm đối với  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  ứng dụng trong màng bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời. Độ hấp thụ ánh sáng của vật liệu đạt gần 90 % đối với các bước sóng trong phổ bức xạ mặt trời. Tốc độ bay hơi của màng đạt  $1,420 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Tốc độ bay hơi của màng sau 10 chu kỳ giảm 0,3 % trong môi trường có nồng độ muối là 3 %.

### **Cấu trúc của luận án**

Luận án gồm 126 trang, gồm các phần chính: Mở đầu, 4 chương nội dung chính và Kết luận. Phần Mở đầu (5 trang) trình bày lý do chọn đề tài, mục tiêu nghiên cứu, ý nghĩa khoa học và thực tiễn, cùng tổng quan tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước.

Chương 1: Tổng quan về CDs và ứng dụng (35 trang) cung cấp tổng quan về

đặc điểm, tính chất quang học, các loại CDs, phương pháp chế tạo và ứng dụng trong phát hiện ion kim loại, cảm biến pH, cùng tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước.

Chương 2: Các phương pháp thực nghiệm (12 trang) trình bày quy trình chế tạo CDs và vật liệu nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  bằng phương pháp thủy nhiệt, kết hợp các kỹ thuật phân tích như HR-TEM, SEM, XRD, FT-IR, PL, UV-Vis.

Chương 3: Cấu trúc và tính chất của CDs (20 trang) đi sâu vào cấu trúc, tính chất quang học của CDs, cơ chế hình thành phát xạ kép trên DE-CDs, cùng các đặc tính như hiệu suất lượng tử và độ bền quang.

Chương 4: Ứng dụng của CDs trong môi trường (32 trang) phân tích ứng dụng của CDs trong cảm biến môi trường, với SE-CDs ứng dụng trong phát hiện ion  $\text{Fe}^{3+}$  trong nước và DE-CDs phát hiện đồng thời ion  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$ . Ứng dụng của vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  và ứng dụng trong hệ bay hơi nước sử dụng năng lượng Mặt trời.

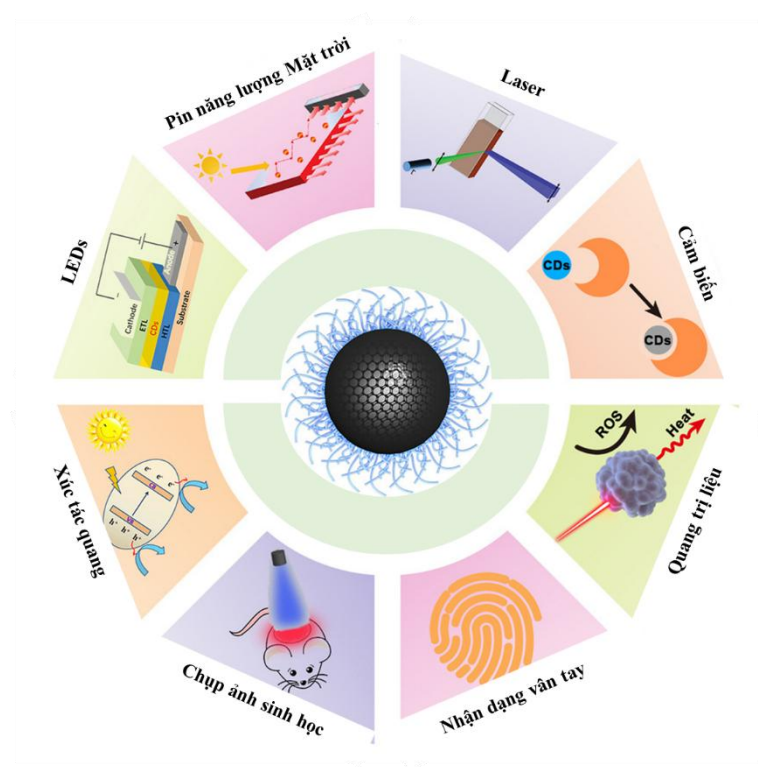
Phần Kết luận chung (1 trang) tóm tắt những đóng góp mới của luận án. Danh mục các công trình công bố sử dụng trong luận án (1 trang), danh mục các công trình công bố có liên quan tới luận án (1 trang) và tài liệu tham khảo (19 trang) gồm 158 tài liệu tham khảo. Luận án bao gồm 59 hình và 7 bảng số liệu.

# CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ CDs VÀ ỨNG DỤNG

## 1.1. GIỚI THIỆU VỀ CDs

### 1.1.1 Đặc điểm chung của CDs

Chấm carbon (CDs) là vật liệu nano carbon được phát hiện gần đây vào năm 2004 bởi nhóm tác giả Xu [136]. CDs là vật liệu không chiều với kích thước trung bình thường nhỏ hơn 10 nm. Cấu tạo của CDs gồm 2 phần chính là lớp vỏ và lõi carbon. Lớp lõi carbon bao gồm khung carbon  $sp^2/sp^3$  được bao bọc bởi lớp vỏ gồm nhiều các nhóm chức như OH, COOH, COH và  $NH_2$ . Khác với chấm lượng tử truyền thống được chế tạo từ các kim loại như Pb, Zn, Ga, As, v.v. thành phần chủ yếu của CDs là các nguyên tố hữu cơ như C, O, H và N.



Hình 1. 1. Tổng quan về các ứng dụng của CDs [117].

Kể từ khi được phát hiện, CDs nhận được rất nhiều sự chú ý của các nhà khoa học bởi vì chúng sở hữu nhiều ưu điểm so với các vật liệu carbon đã được phát hiện và các vật liệu quang đã được sử dụng. Đặc biệt là các tính chất quang và khả năng

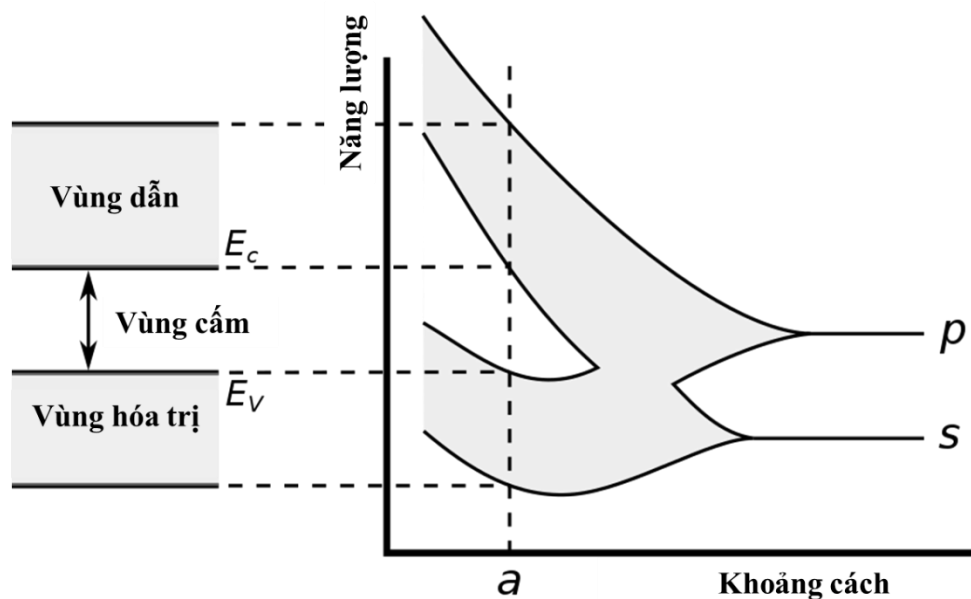
chế tạo cực kỳ dễ dàng từ vô số các nguồn nguyên liệu khác nhau. Một trong số những tính chất quang nổi bật của CDs là khả năng phát xạ vùng phổ trải rộng từ vùng cực tím tới vùng hồng ngoại khi được kích thích bởi các bước sóng vùng cực tím [68]. Hiệu ứng giam giữ lượng tử cũng được quan sát trên một số loại CDs và nó cho phép các nhà khoa học dễ dàng điều khiển các tính chất quang học của CDs bằng việc thay đổi kích thước của CDs. Ngoài ra, phần lớn các nghiên cứu chỉ ra rằng, CDs có độ bền quang tốt, khả năng dẫn điện tốt, độ độc lên tế bào thấp, thân thiện với môi trường, dễ dàng chế tạo với nhiều phương pháp và tiền chất khác nhau [86]. Tận dụng nhưng ưu điểm này, CDs đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như cảm biến quang học, chụp ảnh sinh học, dẫn truyền thuốc, LED, pin mặt trời như trên Hình 1.1 [117]. Trong tương lai, CDs còn được kỳ vọng rất lớn để có thể thay thế được các chấm lượng tử truyền thống thường mang độc tính cao lên tế bào và gây ô nhiễm môi trường nếu bị phát tán ra bên ngoài.

### **1.1.2. Tính chất quang học của CDs**

#### **Phổ hấp thụ của CDs**

Phổ hấp thụ được dùng để biểu diễn khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu đối với các bước sóng khác nhau. Phổ hấp thụ của vật liệu bất kỳ phụ thuộc vào các yếu tố như tính chất vật liệu, kích thước của vật liệu, biểu đồ các mức năng lượng và trạng thái của các điện tử. Đối với hạt có kích thước cỡ vài nano, phổ hấp thụ của chúng khác hoàn toàn so với vật liệu ở dạng khối do các hiệu ứng lượng tử xảy ra khi kích thước vật liệu nhỏ hơn nhiều lần so với bán kính Bohr.

Mỗi nguyên tử có các mức năng lượng riêng biệt trong các orbital s, p, d, f, nhưng khi các nguyên tử được đưa lại với nhau để tạo thành chất rắn, các điện tích electron trong mỗi orbital sẽ chồng lấn giữa các nguyên tử liền kề và các mức năng lượng của các nguyên tử bị cô lập sẽ tách ra để tạo thành các dải năng lượng [96]. Theo nguyên lý loại trừ của Pauli, tổng các trạng thái lượng tử không thay đổi. Tuy nhiên, không có hai điện tử nào có thể cùng chung một số lượng tử, dẫn tới sự tách mức năng lượng để các điện tử có một trạng thái lượng tử riêng biệt [55].



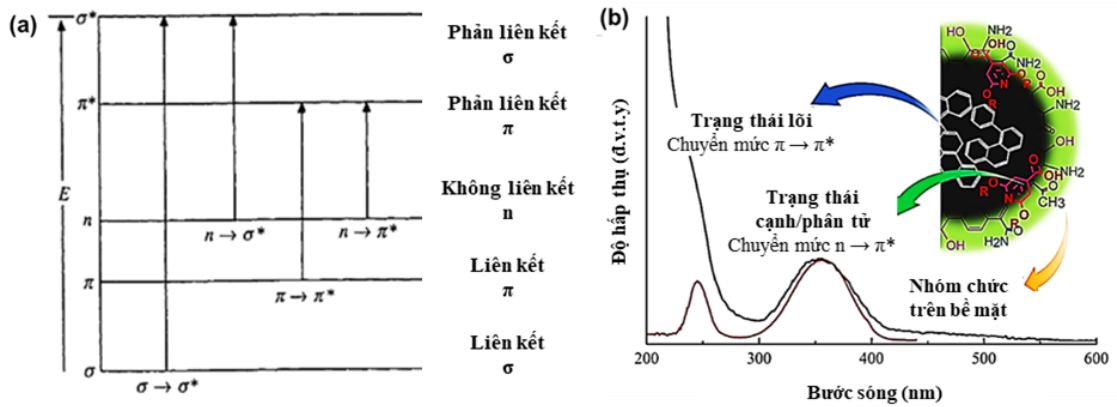
Hình 1. 2. Mô tả các vùng năng lượng trong chất bán dẫn [59].

Sự tách mức năng lượng hình thành nên 3 vùng năng lượng như trên Hình 1.2, bao gồm: vùng hóa trị, vùng cấm và vùng dẫn.

- Vùng hóa trị: Là vùng có năng lượng thấp nhất cho phép các điện tử điền đầy hoàn toàn.
- Vùng dẫn: Là vùng có mức năng lượng cao nhất cho phép các điện tử điền đầy một phần hay trống hoàn toàn.
- Vùng cấm: Là vùng nằm giữa vùng hóa trị và vùng dẫn, không có mức năng lượng nào do đó điện tử không thể tồn tại trên vùng cấm.

Khi kích thích các điện tử ở trong vùng dẫn bằng các bước sóng thích hợp, các điện tử này sẽ nhảy lên các mức năng lượng cao hơn ở vùng hóa trị. Đối với chấm carbon, phổ hấp thụ cung cấp các thông tin về các liên kết có trong CDs. Sự chuyển mức năng lượng tương ứng với các liên kết được biểu diễn như trên Hình 1.3a. Phổ hấp thụ của CDs thường bao gồm hai vùng chính như thể hiện trong Hình 1.3b. Vùng hấp thụ thứ nhất nằm trong khoảng từ 200 tới 300 nm, có đỉnh hấp thụ ở khoảng 250 nm. Đỉnh hấp thụ này có nguồn gốc do sự chuyển mức năng lượng  $\pi \rightarrow \pi^*$  của các liên kết C=C và C=O của các mạng liên kết  $sp^2$  trong lõi CDs. Do vậy, tất cả các mẫu CDs đều có đỉnh hấp thụ ở vùng này. Đỉnh hấp thụ thứ hai nằm trong khoảng từ 300

tới 400 nm. Đỉnh hấp thụ trong khoảng này tương ứng với chuyển mức năng lượng  $n \rightarrow \pi^*$  của các trạng thái liên kết ở cạnh  $sp^3$  hoặc các nhóm chức chứa Oxy và Nito và các nguyên tử này chứa các cặp điện tử không liên kết. Ngoài ra, CDs cũng hấp thụ các bước sóng ở vùng ánh sáng nhìn thấy. Tuy nhiên, cường độ hấp thụ ở vùng này rất bé và các đỉnh hấp thụ có nguồn gốc từ các nhóm chức phát quang được gắn trên bề mặt CDs trong quá trình chế tạo [87, 121, 132].



Hình 1. 3. Sơ đồ miêu tả (a) sự chuyển mức năng lượng của các điện tử [139] và (b) phổ hấp thụ UV-Vis của CDs [100].

Đối với các loại CDs, độ rộng vùng cấm được xác định bằng phương pháp Tauc [77]. Phương pháp này dựa trên mối quan hệ giữa năng lượng của ánh sáng và năng lượng vùng cấm.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (1.1)$$

với  $\alpha$  ( $m^{-1}$ ) là hệ số hấp thụ ánh sáng,  $h$  (J.s) là hằng số Plank,  $\nu$  (Hz) là tần số của photon,  $E_g$  (eV) là năng lượng vùng cấm,  $B$  là hằng số phụ thuộc vào vật liệu và  $n$  là hệ số phụ thuộc vào đặc điểm của chuyển mức năng lượng ( $n = 1/2$  với chuyển mức trực tiếp và  $n = 2$  với chuyển mức gián tiếp).

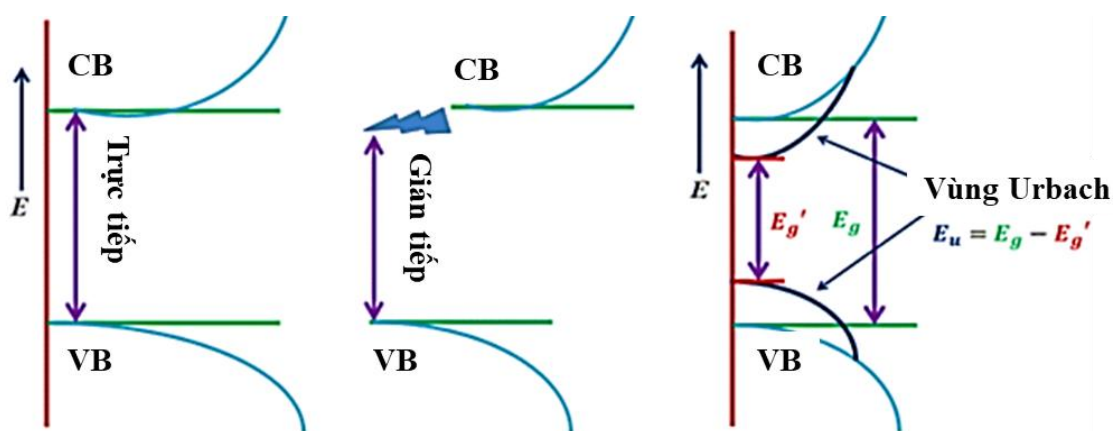
Tuy nhiên, trong quá trình chế tạo, thông thường cấu trúc tinh thể của lõi CDs bị ảnh hưởng bởi các liên kết với các nhóm chức trên bề mặt và các sai hỏng trong quá trình chế tạo CDs. Dẫn tới sự thu hẹp của độ rộng vùng cấm. Đối với các loại CDs, việc đánh giá ảnh hưởng của các sai hỏng tới cấu trúc vùng năng lượng có thể dựa trên mô hình và công thức Urbach [78] (Hình 1.4).

Hệ số hấp thụ ánh sáng được biểu diễn là một hàm của năng lượng:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right)} \quad (1.2)$$

với  $\alpha$  là hệ số hấp thụ ánh sáng,  $\alpha_0$  là hằng số hấp thụ ánh sáng,  $E_g$  là độ rộng vùng cấm và  $E_u$  là năng lượng Urbach.

Năng lượng Urbach là một thông số cho biết các mức độ sai hỏng của cấu trúc tinh thể vật liệu. Vật liệu có năng lượng Urbach lớn thì mức độ sai hỏng của cấu trúc tinh thể lớn và ngược lại, vật liệu có năng lượng Urbach nhỏ thì mức độ sai hỏng cấu trúc tinh thể trong vật liệu nhỏ.



Hình 1. 4. Miêu tả sự chuyển mức năng lượng [57].

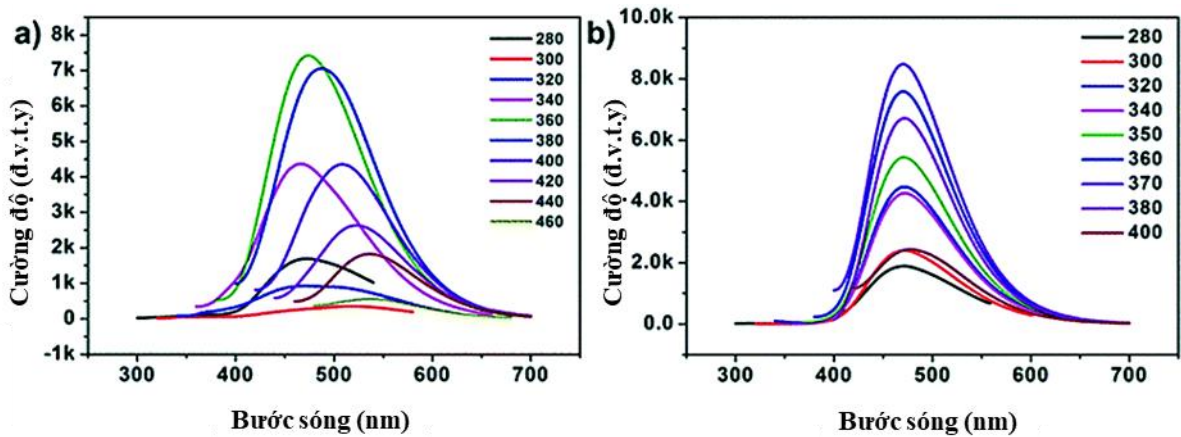
### Phổ phát xạ của CDs

Sau khi các điện tử được kích thích nhảy lên các mức năng lượng trên vùng dẫn, sau quá trình dịch chuyển không bức xạ. Các điện tử sau khi dịch chuyển xuống mức năng lượng thấp nhất ở vùng dẫn sẽ giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt hoặc ánh sáng để quay trở về vùng hóa trị. Bằng việc sử dụng máy quang phổ huỳnh quang, các bước sóng phát ra của vật liệu sau khi được kích thích sẽ được ghi lại trên phổ phát xạ (PL) của vật liệu.

Phổ phát xạ của CDs kéo dài từ vùng cực tím đến vùng ánh sáng nhìn thấy hoặc vùng hồng ngoại với sự xuất hiện của một hoặc nhiều đỉnh phát xạ, như được biểu diễn trong Hình 1.5. Khi kích thích sự phát quang của CDs bằng nhiều bước sóng khác nhau, các đỉnh phát xạ có thể thay đổi vị trí theo sự thay đổi của bước sóng kích thích (huỳnh quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích) như trên Hình 1.5a hoặc giữ

nguyên vị trí (huỳnh quang không phụ thuộc vào bước sóng kích thích) như trên Hình 1.5b.

Huỳnh quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích [135] được giả thuyết gây ra bởi các yếu tố liên quan tới hiệu ứng giam cầm lượng tử và sự hình thành của nhiều mức năng lượng do các khuyết tật và nhóm chức trên bề mặt CDs. Các yếu tố này gây ra sự tách biệt của các mức năng lượng ở trên vùng dẫn. Khi các điện tử được kích thích quay về trạng thái cơ bản sẽ bị mắc ở các bẫy năng lượng này gây ra sự xuất hiện của các đỉnh phát xạ có bước sóng khác nhau. Kết quả là CDs có sự thay đổi đỉnh phát xạ phụ thuộc vào bước sóng kích thích.



Hình 1. 5. Phổ PL miêu tả tính chất (a) huỳnh quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích và (b) không phụ thuộc vào bước sóng kích thích [129].

Ngược lại, khi các mức năng lượng ở trên vùng dẫn không có sự tách biệt đáng kể, các điện tử bị kích thích nhanh chóng rơi xuống mức năng lượng kích thích thấp nhất rồi phóng ra một bước sóng để trở về trạng thái cơ bản. Đây được cho là nguyên nhân của huỳnh quang không phụ thuộc vào bước sóng kích thích [20].

Một trong những thông số quan trọng của CDs được sử dụng trong các ứng dụng quang học là hiệu suất lượng tử. Hiệu suất lượng tử ( $\Phi$ ) được định nghĩa là tỷ số giữa số lượng photon phát ra với số lượng photon bị hấp thụ. Để tính hiệu suất lượng tử của CDs, phương pháp so sánh với chất chuẩn quang thường được sử dụng. Phương trình dưới đây biểu diễn mối quan hệ giữa hiệu suất lượng tử của CDs và chất chuẩn quang [44]:

$$\Phi_{\text{CDs}} = \Phi_{\text{S}} \times \frac{F_{\text{CDs}}}{F_{\text{S}}} \times \frac{\text{Abs}_{\text{S}}}{\text{Abs}_{\text{CDs}}} \quad (1.3)$$

trong đó F là viết tắt của tích phân cường độ huỳnh quang, Abs là độ hấp thụ và các chỉ số CDs và S tương ứng là viết tắt của các chấm carbon và mẫu huỳnh quang tiêu chuẩn.

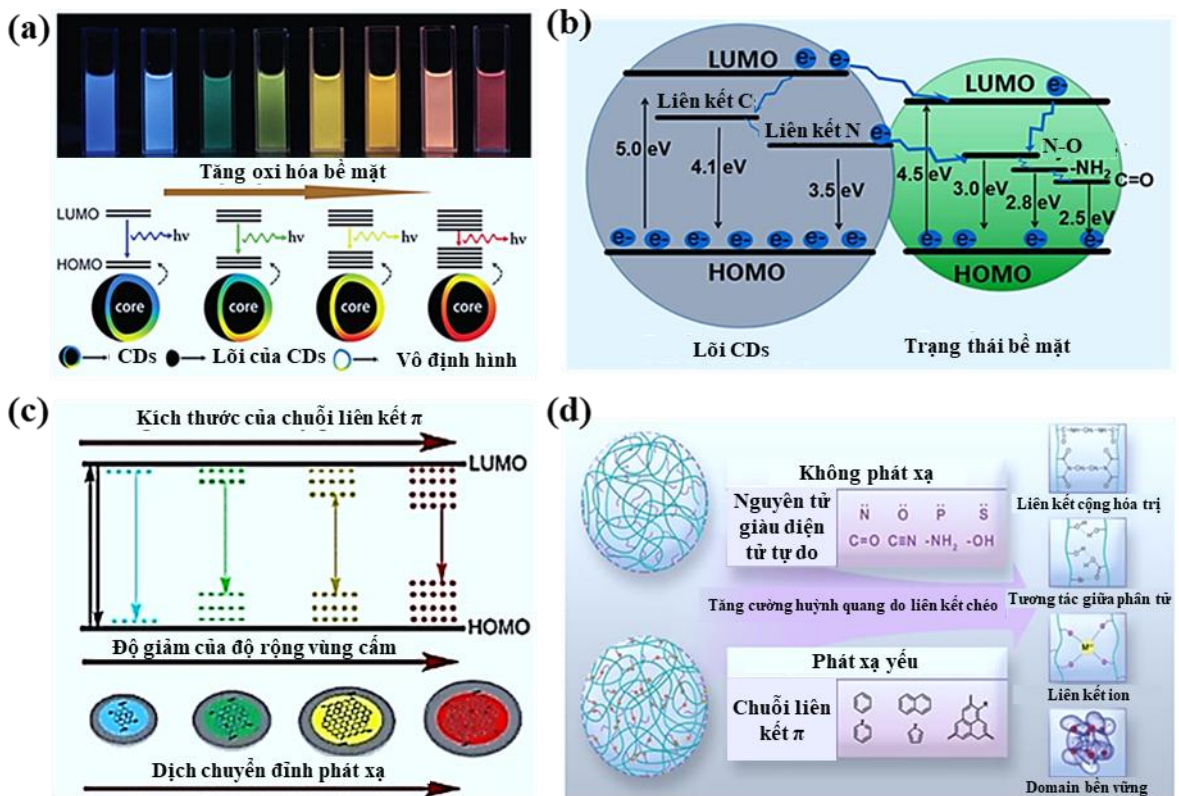
Ngoài ra, thông số về độ bền quang của CDs cũng được khảo sát để có thể đánh giá được độ bền của CDs trong các điều kiện môi trường khác nhau. Độ bền quang là khả năng duy trì cường độ phát xạ của vật liệu khi được kích thích liên tục trong một khoảng thời gian. Đây là tính chất quang quan trọng của các vật liệu phát quang trong các ứng dụng chế tạo thiết bị chiếu sáng. Vật liệu có cấu trúc bền vững theo thời gian và ít bị thay đổi cấu trúc khi tham gia vào quá trình hấp thụ - phát xạ năng lượng thì có độ bền quang tốt [82]. CDs có độ bền quang tốt do các nhóm chức phát quang được gắn chặt vào lõi carbon giúp năng lượng hấp thụ có thể dễ dàng được chuyển hóa thành các dạng năng lượng khác. Điều này khiến cấu trúc của CDs được ổn định theo thời gian và duy trì được cường độ phát xạ sau quá trình hấp thụ - phát xạ [23].

Cho tới nay, cơ chế phát xạ của CDs vẫn còn đang là chủ đề tranh luận sôi nổi trên toàn thế giới mặc dù đã có nhiều giả thuyết khác nhau đã được đưa ra. Nhìn chung, có 4 yếu tố chính được biểu diễn trên Hình 1.6, bao gồm: mức độ oxy hóa bề mặt, nhóm chức bề mặt, hiệu ứng giam cầm lượng tử, hiệu ứng phát xạ tăng cường phát xạ do liên kết (CEE).

Mức độ oxy hóa bề mặt có ảnh hưởng lớn đến phổ phát xạ của CDs. Theo nhóm tác giả Ding [20], mức độ oxy hóa trên bề mặt CDs tăng dẫn đến số lượng khuyết tật bề mặt tăng lên. Những khuyết tật này hình thành các mức năng lượng mới trong vùng cấm CDs. Khi các electron bị kích thích lên những mức năng lượng cao hơn, trong quá trình giải phóng năng lượng trở về trạng thái cơ bản, chúng rơi vào các bẫy năng lượng do các khuyết tật trên bề mặt CDs tạo ra. Kết quả là có sự dịch chuyển đỏ trong đỉnh phát xạ của CDs như miêu tả trên Hình 1.6a.

Các nhóm chức bề mặt CDs như C=O, C=N hoặc -NH<sub>2</sub> hình thành nên các mức năng lượng mới ở trong vùng cấm của lõi và vỏ CDs dẫn tới sự thay đổi cấu trúc vùng

năng lượng của CDs (Hình 1.6b). Sau khi nhận năng lượng kích thích, các điện tử ở trạng thái cơ bản bị kích thích có thể nhảy lên các mức năng lượng cao hơn ở vùng dẫn. Khi quá trình dịch chuyển không phát xạ ở vùng dẫn kết thúc, các điện tử bị kích thích có thể rơi vào các vùng năng lượng mới hình thành do sự pha tạp. Các điện tử này phát ra các bước sóng dài hơn để trở về trạng thái cơ bản. Vì vậy, huỳnh quang của CDs có thể được điều chỉnh bằng cách biến tính các nhóm chức bề mặt CDs nhằm tạo ra các mức năng lượng khác nhau.



Hình 1. 6. (a) Mô hình cho PL có thể điều chỉnh của CDs với các mức độ oxy hóa khác nhau [20]. (b) Sơ đồ cấu trúc dải năng lượng và quá trình phát quang của CDs [146]. (c) Mối tương quan giữa kích thước của miền  $\pi$  liên hợp và dịch chuyển đỏ trong quá trình phát ra CDs [141]. (d) Hiệu ứng tăng cường phát xạ do liên kết (CEE) trong polymer phát quang [110].

Hiệu ứng giam cầm lượng tử được quan sát trên các mẫu CQDs và GQDs. Như được biểu diễn trong Hình 1.6c, việc tăng kích thước của lõi CDs dẫn đến giảm độ rộng vùng năng lượng và dịch chuyển đỏ. Hiệu ứng giam cầm lượng tử là nguyên

nhân chính dẫn tới sự phát xạ ở cả hai loại vật liệu. Do vậy, bước sóng phát xạ của CQDs và GQDs có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi kích thước lõi của CQDs và GQDs. Khả năng điều khiển bước sóng phát xạ của CQDs và GQDs mang lại cơ hội lớn trong việc chế tạo các thiết bị quang học.

Phát xạ tăng cường do liên kết chéo thường được quan sát thấy trong CPDs (Hình 1.6d). Các liên kết chéo giữa các mạch polymer như liên kết cộng hóa trị, liên kết cao phân tử, liên kết ion hay sự hình thành các domain làm cho cấu trúc CPDs ổn định và cứng cáp hơn. Vì vậy, nó làm giảm tổn thất năng lượng thông qua dao động và chuyển động quay trong quá trình hấp thụ - phát xạ của CPDs. Kết quả là, cường độ huỳnh quang của CPDs được tăng lên [110].

### 1.1.3. Phân loại CDs

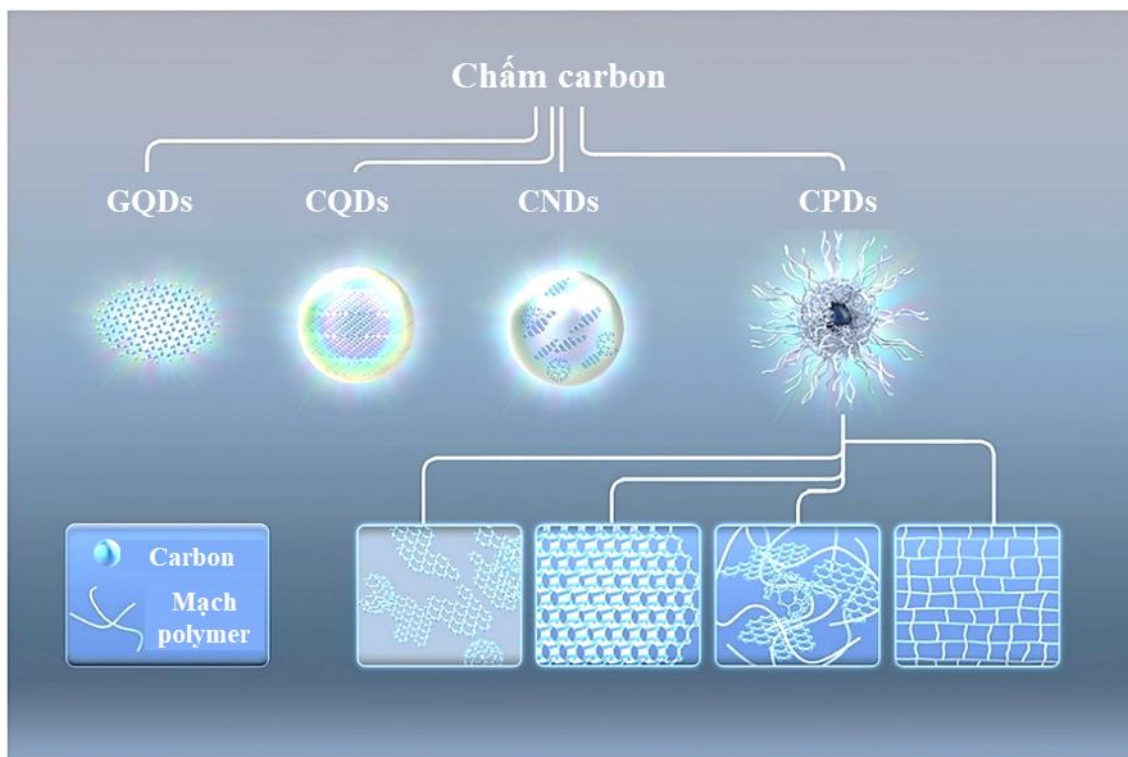
Nhiều phương pháp chế tạo và tiền chất đã được sử dụng để tổng hợp CDs, điều này tạo nên sự đa dạng trong hình thái cấu trúc cũng như tính chất hóa lý của CDs. Để dễ dàng nhận biết được CDs, các nhà khoa học phân loại chúng dựa trên hai yếu tố chính, đó là dựa theo hình thái cấu trúc hoặc phân loại theo số lượng đỉnh phát xạ.

#### Phân loại theo cấu trúc

Dựa trên cấu trúc lõi carbon và các nhóm chức trên bề mặt, CDs có thể được chia nhỏ thành 4 nhóm chính (Hình 1.7) [133], bao gồm chấm lượng tử graphene (GQDs), chấm lượng tử carbon (CQDs), chấm polymer carbon (CPDs), và chấm nano carbon (CNDs).

GQDs, có hình dạng khác nhau như hình tròn, hình elip, hình tam giác và hình lục giác. Cấu tạo của GQDs thường bao gồm một lớp graphene hoặc nhiều lớp bên trong lõi, được bao phủ bởi các nhóm chức ở cạnh hoặc giữa các lớp graphene. Đáng chú ý, huỳnh quang của GQDs phụ thuộc vào hai yếu tố chính là hiệu ứng giam cầm lượng tử và trạng thái bề mặt/cạnh. Hiệu ứng giam cầm lượng tử có liên quan đến kích thước của GQDs và mạng liên hợp các liên kết  $\pi$  của lõi GQDs. GQDs cho phép các nhà khoa học dễ dàng điều chỉnh phát xạ huỳnh quang bằng cách kiểm soát kích thước và mức độ cacbon hóa của lõi GQDs. CQDs là các hạt nano carbon hình cầu

bao gồm lõi carbon tinh thể được tạo thành từ các tấm graphene và graphene oxide xen lẫn các lai hóa  $sp^3$ . Tương tự như GQDs, hiệu ứng giam cầm lượng tử cũng được quan sát trên các mẫu CQDs. Ngoài ra, các tính chất quang học của CQDs cũng có thể được kiểm soát bằng việc chức năng hóa bề mặt.



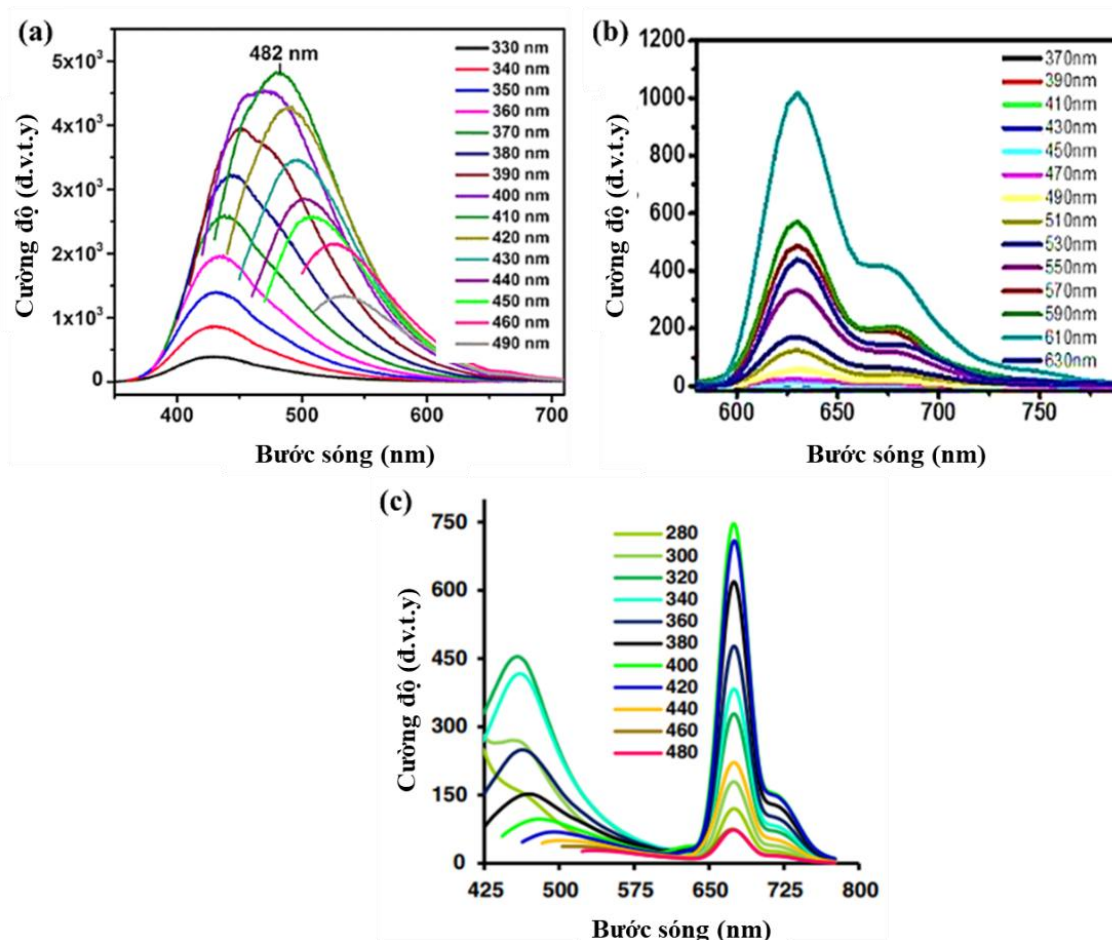
Hình 1. 7. Phân loại CDs: chấm lượng tử graphene (GQDs), chấm lượng tử carbon (CQDs), chấm carbon (CNDs), và chấm polymer carbon (CPDs)[133].

CNDs bao gồm các monomer tổng hợp hoặc liên kết chéo với nhau hoặc các polymer liên kết với nhau tạo thành cấu trúc lõi vô định hình. Do không có cấu trúc tinh thể nên hiệu ứng giam cầm lượng tử không tồn tại trên các mẫu CNDs. Các giả thuyết cho rằng nguồn gốc của tính chất huỳnh quang trên CNDs là do các trạng thái khuyết tật trên bề mặt hoặc các nhóm chức phát quang trên bề mặt của CNDs tạo nên. CPDs là một nhánh khác của CDs với cấu trúc lõi vỏ đặc trưng. Tuy nhiên, lõi carbon của CPDs có thể được phân loại thành bốn phân lớp: hai loại lõi tinh thể tương tự như CNDs hoặc CQDs, một đám các chấm carbon nhỏ cấu tạo bằng khung polymer hoặc các polymer có trật tự xác định. Sự phát quang của CPDs chủ yếu được gây ra bởi

trạng thái bề mặt, trạng thái phân tử và hiệu ứng phát xạ tăng cường do liên kết chéo (CEE). Đặc biệt, trạng thái phân tử và hiệu ứng CEE chi phối các tính chất quang học trong CPDs [109].

### Phân loại theo tính chất quang

CDs có phổ phát xạ trải dài từ vùng tử ngoại tới hồng ngoại khi được kích thích ở các bước sóng trong vùng tử ngoại hoặc ánh sáng nhìn thấy. CDs được phân loại dựa trên số lượng đỉnh phát xạ khi được kích thích bởi một bước sóng đơn lẻ. Hình 1.8 cho thấy có 3 loại chính bao gồm: CDs phát xạ 1 đỉnh (SE-CDs), CDs phát xạ 2 đỉnh (DE-CDs) và CDs phát xạ nhiều đỉnh (ME-CDs).

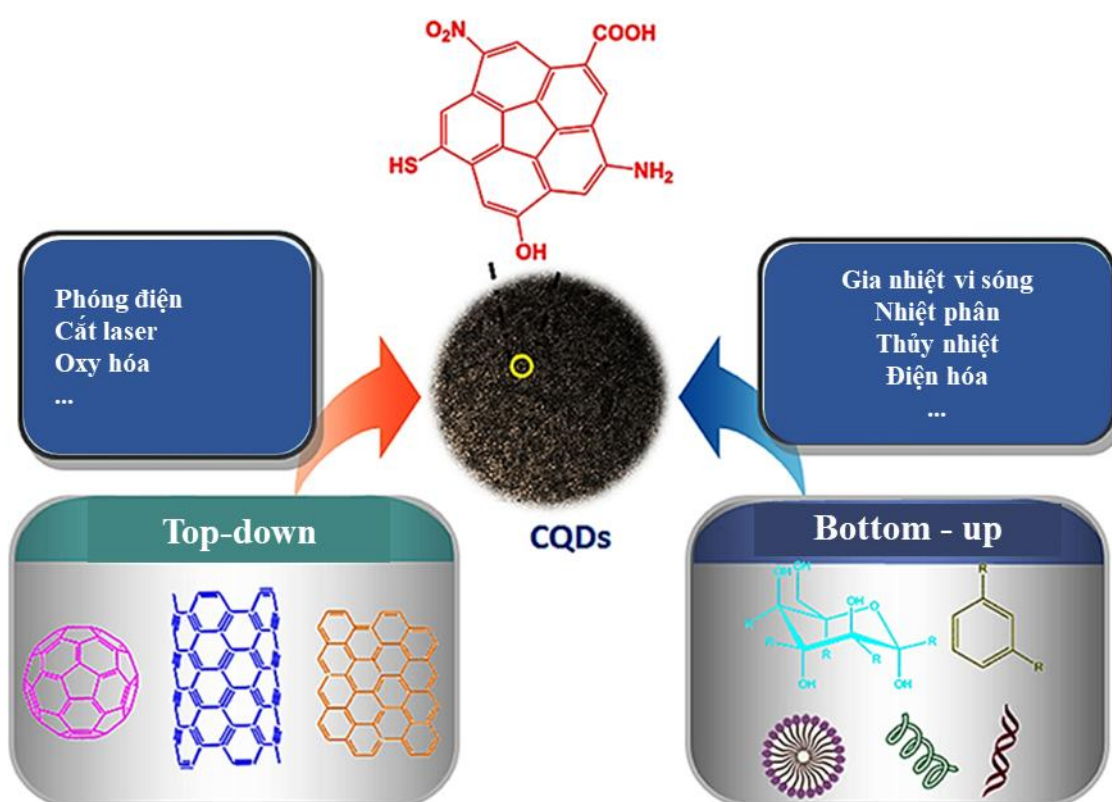


Hình 1. 8. Phổ phát xạ huỳnh quang của (a) SE-CDs [37], (b) DE-CDs [47] và (c) ME-CDs [35].

Cho tới nay, phần lớn công bố về CDs cho tới nay đều là SE-CDs, chỉ có tỷ lệ rất nhỏ các công bố tổng hợp thành công DE-CDs và ME-CDs. Các SE-CDs thường

có đỉnh phát xạ ở vùng ánh sáng xanh dương trong vùng bước sóng 400 – 460 nm. Nguồn gốc của sự phát xạ trên SE-CDs được cho là do sự dịch chuyển  $\pi \rightarrow \pi^*$  trong các liên kết C=C hoặc C=O của lõi carbon trong SE-CDs. DE-CDs và ME-CDs có các đỉnh phát xạ ba vùng chính là vùng xanh dương, vùng xanh lá và vùng đỏ. Hầu hết các mẫu DE-CDs và ME-CDs được tổng hợp bằng các tiền chất giàu C kết hợp với các tiền chất chứa các nguyên tố N, S, hoặc P. Do sự khác nhau về cấu hình điện tử với C, các nguyên tố doping này tạo nên các sai hỏng trên lớp vỏ của CDs và hình thành các mức năng lượng mới. Kết quả là các mẫu này khi được kích thích phát ra nhiều đỉnh phát xạ ở các vùng khác nhau. Tuy nhiên, trên thực tế, có rất nhiều mẫu SE-CDs cũng được chế tạo bằng các tiền chất chứa N, S, hoặc P. Chính vì vậy, nguyên nhân hình thành DE-CDs và ME-CDs là một câu hỏi lớn đối với các nhà khoa học [109].

#### 1.1.4. Tổng quan về phương pháp chế tạo CDs



Hình 1. 9. Phương pháp chế tạo CDs theo hướng top-down và bottom-up [123].

Kể từ khi CDs được phát hiện ra, rất nhiều phương pháp đã được sử dụng để tổng hợp CDs như thủy nhiệt, lò vi sóng, điện hóa, cắt laser, v.v. [123]. Nhìn chung, các phương pháp tổng hợp CDs có thể được chia thành hai hướng chính: top-down và bottom-up (Hình 1.9).

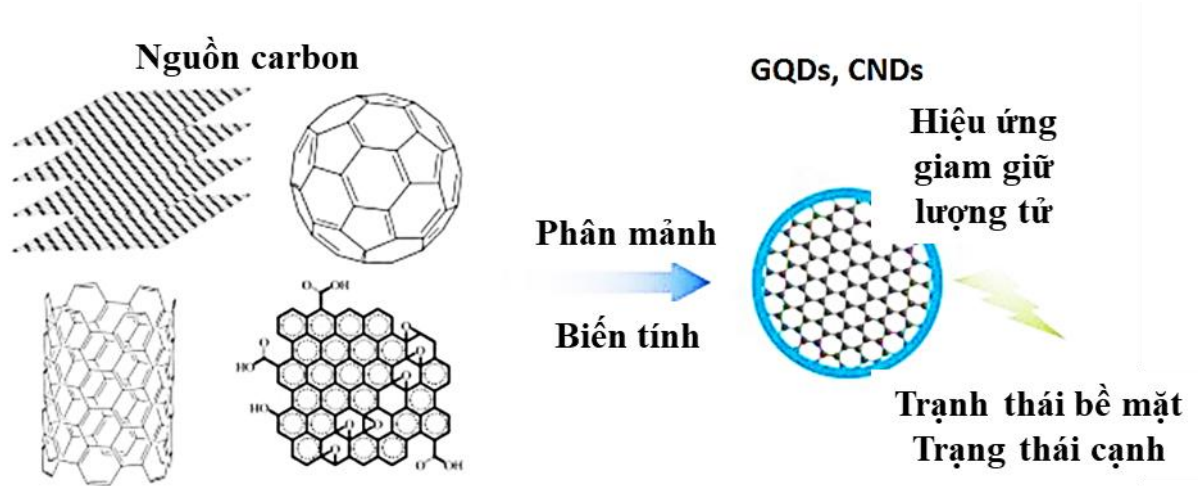
### **Top-down**

Hướng tiếp cận top-down là phương pháp sử dụng các nguồn năng lượng cao hoặc các tác nhân oxy hóa mạnh để phân tách hoặc phá vỡ các cấu trúc carbon kích thước lớn, như graphene, sợi carbon, hay ống nano carbon, thành các mảnh nhỏ hơn, từ đó thu được các CDs. Các kỹ thuật phổ biến trong phương pháp này bao gồm phóng điện hồ quang, oxy hóa bằng axit, và cắt laser. Các kỹ thuật này không chỉ cho phép điều chỉnh kích thước hạt của CDs mà còn có thể thay đổi các nhóm chức hóa học trên bề mặt của chúng, tạo ra các đặc tính quang học và hóa học độc đáo (Hình 1.10). Nhờ đó, phương pháp top-down thường được sử dụng để tổng hợp GQDs và CQDs với các tính chất đặc biệt phù hợp cho nhiều ứng dụng công nghệ cao.

Một ưu điểm quan trọng của hướng chế tạo top-down là thời gian tổng hợp ngắn hơn so với các phương pháp khác, cùng với khả năng điều chỉnh linh hoạt kích thước và các nhóm chức trên bề mặt CDs. Điều này đặc biệt hữu ích trong việc sản xuất các CDs có tính chất phù hợp với yêu cầu cụ thể của từng ứng dụng, chẳng hạn như cảm biến quang học, y sinh học, hay vật liệu quang xúc tác. Hơn nữa, nhờ tính linh hoạt trong việc thay đổi điều kiện phản ứng và nguyên liệu đầu vào, các phương pháp top-down có thể dễ dàng tích hợp với các công nghệ tiên tiến khác để tạo ra các sản phẩm có hiệu suất cao.

Tuy nhiên, hướng tiếp cận top-down cũng có những hạn chế nhất định. Việc sử dụng các thiết bị hiện đại như máy cắt laser, hệ thống phóng điện hồ quang, hay các thiết bị xử lý hóa học đặc biệt khiến chi phí đầu tư ban đầu trở nên tốn kém. Ngoài ra, các quy trình này thường phải trải qua nhiều bước chế tạo phức tạp để đảm bảo tính đồng nhất và chất lượng của sản phẩm cuối cùng. Mặc dù vậy, với tiềm năng tạo ra các CDs có đặc tính cao cấp và khả năng ứng dụng rộng rãi, hướng tiếp cận top-

down vẫn là một lựa chọn quan trọng trong nghiên cứu và sản xuất chấm carbon, đặc biệt trong các lĩnh vực công nghệ tiên tiến và năng lượng tái tạo.



Hình 1. 10. Chế tạo CDs theo hướng top-down [158].

### ***Phương pháp cắt laser***

Phương pháp cắt laser là một kỹ thuật tiên tiến và được sử dụng rộng rãi trong chế tạo CDs, thuộc nhóm phương pháp "top-down". Kỹ thuật này hoạt động dựa trên việc sử dụng tia laser công suất cao để chiếu trực tiếp lên bề mặt các vật liệu carbon, chẳng hạn như graphite, than chì hoặc các vật liệu composite carbon khác, trong một môi trường được kiểm soát, thường là chân không hoặc khí trơ (Argon, Neon). Khi tia laser tác động, năng lượng cực lớn được truyền tới bề mặt vật liệu, tạo ra nhiệt độ rất cao, có thể đạt đến hàng nghìn độ C, dẫn đến sự bay hơi và phân rã vật liệu carbon. Quá trình này tạo ra các nguyên tử hoặc ion carbon, sau đó ngưng tụ lại trong môi trường để hình thành các hạt nano carbon có kích thước đồng nhất, dẫn đến sự hình thành các CDs với các tính chất quang học và hóa học độc đáo.

Một trong những ưu điểm nổi bật của phương pháp laser ablation là khả năng tạo ra CDs có độ tinh khiết cao, vì không cần sử dụng hóa chất phụ gia trong quá trình tổng hợp, giúp hạn chế tạp chất và đảm bảo chất lượng sản phẩm cuối cùng. Phương pháp này cũng có khả năng kiểm soát tốt các tính chất của CDs, như kích thước, hình thái, bước sóng phát quang, và hiệu suất lượng tử. Những điều này được điều chỉnh

thông qua việc kiểm soát các thông số như công suất laser, thời gian chiếu xạ và loại môi trường phản ứng (khí trơ hoặc dung dịch). Đặc biệt, laser ablation phù hợp để tạo ra các CDs với tính chất đặc biệt, ví dụ như pha tạp heteroatom (N, S) hoặc tích hợp với các vật liệu khác, từ đó mở rộng tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực.

Tuy nhiên, phương pháp này cũng gặp phải một số hạn chế. Đầu tiên, thiết bị laser công suất cao và hệ thống môi trường phản ứng (chẳng hạn như buồng chân không) có chi phí đầu tư cao, làm tăng giá thành sản xuất. Thứ hai, hiệu suất tổng hợp của phương pháp này thường thấp hơn so với các phương pháp như thủy nhiệt hoặc vi sóng, đặc biệt khi áp dụng cho sản xuất quy mô lớn. Ngoài ra, việc kiểm soát hoàn toàn kích thước và hình thái của CDs trong quá trình laser ablation vẫn là một thách thức kỹ thuật, đòi hỏi sự cải tiến trong thiết kế thiết bị và điều kiện vận hành.

#### ***Phương pháp bóc tách điện hóa***

Phương pháp bóc tách điện hóa là một kỹ thuật "top-down" hiệu quả và thân thiện với môi trường, được sử dụng để chế tạo CDs từ các vật liệu carbon lớn như graphite hoặc graphene. Quy trình này dựa trên nguyên lý phân rã điện hóa, trong đó dòng điện được áp dụng lên vật liệu trong môi trường dung dịch điện phân như axit sulfuric hoặc kali hydroxide. Khi dòng điện tác động, các phản ứng oxy hóa và khử xảy ra trên bề mặt vật liệu carbon, dẫn đến sự phá vỡ liên kết giữa các lớp carbon và tạo ra các hạt carbon kích thước nano. Các lớp carbon này bong ra và phân tách thành các CDs với đường kính nhỏ hơn 10 nm, có thể được kiểm soát thông qua các thông số như điện thế, cường độ dòng điện, loại dung dịch điện phân, và thời gian phản ứng. Một ưu điểm quan trọng của phương pháp này là khả năng tạo ra CDs với các nhóm chức bề mặt hoạt động như hydroxyl, carboxyl hoặc amino, giúp cải thiện tính hòa tan và tương thích sinh học, đồng thời mở rộng khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực y sinh, quang xúc tác, và cảm biến quang học.

Phương pháp bóc tách điện hóa còn có nhiều lợi thế như tiết kiệm chi phí và năng lượng, không yêu cầu nhiệt độ cao hoặc hóa chất độc hại, và cho phép điều chỉnh linh hoạt các đặc tính của CDs. Tuy nhiên, một số hạn chế vẫn tồn tại, chẳng hạn như khó kiểm soát kích thước và tính đồng nhất của sản phẩm, hoặc nguy cơ tạp

chất từ dung dịch điện phân bám vào bề mặt CDs, ảnh hưởng đến tính chất quang học hoặc hóa học. Ngoài ra, chất lượng của CDs cũng phụ thuộc lớn vào nguyên liệu carbon đầu vào, như độ tinh khiết của graphite hoặc graphene.

### ***Phương pháp phóng điện hồ quang***

Phương pháp phóng điện hồ quang là một kỹ thuật "top-down" hiệu quả trong chế tạo CDs, dựa trên nguyên lý phóng hồ quang điện giữa hai điện cực carbon. Khi dòng điện cao áp được áp dụng, một hồ quang điện hình thành, tạo ra nhiệt độ rất cao (khoảng 3000 - 4000 °C), làm bay hơi vật liệu carbon từ các điện cực. Các nguyên tử carbon bị bay hơi sau đó ngưng tụ trong môi trường được kiểm soát, chẳng hạn như khí trơ (Argon, Helium) hoặc dung dịch lỏng, để tạo thành các hạt nano carbon, bao gồm cả CDs. Phương pháp này có ưu điểm nổi bật là không yêu cầu sử dụng hóa chất, giúp tạo ra các CDs với độ tinh khiết cao và giảm thiểu tạp chất. Đồng thời, các thông số như dòng điện, loại môi trường phản ứng, và thời gian có thể được điều chỉnh để kiểm soát kích thước, hình thái, và tính chất quang học của CDs. Các CDs chế tạo bằng bóc tách điện hóa thường có tính chất quang học và hóa học tốt, phù hợp cho các ứng dụng trong cảm biến quang học, y sinh học, quang xúc tác, và các thiết bị năng lượng. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi tiêu thụ năng lượng lớn và điều kiện vận hành nghiêm ngặt, dẫn đến chi phí cao. Ngoài ra, việc kiểm soát kích thước và tính đồng nhất của CDs vẫn là một thách thức kỹ thuật. Mặc dù vậy, với tiềm năng tạo ra vật liệu nano chất lượng cao, phóng điện hồ quang vẫn là một công cụ quan trọng, và các nghiên cứu tương lai có thể tập trung vào việc cải tiến quy trình để giảm chi phí, tăng hiệu suất và mở rộng quy mô sản xuất.

### **Bottom-up**

Bottom-up liên quan đến sự hợp nhất của các phần tử nhỏ để tạo thành các hạt CDs thông qua quá trình nhiệt phân hoặc cacbon hóa [114].

So với hướng tiếp cận "top-down", "bottom-up" là hướng tiếp cận được sử dụng rộng rãi trong quá trình tổng hợp CDs do dễ thực hiện, chi phí thấp và quy trình đơn giản. Hơn nữa, tiền chất chế tạo trong hướng tiếp cận này có thể được thu thập từ nhiều nguồn khác nhau, từ nguyên liệu thiên nhiên, hóa chất công nghiệp, vật liệu

phế thải, v.v. [1].

Hiện nay, CDs đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như cảm biến quang học, chế tạo LED, cảm biến sinh học, thuốc nhuộm tế bào, pin mặt trời, vật liệu chuyển đổi quang nhiệt v.v. Trong phần này, luận án đưa ra ba ứng dụng phổ biến trên thế giới và có tiềm năng phát triển mạnh trong những năm tới.

### ***Phương pháp thủy nhiệt***

Phương pháp thủy nhiệt là một kỹ thuật phổ biến trong tổng hợp CDs, đặc biệt theo hướng tiếp cận "bottom-up". Phương pháp này nổi bật nhờ sự đơn giản, chi phí thấp và khả năng tạo ra các sản phẩm CDs có tính chất quang học tốt. Trong quy trình thủy nhiệt, các tiền chất carbon như axit citric, glucose hoặc các hợp chất hữu cơ tự nhiên được hòa tan trong nước hoặc dung môi hữu cơ phù hợp. Hỗn hợp này sau đó được xử lý ở nhiệt độ từ 150 °C đến 250 °C và áp suất cao trong các thiết bị kín như nồi phản ứng hoặc autoclaves. Dưới các điều kiện khắc nghiệt, các tiền chất trải qua quá trình cacbon hóa và tách nước, dẫn đến sự hình thành CDs.

Quá trình thủy nhiệt diễn ra qua ba giai đoạn chính: hòa tan, hình thành hạt nhân và phát triển hạt. Ban đầu, tiền chất hòa tan tạo ra các hợp chất trung gian chứa oxy và nitơ. Khi nhiệt độ tăng, các nhóm chức bị phân hủy, giải phóng nước, dẫn đến sự hình thành các hạt nhân carbon. Các hạt nhân này tiếp tục kết hợp và phát triển thành các hạt CDs với kích thước dưới 10 nm. Sự hiện diện của các nhóm chức như hydroxyl, carboxyl và amino trên bề mặt CDs là yếu tố quan trọng làm tăng tính hòa tan và khả năng tương thích trong các ứng dụng y sinh và quang học. Các nhóm chức này có thể được điều chỉnh thông qua thay đổi pH hoặc thêm phụ gia trong quá trình tổng hợp.

Kết quả của quá trình thủy nhiệt chịu ảnh hưởng từ nhiều yếu tố như nhiệt độ, thời gian phản ứng, loại dung môi, tiền chất carbon và áp suất. Nhiệt độ cao thúc đẩy quá trình cacbon hóa, trong khi thời gian phản ứng quyết định mức độ kết tinh và kích thước hạt. Việc sử dụng dung môi như nước hoặc các dung môi hữu cơ có chứa nitơ hoặc lưu huỳnh có thể tạo ra các nhóm chức heteroatom trên bề mặt CDs, cải thiện hiệu suất quang học và hóa học. Các tiền chất từ nguồn tự nhiên như chất thải

nông nghiệp hoặc cellulose không chỉ thân thiện với môi trường mà còn tạo ra CDs có hiệu suất lượng tử cao và màu sắc phát quang đa dạng. Áp suất cao trong quá trình tổng hợp cũng đóng vai trò ổn định quá trình hình thành hạt và hạn chế sự bay hơi của dung môi.

Mặc dù mang lại nhiều lợi ích, phương pháp thủy nhiệt vẫn gặp một số thách thức, như việc kiểm soát chính xác kích thước hạt, tái chế dung môi và nâng cao hiệu suất quang học. Tuy nhiên, triển vọng phát triển của kỹ thuật này rất lớn, đặc biệt khi kết hợp với các công nghệ tiên tiến như vi sóng hoặc siêu âm, giúp tối ưu hóa quy trình và tăng khả năng sản xuất quy mô lớn.

### ***Phương pháp tổng hợp bằng lò vi sóng***

Phương pháp tổng hợp bằng lò vi sóng là một phương pháp hiệu quả và nhanh chóng để chế tạo CDs. Trong phương pháp này, bức xạ vi sóng được sử dụng để làm nóng nhanh chóng dung dịch tiền chất, giúp rút ngắn đáng kể quá trình hình thành và phát triển đồng đều của các hạt CDs. Quá trình này diễn ra thông qua cơ chế hấp thụ năng lượng vi sóng trực tiếp bởi các phân tử trong dung dịch, dẫn đến sự gia tăng nhiệt độ nhanh chóng và sự hình thành các hạt nano một cách đồng đều. Khả năng thâm nhập của vi sóng qua vật liệu đảm bảo rằng nhiệt độ được phân bố đồng đều trên toàn bộ môi trường phản ứng, giảm thiểu hiện tượng nóng cục bộ hoặc không đồng đều thường gặp ở các phương pháp gia nhiệt truyền thống. Điều này không chỉ rút ngắn thời gian tổng hợp mà còn tăng cường tính đồng nhất về kích thước và hình thái của các hạt CDs.

Ngoài việc rút ngắn thời gian, phương pháp vi sóng còn mang lại lợi ích quan trọng trong việc tối ưu hóa tính chất quang học và hóa học của vật liệu. Quá trình kiểm soát thời gian chiếu xạ và công suất vi sóng giúp điều chỉnh mức độ carbon hóa của tiền chất, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến các tính chất quang học của CDs, chẳng hạn như số đỉnh phát xạ, tính chất của các đỉnh phát xạ và hiệu suất lượng tử. Phương pháp này cũng dễ dàng kết hợp với các kỹ thuật bổ sung như pha tạp N, S, và P hoặc sử dụng các tiền chất chứa nhóm chức đặc biệt, qua đó tạo ra các CDs có tính năng đặc biệt như khả năng phát hiện ion kim loại nặng, ứng dụng trong quang xúc tác,

hoặc các ứng dụng trong sinh học và y học.

Một lợi thế vượt trội khác của tổng hợp bằng lò vi sóng là khả năng giảm thời gian phản ứng xuống chỉ còn vài phút hoặc thậm chí vài chục giây, một yếu tố quan trọng giúp giảm tiêu thụ năng lượng đáng kể so với các phương pháp gia nhiệt truyền thống. Hiệu quả này không chỉ làm cho phương pháp vi sóng trở nên thân thiện với môi trường mà còn phù hợp với nhu cầu sản xuất ở quy mô lớn, đặc biệt khi kết hợp với nguyên liệu tái tạo hoặc chất thải sinh học. Chẳng hạn, việc tận dụng chất thải nông nghiệp hoặc sinh khối làm tiền chất không chỉ giảm chi phí mà còn góp phần vào mục tiêu phát triển bền vững bằng cách tạo ra vật liệu CDs từ các nguồn nguyên liệu thân thiện với môi trường.

Hơn nữa, phương pháp tổng hợp bằng lò vi sóng có khả năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau nhờ tính linh hoạt và hiệu quả. Nó không chỉ phù hợp với các điều kiện phòng thí nghiệm thông thường mà còn thích hợp để mở rộng quy trình sản xuất ở quy mô công nghiệp. Điều này đặc biệt hữu ích trong các ứng dụng như chế tạo cảm biến quang học, thiết bị LED, quang xúc tác, và các sản phẩm y sinh học. Với sự phát triển của công nghệ, phương pháp tổng hợp vi sóng được dự đoán sẽ đóng vai trò ngày càng quan trọng trong việc sản xuất các vật liệu CDs hiệu năng cao với chi phí thấp và tính thân thiện với môi trường.

### ***Phương pháp lắng đọng hơi hóa học***

Lắng đọng hơi hóa học (CVD) là một trong những phương pháp tinh vi nhất được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực chế tạo các vật liệu nano, bao gồm cả CDs. Phương pháp này hoạt động dựa trên cơ chế phân hủy các hydrocarbon dạng khí ở nhiệt độ cao trên bề mặt chất nền. Quá trình phân hủy xảy ra trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cụ thể, tạo điều kiện cho sự ngưng tụ các tiền chất dạng khí thành các cấu trúc carbon có kích thước nano, từ đó hình thành các CDs có tính chất đồng nhất và ổn định.

Một trong những ưu điểm nổi bật của CVD là khả năng kiểm soát chính xác nhiều thông số quan trọng trong quá trình tổng hợp, bao gồm kích thước hạt, độ kết tinh và hình thái của các CDs. Điều này cho phép các nhà khoa học tạo ra các CDs

có cấu trúc đồng nhất, hiệu năng cao, đáp ứng được các yêu cầu khắt khe trong nhiều ứng dụng công nghệ hiện đại. Ngoài ra, phương pháp này còn có thể tạo ra các CDs với tính năng đặc biệt thông qua việc tích hợp các nguyên tố bổ sung như N, S, và P. Những nguyên tố này không chỉ cải thiện tính chất quang học mà còn nâng cao hiệu suất điện hóa, mở ra tiềm năng lớn trong các lĩnh vực như năng lượng tái tạo và cảm biến sinh học.

Một ưu điểm khác của CVD là khả năng tái tạo chính xác và quy mô hóa dễ dàng trong điều kiện sản xuất công nghiệp. Nhờ vào thiết kế linh hoạt của các hệ thống CVD, phương pháp này có thể được sử dụng để tạo ra các lớp vật liệu với độ dày tùy chỉnh hoặc các cấu trúc phức tạp phù hợp với các ứng dụng đặc biệt, chẳng hạn như trong ngành điện tử và quang học.

Tuy nhiên, một thách thức lớn của CVD là yêu cầu kỹ thuật và chi phí cao. Quá trình này đòi hỏi các thiết bị hiện đại, chẳng hạn như hệ thống chân không cao cấp, các nguồn khí có độ tinh khiết cao, và khả năng duy trì nhiệt độ đồng đều trong suốt quá trình tổng hợp. Các điều kiện này không chỉ làm tăng chi phí ban đầu mà còn đòi hỏi nguồn nhân lực có chuyên môn cao để vận hành và tối ưu hóa quy trình. Do đó, mặc dù CVD có nhiều ưu điểm vượt trội, nhưng phương pháp này ít được sử dụng rộng rãi trong chế tạo CDs so với các phương pháp khác như thủy nhiệt hoặc tổng hợp bằng lò vi sóng, vốn đơn giản hơn và chi phí thấp hơn.

## 1.2. ỨNG DỤNG CỦA CDs

### 1.2.1. Ứng dụng của CDs trong phát hiện ion kim loại trong nước

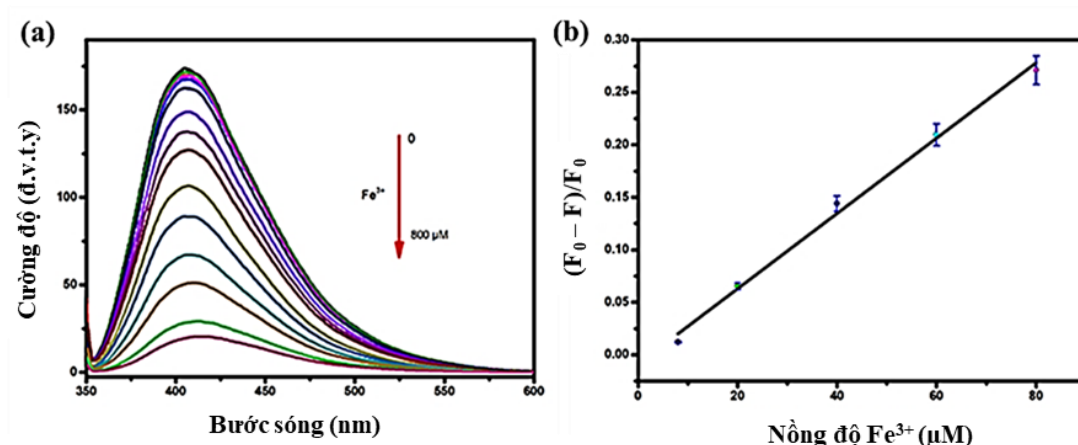
CDs được ứng dụng rất rộng rãi trong việc phát hiện ion kim loại trong nước nhờ những ưu điểm vượt trội như thời gian phản ứng nhanh chóng, khả năng phát hiện chọn lọc tốt, độ đặc với môi trường thấp, dễ sử dụng và chi phí rẻ. Đặc biệt, các mẫu DE-CDs cho phép phát hiện chọn lọc nhiều loại ion kim loại khác nhau trong cùng một môi trường, mang lại tính linh hoạt và hiệu quả cao trong ứng dụng thực tế. Ngoài ra, CDs còn có khả năng hoạt động trong các môi trường phức tạp và các điều kiện khác nhau, chẳng hạn như pH trong dải rộng hoặc sự có mặt của các hợp chất

hữu cơ, mà không làm giảm hiệu quả phát hiện.

Khi CDs tiếp xúc với các ion kim loại, hai hiện tượng chính thường xảy ra: thay đổi cường độ phát xạ và dịch chuyển đỉnh phát xạ. Các mẫu cảm biến bằng CDs thay đổi cường độ phát xạ khi tương tác với các ion kim loại được sử dụng rộng rãi trong việc phát hiện và đo lường định tính nồng độ của chúng, như minh họa trên Hình 1.11a. Nhờ tính nhạy cảm cao, giới hạn phát hiện của cảm biến CDs có thể xuống tới vài nano mol, với khoảng tuyến tính từ vài nano mol đến vài nghìn nano mol. Điều này giúp chúng trở thành công cụ mạnh mẽ trong việc phát hiện nồng độ thấp của các ion kim loại độc hại như chì ( $Pb^{2+}$ ), thủy ngân ( $Hg^{2+}$ ), và cadmium ( $Cd^{2+}$ ), đóng vai trò quan trọng trong việc đảm bảo an toàn nguồn nước và môi trường.

Đối với các mẫu cảm biến dựa trên cơ chế dịch chuyển đỉnh phát xạ, hiện tượng này có thể được quan sát thông qua sự thay đổi màu sắc của CDs khi tiếp xúc với các ion kim loại. Điều này không chỉ giúp phát hiện định tính sự hiện diện của ion kim loại trong nước mà còn mở ra tiềm năng chế tạo các bộ kit test nhanh, đặc biệt hữu ích trong các ứng dụng thực địa hoặc trong điều kiện không có các thiết bị phức tạp. Các cảm biến này không yêu cầu quá trình phân tích phức tạp và có thể cung cấp kết quả nhanh chóng trong vòng vài phút, giúp người dùng dễ dàng xác định các ion kim loại nguy hiểm trong nước, như arsen ( $As^{3+}$ ), đồng ( $Cu^{2+}$ ) hoặc sắt ( $Fe^{3+}$ ).

Hơn nữa, các CDs còn có thể được chức năng hóa bằng các nhóm chức cụ thể trên bề mặt, giúp tăng cường khả năng nhận diện và tương tác với các ion kim loại mục tiêu. Nhờ vào đặc điểm này, các cảm biến CDs có thể được thiết kế theo yêu cầu để phát hiện chọn lọc các ion kim loại cụ thể, tăng độ nhạy và tính chọn lọc của cảm biến. Với các ưu điểm về hiệu quả, chi phí thấp, và tính dễ triển khai, CDs không chỉ được ứng dụng trong giám sát chất lượng nước mà còn trong các lĩnh vực khác như y sinh học, an toàn thực phẩm, và phân tích hóa học môi trường. Sự phát triển không ngừng của các phương pháp chế tạo và chức năng hóa CDs hứa hẹn mang lại những bước tiến lớn trong công nghệ cảm biến, đặc biệt trong bối cảnh ngày càng gia tăng nhu cầu giám sát chất lượng nước và bảo vệ môi trường.



Hình 1. 11. Phổ PL của CDs dưới sự có mặt của ion  $\text{Fe}^{3+}$  ở các nồng độ khác nhau từ 0 – 800  $\mu\text{M}$  (a). Đồ thị tuyến tính giữa tỷ lệ cường độ đỉnh  $(F-F_0)/F_0$  và nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$  (b) [12].

Bảng 1. 1: Liệt kê một số mẫu CDs và ứng dụng trong phát hiện ion kim loại nặng

STT	Tên mẫu	Ion kim loại	Khoảng tuyến tính	Giới hạn phát hiện	Trích dẫn
1	C-dots@SiO <sub>2</sub> @Q-dots	Cu <sup>2+</sup>	1 -10 $\mu\text{M}$	0,096 $\mu\text{M}$	[93]
2	D-CDs	Cu <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup>	0,1 – 50 $\mu\text{M}$ 0 – 20 $\mu\text{M}$	0,1 $\mu\text{M}$ 0,5 $\mu\text{M}$	[103]
3	N-Cdots/ AuNCs	Pb <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup>	2 - 60 $\mu\text{M}$ 1 – 60 $\mu\text{M}$	0,5 $\mu\text{M}$ 0,15 $\mu\text{M}$	[122]
4	DECDs	Cr <sup>6+</sup> Fe <sup>3+</sup>	10 – 100 $\mu\text{M}$ 10 – 100 $\mu\text{M}$	3,2 $\mu\text{M}$ 4,1 $\mu\text{M}$	[7]
5	b-CDs/y-CDs	Fe <sup>3+</sup>	1 – 60 $\mu\text{M}$	0,28 $\mu\text{M}$	[137]
6	GN-CDs	Fe <sup>3+</sup>	0 – 50 $\mu\text{M}$	0,8 $\mu\text{M}$	[87]
7	BNCDs	Cr <sup>6+</sup>	0 – 100 $\mu\text{M}$	0,41 $\mu\text{M}$	[49]

Trong ứng dụng cảm biến ion kim loại, giá trị giới hạn phát hiện (LOD) thường được dùng để đánh giá khả năng phát hiện chất ô nhiễm của CDs. LOD là giá trị nồng độ thấp nhất mà thiết bị có thể phát hiện ra với một độ chính xác nhất định. Giá trị

LOD được xác định theo công thức:

$$\text{LOD} = 3,3 \frac{S_y}{S} \quad (1.2)$$

Trong đó:  $S_y$  là độ lệch chuẩn của các giá trị đo mẫu trắng và  $S$  là hệ số góc của đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ huỳnh quang và nồng độ ion kim loại (như trên Hình 1.11b).

Cho tới nay, CDs đã được nghiên cứu ứng dụng trong phát hiện rất nhiều các loại ion kim loại với giới hạn phát hiện có thể xuống tới vài micro mol/lít ( $\mu\text{M}$ ), như trên Bảng 1.1.

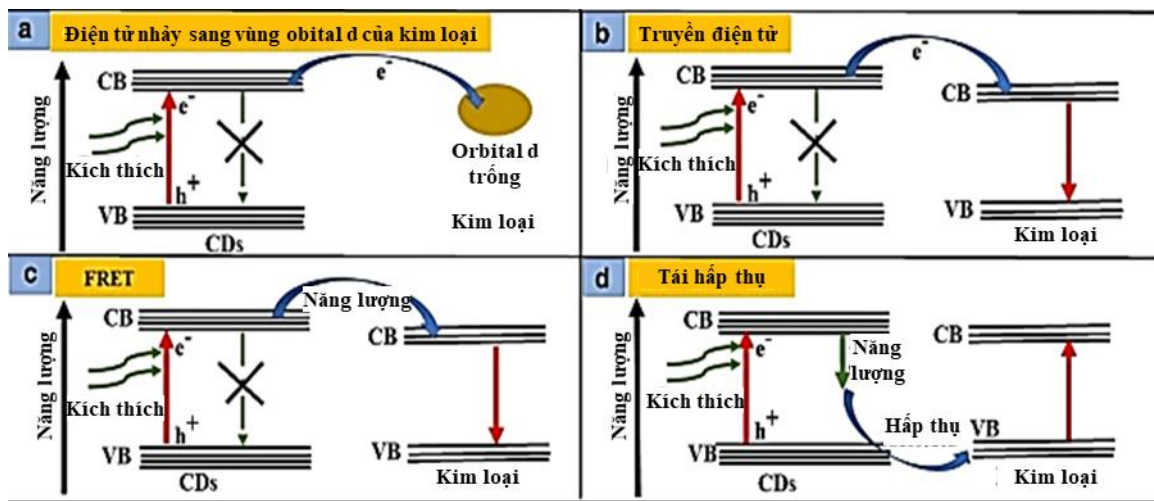
### **Cơ chế cảm biến**

Sự thay đổi cường độ huỳnh quang của chấm carbon (CDs) liên quan đến nhiều cơ chế cảm biến khác nhau (Hình 1.12), bao gồm sự truyền điện tử (PET), truyền năng lượng (ET), tái hấp thụ (IFE), dập tắt phát xạ do tụ đám (ACQ), và tăng cường phát xạ do tụ đám (AIEE). Các cơ chế này có thể xảy ra riêng lẻ hoặc đồng thời, gây ra hiện tượng dập tắt hoặc tăng cường cường độ huỳnh quang, tùy thuộc vào sự tương tác giữa CDs và các ion kim loại hoặc môi trường xung quanh.

Khi các ion kim loại mang điện tích dương được thêm vào dung dịch chứa CDs có các nhóm chức mang điện tích âm, quá trình truyền điện tử (PET) có thể xảy ra (Hình 1.12a). Trong cơ chế này, điện tử ở trạng thái kích thích trên CDs chuyển sang quỹ đạo điện tử có mức năng lượng thấp hơn của ion kim loại. Sự truyền điện tử này dẫn đến việc dập tắt cường độ huỳnh quang, do năng lượng kích thích của CDs bị hấp thụ bởi ion kim loại. PET thường xảy ra mạnh mẽ khi có sự chênh lệch lớn về mức năng lượng giữa CDs và ion kim loại, giúp xác định tính chất cảm biến chọn lọc của CDs.

Truyền năng lượng (ET) bao gồm hai dạng chính: truyền năng lượng cộng hưởng huỳnh quang (FRET) và truyền năng lượng Dexter (DET). Trong FRET, năng lượng quang học từ điện tử cho (CDs) được hấp thụ bởi điện tử nhận của ion kim loại, phụ thuộc vào độ chồng lấn phổ giữa sự phát xạ của CDs và sự hấp thụ của ion kim

loại, cùng với khoảng cách không gian (10 - 100 Å) giữa hai đối tượng (Hình 1.12c). Trong quá trình này, thời gian sống huỳnh quang của CDs giảm, minh chứng cho sự hiệu quả của cơ chế FRET. Ngược lại, DET dựa trên sự chuyển điện tử thông qua phản ứng oxi hóa khử, không liên quan đến quang hóa (Hình 1.12b). Trong DET, CDs có thể đóng vai trò chất oxy hóa hoặc chất khử, với sự phù hợp giữa thế oxy hóa khử của CDs và ion kim loại đóng vai trò quyết định.



Hình 1. 12. Mô tả các quá trình (a) PET, (b) ET, (c) FRET, và (d) IFE [99].

Hiện tượng tái hấp thụ hoặc hiệu ứng lọc nội tại (IFE) xảy ra khi phổ hấp thụ của ion kim loại trùng lặp với phổ kích thích hoặc phát xạ của CDs (Hình 1.12d). Sự trùng lặp này làm suy giảm cường độ huỳnh quang do sự hấp thụ năng lượng kích thích hoặc phát xạ. Khác với PET hoặc ET, IFE không làm thay đổi thời gian sống huỳnh quang của CDs và không hình thành các sản phẩm mới, điều này giúp xác định rõ cơ chế dập tắt phát xạ do IFE.

Hiện tượng tăng cường phát xạ do tụ đám (AIEE) liên quan đến sự kết tụ của CDs khi có mặt ion kim loại. Khi các CDs kết tụ, sự hạn chế chuyển động của phân tử làm giảm sự mất mát năng lượng do dao động và tạo điều kiện cho hiện tượng tái hấp thụ giữa các CDs gần nhau, dẫn đến tăng cường cường độ huỳnh quang. Sự hình thành các đám CDs có thể được quan sát thông qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) hoặc phổ UV-Vis, giúp chứng minh trực tiếp hoặc gián tiếp cơ chế AIEE.

Phương pháp này không chỉ cho phép hiểu rõ hơn về cơ chế cảm biến mà còn cung cấp bằng chứng quan trọng trong việc thiết kế và tối ưu hóa các cảm biến CDs cho phát hiện ion kim loại.

### 1.2.2. Ứng dụng của CDs trong cảm biến pH

Độ pH của nước đóng vai trò vô cùng quan trọng trong việc duy trì sức khỏe và sự phát triển của các hệ sinh thái trong nước cũng như sự ổn định của môi trường xung quanh. Độ pH là thước đo mức độ axit hoặc bazơ của một chất, với giá trị dao động trong thang đo từ 0 đến 14. Trong đó, pH bằng 7 được coi là trung tính, pH dưới 7 thể hiện tính axit, và pH trên 7 biểu thị tính bazơ. Những thay đổi nhỏ trong giá trị pH có thể gây ra những tác động đáng kể đến cân bằng sinh thái, ảnh hưởng trực tiếp đến sự sống của các loài sinh vật trong nước cũng như chất lượng nguồn nước, đặc biệt trong các môi trường nhạy cảm như hệ thống nước ngọt và nước biển.

Trong những năm gần đây, việc sử dụng CDs làm cảm biến pH đã nhận được nhiều sự quan tâm nhờ các ưu điểm vượt trội, bao gồm thời gian phản hồi nhanh, độ nhạy cao với sự thay đổi pH, độ chính xác vượt trội và khả năng đo pH trên một dải giá trị rộng [19, 20]. Khi môi trường xung quanh thay đổi pH, các CDs có thể thể hiện hai hiện tượng cảm biến chính: tăng hoặc giảm cường độ phát xạ [21-23] và sự dịch chuyển bước sóng của đỉnh phát xạ [24, 25]. Cơ chế cảm biến này chủ yếu dựa trên sự tương tác giữa các ion  $\text{OH}^-$  và  $\text{H}^+$  với các nhóm chức trên bề mặt của CDs, từ đó làm thay đổi trạng thái phát xạ bề mặt. Mặc dù nhiều giả thuyết đã được đề xuất để giải thích hiện tượng cảm biến pH, nhưng chưa có một lý thuyết thống nhất nào có thể giải thích đầy đủ tất cả các cơ chế cảm biến.

CDs chứa nhiều nhóm chức bề mặt khác nhau như  $\text{-C=O}$ ,  $\text{-OH}$ , và  $\text{-C-OH}$ , góp phần tạo nên các liên kết hydro với các phân tử nước xung quanh. Những liên kết hydro này có tác động quan trọng đến tính chất phát quang của CDs. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng, sự hình thành liên kết hydro giữa các nhóm chức như  $\text{-C-OH}$  và  $\text{-C=O}$  với phân tử nước giúp ổn định cấu trúc CDs và giảm sự phân tán năng lượng do dao động, dẫn đến tăng cường độ huỳnh quang [6, 28]. Ngược lại, một số nghiên cứu

khác cũng ghi nhận rằng, trong một số điều kiện nhất định, liên kết hydro có thể dẫn đến hiệu ứng dập tắt huỳnh quang [21, 29], tạo ra các kết quả đa dạng và phức tạp khi sử dụng CDs trong cảm biến pH.

Hiện nay, có hai cách tiếp cận phổ biến để ứng dụng CDs trong cảm biến pH. Cách tiếp cận thứ nhất là chức năng hóa CDs bằng các thuốc nhuộm hữu cơ nhạy cảm với pH [29]. Những thuốc nhuộm này có khả năng thay đổi tính chất huỳnh quang một cách có thể đảo ngược để phản ứng với sự thay đổi pH. Khi pH thay đổi, tín hiệu huỳnh quang từ các CDs cũng thay đổi tương ứng, cho phép phát hiện và đo lường sự biến đổi pH một cách chính xác và không xâm lấn. Cách tiếp cận này đặc biệt hiệu quả trong các ứng dụng yêu cầu theo dõi liên tục hoặc đo lường tại chỗ.

Phương pháp thứ hai dựa vào độ nhạy pH vốn có của CDs. Các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt CDs đóng vai trò quan trọng trong việc thay đổi tính chất huỳnh quang khi pH môi trường xung quanh thay đổi. Bằng cách theo dõi cường độ hoặc bước sóng phát xạ huỳnh quang, người ta có thể xác định chính xác giá trị pH trong môi trường. Cách tiếp cận này không yêu cầu các chất phụ gia hoặc thuốc nhuộm bổ sung, giúp đơn giản hóa quá trình chế tạo và ứng dụng CDs trong cảm biến pH, đồng thời giảm chi phí và tăng tính bền vững.

Cảm biến sử dụng chấm lượng tử carbon (CDs) mang lại nhiều lợi thế vượt trội so với các loại cảm biến pH thông thường, đặc biệt trong các ứng dụng yêu cầu độ chính xác và tính linh hoạt cao. Trước tiên, kích thước nano của CDs cho phép chúng tương tác hiệu quả với các chất phân tích ở cấp độ phân tử, nhờ đó tăng cường đáng kể độ nhạy cảm biến. Điều này rất hữu ích trong các ứng dụng đòi hỏi khả năng phát hiện những thay đổi nhỏ về pH trong các môi trường phức tạp. Bên cạnh đó, CDs sở hữu độ ổn định quang học tuyệt vời, cho phép chúng duy trì hiệu suất hoạt động lâu dài mà không cần hiệu chuẩn thường xuyên, giúp giảm chi phí bảo trì và tăng tính tiện lợi cho người sử dụng.

Một ưu điểm nổi bật khác của CDs là tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích lớn, tạo điều kiện tối ưu cho các tương tác hóa học và vật lý hiệu quả trên bề mặt. Điều này giúp tăng cường đáng kể hiệu suất cảm biến, cải thiện tốc độ phản hồi và độ nhạy

khi sử dụng làm cảm biến pH. Khả năng tương thích sinh học cao của CDs cũng mở ra những cơ hội tiềm năng trong các ứng dụng y sinh, như theo dõi pH trong các môi trường sinh học nhạy cảm hoặc trong các hệ thống vi mô phức tạp. Đồng thời, tính thân thiện với môi trường của CDs làm cho chúng trở thành lựa chọn lý tưởng trong các ứng dụng giám sát chất lượng nước, đất và không khí.

Việc tích hợp CDs vào các thiết bị cảm biến pH mang đến cơ hội cải tiến lớn trong theo dõi thời gian thực, giúp phát hiện nhanh chóng và chính xác các thay đổi pH trong môi trường. Các ứng dụng tiềm năng của cảm biến pH dựa trên CDs trải dài từ ngành công nghiệp thực phẩm, nơi kiểm soát pH là yếu tố quan trọng để đảm bảo chất lượng và an toàn thực phẩm, đến lĩnh vực y tế, nơi các cảm biến này có thể được sử dụng để theo dõi pH trong các quá trình sinh lý phức tạp. Ngoài ra, trong ngành công nghiệp môi trường, cảm biến pH sử dụng CDs đóng vai trò quan trọng trong việc giám sát và kiểm soát chất lượng nước, giúp phát hiện kịp thời các vấn đề ô nhiễm và duy trì sự cân bằng sinh thái.

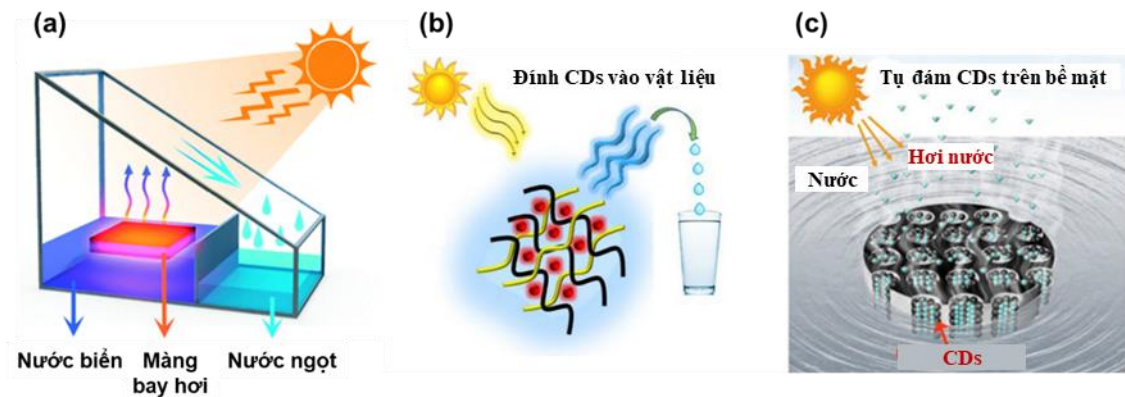
Tuy nhiên, việc phát triển và ứng dụng cảm biến dựa trên CDs vẫn đối mặt với một số thách thức. Một trong những vấn đề quan trọng là đảm bảo tính ổn định và độ tương thích của CDs trong các môi trường khác nhau, đặc biệt là các môi trường có điều kiện khắc nghiệt. Các nghiên cứu cũng cần tập trung vào việc cải thiện tính chọn lọc của cảm biến đối với các phạm vi pH cụ thể, nhằm tăng độ chính xác và giảm thiểu sự can thiệp từ các yếu tố bên ngoài như sự hiện diện của các ion kim loại hoặc hợp chất hữu cơ.

Hơn nữa, phát triển các phương pháp kết hợp CDs với các vật liệu cảm biến khác, chẳng hạn như polymer dẫn điện hoặc các vật liệu nano tiên tiến, là một hướng đi tiềm năng nhằm tăng cường độ nhạy và hiệu suất cảm biến. Bằng cách kết hợp các tiến bộ trong công nghệ nano và khoa học vật liệu, các nhà nghiên cứu và kỹ sư có thể thiết kế các hệ thống cảm biến pH dựa trên CDs với hiệu suất vượt trội, đồng thời mở rộng khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực công nghệ cao, từ quản lý môi trường đến chẩn đoán y học chính xác. Sự đổi mới này không chỉ nâng cao hiệu quả và độ

tin cậy của cảm biến, mà còn thúc đẩy các giải pháp bền vững, góp phần vào sự phát triển bền vững của nhiều ngành công nghiệp khác nhau.

### 1.2.3. Ứng dụng của CDs trong chế tạo màng bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời

Trong những năm gần đây, hệ bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời đang thu hút được sự chú ý của rất nhiều nhà nghiên cứu trên toàn thế giới. Với chi phí vận hành và sản xuất rẻ, dễ chế tạo và lắp đặt, phù hợp với nhiều địa hình khác nhau, hệ bay hơi cho thấy tiềm năng rất lớn trong thu hồi nước ngọt phục vụ cho đời sống.



Hình 1. 13. (a) Sơ đồ mô tả hệ bay hơi có cấu trúc hai lớp [48]. (b) CDs được đính vào bên trong polymer [102] và (c) CDs phủ lên bề mặt gỗ [43].

Hình 1.13a mô tả cấu tạo của hệ bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời. Hệ gồm 2 bộ phận chính là khung thiết bị và màng bay hơi. Phần khung bao bọc bên ngoài màng bay hơi và có tạo ra một môi trường kín giúp hơi nước sau khi bốc lên có thể được ngưng tụ lại và lấy ra ngoài. Phần màng bay hơi là phần quan trọng nhất của thiết bị. Màng bay hơi được làm bằng các vật liệu có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng mặt trời như ống carbon, graphene, hạt cầu carbon, v.v. Màng có tác dụng chuyển đổi năng lượng mặt trời thành năng lượng nhiệt. Nhiệt lượng sinh ra được truyền cho các phân tử nước ở trên bề mặt của màng, giúp đẩy nhanh quá trình bay hơi nước. Để tránh thất thoát nhiệt lượng ra ngoài môi trường hoặc truyền xuống nguồn nước, màng bay hơi thường được đặt trên một tấm xốp cách nhiệt và

một lượng nước vừa đủ sẽ được dẫn lên màng thông qua một dây dẫn nước làm bằng vải hoặc giấy.

Các vật liệu carbon đã được sử dụng rộng rãi trong chế tạo màng chuyển đổi quang nhiệt ứng dụng trong thiết bị bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời [14, 16, 17, 21]. Đặc biệt, graphene, ống nano carbon và muội than là những vật liệu được sử dụng phổ biến nhất do khả năng hấp thụ năng lượng mặt trời tốt, hiệu quả về chi phí và độ ổn định hóa học cao [15].

Trong những năm gần đây, việc sử dụng CDs trong chế tạo vật liệu chuyển đổi quang nhiệt đang là một xu hướng thu hút nhiều sự quan tâm do những lợi ích to lớn mà vật liệu này mang lại. Khả năng hấp thụ ánh sáng tốt, dải hấp thụ trải dài từ vùng cực tím tới vùng siêu âm, nguyên liệu dồi dào và dễ chế tạo là những ưu điểm vượt trội của CDs so với các vật liệu khác. Do có kích thước nhỏ, CDs có thể dễ dàng được đưa vào bên trong các cấu trúc polymer (Hình 1.13b) hoặc phủ lên các cấu trúc màng bay hơi 2D hoặc 3D (Hình 1.13c) làm tăng đáng kể diện tích bề mặt bay hơi của màng bay hơi [49, 125, 157]. Ngoài ra, bề mặt của CDs chứa lượng lớn các nhóm chức ưa nước như -COOH, -OH, -C-OH, v.v. giúp quá trình cấp nước cho bề mặt màng bay hơi một cách dễ dàng [43]. Hơn thế nữa, CDs cũng hấp thụ rất tốt các bước sóng trong ánh sáng mặt trời, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chuyển đổi quang năng thành nhiệt năng [116].

Đã có rất nhiều công trình công bố trên thế giới sử dụng CDs trong chế tạo màng bay hơi trong những năm gần đây. Nhóm tác giả Irshad [49] tổng hợp các chấm carbon biến tính dây nano MnO<sub>2</sub> (MnO<sub>2</sub> NW) được phủ trên vải bông không dệt được trang trí bằng bột polyurethane ưa nước (MnCDs@PPy) để ứng dụng trong thiết bị bay hơi nước. Dưới bức xạ của ánh sáng mặt trời, các CDs đóng vai trò là chất cho điện tử và MnO<sub>2</sub> đóng vai trò là chất nhận điện tử. Trong quá trình tái hợp, các điện tử bị kích thích giải phóng nhiệt dưới dạng rung động phonon giúp tăng quá trình chuyển đổi quang nhiệt của màng bay hơi MnCD@PPy. Tốc độ bay hơi và hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt của MnO<sub>2</sub>@PPy lần lượt lên tới 1,68 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> và 96,4%, cao hơn nhiều so với giá trị của các chất hấp thụ làm từ MnO<sub>2</sub> và bột polyurethane.

Ngoài ra, chất hấp thụ còn cho thấy khả năng loại bỏ muối tuyệt vời, loại bỏ hơn 99% ion sau khi tinh chế. Nhóm tác giả Allahbakhsh [3] đã chế tạo thành công màng bay hơi từ hydrogel kết hợp với chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ (N-GQD). Màng bay hơi có hình thái keo với sự hiện diện của các hạt nano lớn trên bề mặt do khả năng tự lắp ráp của N-GQD thành hydrogel. Ngoài ra, các nhóm chứa oxy trên bề mặt N-GQD có tính ưa nước cao của chất hấp thụ năng lượng mặt trời. Dưới ánh sáng mặt trời, hiệu suất tốc độ bay hơi nước tối đa đạt 89,7%, cho thấy hydrogel N-GQD có tiềm năng lớn trong thiết bị bay hơi.

Gần đây, xu hướng kết hợp các vật liệu nano tổ hợp sử dụng các vật liệu nano tổ hợp sắt từ - carbon trong chế tạo màng bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời đã được nhiều nhóm tác giả trên thế giới nghiên cứu [6, 45, 104]. Các vật liệu tổ hợp sắt từ - carbon thường có cấu trúc lõi vỏ với phần lõi bên trong là các vật liệu từ như  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , v.v. và phần vỏ bên ngoài là các vật liệu nano carbon như CNTs và graphene. Một điều đáng chú ý là các vật liệu tổ hợp sắt từ - carbon thường mang đặc trưng tính chất của cả hai vật liệu thành phần. Phần lõi có tính chất từ trường tốt có thể được sử dụng trong lưu trữ năng lượng, lưu trữ thông tin, cảm biến từ trường, dẫn truyền thuốc v.v. Lớp vật liệu vỏ carbon bên ngoài cho phép chức năng hóa bề mặt dễ dàng, hướng tới những ứng dụng như phát hiện chọn lọc và xử lý các chất ô nhiễm, ứng dụng trong dẫn truyền thuốc v.v. Sự kết hợp này mang tới nhiều lợi ích như khả năng phân tách vật liệu dễ dàng, giảm sự tụ đám của hạt từ và tăng diện tích bề mặt của vật liệu trong quá trình sử dụng và bảo quản. Trong các ứng dụng cần thu hồi vật liệu sau khi sử dụng, tính chất từ tính của thành phần vật liệu sắt từ cho phép thu hồi vật liệu dễ dàng sau khi sử dụng. Màng bay hơi sắt từ - carbon cho phép thu hồi vật liệu sau sử dụng một cách nhanh chóng và dễ dàng bằng nam châm [10]. Ví dụ như năm 2022, nhóm tác giả Zhi Bai [6] kết hợp polyvinyl alcohol (PVA), diatomite (DM), vải cotton và nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  để thu được vật liệu tổ hợp DM/PVA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @cotton ứng dụng trong chế tạo màng bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời. Tốc độ bay hơi của màng đạt tới  $1,32 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  và hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt đạt 98%. Ngoài ra, một ưu điểm của sử dụng vật liệu tổ hợp sắt từ -

carbon so với các vật liệu tổ hợp không từ tính là khả năng chuyển đổi năng lượng từ trường thành cơ năng hoặc nhiệt năng cung cấp cho màng bay hơi sắt từ - carbon giúp tăng mạnh tốc độ bay hơi so với các màng bay hơi chế tạo từ vật liệu không từ [45].

### 1.3. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC

#### 1.3.1. Tình hình nghiên cứu ngoài nước

Mặc dù là mới được phát hiện gần đây, tuy nhiên CDs đã được các nhà khoa học ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như phát hiện chất ô nhiễm, cảm biến sinh học, chế tạo LED, v.v. [117] nhờ vào những ưu điểm vượt trội như dễ dàng chế tạo, tính chất quang tốt, độ độc thấp, tương thích sinh học tốt, v.v. [123].

Nhóm tác giả Giang Wang [127] chế tạo thành công chấm lượng tử graphene (GQDs) phát xạ màu vàng với hiệu suất lượng tử cao 0,34 đã đạt được bằng cách pha tạp nitơ. Các N-GQD thu được có tính chất đỉnh huỳnh quang không phụ thuộc vào kích thích và độ ổn định quang học cao. Hơn nữa, dựa trên sự tạo phức giữa  $\text{Fe}^{3+}$  và N-GQD, cường độ huỳnh quang của N-GQD có thể bị dập tắt đáng kể khi bổ sung một lượng nhỏ ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Khoảng tuyến tính là 0–80  $\mu\text{M}$  với giới hạn phát hiện là 63 nM. Vì lý do này, phương pháp đề xuất đã được chứng minh là có tính chọn lọc và phù hợp để phân tích  $\text{Fe}^{3+}$  trong các mẫu nước tự nhiên. Hơn thế nữa, N-GQDs được ứng dụng phát hiện ion  $\text{Fe}^{3+}$  trong nội bào do tính an toàn sinh học cao.

Nhóm tác giả Zishan Sun [106] chế tạo các chấm cacbon phát ra màu xanh lá cây (G-CD) bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Tiền chất betaine hydrochloride và sulfadiazine được chọn làm nguồn cacbon và nitơ. Độ ổn định phát quang tuyệt vời với trong các môi trường pH khác nhau, nồng độ muối cao và nhiệt độ khác nhau. Đỉnh phát xạ của G- không phụ thuộc vào kích thích. G-CD được sử dụng thành công để phát hiện Pb(II) trong khoảng 0 – 200  $\mu\text{M}$ . Mối quan hệ tuyến tính tốt giữa nồng độ Pb(II) và cường độ huỳnh quang G-CD với hệ số tương quan là 0,993 và giới hạn phát hiện (LOD) là 3,0174  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Do khả năng tương thích sinh học tốt, G-CD có thể được áp dụng thành công cho chụp ảnh cá ngựa vằn cũng như chụp ảnh tế bào và kết quả cho thấy G-CD phù hợp hơn với chụp ảnh phôi cá ngựa vằn. Kết quả cho thấy

rằng các G-CD thu được có thể được sử dụng làm cảm biến đa chức năng trong các nghiên cứu sinh học.

Nhóm tác giả Tian [31] chế tạo thành công một bộ cảm biến sinh học huỳnh quang đo lường cho  $O_2^{\cdot-}$  đã được phát triển, bằng cách sử dụng các chấm carbon (C-Dots) làm chất huỳnh quang tham chiếu và hydroethidine (HE) đóng vai trò vừa là thành phần ghi nhận và phản hồi tín hiệu. Cảm biến huỳnh quang kết hợp giữa C-dots và HE khi được kích thích ở bước sóng 488 nm chỉ phát ra ở bước sóng 525 nm do C-Dots phát xạ, trong khi HE hầu như không phát xạ huỳnh quang. Tuy nhiên, sau phản ứng với  $O_2^{\cdot-}$ , đỉnh phát xạ của HE được hình thành ở bước sóng 610 nm. Trong khi đó, cực đại này tăng dần khi nồng độ  $O_2^{\cdot-}$  tăng nhưng cực đại phát xạ ở 525 nm không đổi, cho thấy khả năng phát hiện  $O_2^{\cdot-}$  rất tốt. Cảm biến huỳnh quang hữu thể hiện độ nhạy cao, dải tuyến tính có độ rộng  $\sim 5.10^{-7} - 1,4.10^{-4}$  M và giới hạn phát hiện thấp xuống tới 100 nM. Cảm biến hiện tại cũng cho thấy độ chính xác cao và tính chọn lọc tuyệt vời đối với  $O_2^{\cdot-}$  so với các loại oxy phản ứng (ROS) khác, các ion kim loại, v.v. Ngoài ra, cảm biến hữu cũng cho tính ổn định lâu dài, chống lại sự thay đổi pH và chiếu sáng liên tục, khả năng thẩm thấu tế bào tốt và độc tính tế bào thấp.

Nhóm tác giả Li-ping Li [61] chế tạo thành công CD phát ra tia hồng ngoại gần (NIR-CD) được tổng hợp từ tetraphenylporphyrin sulfon hóa bằng phương pháp dung nhiệt. Chúng có các đỉnh huỳnh quang không phụ thuộc vào kích thích với mức đỉnh phát xạ cực đại ở 692 nm. Các nghiên cứu cho thấy rằng sự phát xạ cận hồng ngoại duy nhất này chủ yếu bắt nguồn từ các trạng thái phân tử tổng hợp của CDs. NIR-CD cho thấy khả năng hòa tan trong nước tốt, khả năng tương thích sinh học đặc biệt, độc tính thấp và khả năng chọn lọc tế bào vượt trội.

Mặc dù có rất nhiều công trình đã được công bố, tuy nhiên phần lớn các nghiên cứu sử dụng các mẫu SE-CDs trong ứng dụng. Trong khi đó, số lượng nghiên cứu sử dụng mẫu DE-CDs hoặc ME-CDs còn rất hạn chế. Vì vậy, cần phải có nhiều nghiên cứu hơn về việc sử dụng các mẫu DE-CDs và ME-CDs trong các ứng dụng kể trên.

Đối với vật liệu tổ hợp sắt từ - carbon, đã có nhiều công trình của các nhóm ngoài nước sử dụng vật liệu trong chế tạo màng bay hơi nước sử dụng năng lượng

mặt trời. Ví dụ như, nhóm tác giả Song [104] đã thiết kế một thiết bị bay hơi sử dụng gỗ với cấu trúc hai lớp: lớp trên là vật liệu phủ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có tính kỵ nước và lớp dưới là gỗ đã loại bỏ lignin có tính siêu ưa nước. Việc loại bỏ lignin giúp tăng cường khả năng thấm nước, trong khi lớp phủ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  với dải cấm hẹp (0,8 eV) cho phép hấp thụ ánh sáng trên phổ rộng, tối ưu hóa khả năng chuyển đổi năng lượng mặt trời thành nhiệt. Polyvinyl alcohol (PVA) được sử dụng để cải thiện liên kết giữa lớp phủ và nền gỗ, đảm bảo độ bền cơ học và ổn định vật liệu trong môi trường vận hành. Hệ thống này thể hiện khả năng chống bám muối hiệu quả, nhờ hai yếu tố chính: tính kỵ nước của lớp phủ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ngăn cản muối lắng đọng bề mặt, và khả năng hút nước nhanh của lớp gỗ giúp tái hòa tan muối trở lại dòng nước. Nhờ vào thiết kế tối ưu này, thiết bị bay hơi gỗ phủ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fe-D-Wood) đạt được tốc độ bay hơi  $1,3 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  và hiệu suất chuyển đổi năng lượng ấn tượng 73%.

Nhóm tác giả Yang chế [51] tạo thành công vật liệu hấp thụ ánh sáng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kết hợp bột polyvinyl alcohol (Fe-PAS) từ natri alginate và  $\text{CaCl}_2$ . Nhờ sự kết hợp giữa cấu trúc xốp của bột polyvinyl alcohol (giúp bẫy ánh sáng) và dải cấm hẹp của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (giúp hấp thụ ánh sáng hiệu quả), mẫu Fe-PAS ướt có khả năng hấp thụ ánh sáng lên tới 96,54 % và đạt tốc độ bay hơi nước là  $1,44 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Với nguồn cấp nước liên tục từ trụ sợi polyester, hệ thống cho thấy tốc độ bay hơi ổn định khoảng  $1,40 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  dưới điều kiện chiếu sáng chuẩn 1 sun trong quá trình khử mặn. Các thí nghiệm khử mặn trong nhà kéo dài 240 giờ (30 ngày, 8 giờ/ngày) chứng minh rằng Fe-PAS có độ bền cao và khả năng bay hơi ổn định.

Mặc dù có nhiều công trình công bố sử dụng vật liệu tổ hợp sắt từ - carbon với nhiều nguồn carbon khác nhau như graphene [53], ống carbon [101], PVA [104], v.v. Tuy nhiên, vật liệu nano tổ hợp sắt từ - carbon với CDs là thành phần carbon ứng dụng trong chế tạo màng bay hơi là một hướng kết hợp vật liệu mới và chưa có công bố. Vì vậy, việc kết hợp vật liệu sắt từ và CDs sẽ mở ra hướng đi mới và nhiều tiềm năng trong tương lai.

### 1.3.2. Tình hình nghiên cứu trong nước

Trong nước ta hiện nay, đã có một số nhóm tác giả nghiên cứu và ứng dụng thành công CDs trong lĩnh vực phát hiện ion kim loại nặng, chế tạo LEDs và chụp ảnh sinh học. Tuy nhiên, các mẫu CDs đã được chế tạo là SE-CDs và chưa có nhiều công trình nghiên cứu sử dụng DE-CDs. Để có thể theo kịp được xu hướng nghiên cứu trên toàn thế giới, việc thúc đẩy các nghiên cứu về CDs ở trong nước là hết sức quan trọng.

Nhóm tác giả Phạm Hùng Vượng chế tạo thành công chấm lượng tử carbon từ nước chanh, ứng dụng trong phát hiện ion kim loại  $Fe^{3+}$ ,  $V^{5+}$  [38], and  $Mo^{6+}$  [39] trong nước và trong trong huyết thanh bò. Nhóm tác giả sử dụng phương pháp thủy nhiệt đơn giản với tiền chất là nước chanh. Ở nhiệt độ thủy nhiệt là  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  trong 12 giờ, chấm CDs thu được phát xạ màu xanh lá cây với đỉnh phát xạ dịch chuyển phụ thuộc vào bước sóng kích thích. CDs có hiệu suất phát xạ lên tới 17 %, độ bền quang tốt và khả năng hòa tan tốt trong nước. CDs được ứng dụng trong phát hiện chọn lọc ion  $V^{5+}$  trong nước và trong huyết thanh bò dựa trên hiện tượng dập tắt huỳnh quang. Khả năng chọn lọc tốt của CDs được kiểm chứng khi có sự có mặt của nhiều ion kim loại khác trong dung dịch. Giới hạn phát hiện của ion  $V^{5+}$  xuống tới 3,2 ppm trong nước. Hơn thế nữa, CDs cũng có khả năng phát hiện chọn lọc ion  $Mo^{6+}$  trong nước dựa trên hiện tượng dập tắt huỳnh quang với giới hạn phát hiện xuống tới 20 ppm [39]. Những kết quả trên cho thấy CDs có tiềm năng rất lớn trong chế tạo cảm biến quang phát hiện các ion kim loại.

Năm 2019, nhóm tác giả Mai Xuan Dung [42] chế tạo thành công CDs từ citric acid (CA) và ethylenediamine. Sau đó, CDs được biến tính với polyvinyl alcohol (PVA). Sự hình thành các liên kết do CA làm tăng tính kỵ nước của CDs nhưng nó làm giảm đi CDs. Kết quả cho thấy vật liệu lai thu được có tăng lên mạnh và đạt tới 65,7 % khi điều chỉnh thành phần tỷ lệ của CA. Với hiệu suất rất cao, CDs cho thấy tiềm năng ứng dụng cao trong chế tạo LED, chụp ảnh sinh học, và cảm biến quang học.

Năm 2022, nhóm tác giả Ngo Kha Quang [92] đã trình bày một phương pháp

thân thiện với môi trường và đơn giản để tổng hợp các chấm nano carbon (chấm CDs) từ hạt kê bằng phương pháp thủy nhiệt. Các chấm CDs thu được có đường kính trung bình nằm trong khoảng từ 6 đến 10 nm. Nhóm chỉ ra rằng sự hình thành các nhóm chức trên bề mặt hạt, dẫn đến khả năng hòa tan trong nước và liên hợp sinh học tốt của chúng. CDs sau đó được ứng dụng trong phát hiện tế bào khối u cổ tử cung. Kết quả cho thấy, quần thể nhỏ của các tế bào khối u cổ tử cung ở người trở nên sáng và thể hiện huỳnh quang nhiều màu dưới các bước sóng kích thích khác nhau. Thành tựu này đã chứng minh các ứng dụng tiềm năng của các chấm CDs huỳnh quang trong lĩnh vực ứng dụng y sinh.

Đối với vật liệu nano tổ hợp sắt từ - carbon, đã có nhiều công bố trong nước chế tạo thành công vật liệu như than hoạt tính@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [111], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C [115], than trâu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [112] và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như xử lý nước ô nhiễm [112, 115], cảm biến [24], chế tạo điện cực cho pin [104], v.v. Tuy nhiên, chưa có nhiều công trình chế tạo vật liệu nano tổ hợp sắt từ - carbon với vật liệu carbon là CDs. Do vậy, việc sử dụng CDs trong vật liệu nano tổ hợp sắt từ - carbon hứa hẹn sẽ là một hướng đi mới mang tới nhiều triển vọng trong các ứng dụng trong tương lai.

## KẾT LUẬN CHƯƠNG 1

Trong chương 1, luận án đã trình bày:

- Giới thiệu tổng quan về nguồn gốc, tính chất quang học và các phương pháp chế tạo CDs.
- Giới thiệu về vật liệu nano tổ hợp sắt từ - carbon và các phương pháp chế tạo vật liệu nano tổ hợp sắt từ - carbon.
- Giới thiệu về các ứng dụng tiềm năng của CDs và vật liệu nano tổ hợp sắt từ - carbon trong tương lai.
- Đưa ra tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước của các nhóm nghiên cứu về CDs và vật liệu nano tổ hợp sắt từ - carbon.

## CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

### 2.1. CHẾ TẠO MẪU

#### 2.1.1. Các phương pháp tổng hợp vật liệu

Trong luận án, phương pháp thủy nhiệt được sử dụng để tổng hợp CDs và phương pháp đồng kết tủa để chế tạo hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Đây là các phương pháp chế tạo dễ dàng thực hiện, chi phí thấp và hiệu quả cao.

#### Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt là một kỹ thuật được công nhận rộng rãi, sử dụng các điều kiện nhiệt độ và áp suất cao để tổng hợp và biến tính vật liệu. Hình 2.1 miêu tả lại các thiết bị sử dụng trong phương pháp thủy nhiệt, bao gồm 1 bình Teflon, 1 bình thép và 1 thanh thép dài. Phương pháp thủy nhiệt mang lại tính linh hoạt đặc biệt, cho phép tổng hợp nhiều loại vật liệu, bao gồm các hạt nano, tinh thể và polymer. Khả năng kiểm soát chính xác các điều kiện phản ứng (như nhiệt độ, áp suất và nồng độ) cho phép tổng hợp các vật liệu chất lượng cao và được thiết kế chính xác.



Hình 2. 1. Ảnh chụp thiết bị thủy nhiệt.

Ngoài ra, việc sử dụng nước làm dung môi tạo điều kiện thuận lợi cho các quá trình thân thiện với môi trường và giúp kiểm soát tốt hơn động học phản ứng, cuối cùng là nâng cao hiệu quả tổng thể. So với các phương pháp truyền thống, phương pháp thủy nhiệt giúp giảm đáng kể thời gian và chi phí chế tạo. Điều kiện nhiệt độ và

áp suất cao làm tăng tốc đáng kể các phản ứng hóa học, dẫn đến thời gian tổng hợp ngắn hơn. Hơn nữa, sự đơn giản của thiết bị cần thiết và việc sử dụng nước làm dung môi giúp giảm chi phí sản xuất chung, khiến nó trở thành sự lựa chọn hấp dẫn và bền vững cho các ngành công nghiệp khác nhau.

### **Phương pháp đồng kết tủa**

Phương pháp đồng kết tủa là một kỹ thuật quan trọng trong hóa học, được ứng dụng rộng rãi để tổng hợp các vật liệu chức năng, đặc biệt là hạt nano như  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Phương pháp này dựa trên sự kết tủa đồng thời của hai hoặc nhiều hợp chất từ một dung dịch, tạo ra các vật liệu rắn với khả năng kiểm soát tốt kích thước, hình dạng và thành phần hóa học.

Một trong những ưu điểm nổi bật của phương pháp đồng kết tủa là khả năng điều chỉnh chính xác các thông số phản ứng như nhiệt độ, pH và nồng độ chất phản ứng, từ đó kiểm soát các đặc tính của hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thu được. Điều này cho phép tối ưu hóa các tính chất hóa lý, chẳng hạn như kích thước hạt, độ từ tính và tính ổn định, đáp ứng yêu cầu của các ứng dụng đặc thù như cảm biến từ, y sinh, hoặc lưu trữ năng lượng. Ngoài ra, phương pháp đồng kết tủa mang lại tính đồng nhất cao hơn so với nhiều kỹ thuật tổng hợp khác. Do các thành phần được kết tủa đồng thời, sản phẩm thu được có sự phân bố thành phần đồng đều trên toàn bộ vật liệu. Sự đồng nhất này giúp cải thiện hiệu suất tổng thể của hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , đảm bảo các tính chất mong muốn được duy trì trên quy mô lớn và trong các ứng dụng thực tế.

Với các ưu điểm vượt trội về khả năng kiểm soát và tính đồng nhất, phương pháp đồng kết tủa trở thành một lựa chọn lý tưởng để chế tạo hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  chất lượng cao, đáp ứng các tiêu chuẩn khắt khe trong nghiên cứu và công nghiệp.

### **2.1.2. Quy trình tổng hợp vật liệu**

#### **Hóa chất thí nghiệm**

Trong luận án, các hóa chất sử dụng có độ tinh khiết cao và được liệt kê trên Bảng 2. 1.

Bảng 2. 1: Các hóa chất được sử dụng trong luận án.

STT	Tên hóa chất	Độ tinh khiết
1	Glucose	≥ 99,9 %
2	Axit citric	≥ 99,5 %
3	Fluorescein natri	≥ 99,9 %
4	Axit ethylenediaminetetraacetic	≥ 99,9 %
5	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	≥ 99,5 %
6	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	≥ 99,5 %
7	NaOH	≥ 96 %
8	Chất chuẩn Fe(III) 1000 ppm	≥ 99,9 %
9	Chất chuẩn Pb(II) 1000 ppm	≥ 99,9 %
10	Muối ion kim loại (Na, Mn, K, Ni, Cu)	≥ 99,5 %

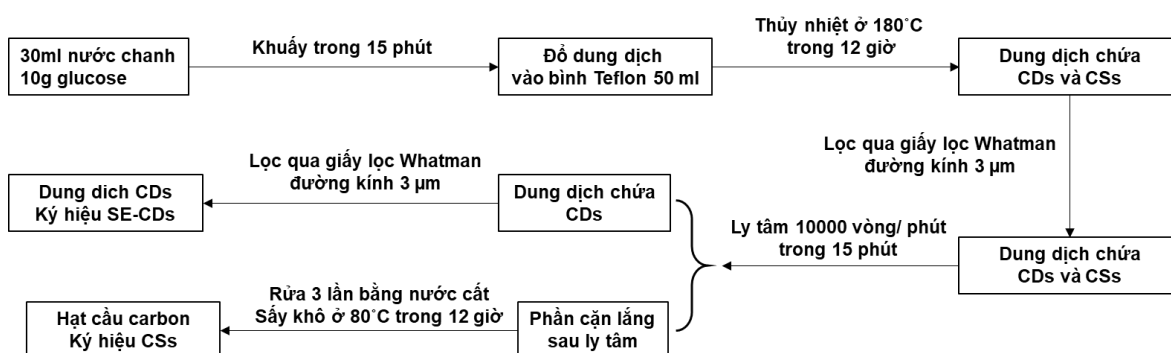
Bảng 2. 2: Bảng tổng hợp các mẫu chế tạo và phương pháp chế tạo

STT	Tên mẫu	Tiền chất	Phương pháp	Điều kiện thí nghiệm
1	CSs	Glucose, nước chanh	Thủy nhiệt	180 °C, 12 giờ
2	SE-CDs	Glucose, nước chanh	Thủy nhiệt	180 °C, 12 giờ
3	C80, C100, C120, C140, C160	Glucose, axit citric	Thủy nhiệt	Lần lượt từ 80 °C tới 160 °C trong 12 giờ
4	DE-CDs	Glucose, axit citric, sodium fluorescence, axit ethylenediaminetetraacetic	Thủy nhiệt	180 °C, 12 giờ
5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O, FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O, NaOH	Đồng kết tủa	60 °C, 24 giờ
6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CDs	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , SE-CDs	Trộn cơ học	80 °C, 48 giờ

Trong luận án, các tiền chất như glucose, axit citric và nước chanh, những hợp chất hữu cơ giàu carbon, dễ tìm, chi phí thấp và thân thiện với môi trường đã được lựa chọn để tổng hợp CDs. Bên cạnh đó, fluorescein natri và axit ethylenediaminetetraacetic (EDTA) được bổ sung nhằm nâng cao hiệu suất lượng tử và cải thiện khả năng phát hiện ion kim loại.

### Tổng hợp các vật liệu carbon từ glucose và nước chanh

Hình 2.2 miêu tả quy trình chế tạo các vật liệu carbon. Quả chanh tươi sau khi được rửa sạch được vắt lấy nước. Nước chanh sau đó được lọc qua giấy lọc Whatman với đường kính lỗ 3  $\mu\text{m}$  để loại bỏ cặn. Sau đó, 10 g glucose được khuấy đều trong 30 ml nước chanh. Dung dịch sau đó được đổ vào ống Teflon thể tích 50 ml. Tiếp theo, ống Teflon được đưa vào bình thủy nhiệt và được gia nhiệt ở 180 °C trong vòng 12 giờ. Sau khi quá trình thủy nhiệt kết thúc, bình thủy nhiệt được để nguội tự nhiên đến nhiệt phòng. Dung dịch thu được được quay ly tâm ở tốc độ 10000 vòng/phút tách phần cặn đen khỏi dung dịch. Phần vật liệu màu đen lắng xuống sau khi ly tâm là các hạt cầu carbon (CSs). Các hạt này được rửa sạch 3 lần bằng nước cất sau đó được sấy khô ở 80 °C trong vòng 12 giờ. Các hạt CSs thu được được bảo quản ở nhiệt độ phòng. Phần dung dịch thu được lọc qua giấy lọc Whatman đường kính lỗ 3  $\mu\text{m}$  để loại bỏ hạt có kích thước lớn. Dung dịch thu được là được ký hiệu là SE-CDs và được bảo quản ở nhiệt độ 4 °C.



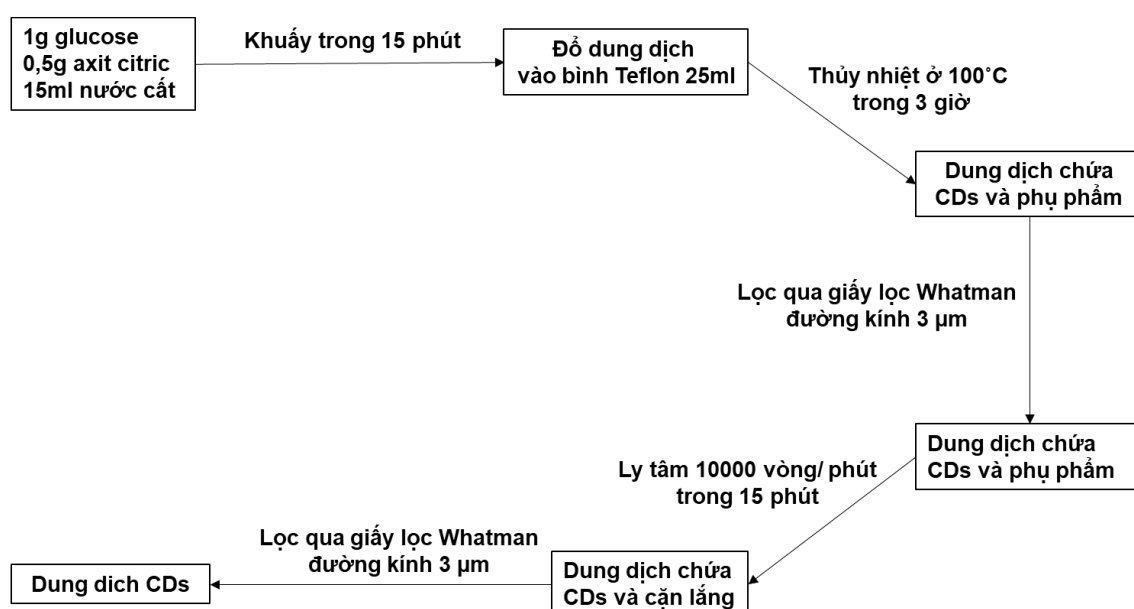
Hình 2. 2. Quy trình chế tạo SE-CDs và CSs.

### Tổng hợp CDs từ glucose và axit citric

Quy trình chế tạo DE-CDs được miêu tả trên Hình 2.3. Đầu tiên, 1 g glucose và 0,5 g axit citric được đổ vào 15 ml nước cất. Hỗn hợp này sau đó được khuấy mạnh

trong 15 phút. Tiếp theo, hỗn hợp này được rót vào bình Teflon (25 ml) để chuẩn bị cho quá trình thủy nhiệt. Quá trình kéo dài 12 giờ ở 100 °C. Sau quá trình thủy nhiệt, dung dịch thu được được ly tâm với tốc độ 10000 vòng/phút trong 15 phút để loại bỏ cặn sau phản ứng. Cuối cùng, dung dịch được lọc qua giấy lọc nhiều lần để loại bỏ hạt kích thước lớn.

Quy trình tương tự được sử dụng để tổng hợp CDs với các nhiệt độ thủy nhiệt lần lượt là 120, 140 và 160 °C và thời gian thủy nhiệt không thay đổi. Các dung dịch thu được sau quá trình thủy nhiệt được dán nhãn là C100, C120, C140 và C160 dựa trên nhiệt độ thủy nhiệt của phản ứng. Các dung dịch thu được được bảo quản ở nhiệt độ 4 °C.



Hình 2. 3. Quy trình chế tạo mẫu DE-CDs.

### Tổng hợp SE-CDs từ glucose và axit citric

1 g glucose và 0,5 g axit citric được hòa tan vào trong 15 ml dung dịch nước cất. Hỗn hợp thu được được đổ vào trong bình Teflon 25 ml để chuẩn bị cho quá trình thủy nhiệt. Bình thủy nhiệt được nung ở 80 °C trong 12 giờ. Sau đó, bình được làm nguội tự nhiên tới nhiệt độ phòng. Dung dịch thu được được quay ly tâm ở tốc độ 10000 vòng/ phút để loại bỏ cặn sau phản ứng. Sau đó, dung dịch tiếp tục được lọc qua giấy lọc Whatman đường kính lỗ 3 μm để loại bỏ hạt có kích thước lớn. Dung dịch thu được được ký hiệu là C80 và được bảo quản ở nhiệt độ 4 °C.

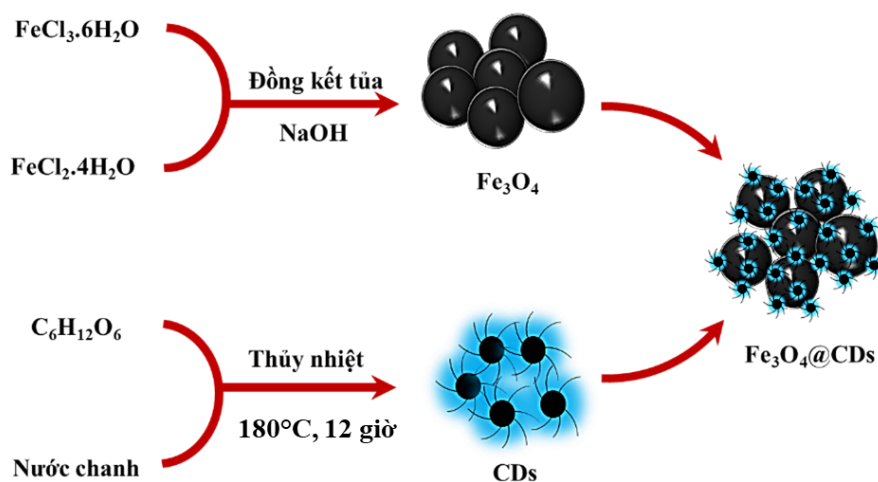
### **Tổng hợp DE-CDs từ glucose, axit citric, sodium fluorescence và axit ethylenediaminetetraacetic**

1 g glucose, 0,5 g axit citric, 0,1 g fluorescein natri và 0,1 g axit ethylenediaminetetraacetic được hòa tan trong 30 ml nước cất. Hỗn hợp sau đó được đưa vào ống Teflon thể tích 50 ml. Tiếp theo, ống Teflon được đưa vào bình thủy nhiệt và được gia nhiệt trong lò nung ở 180 °C trong 12 giờ. Sau phản ứng thủy nhiệt, dung dịch thu được được ly tâm với tốc độ 10000 vòng/phút trong 15 phút để loại bỏ các hạt kết tụ. Sau đó, dung dịch tiếp tục được lọc qua giấy lọc Whatman đường kính lỗ 3 µm để loại bỏ hạt có kích thước lớn. Dung dịch thu được chứa các hạt CDs được ký hiệu là DE-CDs. DE-CDs được bảo quản ở 4 °C.

### **Tổng hợp vật liệu nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs**

Đầu tiên, vật liệu nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. 0,1 mol FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O và 0,1 mol FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O được hòa vào trong 50 ml nước cất. Hỗn hợp sau đó được khuấy từ ở tốc độ 500 vòng/phút. Sau đó, 50 ml dung dịch NaOH 4 M được thêm nhỏ giọt vào hỗn hợp trên. Tiếp theo, hỗn hợp được giữ nhiệt ở 60 °C trong vòng 24 giờ. Sau quá trình nung, một nam châm đất hiếm được sử dụng để tách phần chất rắn màu đen khỏi dung dịch. Phần chất rắn được rửa sạch bằng cồn nguyên chất 3 lần trước khi được sấy khô ở 60 °C trong vòng 24 giờ. Kết quả thu được hạt nano từ tính Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Quá trình chế tạo vật liệu nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs được mô tả như trên Hình 2.4. Đầu tiên, 0,5 g hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được cho vào 50 ml dung dịch SE-CDs tổng hợp từ glucose và nước chanh theo quy trình trên Hình 2.2. Hỗn hợp sau đó được khuấy đều và rung siêu âm trong 2 giờ. Tiếp theo, hỗn hợp được cho vào tủ sấy ở nhiệt độ 80 °C trong vòng 48 giờ để hơi nước trong dung dịch chứa CDs bay hơi hoàn toàn. CDs còn lại bám vào bề mặt của hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Sản phẩm cuối cùng thu được là vật liệu nano tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs. Hạt sau đó được bảo quản trong dung dịch ethanol 98 %.



Hình 2. 4. Quy trình chế tạo vật liệu nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs.

## 2.2. CÁC PHÉP ĐO

### *Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM)*

Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) là thiết bị cho phép quan sát trực tiếp cấu trúc nguyên tử của mẫu. Đây là công cụ được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu các tính chất của vật liệu ở quy mô nguyên tử, bao gồm chất bán dẫn, kim loại, hạt nano và các cấu trúc carbon liên kết sp<sup>2</sup> như graphene và ống nano carbon.

HR-TEM cho phép phân giải từng nguyên tử trong mạng tinh thể và quan sát các khuyết tật trong vật liệu. Đối với các mẫu CDs, do kích thước của chúng thường rất nhỏ (<10 nm) nên phương pháp chụp ảnh ở chế độ HR-TEM thường được sử dụng để có thể tìm hiểu dễ dàng và chi tiết được hình dạng và kích thước của các mẫu CDs được chế tạo.

Trong luận án, thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM 2100, JEOL) được sử dụng để khảo sát đặc trưng hình thái và kích thước của các CDs với độ phóng đại lên tới 800 nghìn lần và thước đo nhỏ nhất là 5 nm.

### *Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)*

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) là một công cụ cho phép kiểm tra bề mặt của các vật thể ở cấp độ vi mô. Nguyên lý hoạt động của SEM dựa trên sự tương tác của các electron với bề mặt của mẫu vật. Chùm điện tử sẽ được tập trung để quét mẫu vật,

gây ra các tương tác tạo ra tín hiệu được máy dò thu thập. Những tín hiệu này sau đó được xử lý để tạo ra hình ảnh chi tiết về cấu trúc và hình dạng của mẫu.

Trong luận án, SEM được sử dụng để khảo sát thông tin bề mặt của các mẫu CSs và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs. Thiết bị được sử dụng là HITACHI S-4800 SEM với độ phóng đại của mẫu lên tới 200 nghìn lần và thước đo nhỏ nhất là 200 nm.

### ***Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)***

Nhiễu xạ tia X (XRD) là một kỹ thuật phân tích phổ biến đã được sử dụng phổ biến để phân tích cấu trúc tinh thể của vật liệu. XRD là phương pháp cho phép nghiên cứu các tính chất như thành phần, độ kết tinh, kích thước tinh thể mà không phải phá hủy mẫu.

Trong luận án, thiết bị XRD Diffractometer MiniFlex 600 được sử dụng để khảo sát cấu trúc tinh thể của vật liệu với loại bước sóng Cu K-alpha 0,154 nm.

### ***Nhiễu xạ vùng chọn lọc (SAED)***

Nhiễu xạ vùng chọn lọc (SAED) là một phương pháp ghi ảnh trong HR-TEM. Nguyên lý hoạt động của SAED dựa trên hiện tượng nhiễu xạ của các chùm tia điện tử được mô tả trên Hình 2.5.

Một chùm điện tử song song tốc độ cao sẽ được chiếu vuông góc qua một vùng vật liệu được lựa chọn. Các điện tử khi tương tác với vật liệu sẽ bị nhiễu xạ với các hướng khác nhau. Phổ nhiễu xạ thu được là tập hợp các điểm sáng phân bố trên các đường tròn đồng tâm được tạo ra trên vật kính.

Theo định luật Bragg, bước sóng của chùm tia điện tử:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2.1)$$

với góc  $\theta_{hkl}$  rất nhỏ thì  $\sin \theta_{hkl} \approx \theta_{hkl}$ . Ta có:

$$\lambda = 2d_{hkl} \theta_{hkl} \quad (2.2)$$

$$2\theta_{hkl} = \frac{r}{L} \quad (2.3)$$

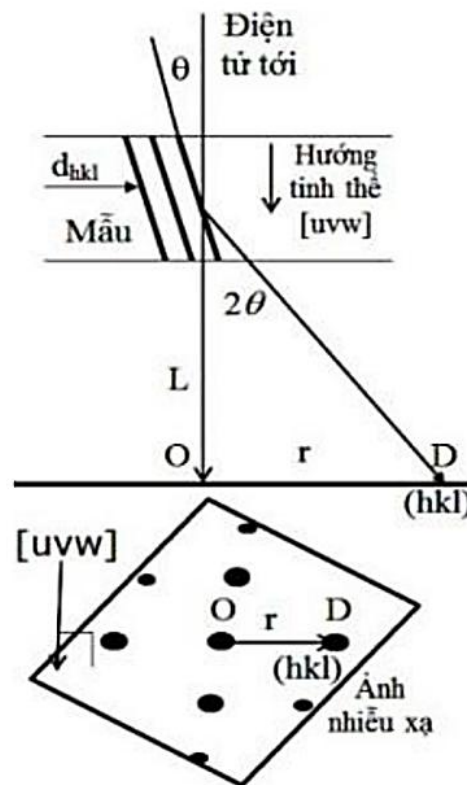
Khoảng cách giữa các mặt tinh thể là:

$$d_{hkl} = L\lambda \frac{1}{r} \quad (2.4)$$

Với  $L$  là chiều dài camera và  $r$  là bán kính véc-tơ vị trí vết nhiễu xạ.

Nếu mẫu có cấu trúc đa tinh thể, kết quả ảnh nhiễu xạ thu được là hệ thống các vân tròn đồng tâm. Đối với các mẫu có cấu trúc đơn tinh thể, ảnh nhiễu xạ thu được là các chấm sáng rời rạc trên các đường tròn đồng tâm. Trong trường hợp ảnh thu được là các vòng tròn nhòe và không có chấm sáng, mẫu có cấu trúc vô định hình [58].

Trong luận án, ảnh SAED thu được trên thiết bị thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM 2100, JEOL).



Hình 2. 5. Sự hình thành ảnh SAED khi điện tử chiếu vào vật liệu [58].

### ***Ảnh biến đổi nhanh Fourier (FFT)***

Ảnh FFT là hình ảnh mạng tinh thể trong không gian mạng đảo chứa đựng thông tin như vị trí vết nhiễu xạ, góc phản xạ và khoảng cách từ tâm đến vị trí các vết nhiễu xạ. Sự khác nhau giữa ảnh SAED là sự nhiễu xạ trực tiếp của điện tử trên mạng tinh thể và cho hình ảnh các vết nhiễu xạ, còn ảnh FFT được thực hiện dựa trên thuật

toán thu thập và phân tích các dữ liệu trên ảnh HR-TEM để cho ra ảnh nhiễu xạ (FFT). Mặc dù có sự khác nhau về phương pháp tạo ra hình ảnh nhiễu xạ, tuy nhiên, các thông số trên SAED và FFT là giống nhau [58]. Trong luận án, ảnh FFT được tạo trên phần mềm ImageJ dựa trên các hình ảnh HR-TEM của vật liệu.

### ***Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)***

Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) là một phương pháp phân tích các liên kết hóa học và cấu trúc phân tử nhanh chóng và đơn giản. Nguyên lý hoạt động của thiết bị dựa trên sự hấp thụ quang phổ vùng hồng ngoại của vật liệu. Khi được kích thích bởi bước sóng ở vùng hồng ngoại thường nằm trong khoảng từ  $400\text{ cm}^{-1}$  tới  $4000\text{ cm}^{-1}$ , các phân tử được cung cấp năng lượng sẽ tham gia vào quá trình quay, dao động xung quanh vị trí cân bằng hoặc vừa quay vừa dao động xung quanh vị trí cân bằng. Kết quả thu được các tần số dao động khác nhau trên phổ FT-IR. Từ đây, có thể dễ dàng xác định được các liên kết hóa học và cấu trúc phân tử của vật liệu.

Trong luận án, máy quang phổ Affinity-1S (Shimadzu, Kyoto, Nhật Bản) được sử dụng để xác định các nhóm chức trên bề mặt của các mẫu CDs với số sóng trong khoảng từ  $400\text{ cm}^{-1}$  tới  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### ***Phổ hấp thụ tử ngoại – nhìn thấy (UV-Vis)***

Phương pháp quang phổ tử ngoại – khả kiến (Uv-vis) là một phương pháp phân tích quang học phổ biến nhằm khảo sát nồng độ của các chất và xác định cấu trúc phân tử, các liên kết đơn, liên kết đôi, v.v. của các hợp chất có trong dung dịch cần đo. Phương pháp này rất dễ dàng được thực hiện, độ nhạy cao, không cần phá hủy mẫu khi đo. Trong luận án, thiết bị UV 2450-PC và UH4150 Spectrophotometer được sử dụng để phân tích các mẫu CDs và  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  với dải đo từ 200 tới 2000 nm.

### ***Phổ phát xạ huỳnh quang (PL)***

Máy quang phổ huỳnh quang được sử dụng để thu thập các thông tin liên quan tới phổ phát xạ và kích thích huỳnh quang của vật liệu. Máy quang phổ huỳnh quang phát quang thường bao gồm một nguồn kích thích, bộ đơn sắc và bộ thu nhận tín hiệu

huỳnh quang. Ánh sáng đơn sắc từ bộ đơn sắc được chiếu vào vật liệu để kích thích vật liệu phát ra các bức xạ có bước sóng khác nhau. Các bức xạ này sau đó được bộ thu nhận tín hiệu ghi nhận. Từ đây, chúng ta có thể biết được các tính chất huỳnh quang của vật liệu.

Trong luận án này, tín hiệu huỳnh quang của các mẫu CDs được ghi nhận trên hệ quang phổ kế Fluorolog FL3 (Jobin Yvon Spex) với bước sóng kích thích trong khoảng từ 300 – 500 nm.

### ***Đường cong từ trễ***

Đường cong từ trễ của các mẫu được ghi đo bằng việc sử dụng thiết bị từ kế mẫu rung tích hợp trên thiết bị Physical properties measurement system (model 6000). Nguyên lý hoạt động của từ kế mẫu rung dựa trên hiện tượng cảm ứng điện từ [29]. Mẫu thí nghiệm được đặt vào trong vùng từ trường biến đổi. Nếu mẫu có từ tính, các domain từ của mẫu sẽ định hướng theo chiều của từ trường bên ngoài. Sau đó, mẫu được rung ở một tần số nhất định sinh ra sự biến thiên về đường sức từ đi qua cuộn cảm ứng bên trong thiết bị từ kế mẫu rung. Theo định luật Faraday, sự biến thiên về từ thông tạo ra dòng điện trong cuộn cảm và cường độ dòng điện này tỷ lệ thuận với độ từ hóa của mẫu. Thiết bị sẽ ghi nhận tín hiệu cường độ dòng điện và từ đó đưa ra các số liệu về độ từ hóa của mẫu.

Trong luận án này, mẫu được đo ở nhiệt độ phòng 25,5 °C trong từ trường thay đổi trong khoảng từ -30000 Oe tới 30000 Oe.

### ***Khảo sát tốc độ bay hơi của màng bằng hệ mô phỏng ánh sáng mặt trời***

Vật liệu nano tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs sau khi được chế tạo được phân tán trong dung dịch polyvinyl alcohol (2 %). Dung dịch sau đó được lọc chân không qua giấy cellulose Whatman (đường kính lỗ 3 μm). Sau quá trình lọc hút chân không, thu được màng bay hơi với các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs được phủ đều đặn trên giấy cellulose Whatman. Tiếp theo, màng bay hơi được làm khô ở nhiệt độ 50 °C trong vòng 24 giờ. Sau đó, màng bay hơi được đưa vào hệ mô phỏng bay hơi.

Hệ mô phỏng bay hơi gồm có 3 thành phần chính: đèn Xenon, cân điện tử và một thiết bị phun sương tạo độ ẩm. Đèn Xenon được sử dụng để mô phỏng ánh sáng

mặt trời với công suất chiếu sáng là  $1 \text{ kWm}^{-2}$ . Màng bay hơi được đặt trên một tấm xốp cách nhiệt để ngăn chặn sự thất thoát nhiệt xuống nước muối ở bên dưới. Nước muối được đưa lên màng thông qua một dây dẫn bằng giấy cellulose. Trong quá trình bay hơi, sự thay đổi khối lượng của hệ được ghi nhận bằng một cân điện tử. Thiết bị phun sương được điều chỉnh sao cho quá trình bay hơi được duy trì ở điều kiện nhiệt độ phòng  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  và độ ẩm là  $50 \%$ . Mỗi chu kỳ bay hơi kéo dài trong 3600 giây.

Sau quá trình bay hơi, các hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  được tách ra sau đó phân tán trực tiếp vào nước để rửa muối bám trên bề mặt của vật liệu. Vật liệu sau đó được thu hồi lại bằng nam châm và sấy khô ở nhiệt độ  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  trong vòng 24 giờ để có thể tái sử dụng trong lần tiếp theo.

## KẾT LUẬN CHƯƠNG 2

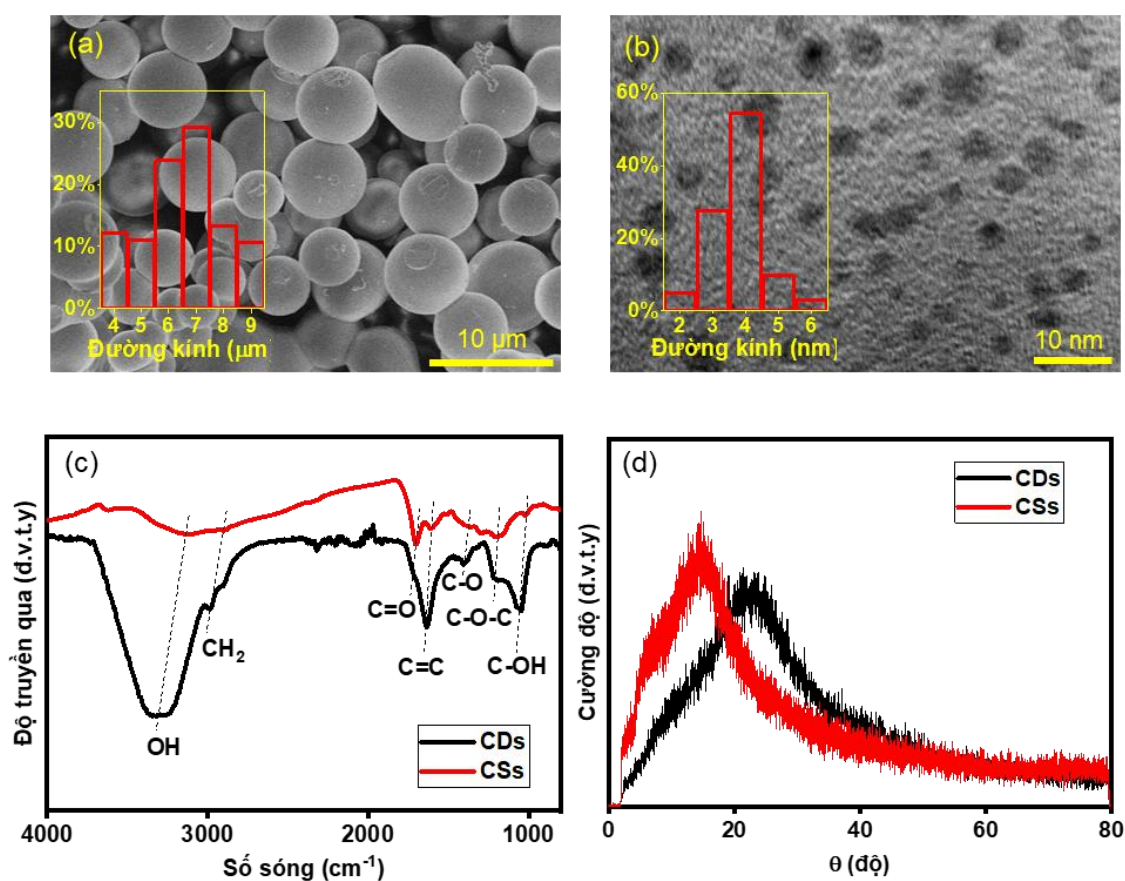
Trong chương 2, luận án đã đưa ra:

- Các dụng cụ, hóa chất và phương pháp sử dụng để tổng hợp các vật liệu nano.
- Quy trình tổng hợp các vật liệu nano bao gồm các loại CDs và hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  và các phương pháp khảo sát tính chất hóa lý của các vật liệu đã được tổng hợp.

### CHƯƠNG 3. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA CDs

#### 3.1. SỰ HÌNH THÀNH ĐỒNG THỜI CDs VÀ CSs TRONG QUÁ TRÌNH THỦY NHIỆT

Việc làm sáng tỏ cơ chế hình thành của CDs đã thu hút sự quan tâm lớn từ các nhà khoa học, tuy nhiên, do kích thước nhỏ của CDs và điều kiện phản ứng trong môi trường đóng kín, khiến quá trình quan sát trực tiếp và nghiên cứu cơ chế hình thành của CDs trở nên rất khó khăn [18, 52, 94]. Để khắc phục hạn chế này và làm rõ hơn quá trình hình thành của CDs, luận án chứng minh cơ chế hình thành CDs một cách gián tiếp thông qua sự hình thành của các hạt cầu carbon (CSs) – vật liệu được hình thành đồng thời với CDs trong quá trình thủy nhiệt và có nhiều sự tương đồng về cấu trúc, thành phần và tính chất bề mặt [85].



Hình 3. 1. Ảnh SEM của (a) CSs, (b) ảnh TEM của CDs và phân bố kích thước hạt tương ứng. (c) Phổ FT-IR của CSs và CDs. (d) Giải đồ XRD của CSs và CDs.

Trong phần này, các tính chất của mẫu SE-CDs và CSs tổng hợp từ glucose và nước chanh được trình bày. Hình thái của hai vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua có độ phân giải cao (HR-TEM). CSs có cấu trúc dạng hình cầu 3D với bề mặt nhẵn (Hình 3.1a). Kích thước hạt của CS phân bố rộng trong phạm vi 4 - 9  $\mu\text{m}$  với kích thước trung bình là 6,64  $\mu\text{m}$ . Khác với CSs, CDs có dạng chấm tròn với phân bố kích thước trong khoảng 2 - 6 nm (Hình 3.1b). Kích thước trung bình của CDs là 3,78 nm, nhỏ hơn khoảng 1800 lần so với CSs.

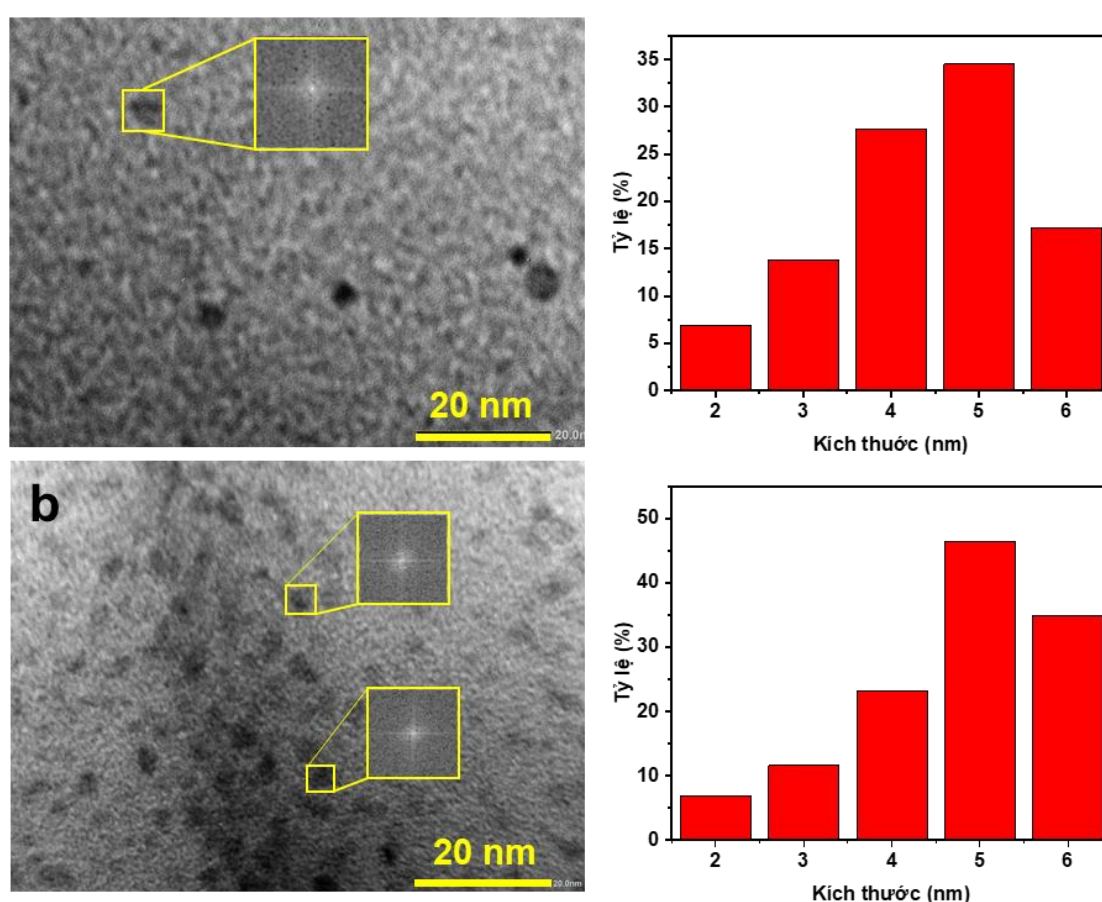
Mặc dù hai vật liệu thu được có sự khác biệt lớn về kích thước và hình dạng, chúng có nhiều đặc điểm rất giống nhau về các nhóm chức trên bề mặt (Hình 3.1c). Đỉnh cao và rộng ở khoảng  $3300\text{ cm}^{-1}$  và đỉnh vai ở  $2900\text{ cm}^{-1}$  trong phổ FT-IR lần lượt tương ứng với các dao động -OH và -CH<sub>2</sub>. Các nhóm chức khác được ghi nhận trong khoảng số sóng từ  $1000$  đến  $1700\text{ cm}^{-1}$ , bao gồm C-OH, C-O-C, C-O và C=O. Đỉnh nhọn ở  $1650\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với liên kết C=C trên bề mặt CDs và CSs. CSs và CDs cũng có sự tương đồng về cấu trúc tinh thể (Hình 3.1d). Giản đồ XRD của CSs cho thấy một đỉnh ở  $15^\circ$ , đây là đặc trưng của cấu trúc vô định hình trên CSs. Trong khi đó, giản đồ XRD của CDs có một đỉnh rộng ở vị trí  $23^\circ$  tương ứng với cấu trúc lõi vô định hình của CDs.

### 3.2. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THỦY NHIỆT LÊN CẤU TRÚC VÀ HÌNH THÁI CỦA CDs

Các mẫu CDs được tổng hợp từ glucose và citric axit bằng phương pháp thủy nhiệt với nhiệt độ thủy nhiệt từ  $100$  tới  $160^\circ\text{C}$  được sử dụng trong phần này. Hình 3.2 trình bày ảnh TEM của DE-CDs được tổng hợp với các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau ở nhiệt độ  $100$  và  $120^\circ\text{C}$ . Như có thể thấy trong Hình 3.2a, các hạt C100 có dạng chấm hình tròn với kích thước không đồng nhất và đường kính phân bố trong khoảng từ  $2$  đến  $6\text{ nm}$ . Đường kính hạt trung bình của C100 tính toán được là  $4,41\text{ nm}$ . Phương pháp phân tích hình ảnh FFT được sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể của C100. Hình ảnh phân tích FFT trên Hình 3.2a cho thấy không có sự xuất hiện của các điểm sáng xung quanh điểm sáng trung tâm. Do vậy, C100 có cấu trúc lõi vô định

hình và được xếp vào lớp chấm nano carbon (CNDs).

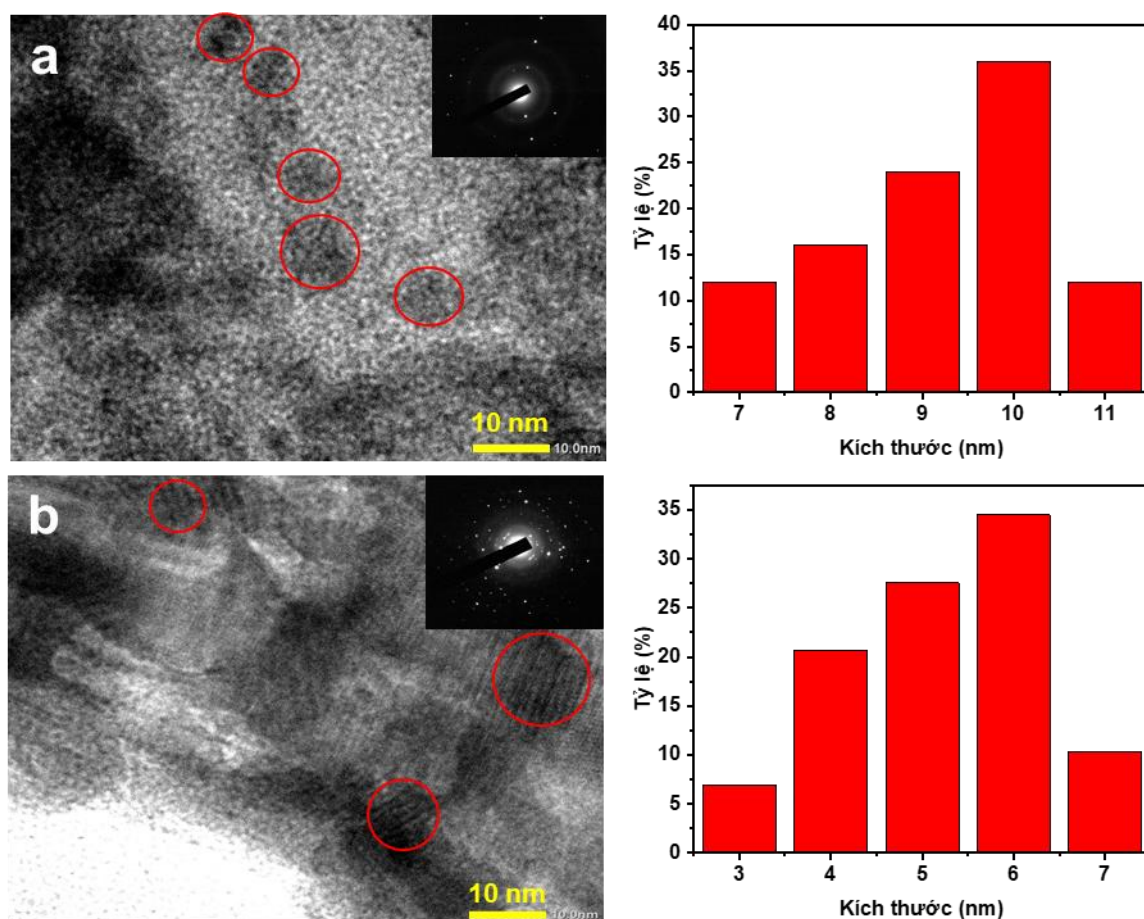
Hình 3.2b cho thấy hình dạng của các hạt C120. Có thể quan sát được trên hình, C120 không có sự thay đổi về hình dạng so với các hạt C100. C120 vẫn có dạng chấm tròn. Tuy nhiên, kích thước trung bình của C120 lớn hơn so với C100. Các hạt này có đường kính phân bố trong khoảng từ 3 đến 7 nm và kích thước hạt trung bình tính toán được là 4,74 nm, tăng khoảng 7 % so với kích thước hạt trung bình của C100. Hình ảnh FFT trên Hình 3.2b cho thấy, C120 có cấu trúc lõi vô định hình. Do vậy, C120 được xếp vào lớp chấm nano carbon giống như C100.



Hình 3. 2. Ảnh TEM của (a) C100, (b) C120 (bên trái) và phân bố kích thước hạt tương ứng (bên phải).

Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên tới 140 °C, cấu trúc của CDs có sự thay đổi rõ rệt (Hình 3.3). Hình 3.3a cho thấy các hạt C140 có kích thước hạt lớn hơn so với C100 và C120, phân bố kích thước hạt nằm trong khoảng từ 3 – 7 nm. Kích thước

trung bình hạt của C140 đạt 5,21 nm. Đặc biệt, cấu trúc lõi của CDs có sự thay đổi rõ rệt từ vô định hình sang tinh thể. Hình ảnh SAED trên Hình 3.3a cho thấy, C140 có cấu trúc lõi tinh thể với khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng tinh thể liên tiếp tính được là 0,24 nm. Tuy nhiên, các mặt phẳng mạng tinh thể của C140 không quan sát được trên Hình 3.3a. Do đó, C140 được xếp vào lớp chấm nano lượng tử carbon.

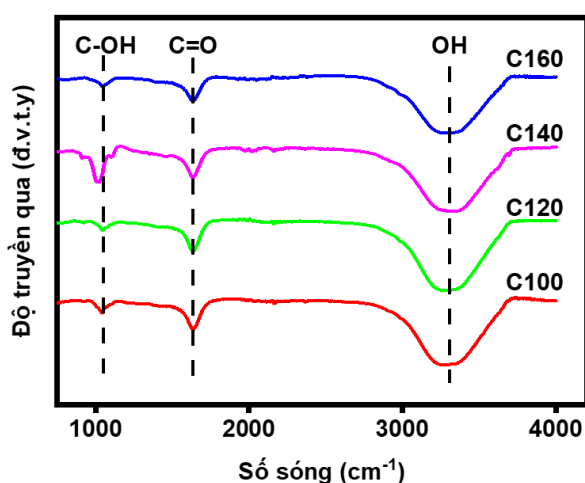


Hình 3. 3. Ảnh HR-TEM của (a) C140, (b) C160 (bên trái) và phân bố kích thước hạt tương ứng (bên phải).

Khi nhiệt độ thủy nhiệt tiếp tục tăng lên tới 160°C, sự thay đổi về hình thái và cấu trúc trở nên rõ rệt (Hình 3.3b). Đáng chú ý, kích thước hạt của C160 tăng lên một cách rõ rệt. Các hạt C160 có kích thước hạt nằm trong khoảng từ 7 đến 11 nm với đường kính trung bình tính toán được là 9,2 nm. So sánh với các mẫu khác, kích thước trung bình của C160 lớn hơn lần lượt 2,08, 1,94 và 1,77 lần so với của C100, C120 và C140. Đặc biệt, cấu trúc lõi tinh thể của C160 được thể hiện rất rõ ràng trên

Hình 3.3b. Lõi C160 chứa các mặt phẳng mạng tinh thể cách đều nhau giống như sự sắp xếp của các lớp graphene, điều này cho thấy ở nhiệt độ 160 °C các chấm C160 thu được là các chấm lượng tử graphene. Dựa trên ảnh SAED và ảnh HR-TEM, khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng tinh thể liên tiếp tính toán được là 0,24 nm và tương ứng với mặt phẳng 1120 [128].

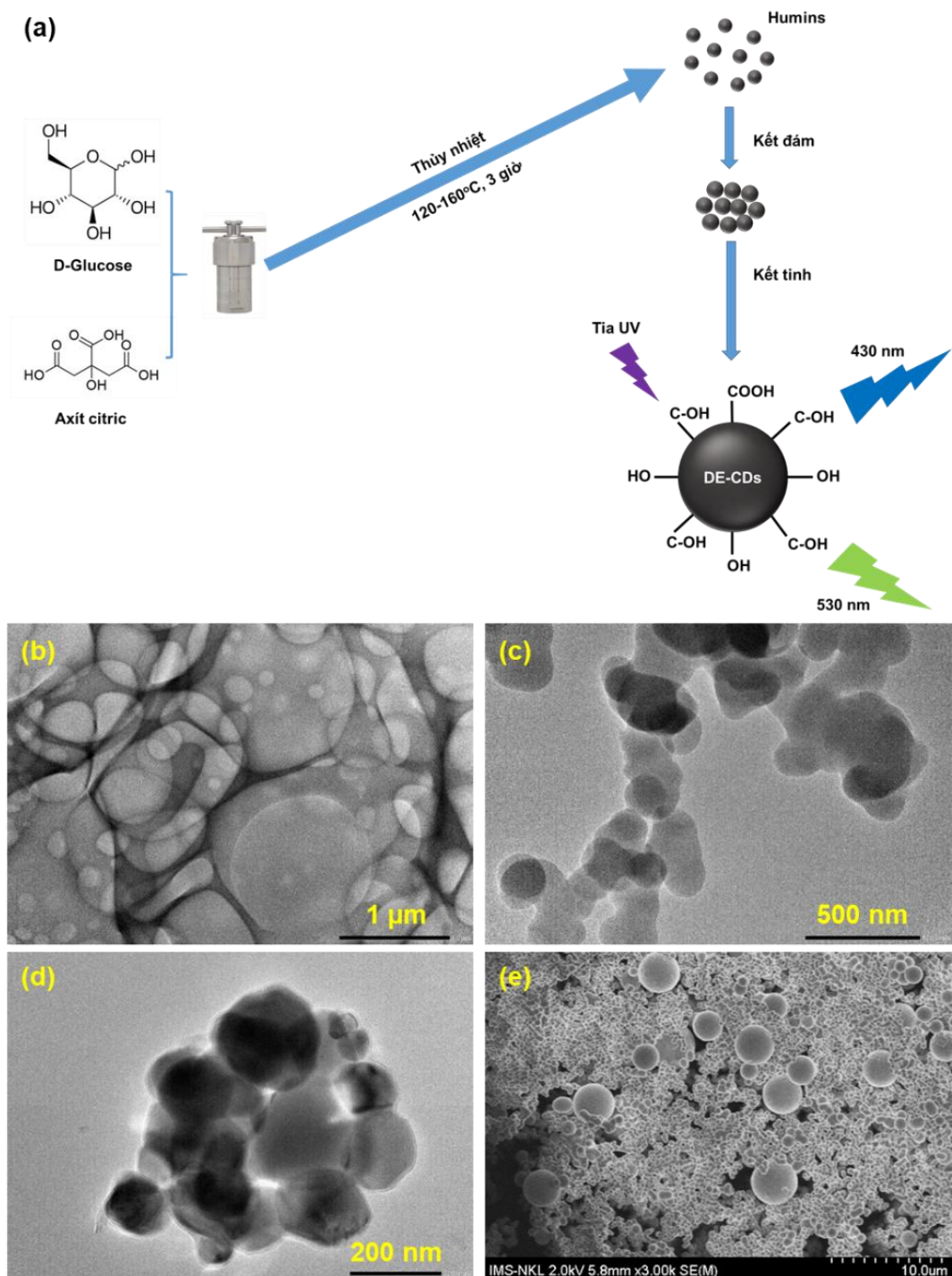
Sự thay đổi của các nhóm chức trên bề mặt các mẫu khi nhiệt độ thủy nhiệt thay đổi được ghi nhận trên phổ FT-IR. Hình 3.4 thể hiện phổ FT-IR của tất cả các mẫu được chuẩn bị. Nhìn chung, các mẫu có các nhóm chức giống nhau với ba đỉnh ở vị trí 3300, 1637 và 1043  $\text{cm}^{-1}$ . Đỉnh rộng ở 3300  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động các nhóm hydroxyl (-OH) [95]. Đỉnh nhọn ở 1637  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của  $\text{-C=O}$  trong các nhóm carboxyl [13]. Đỉnh hấp thụ còn lại ở vị trí 1043  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của nhóm chức C-OH [41].



Hình 3. 4. Phổ FT-IR của các mẫu CDs.

Nhìn chung, sự thay đổi của nhiệt độ thủy nhiệt dẫn tới sự thay đổi mạnh về hình thái học và cấu trúc của các mẫu CDs đã được chế tạo. Tuy nhiên, sự thay đổi về nhiệt độ thủy nhiệt này không làm thay đổi số lượng các nhóm chức trên bề mặt các mẫu. Các kết quả này có thể được ứng dụng trong điều khiển cấu trúc hình thái và biến tính bề mặt của CDs. Các nhóm chức đặc hiệu dùng để phát hiện ion kim loại, cảm biến pH của môi trường hay liên kết với các phân tử sinh học có thể được giữ nguyên trong quá trình thủy nhiệt.

### 3.3. CƠ CHẾ HÌNH THÀNH CDs



Hình 3. 5. (a) Cơ chế hình thành CDs. (b) Màng polymer sinh ra trong quá trình chế tạo CDs, (c) chuỗi liên kết giữa các hạt nano, (d) sự tụ đám của các hạt nano, và (e) sự hình thành của các hạt cầu carbon.

Việc trực tiếp quan sát và chứng minh cơ chế hình thành của các CDs gặp nhiều trở ngại do kích thước nanomet và điều kiện tổng hợp khép kín. Do đó, luận án tiến hành xác lập cơ chế hình thành của CDs một cách gián tiếp, thông qua việc phân tích quá trình hình thành của các cấu trúc của CSs. Như đã trình bày ở mục 3.1, CSs được tạo ra đồng thời với CDs trong quá trình phản ứng thủy nhiệt và có nhiều đặc điểm tương đồng về cấu trúc cũng như tính chất hóa lý với CDs.

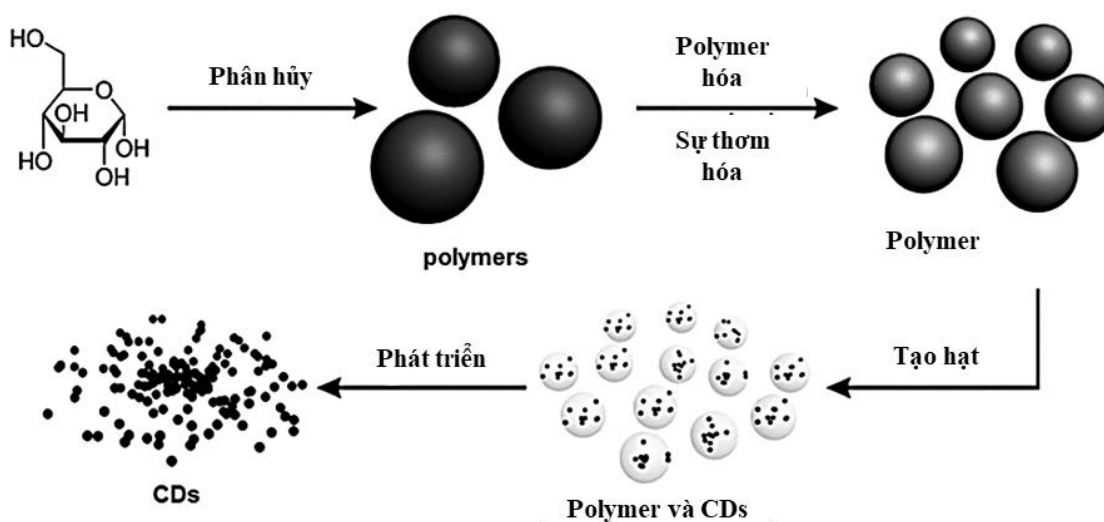
Từ những kết quả thu được ở trên, cơ chế hình thành của DE-CDs được đưa ra và mô tả trên Hình 3.5a. Ở giai đoạn đầu, quá trình thủy phân các tiền chất D-glucose và axit citric diễn ra. Trong đó, axit citric đóng hai vai trò là nguồn nguyên liệu Carbon để hình thành nên CDs và tạo môi trường axit giúp quá trình thủy phân D-glucose một cách dễ dàng. Nhờ môi trường axit được tạo bởi axit citric, D-glucose dễ dàng bị phân hủy và tạo thành nhiều chất trung gian khác nhau, bao gồm hydroxymethylfurfural, sorbitol, n-hexane, v.v. được gọi chung là humin [67]. Các chất trung gian này dưới nhiệt độ và áp suất cao hình thành nên các mạng lưới polymer có cấu trúc polyfuranic do quá trình polymer hóa [27] (Hình 3.5b). Sau đó, các humin này kết hợp lại với nhau thông qua các liên kết chéo được hình thành do phản ứng tách nước của nhóm chức trên bề mặt [67], tạo thành các hạt mầm (Hình 3.5c).

Khi nhiệt độ tiếp tục tăng, các nhóm chức trên bề mặt các hạt mầm tiếp tục phản ứng với nhau thông qua quá trình tách nước để tạo thành các liên kết giữa các hạt mầm. Các liên kết chéo này thúc đẩy sự hình thành của chuỗi hạt như trên Hình 3.5d và sau đó chuỗi co lại tạo thành các đám hạt lớn như trên Hình 3.5e. Tiếp đến, quá trình carbon hóa bắt đầu diễn ra ở trong lõi của các hạt bên trong đám hạt, làm cho cấu trúc vô định hình ở trong lõi DE-CDs trở nên bền vững và hình thành lên các cụm liên kết  $sp^2$  (C=C) [105, 152], do đó có thể ghi nhận được cấu trúc đa tinh thể ở trên mẫu C140 (Hình 3.3a).

Khi tiếp tục tăng nhiệt độ, quá trình carbon hóa xảy ra ở phần vỏ ngoài của DE-CDs. Các nhóm chức trên bề mặt hạt bị carbon hóa để hình thành lõi của hạt kéo theo sự tăng mạnh về kích thước của hạt. Hiện tượng này được quan sát trên cả mẫu C160

(Hình 3.3b) và mẫu hạt cầu carbon (Hình 3.5e).

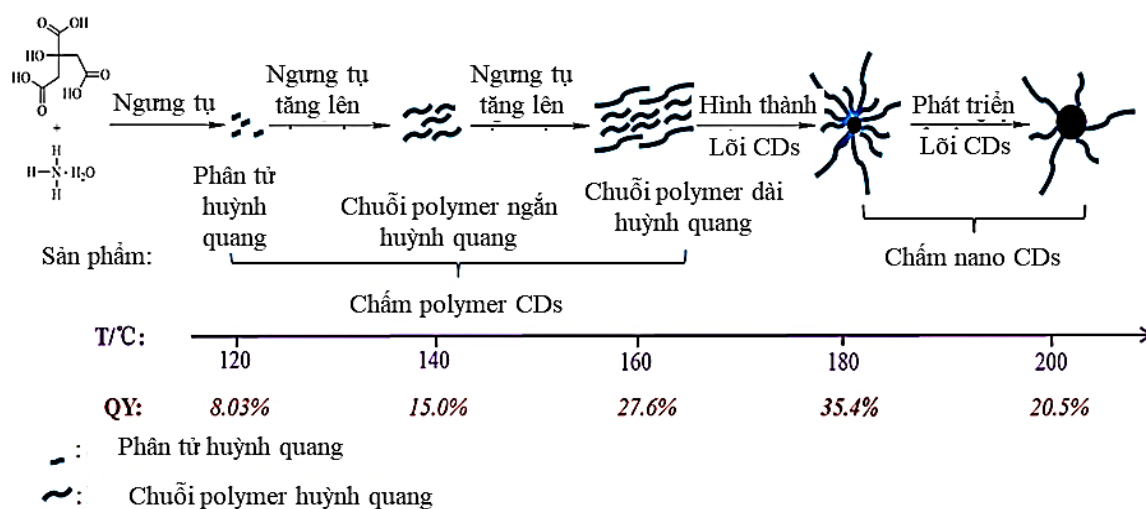
Cơ chế hình thành CDs trong luận án đưa ra phù hợp với các cơ chế hình thành của các nhóm nghiên cứu về cả hai vật liệu CSs và CDs trước đây. Trong đó, các quá trình hình thành hạt CDs trong luận án có sự tương đồng với cơ chế hình thành CDs của nhóm tác giả Hu [46] đưa ra (Hình 3.6). Nhóm tác giả chỉ ra rằng sự hình thành CDs trải qua 4 giai đoạn bao gồm: phân hủy, polymer hóa, tạo hạt và phát triển. Cụ thể là các tiền chất giàu carbon ban đầu bị phân hủy ở nhiệt độ cao tạo thành các cấu trúc nhỏ hơn, sau đó chúng ngưng tụ thành các polymer. Ở giai đoạn tiếp theo, các polymer tiếp tục kết nối lại với nhau để tạo thành các hạt nano polymer có kích thước lớn hơn. Tiếp sau đó, quá trình tạo hạt kết quả thu được các hạt polymer và CDs bao phủ lên nhau. Cuối cùng, các hạt polymer và CDs phát triển thành các hạt CDs.



Hình 3. 6. Miêu tả cơ chế hình thành CDs bằng theo hướng bottom-up [46].

Sự hình thành và tăng trưởng về kích thước của lõi CDs trong luận án cũng tương đồng với cơ chế hình thành CDs của nhiều công bố trước đây [18, 105, 152]. Nhóm tác giả Zhang [152] chỉ ra rằng sự hình thành các CDs và mức độ cacbon hóa bên trong lõi cacbon phụ thuộc lớn vào nhiệt độ chế tạo (Hình 3.7). Ở nhiệt độ thấp hơn 160 °C, tiền chất tham gia vào quá trình trùng hợp tạo thành các hạt giống như polymer. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên trong khoảng 160 đến 180 °C, lõi carbon của CDs dần dần hợp nhất và lõi carbon phát triển lớn hơn ở nhiệt độ cao hơn 180

°C.



Hình 3. 7. Ảnh hưởng của nhiệt độ chế tạo tới sự hình thành CDs [152].

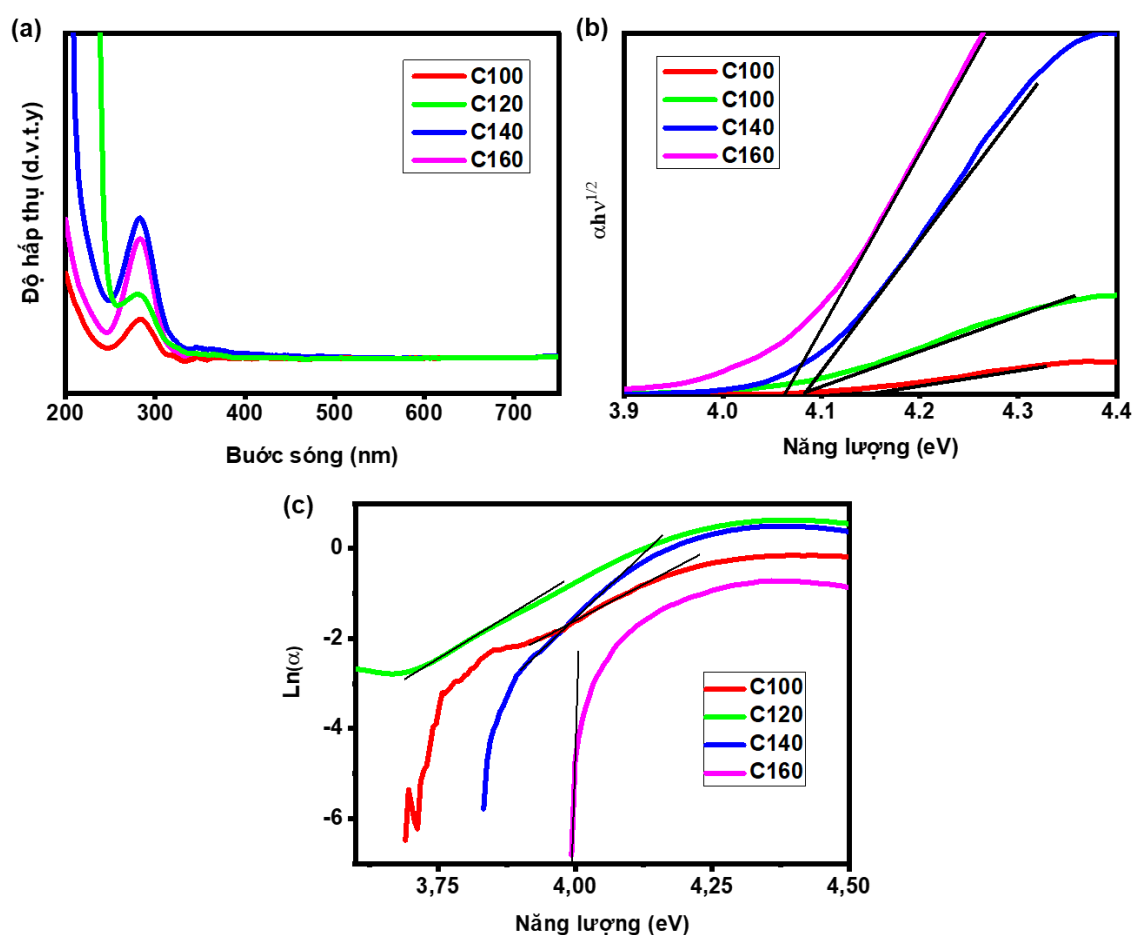
### 3.4. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THỦY NHIỆT TỚI TÍNH CHẤT QUANG CỦA CDs VÀ CƠ CHẾ HÌNH THÀNH PHÁT XẠ KÉP CỦA CDs

Tính chất quang học của CDs đóng vai trò hết sức quan trọng trong hầu hết các ứng dụng của CDs hiện nay. Việc thay đổi các tính chất quang của CDs theo ý muốn đòi hỏi nhiều phương pháp khác nhau như thay đổi cấu trúc hình thái học, gắn thêm các nhóm chức phát quang, pha tạp các nguyên tố như N, P hoặc S. Trong luận án này, tính chất quang của CDs được điều chỉnh thông qua việc thay đổi vi cấu trúc và hình thái học. Các thay đổi về tính chất quang của CDs được ghi nhận trên phổ UV-Vis và PL.

#### 3.4.1. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu CDs

Hình 3.8 biểu diễn phổ UV-Vis và dải năng lượng vùng cấm của các mẫu CDs. Như thể hiện trong Hình 3.8a, tất cả các mẫu chỉ có một cực đại hấp thụ ở 270 nm, do sự chuyển mức năng lượng  $\pi \rightarrow \pi^*$  và  $n \rightarrow \pi^*$  của các liên kết  $sp^2$  (C=C) trong lõi DE-CDs và nhóm chức C=O. Sự chuyển mức năng lượng của các điện tử trong liên kết  $sp^2$  (C=C) là nguồn gốc của đỉnh phát xạ màu xanh lam, trong khi các nhóm chức C=O hình thành nên đỉnh phát xạ màu xanh lá cây trong DE-CDs..

CDs cho thấy sự khác biệt rất lớn về giá trị độ rộng vùng cấm (Hình 3.8b). Đặc biệt, các giá trị độ rộng vùng cấm giảm đáng kể từ 4,15 eV xuống 4,08 eV khi nhiệt độ tăng từ 100 lên 140 °C. Khi nhiệt độ thủy nhiệt đạt tới 160°C, giá trị độ rộng vùng cấm liên tục giảm xuống 4,06 eV. Xu hướng giảm giá trị độ rộng vùng cấm này có thể bắt nguồn từ hiệu ứng giam cầm lượng tử của CDs. Sự gia tăng kích thước của CDs khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng dẫn đến giảm độ rộng vùng cấm của CDs [141]. Hơn thế nữa, khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên, năng lượng Urbach của các mẫu CDs giảm dần (Hình 3.8c). Mẫu C160 có năng lượng Urbach thấp nhất trong khi đó mẫu C100 có năng lượng Urbach cao nhất (Bảng 3.1). Sự giảm mạnh mức năng lượng Urbach ở mẫu C160 cho thấy sự sai hỏng trong cấu trúc tinh thể của CDs giảm mạnh [83].

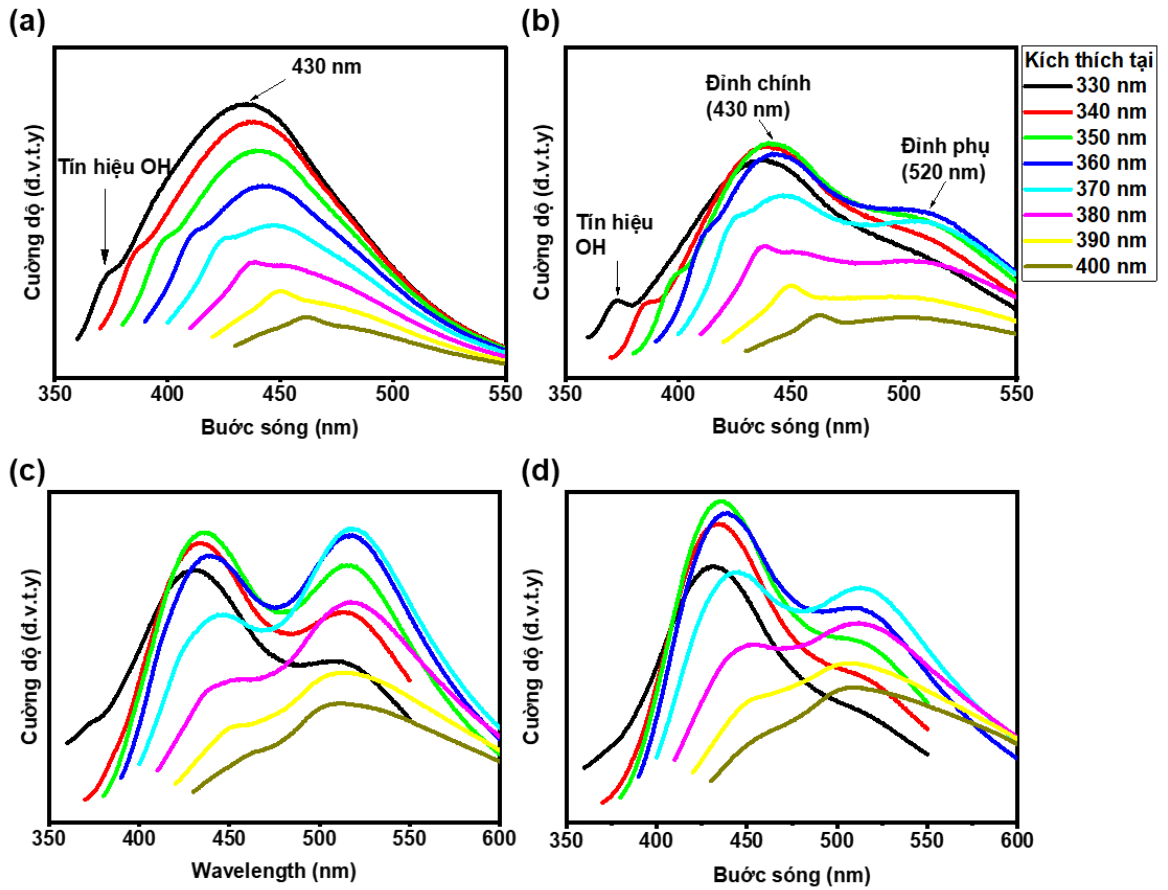


Hình 3. 8. (a) Phổ UV-Vis, (b) năng lượng vùng cấm và (c) năng lượng Urbach của các mẫu DE-CDs.

Bảng 3. 1: Năng lượng Urbach của các mẫu CDs tính toán từ Hình 3.8c.

Mẫu	Hệ số góc	Năng lượng Urbach (eV)
C100	6,269	0,160
C120	6,577	0,152
C140	10,000	0,100
C160	56,828	0,018

### 3.4.2. Phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu CDs



Hình 3. 9. Phổ PL của (a) C100, (b) C120, (c) C140, và (d) C160 khi kích thích bởi các bước sóng khác nhau.

Để làm rõ vai trò của nhiệt độ thủy nhiệt đối với đặc tính phát quang của các mẫu CDs, phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu tổng hợp ở các mức nhiệt khác nhau

(C100, C120, C140 và C160) đã được khảo sát và thể hiện trong Hình 3.9. Trong Hình 3.9a có thể thấy rõ ràng C100 thể hiện tính chất phát xạ phụ thuộc vào bước sóng. C100 là mẫu phát xạ đơn (SE-CDs). Khi được kích thích bởi các bước sóng trong vùng UV, C100 phát xạ các bước sóng nằm trong dải từ UV kéo dài tới vùng khả kiến. C100 có cực đại phát xạ mạnh nhất ở bước sóng 430 nm khi được kích thích bởi bước sóng 330 nm. Khi kích thích ở bước sóng dài hơn, cường độ đỉnh cực đại giảm dần và hiện tượng dịch chuyển Stokes xảy ra.

Ngoài ra, trên phổ PL của C100 có thể quan sát được tín hiệu Raman của nước. Tín hiệu Raman có đỉnh dịch chuyển đều đặn với bước nhảy 10 nm bằng với sự tăng trong bước sóng kích thích. Sự hình thành của tín hiệu Raman là do các liên kết hydro hình thành giữa các nhóm chức ưa nước như -OH và -C-OH trên bề mặt CDs với các phân tử nước. Mặc dù có sự xuất hiện của tín hiệu Raman, tuy nhiên, tín hiệu này bé và không ảnh hưởng nhiều tới sự phát xạ của C100.

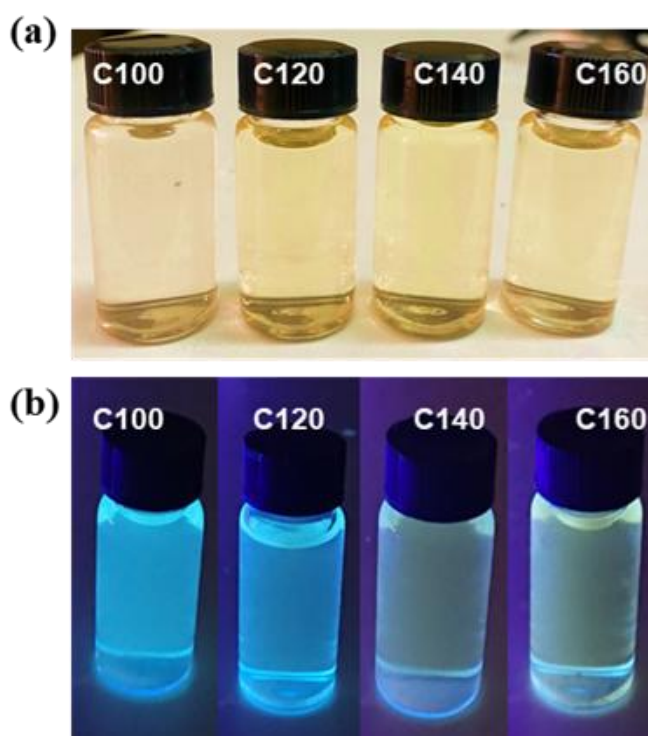
Trong khoảng nhiệt độ thủy nhiệt từ 120 đến 160°C, các mẫu được tổng hợp thu có sự thay đổi lớn về phổ phát xạ huỳnh quang và đều là các mẫu phát xạ kép (DE-CDs). Các mẫu này đều xuất hiện thêm một đỉnh phát xạ ở vị trí 520 nm. Hình 3.9b cho thấy sự hiện diện của các đỉnh phát xạ kép trong phổ PL của C120. Một đỉnh chính rộng được quan sát thấy ở vị trí bước sóng 430 nm, tương tự như đỉnh chính ở C100. Cường độ cực đại của đỉnh chính thu được khi kích thích ở bước sóng 350 nm. Một đỉnh phụ có cường độ thấp hơn xuất hiện ở bước sóng 520 nm, có cường độ phát xạ mạnh nhất dưới kích thích ở bước sóng 360 nm.

Quan sát trên Hình 3.9c, có thể thấy rõ nét sự tồn tại của cả đỉnh phụ và đỉnh chính trên mẫu C140. Đỉnh phụ ở 520 nm có cường độ cực đại tương đương với cường độ cực đại của đỉnh chính. Sự tăng lên mạnh của cường độ đỉnh phụ có nguyên nhân do sự hình thành nhiều khuyết tật trên bề mặt của DE-CDs trong quá trình hình thành. Sự phát triển nhanh chóng của các nhóm chức trên bề mặt CDs dẫn đến sự gia tăng các khuyết tật bề mặt, làm tăng số lượng các bẫy năng lượng ở vùng dẫn. Kết quả là cường độ đỉnh phụ tăng lên [41].

Khi nhiệt độ thủy nhiệt đạt tới 160 °C, vị trí của đỉnh chính và đỉnh phụ không

có sự thay đổi. Tuy nhiên, cường độ cực đại của đỉnh phụ yếu đi và đỉnh chính trở nên chiếm ưu thế trong phổ PL (Hình 3.9d). Ở nhiệt độ này, các nhóm chức đã tham gia vào quá trình cacbon hóa để tạo thành lõi tinh thể. Do đó, số lượng khuyết tật bề mặt trong C160 thấp hơn, dẫn đến giảm cường độ của cực đại phụ [41].

Sự thay đổi màu phát xạ của các mẫu CDs được biểu diễn trong Hình 3.10. Dưới ánh sáng tia cực tím, C100 và C120 phát ra ánh sáng xanh mạnh. Đối với C140 và C160, ánh sáng phát ra chuyển sang bước sóng dài hơn trong vùng màu lục, là màu trộn ở bước sóng 430 và 520 nm. Kết quả này phù hợp với phổ phát xạ của các mẫu CDs khi được kích thích bởi các bước sóng vùng UV.



Hình 3. 10. Sự thay đổi màu sắc của các mẫu CDs dưới (a) ánh sáng thường và (b) đèn UV bước sóng 365 nm.

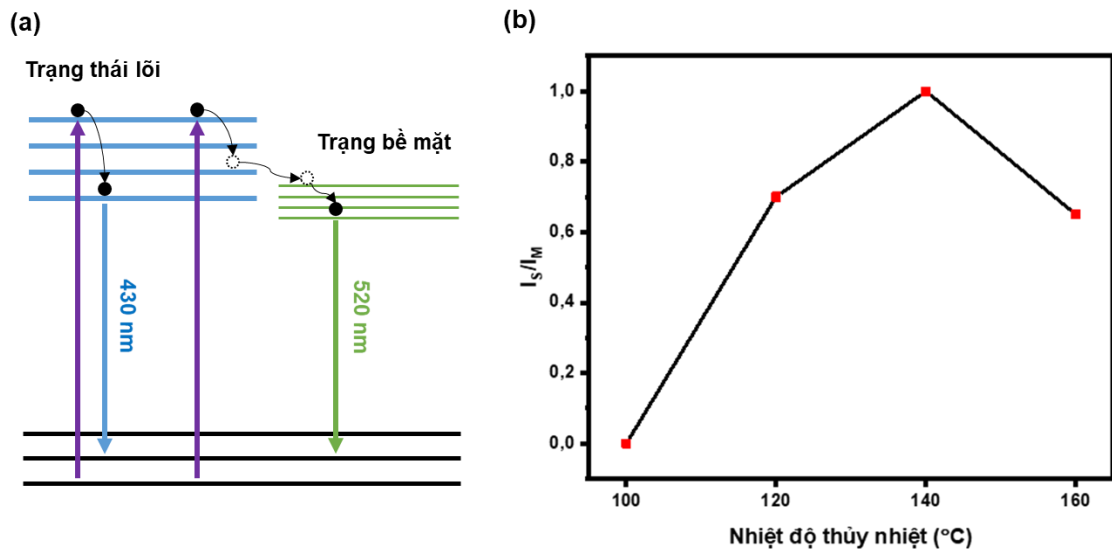
### 3.4.3. Nguồn gốc sự phát xạ kép trên CDs

Trong luận án, tính chất của đỉnh chính và đỉnh phụ có sự khác biệt rõ ràng ở tất cả các mẫu DE-CDs. Đỉnh chính ở 430 nm thể hiện tính chất phát xạ phụ thuộc vào kích thích, trong khi đó, đỉnh phụ ở 520 nm thể hiện tính chất phát xạ không phụ

thuộc vào kích thích. Sự khác biệt này kết hợp với những kết quả về thay đổi về cấu trúc hình thái và phổ PL của các mẫu, có thể được giải thích dựa trên nguồn gốc sự phát xạ của DE-CDs.

Nguồn gốc sự phát xạ của các mẫu CDs trong luận án được đưa ra dựa trên sự hình thành và mất đi của các nhóm chức trên bề mặt và các trạng thái trong lõi của CDs (Hình 3.11a). Ở trong tất cả các mẫu, lõi CDs chứa các liên kết  $sp^2$  (liên kết C=C) đóng vai trò là nguồn phát xạ chính [153]. Do các mức năng lượng của các điện tử trong lõi  $sp^2$  là tách biệt nhau nên các điện tử bị kích thích có thể phát ra nhiều bước sóng khác nhau trong quá trình trở về trạng thái cơ bản [135]. Dẫn tới đỉnh phát xạ chính của các mẫu đều có tính chất huỳnh quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích như trên Hình 3.9.

Trái lại, đỉnh phụ có nguồn gốc từ các nhóm chức trên bề mặt CDs và khuyết tật trên bề mặt CDs [153]. Như đã trình bày ở trên, các mức lượng do các nhóm chức trên bề mặt CDs thường ở gần nhau và gần như liên tục [64]. Do vậy, các điện tử bị kích thích đều rơi xuống các trạng thái có mức năng lượng thấp nhất trước khi phát xạ để trở về trạng thái cơ bản. Do đó, không có sự dịch chuyển đỉnh nào được quan sát thấy ở đỉnh phụ. Trên mẫu C100, C120 và C140, khi tăng nhiệt độ chế tạo, các khuyết tật trên bề mặt được sinh ra nhiều trong quá trình hình thành CDs [94], dẫn tới sự tăng nhanh của đỉnh phụ cũng như tỷ lệ cường độ đỉnh phụ ( $I_s$ ) trên cường độ đỉnh chính ( $I_M$ )  $I_s/I_M$  tăng nhanh chóng (Hình 3.11b). Sau đó, khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên tới  $160^\circ\text{C}$  và cấu trúc lõi tinh thể của C160 được hình thành, tỷ lệ  $I_s/I_M$  giảm mạnh do sự sai hỏng trong cấu trúc lõi tinh thể giảm đi như được trình bày ở phần 3.2. Cơ chế này cũng giải thích cho tính chất huỳnh quang không phụ thuộc vào bước sóng kích thích trên phổ PL của các mẫu DE-CDs như trên Hình 3.9.



Hình 3. 11. (a) Sơ đồ miêu tả quá trình phát xạ của CDs. (b) Tỷ lệ của cường độ đỉnh phụ (IS) và đỉnh chính (IM) thay đổi theo nhiệt độ thủy nhiệt.

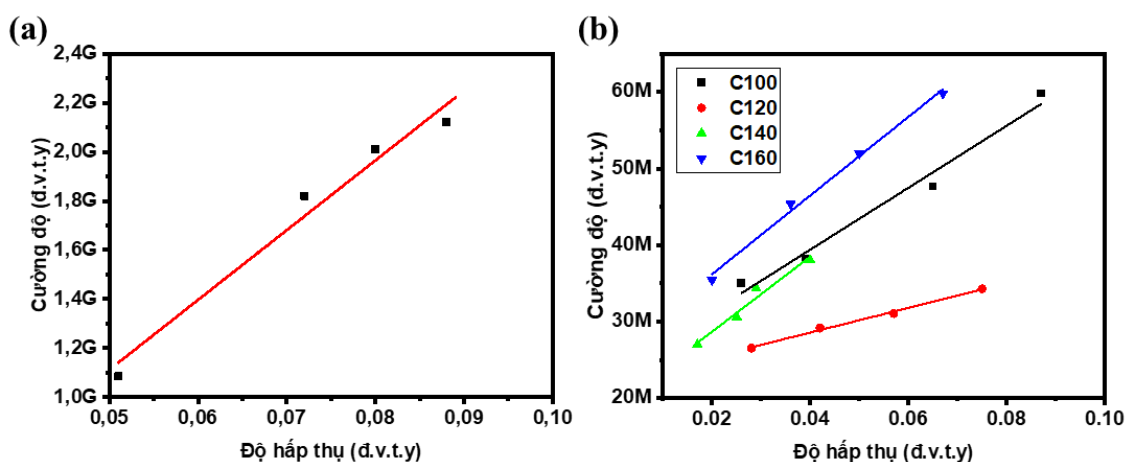
Mặc dù cơ chế hình thành DE-CDs vẫn chưa rõ ràng, tuy nhiên, các kết quả và cơ chế trong luận án đưa ra cũng phù hợp với các nghiên cứu đã được công bố trên thế giới khi phần lớn các công bố ủng hộ sự hình thành của hai đỉnh là sự tổng hợp của trạng thái lõi, trạng thái bề mặt và ảnh hưởng của các yếu tố như sai hỏng cấu trúc của DE-CDs. Ví dụ như năm 2019, phổ phát xạ theo thời gian (TRES) lần đầu tiên được nhóm nghiên cứu của Zhu triển khai để làm rõ nguồn gốc của các đỉnh phát xạ kép/đa của các chấm carbon (D/M-CDs) [153]. Kết quả cho thấy sự xuất hiện và biến mất của các đỉnh phát xạ D/M-CDs diễn ra theo sự gia tăng bước sóng phát xạ. Đỉnh phát xạ của D-CDs tại bước sóng ngắn hơn (410 nm) đã bị dịch chuyển và hoàn toàn biến mất sau 30,58 giây, trong khi đỉnh phát xạ tại bước sóng dài hơn (580 nm) vẫn tồn tại đến 64,48 giây. Các kết quả tương tự cũng được quan sát trên M-CDs. Quá trình suy giảm hoàn toàn khác nhau giữa D/M-CDs đã chỉ ra rằng các đỉnh phát xạ khác nhau được gán cho các trung tâm phát quang khác nhau. Kết hợp với các đặc điểm khác, bao gồm phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ hấp thụ (UV-Vis), và khối phổ ion hóa phun điện (ESI-MS), các tác giả kết luận rằng sự hình thành các

đỉnh phát xạ có thể được tạo thành do lỗi carbon, trạng thái khuyết tật bề mặt, và trạng thái phân tử.

Wang và cộng sự đã chứng minh rằng lỗi carbon và các trạng thái khuyết tật bề mặt là nguyên nhân hình thành dải phát xạ thứ nhất và thứ hai [119]. Trong thí nghiệm của họ, chỉ cường độ dải phát xạ thứ nhất của  $\gamma$ -NB-CDs có phát xạ kép vẫn ổn định trong các dung môi phân cực khác nhau, và hiện tượng thay đổi màu sắc không xảy ra, cho thấy trung tâm phát xạ của dải thứ nhất có nguồn gốc từ lỗi carbon. Sau đó, phổ phát xạ của  $\gamma$ -NB-CDs ở các nồng độ khác nhau được ghi lại. Khi nồng độ tăng lên, cường độ của hai dải phát xạ có xu hướng trái ngược nhau: dải phát xạ thứ nhất giảm dần và dịch đỏ, trong khi dải phát xạ thứ hai tăng lên mà không dịch chuyển. Kết quả này chứng minh rằng khoảng cách ngắn giữa các hạt kích hoạt sự tương tác giữa các nhóm chức trên bề mặt  $\gamma$ -NB-CDs, và dải phát xạ thứ hai phụ thuộc nhiều vào trạng thái khuyết tật bề mặt của chúng.

### 3.4.4. Hiệu suất lượng tử

Một trong những thông số quan trọng của CDs được sử dụng trong các ứng dụng quang học là hiệu suất lượng tử ( $\Phi$ ). Để tính hiệu suất lượng tử của CDs, phương pháp so sánh với chất chuẩn quang thường được sử dụng. Trong luận án này, hiệu suất lượng tử của các mẫu CDs được tính dựa trên phương pháp so sánh với chất chuẩn là Quinine Sulfate như trên Hình 3.12.



Hình 3. 12. Hiệu suất lượng tử của (a) quinine sulfate và (b) các mẫu CDs.

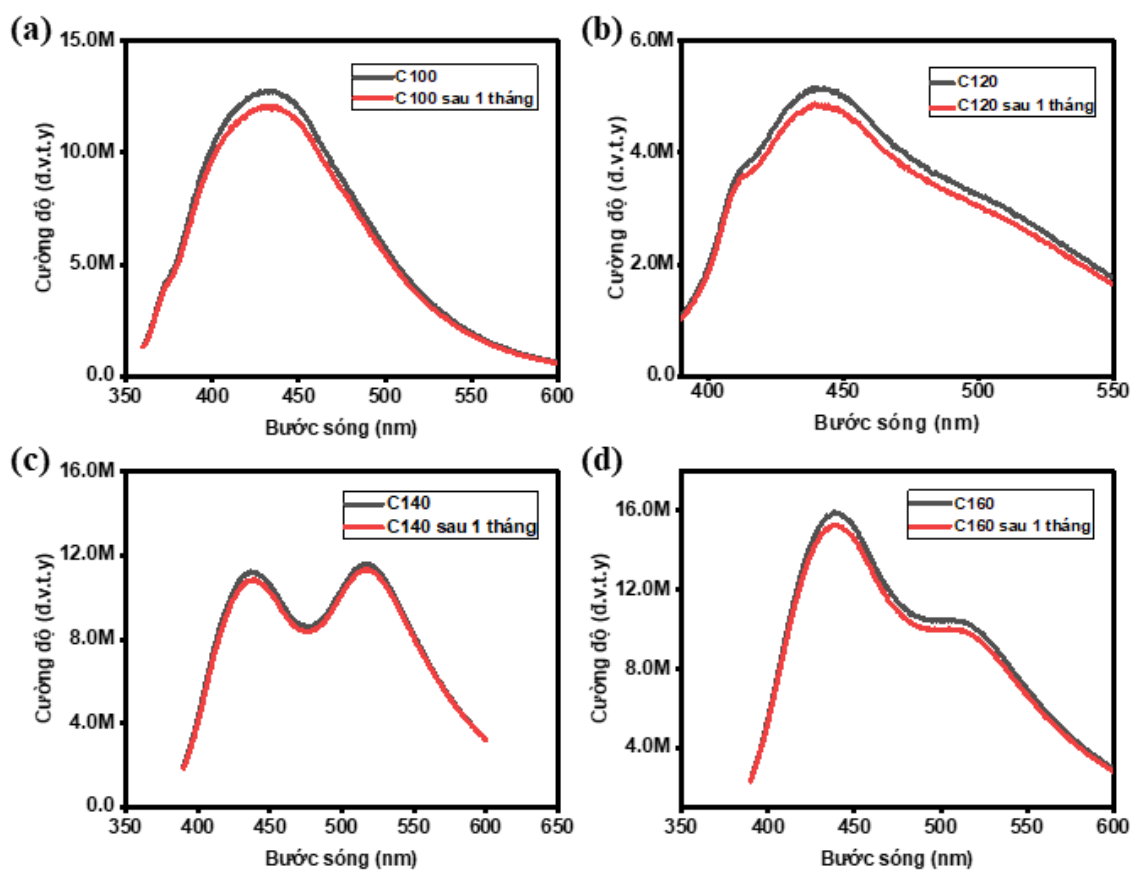
Bảng 3.2 liệt kê hiệu suất lượng tử của các mẫu CDs chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ 100 tới 160 °C. Nhìn chung, hiệu suất lượng tử của các mẫu đều thấp hơn 1 %.

Bảng 3. 2: Hiệu suất lượng tử của các mẫu CDs

Mẫu	Hệ số góc (k)	Hiệu suất lượng tử (%)
Quinine sulfate	$2,84 \times 10^{10}$	54
C100	$4,05 \times 10^8$	0,77
C120	$1,61 \times 10^8$	0,31
C140	$4,90 \times 10^8$	0,93
C160	$5,14 \times 10^8$	0,97

#### 3.4.5. Độ bền quang của CDs

Hình 3.13 biểu diễn sự thay đổi trong phổ PL của các mẫu CDs trong hơn 1 tháng. Nhìn chung, cường độ PL của tất cả các mẫu CDs cho thấy sự giảm nhẹ trong 1 tháng, cho thấy độ bền quang tốt của các mẫu CDs. Trong quá trình chiếu xạ liên tục bằng tia UV trong 1 tháng, các nhóm chức trên bề mặt của CDs này dễ dàng bị oxy hóa do tương tác với các phân tử khí oxy trong môi trường, dẫn tới sự giảm các nhóm chức phát quang như C=O và các nhóm chức trợ quang như C-OH và C-OH kéo theo sự giảm của các đỉnh phát xạ [73].



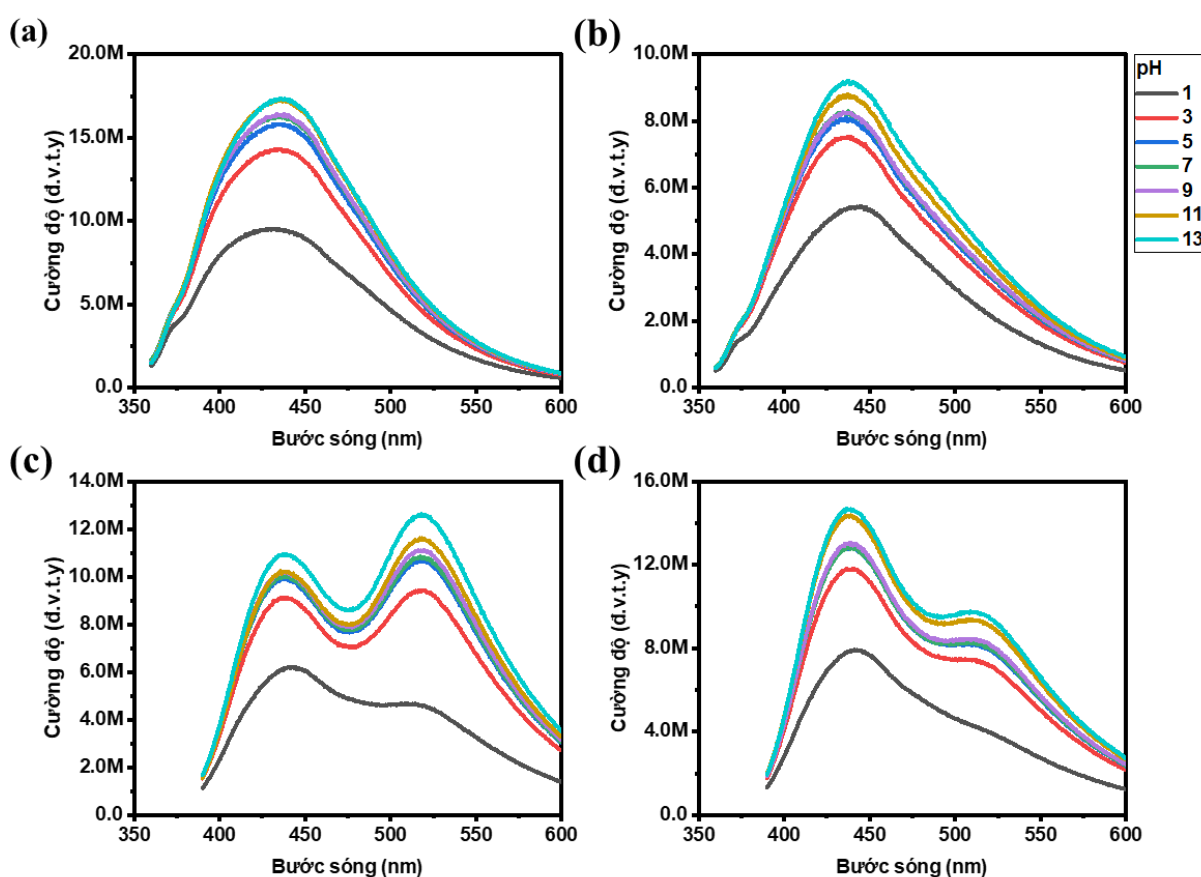
Hình 3. 13. Phổ PL của (a) C100, (b) C120, (c) C140 và (d) C160 sau 1 tháng.

### 3.4.6. Ảnh hưởng của pH và ion trong môi trường lên phổ phát xạ huỳnh quang của CDs

Hình 3.14 cho thấy ảnh hưởng của pH đến phổ PL của các mẫu CDs. Nhìn chung, cường độ cực đại phát xạ của các mẫu CDs tăng nhẹ trong môi trường kiềm ( $\text{pH} > 7$ ) và giảm đáng kể trong môi trường axit ( $\text{pH} < 7$ ). Đặc biệt, cường độ PL của cực đại 430 nm trong C100 (Hình 3.14a) và C120 (Hình 3.14b) đã giảm mạnh ở  $\text{pH} = 1$  và cường độ PL của cực đại 520 nm trong C140 (Hình 3.14c) và C160 (Hình 3.14d) gần như biến mất hoàn toàn khi pH giảm mạnh.

Nguyên nhân của sự giảm cường độ ở 2 đỉnh trong môi trường axit được cho là bởi sự khử của các nhóm chức trên bề mặt CDs. Các nhóm chức mang màu như  $\text{COOH}$  và các nhóm trợ màu như  $-\text{OH}$  và  $\text{C}-\text{OH}$  ở pH thấp sẽ bị khử thành muối và nước [91]. Dẫn tới sự giảm đi về số lượng các nhóm mang màu và trợ màu. Kết quả

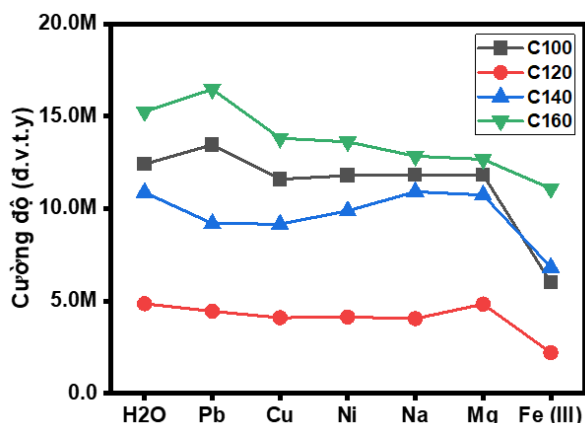
là cường độ huỳnh quang giảm mạnh. Trong môi trường bazơ, các nhóm chức mang màu kể trên bị proton hóa dẫn hình thành nên các gốc  $\text{COO}^-$ ,  $\text{O}^-$  và  $\text{C-O}^-$  dẫn tới sự tăng mật độ điện tích tự do trên bề mặt CDs [25]. Trong quá trình kích thích, các điện tích tự do này tham gia vào quá trình chuyển mức năng lượng  $n \rightarrow \pi^*$  và phát ra các photon trong quá trình tái tổ hợp. Dẫn tới sự tăng của cường độ phát xạ của CDs trong môi trường bazơ.



Hình 3. 14. Ảnh hưởng của pH đến phổ PL của (a) C100, (b) C120, (c) C140 và (d) C160.

Ảnh hưởng của các loại ion khác nhau đến tính chất huỳnh quang của các mẫu CD được biểu diễn trong Hình 3.15. Có thể thấy, cường độ PL của 430 đỉnh trong tất cả các mẫu CD cho thấy có sự thay đổi nhỏ khi có mặt 5 ion: Pb, Cu, Ni, Na và Mg. Tuy nhiên, nó giảm đáng kể khi có mặt các ion Fe(III). Hiệu ứng dập tắt của CD đối với  $\text{Fe}^{3+}$  có thể bắt nguồn từ sự hình thành các phức chất không phát xạ giữa các hạt

CD và ion  $\text{Fe}^{3+}$  [124].



Hình 3. 15. Cường độ PL tại đỉnh phát xạ 430 nm của các mẫu DE-CDs trong các dung dịch chứa các ion khác nhau với nồng độ 100 ppm.

### KẾT LUẬN CHƯƠNG 3

Trong chương 3, luận án đã trình bày:

- Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt tới hình thái và vi cấu trúc của CDs đã được trình bày. Các mẫu CDs có dạng chấm tròn với kích thước trung bình nhỏ hơn 10 nm. Kích thước trung bình của các chấm CDs tăng dần và có sự thay đổi cấu trúc lõi từ vô định hình sang tinh thể khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng dần.
- Cơ chế hình thành CDs đã được trình bày dựa trên 4 giai đoạn chính: phân hủy, tụ đám, kết tinh và tinh thể hóa.
- Cơ chế hình thành phát xạ kép trên CDs đã được trình bày dựa trên sự cạnh tranh giữa các trạng thái thái trên bề mặt và các trạng thái lõi.
- Các mẫu CDs có hiệu suất lượng tử nhỏ hơn 1% và có độ bền quang tốt. Cường độ huỳnh quang của CDs tăng mạnh trong môi trường có độ pH cao và giảm mạnh khi pH của môi trường xuống thấp.

## CHƯƠNG 4. ỨNG DỤNG CỦA CDs TRONG MÔI TRƯỜNG

### 4.1. ỨNG DỤNG CỦA CDs TRONG CẢM BIẾN pH

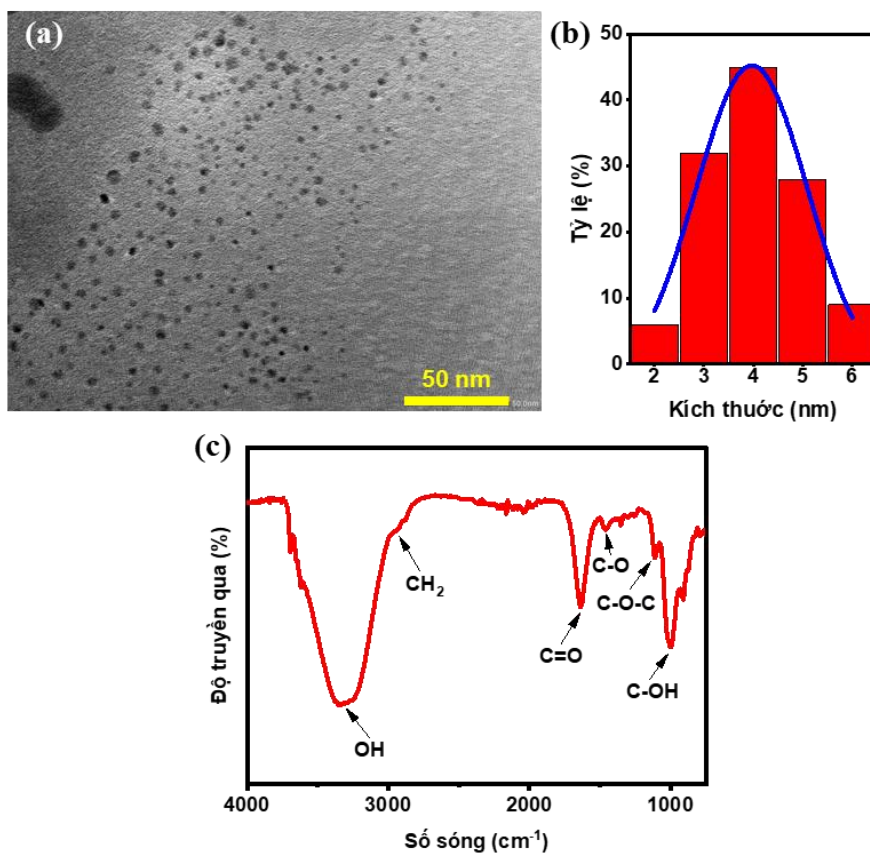
Liên kết hydro đóng vai trò thiết yếu trong việc điều chỉnh các đặc tính phát quang của CDs thông qua cơ chế kiểm soát tính chất bề mặt và tương tác điện tử của vật liệu. Các nhóm chức năng như hydroxyl (-OH), carboxyl (-COOH), và amine (-NH<sub>2</sub>) trên bề mặt CDs tạo thành mạng lưới liên kết hydro với các ion H<sup>+</sup> hoặc OH<sup>-</sup> trong môi trường [79]. Mạng lưới liên kết này không chỉ giúp tăng cường sự tương tác giữa bề mặt vật liệu và môi trường mà còn góp phần nâng cao độ nhạy của CDs đối với các biến đổi nhỏ về pH [66].

Sự thay đổi pH trong môi trường dẫn đến quá trình proton hóa hoặc khử proton các nhóm chức năng trên bề mặt CDs, làm tái cấu trúc mạng lưới liên kết hydro [79]. Điều này ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc điện tử và trạng thái phát xạ của CDs, khiến cường độ huỳnh quang thay đổi rõ rệt. Khi mạng lưới liên kết hydro mạnh được hình thành, có thể xảy ra hiện tượng phân rã không bức xạ, dẫn đến giảm huỳnh quang ở một số mức pH. Ngược lại, các liên kết hydro yếu hơn giúp ổn định trạng thái kích thích và phát xạ, làm tăng cường độ phát quang và cải thiện độ nhạy của hệ cảm biến [98]. Ngoài ra, trong các hệ cảm biến pH, liên kết hydro có vai trò quyết định trong việc kiểm soát sự kết tụ của CDs [84]. Ở pH thấp, các nhóm chức năng được proton hóa, dẫn đến tăng cường lực tĩnh điện giữa các hạt và giữ cho CDs ở trạng thái phân tán, làm tăng cường tín hiệu huỳnh quang. Ngược lại, ở pH cao, khi các nhóm chức năng bị khử proton, liên kết hydro yếu đi và sự kết tụ xảy ra, khiến huỳnh quang bị triệt tiêu do sự phân tán năng lượng dưới dạng nhiệt hoặc dao động.

Trong chương 3, các mẫu DE-CDs đã được chế tạo để tìm hiểu về cơ chế hình thành, nguồn gốc phát xạ và các tính chất quang. Tuy nhiên, các mẫu trên có kích thước hạt tương đối lớn và số lượng các loại nhóm chức trên bề mặt ít. Đặc biệt, tín hiệu Raman của nhóm OH trên phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu CDs yếu, dẫn tới độ nhạy trong cảm biến pH thấp. Để có thể ứng dụng CDs trong cảm biến, CDs cần có kích thước nhỏ, số lượng nhóm chức trên bề mặt đa dạng và tín hiệu Raman mạnh. Trong phần 4.1 của luận án, mẫu C80 được chế tạo từ glucose và axit citric

với nhiệt độ thủy nhiệt ở 80 °C đã được tổng hợp để phù hợp với ứng dụng của CDs trong cảm biến pH.

Ảnh TEM trên Hình 4.1a cho thấy hình thái học của các hạt C80 đã được chế tạo. Các hạt C80 có dạng hình chấm tròn và có phân bố kích thước rộng. Dựa trên đồ thị phân bố kích thước (Hình 4.1b), kích thước trung bình của C80 tính được cỡ 4,02 nm. Các nhóm chức trên bề mặt C80 được thể hiện trên phổ FT-IR (Hình 4.1c). Đỉnh cao và tù ở vị trí 3300  $\text{cm}^{-1}$  và đỉnh ở vị trí 2900  $\text{cm}^{-1}$  lần lượt tương ứng với dao động của các nhóm chức hydroxyl -OH và  $\text{CH}_2$  [30]. Hai đỉnh cao và nhọn ở 1640 và 980  $\text{cm}^{-1}$  lần lượt tương ứng với các nhóm carboxyl (C=O) và nhóm rượu bậc một (C-OH) [31]. Dao động của các nhóm chức C-O và C-O-C được ghi nhận trong khoảng từ 1100 và 1500  $\text{cm}^{-1}$  [31, 32]. Sự có mặt của các nhóm ưa nước (OH và C-OH) trên bề mặt C80 làm cho các hạt C80 có khả năng hòa tan và phân tán trong nước tốt tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành liên kết hydro xung quanh các hạt C80.



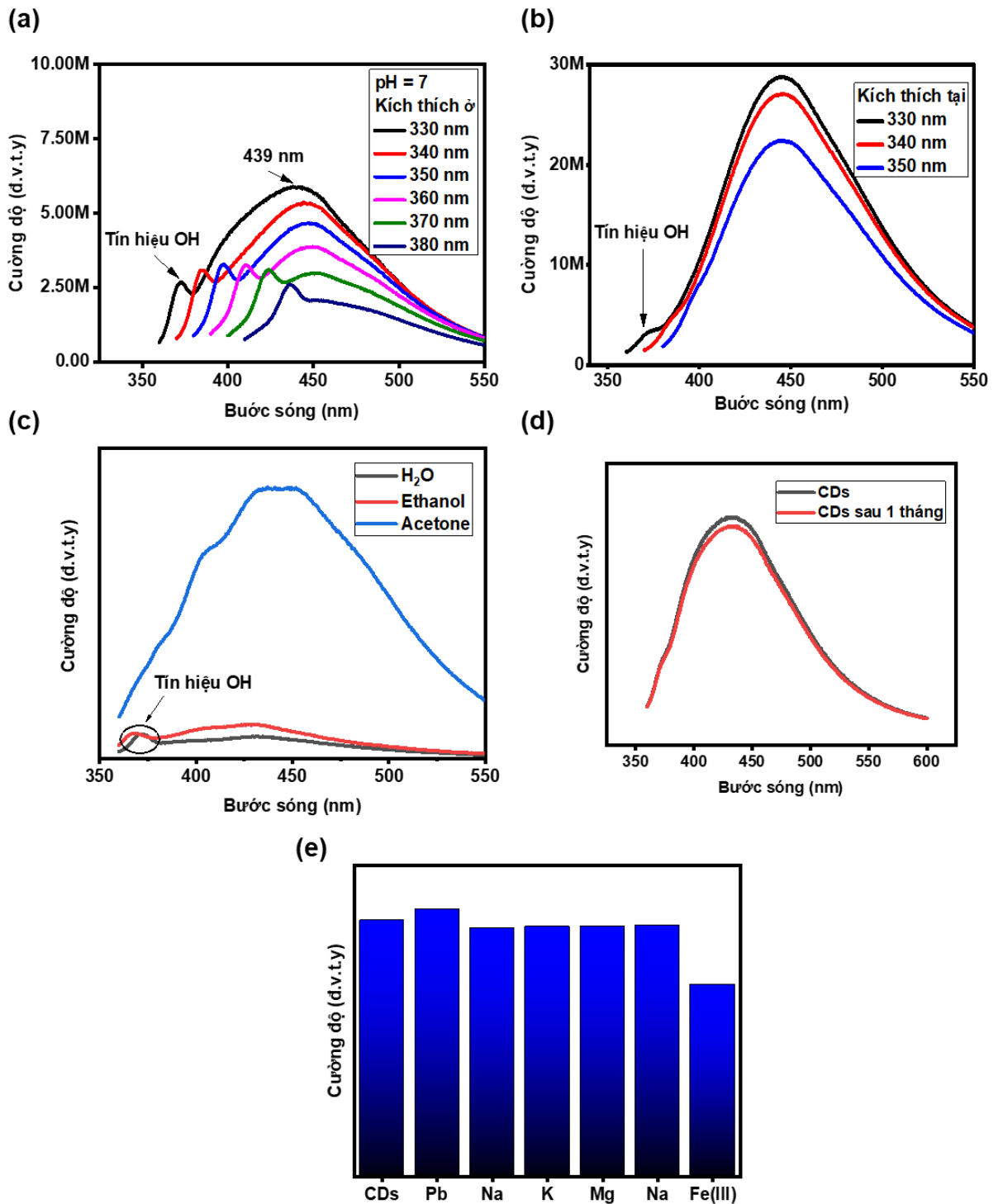
Hình 4. 1. (a) Ảnh TEM, (b) phân bố kích thước hạt và (c) phổ FT-IR của C80.

Hình 4.2a cho thấy phổ phát xạ huỳnh quang của mẫu C80 trong dung dịch có pH = 7. Có thể thấy, bước sóng phát xạ của C80 phụ thuộc vào bước sóng kích thích, với đỉnh phát xạ cực đại ở bước sóng 439 nm dưới sự kích thích 330 nm. Khi bước sóng kích thích chuyển từ 330 sang 380 nm, đỉnh sóng phát xạ cực đại cũng tăng từ 439 nm tới 452 nm. Tính chất đỉnh phát xạ phụ thuộc vào bước sóng kích thích này có thể được giải thích do nhiều bẫy năng lượng được tạo ra bởi các nhóm chức trên bề mặt C80 [64]. Khi các điện tử từ trạng thái kích thích trở về trạng thái cơ bản, các điện tử này phát ra các bước sóng khác nhau tương ứng với các mức năng lượng.

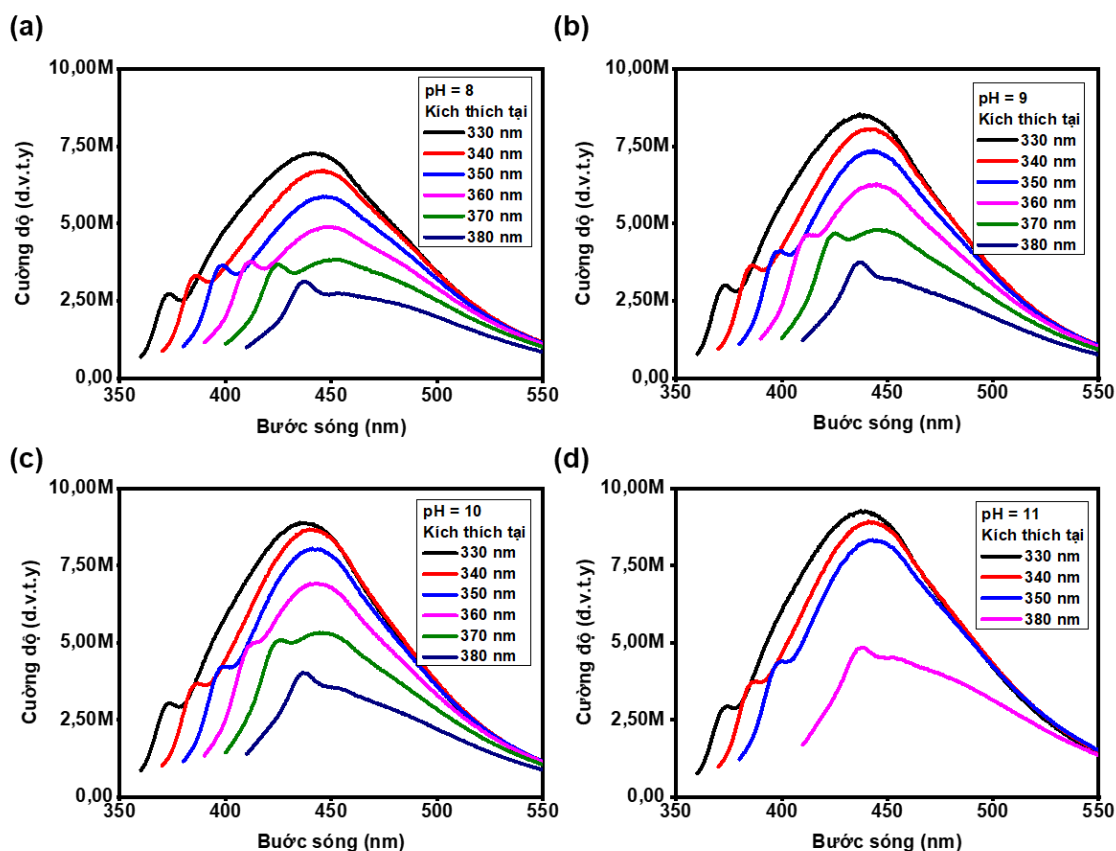
Đáng chú ý, phổ PL của mẫu C80 cho thấy rõ sự hiện diện của tín hiệu Raman của nhóm OH đặc trưng cho sự hình thành liên kết hydro [35]. Các đỉnh tín hiệu Raman dịch chuyển đồng đều một khoảng là 10 nm từ 375 nm tới 435 nm bằng với mức tăng của bước sóng kích thích. Điều thú vị là tín hiệu không biến mất ở dung dịch C80 không pha loãng (Hình 4.2b), cho thấy sự tồn tại đồng thời của liên kết hydro và các hạt C80. Trong khi đó, tín hiệu Raman giảm đáng kể trong dung dịch ethanol và biến mất trong axeton (Hình 4.2c). Lưu ý rằng ethanol và axeton ít phân cực hơn nước. Kết quả trên xác nhận sự hình thành của liên kết hydro giữa các hạt C80 và các phân tử nước xung quanh.

Mẫu C80 cũng cho thấy độ bền quang tốt. Khi được chiếu sáng bằng đèn UV trong 1 tháng, không có sự thay đổi đáng kể về phổ phát xạ huỳnh quang của C80 (Hình 4.2d). Hình 4.2e cho thấy sự thay đổi của phổ PL ở nồng độ cao của các ion kim loại. Phổ PL của C80 thay đổi không đáng kể khi có mặt các ion (Pb, Na, K, Mg). Trong khi đó, giống như các mẫu được chế tạo ở nhiệt độ cao hơn C100, C120, C140 và C160, hiệu ứng dập tắt huỳnh quang của C80 cũng được ghi nhận khi có mặt ion  $Fe^{3+}$ .

Để thấy rõ hơn sự thay đổi về tính sự thay đổi của phổ phát xạ, phổ PL của C80 phản ứng với sự thay đổi pH từ 8 đến 11 đã được ghi nhận và thể hiện trong Hình 4.3. Nhìn chung, phổ PL của C80 trong khoảng pH từ 8 - 11 chỉ có sự thay đổi về cường độ đỉnh phát xạ và không có sự dịch chuyển đỉnh phát xạ so với C80 trong pH = 7. Như vậy, cơ chế phát xạ của C80 không thay đổi trong khoảng pH này.



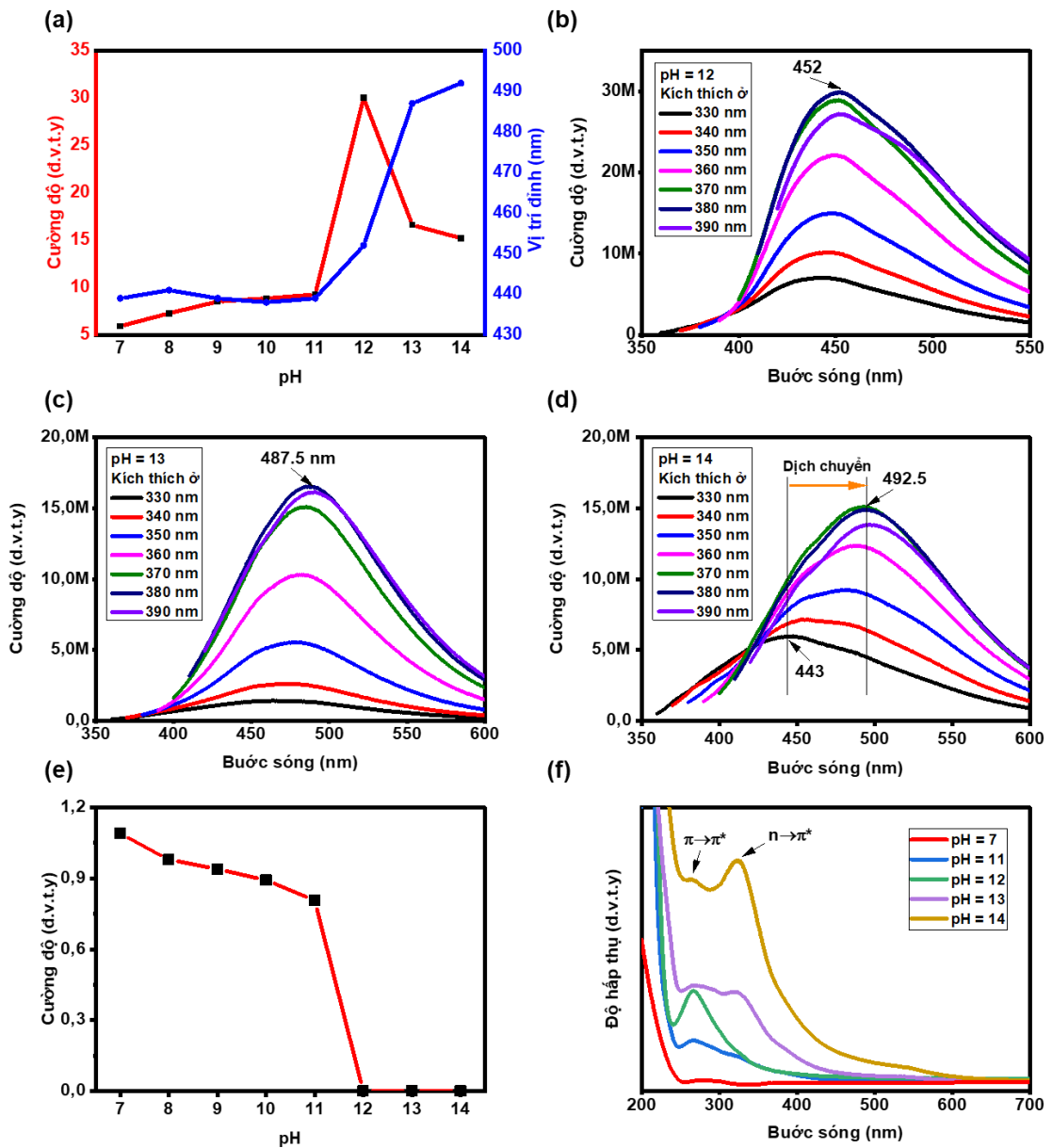
Hình 4. 2. Phổ PL của C80 trong môi trường pH = 7 với tỷ lệ pha loãng là 1:5 (a). Phổ PL của C80 không pha loãng (b). Phổ PL của C80 trong các dung môi (c). Phổ PL của C80 sau 1 tháng (d). Cường độ đỉnh phát xạ cực đại của C80 trong môi trường chứa các ion kim loại (e).



Hình 4. 3. Phổ PL của C80 trong các môi trường pH (a) 8, (b) 9, (c) 10 và (d) 11.

Sự thay đổi về cường độ đỉnh và vị trí của đỉnh phát xạ khi pH thay đổi được tổng hợp trên Hình 4.4a. Có thể thấy rằng ở giá trị pH lớn hơn 12, có sự thay đổi rất mạnh về cường độ đỉnh phát xạ và sự dịch chuyển của đỉnh phát xạ trên C80. Khi giá trị pH = 12, cường độ đỉnh phát xạ cực đại một cách nhanh chóng, gấp ba lần so với ở các giá trị pH từ 7 – 11 (Hình 4.4b). Đặc biệt, ở giá trị pH này, tín hiệu Raman biến mất hoàn toàn và phổ PL của C80 bắt đầu dịch chuyển mạnh sang vùng ánh sáng đỏ. Bước sóng kích thích tối đa chuyển từ 330 nm sang 380 nm và đỉnh phát xạ tối đa của C80 cũng dịch chuyển sang 452 nm dưới kích thích 380 nm. Khi giá trị pH tiếp tục tăng, đỉnh phát xạ cực đại có sự dịch chuyển đỏ tới 487,5 và 492,5 nm ở các giá trị pH lần lượt là 13 và 14 (Hình 4.4c và Hình 4.4d). Đáng chú ý, các C80 thể hiện rõ ràng tính chất bước sóng phát xạ phụ thuộc vào bước sóng kích thích ở pH = 14, với đỉnh phát xạ dịch chuyển từ 443 nm đến 492,5 nm khi tăng bước sóng kích thích từ

330 nm lên 370 nm.



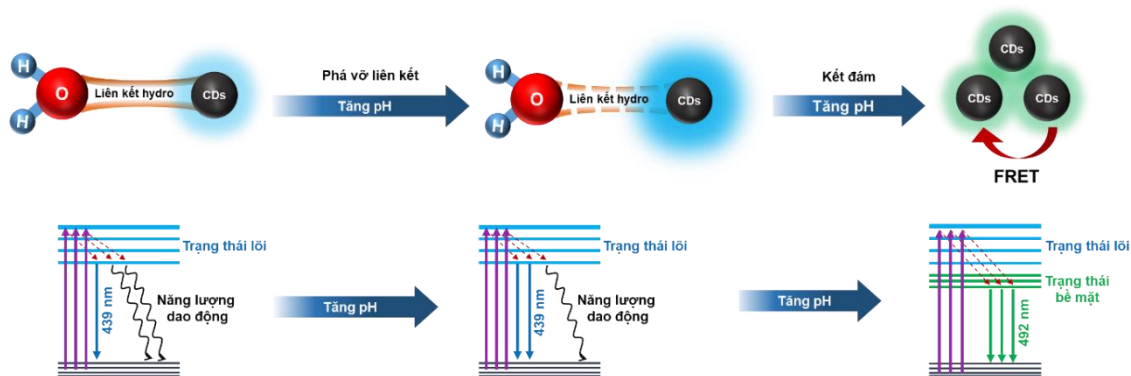
Hình 4. 4. (a) Thay đổi cường độ đỉnh và vị trí đỉnh của C80 ở các giá trị pH khác nhau. Phổ PL của C80 ở pH bằng (b) 12, (c) 13 và (d) 14. (e) Cường độ tín hiệu Raman của liên kết hydro và (f) Phổ UV-Vis của C80 ở các giá trị pH.

Sự thay đổi của tín hiệu Raman có xu hướng ngược trái ngược so với tín hiệu huỳnh quang (Hình 4.4e). Cường độ Raman giảm dần khi pH tăng từ 7 lên 11 và biến mất hoàn toàn khi pH lớn hơn 12. Để nghiên cứu sự thay đổi phổ PL tương ứng với

sự thay đổi pH, phổ UV-Vis đã được ghi nhận. Hình 4.4f mô tả phổ UV-Vis của C80 ở các mức pH khác nhau. Hai đỉnh hấp thụ ở bước sóng 270 và 324 nm được ghi nhận trên phổ. Đỉnh hấp thụ ở bước sóng 270 nm là do có sự chuyển mức năng lượng  $\pi \rightarrow \pi^*$  của các liên kết  $sp^2$  trong lõi C80. Trong khi đó, đỉnh hấp thụ ở 324 nm là do sự chuyển mức năng lượng  $n \rightarrow \pi^*$  của các nhóm chứa oxy trên lớp vỏ của C80 [36]. Ở pH = 7, chỉ quan sát được một đỉnh hấp thụ ở bước sóng 270 nm cho thấy trạng thái lõi chiếm ưu thế [38]. Khi pH tăng lên 12, đỉnh hấp thụ ở 270 nm tăng đáng kể, điều này được giải thích cho sự tăng mạnh về cường độ đỉnh phát xạ của C80 như đã đề cập ở trên. Đỉnh hấp thụ thứ hai ở bước sóng 324 nm bắt đầu xuất hiện ở pH = 13 và chiếm ưu thế ở đỉnh đầu tiên ở pH = 14, cho thấy sự khử proton của các nhóm chứa oxy trên bề mặt C80 [20, 39] dẫn tới sự hình thành của các bẫy phát xạ mới trên bề mặt C80. Kết quả là có sự thay đổi về cơ chế phát xạ huỳnh quang của C80.

Từ các kết quả trên, cơ chế cảm biến pH của C80 được đưa ra như trên Hình 4.5. Cơ chế này dựa trên sự tạo thành và phá hủy liên kết hydro của các phân tử nước và C80. Với pH trong khoảng từ 7 đến 12, cơ chế cảm nhận pH dựa trên sự phá vỡ các liên kết hydro, do đó dẫn đến cường độ PL tăng cường. Liên kết hydro được hình thành giữa các nhóm chức trên bề mặt C80 và phân tử nước làm giảm cường độ PL do mất năng lượng do dao động của nhóm OH. Việc tăng giá trị pH làm suy yếu mạng lưới liên kết hydro, giảm tổn thất năng lượng do quá trình dao động [23, 39]. Kết quả là, nhiều điện tử bị kích thích hơn sẽ giải phóng các photon trong quá trình hồi phục. Do đó, cường độ PL của C80 tăng lên đáng kể. Hơn nữa, các trạng thái phát xạ mới được hình thành trên bề mặt C80 trong quá trình phá vỡ liên kết hydro, sau đó là sự chuyển đổi nguồn gốc PL từ lõi sang trạng thái bề mặt. Sự thay đổi nguồn gốc PL dẫn đến tăng bước sóng ở đỉnh phát xạ. Trong môi trường pH cao, hiện tượng tụ đám của các hạt C80 xảy ra dẫn tới hiệu ứng Fröster [1, 11, 40, 41]. Các hạt C80 có khoảng cách gần nhau sẽ tái hấp thụ các bước sóng phát ra. Bước sóng 439 nm phát ra bởi C80 sẽ được hấp thụ bởi các hạt C80 xung quanh. Khi này, bước sóng 439 nm đóng vai trò là bước sóng kích thích các hạt C80 phát xạ ra bước sóng dài hơn với đỉnh phát xạ đạt cực đại ở 492 nm. Sự tái hấp thụ này dẫn tới cường độ PL giảm dần kèm

theo sự dịch chuyển màu đỏ ở đỉnh phát xạ.



Hình 4. 5. Cơ chế cảm biến pH của C80 dựa trên sự phá vỡ của kết hydro và sơ đồ mức năng lượng của C80 khi pH thay đổi.

Khả năng cảm biến pH của C80 dựa trên sự hình thành và phá hủy liên kết hydro trong môi trường nước có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong việc đo hàm lượng nước trong hóa chất thương mại và theo dõi độ ẩm trong không khí, đất, thực phẩm và các môi trường khác [144, 145].

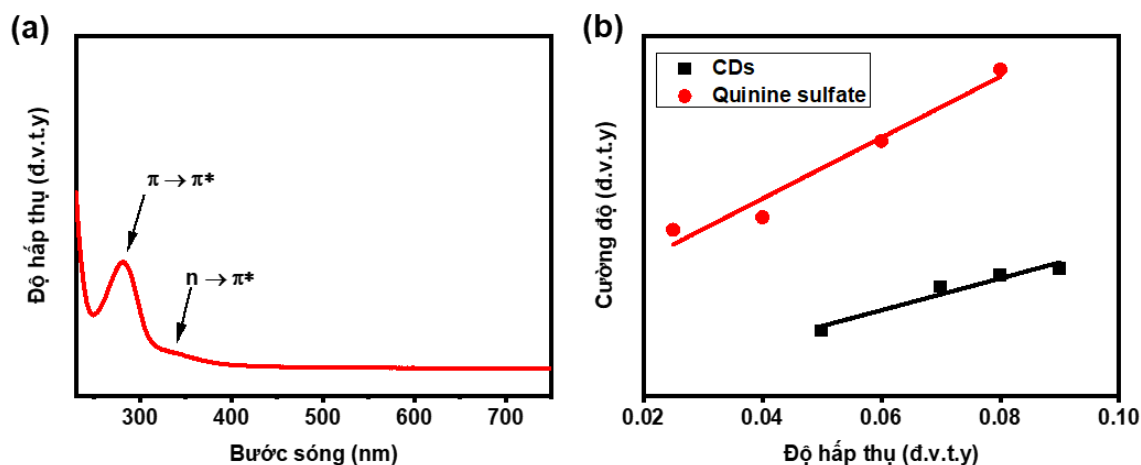
#### 4.2. ỨNG DỤNG CỦA CDs TRONG PHÁT HIỆN ION KIM LOẠI NẶNG

Nước ô nhiễm chì và sắt có thể gây hậu quả nghiêm trọng đến sức khỏe con người, hệ sinh thái và môi trường. Cả chì và sắt đều là kim loại nặng có thể xâm nhập vào nguồn nước thông qua nhiều cách khác nhau như xả thải công nghiệp, hoạt động khai thác mỏ và đường ống bị ăn mòn. Trong chương này, các mẫu CDs đã được chế tạo để phù hợp với các ứng dụng phát hiện ion kim loại nặng  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  trong nước.

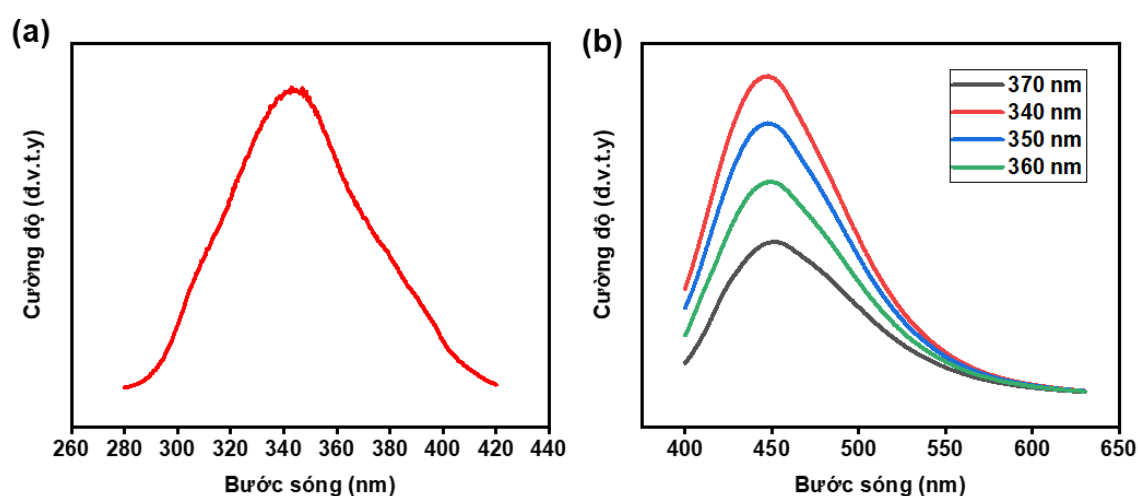
##### 4.2.1. Ứng dụng của CDs phát xạ đơn trong phát hiện ion $\text{Fe}^{3+}$

Trong phần này, mẫu CDs chế tạo từ nước chanh và glucose trong phần 3.1 được ứng dụng trong phát hiện ion  $\text{Fe}^{3+}$  trong nước. Do chỉ có một đỉnh phát xạ, mẫu CDs được xếp vào loại SE-CDs. Hình 4.6a biểu diễn phổ hấp thụ của SE-CDs trong vùng UV với hai cực đại phát xạ ở 290 và 350 nm. Các đỉnh này lần lượt là do sự chuyển mức  $\pi^* \rightarrow \pi$  của các liên kết  $\text{sp}^2$  trong lõi carbon và sự chuyển mức  $\pi^* \rightarrow \text{n}$  của các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt SE-CDs. Hiệu suất lượng tử được tính dựa trên

phương pháp so sánh với chất chuẩn quang là Quinine sulfate. Hiệu suất của CDs là 21 % (Hình 4.6b), cho thấy hiệu suất được cải thiện đáng kể khi sử dụng nguồn nguyên liệu thay thế là nước chanh.



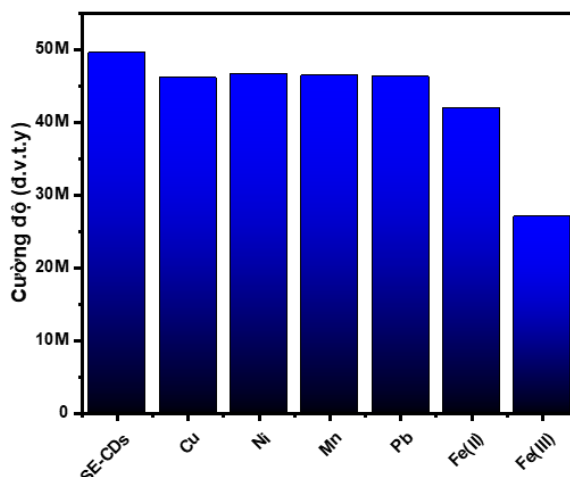
Hình 4. 6. (a) Phổ UV-Vis của mẫu SE-CDs. (b) Hiệu suất lượng tử của SE-CDs sử dụng quinine sulfate làm chất chuẩn.



Hình 4. 7. (a) Phổ kích thích huỳnh quang tại 450 nm và (b) phát xạ huỳnh quang của mẫu SE-CDs.

Hình 4.7a mô tả phổ kích thích huỳnh quang của CDs. Có thể thấy rằng CDs đạt phát xạ cực đại ở khoảng 340 nm. Dưới các bước sóng kích thích từ 340 đến 370 nm, phổ PL của SE-CDs trải rộng từ 400 đến 600 nm với cực đại cực đại ở 450 nm (Hình 4.7b). Đỉnh phát xạ của SE-CDs không thay đổi khi thay đổi các bước sóng

kích thích. Các kết quả này cho thấy tính chất quang học tuyệt vời của SE-CDs.



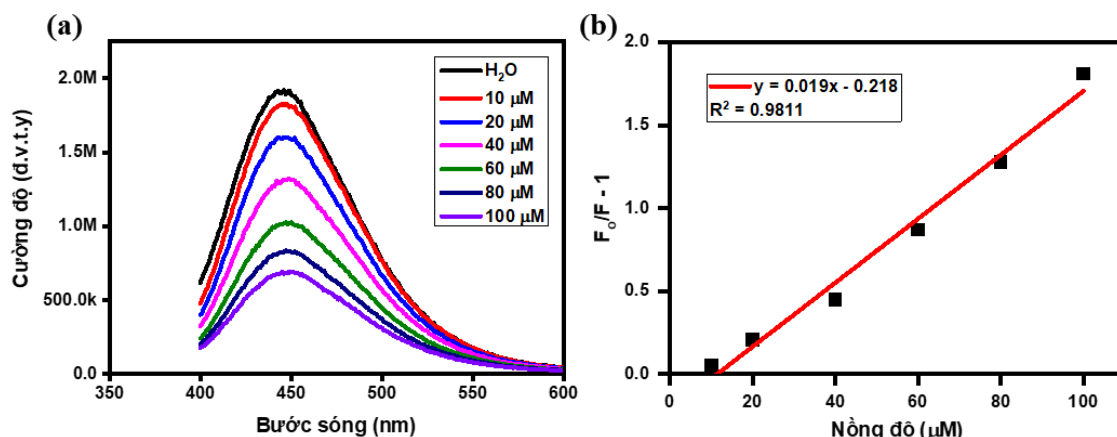
Hình 4. 8. Cường độ đỉnh phát xạ 450 nm của mẫu SE-CDs chứa các ion kim loại.

Khả năng phát hiện chọn lọc của SE-CDs với ion  $Fe^{3+}$  được thể hiện trên Hình 4.8. Dưới sự có mặt của các ion kim loại khác như Cu, Ni, Mn hay Fe(II), cường độ đỉnh phát xạ ở 450 nm gần như không có sự thay đổi so với mẫu không chứa ion. Trong khi đó, cường độ đỉnh phát xạ của SE-CDs giảm mạnh khi có mặt của ion  $Fe^{3+}$ . Khả năng phát hiện chọn lọc của SE-CDs đối với ion  $Fe^{3+}$  được cho là do sự hình thành các phức chất không phát xạ giữa ion  $Fe^{3+}$  và các nhóm chức -OH và C=O trên bề mặt SE-CDs. Các phức chất này có thể chuyển đổi năng lượng phát xạ thành các dạng năng lượng khác như năng lượng nhiệt hoặc năng lượng dao động. Kết quả là cường độ huỳnh quang của mẫu SE-CDs bị dập tắt.

SE-CDs chứng tỏ tiềm năng đầy hứa hẹn trong việc phát hiện  $Fe^{3+}$  trong nước thông qua hiệu ứng dập tắt huỳnh quang. Cường độ huỳnh quang của SE-CDs giảm mạnh dần khi nồng độ ion  $Fe^{3+}$  tăng từ 0 - 100  $\mu$ M (Hình 4.9a). Để xác định nồng độ ion  $Fe^{3+}$  trong khoảng phát hiện. Đường chuẩn của nồng độ ion  $Fe^{3+}$  được xác định như trên Hình 4.9b. Phương trình đường chuẩn:

$$y = 0,019x - 0,218 \quad (4.1)$$

trong đó y bằng  $F_0/F-1$  ( $F_0$  và F lần lượt là cường độ huỳnh quang khi không có và có mặt  $Fe^{3+}$ ) và x là nồng độ của  $Fe^{3+}$ . Giới hạn phát hiện của SE-CDs đối với  $Fe^{3+}$  là 0,6  $\mu$ M ( $\approx$  0,034 ppm).



Hình 4. 9. Phổ phát xạ huỳnh quang của SE-CDs khi có mặt của ion  $\text{Fe}^{3+}$  với nồng độ trong khoảng (a) 10 – 100  $\mu\text{M}$  và (b) đường chuẩn nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### 4.2.2. Ứng dụng của CDs phát xạ kép trong phát hiện ion $\text{Fe}^{3+}$ và $\text{Pb}^{2+}$ trong nước

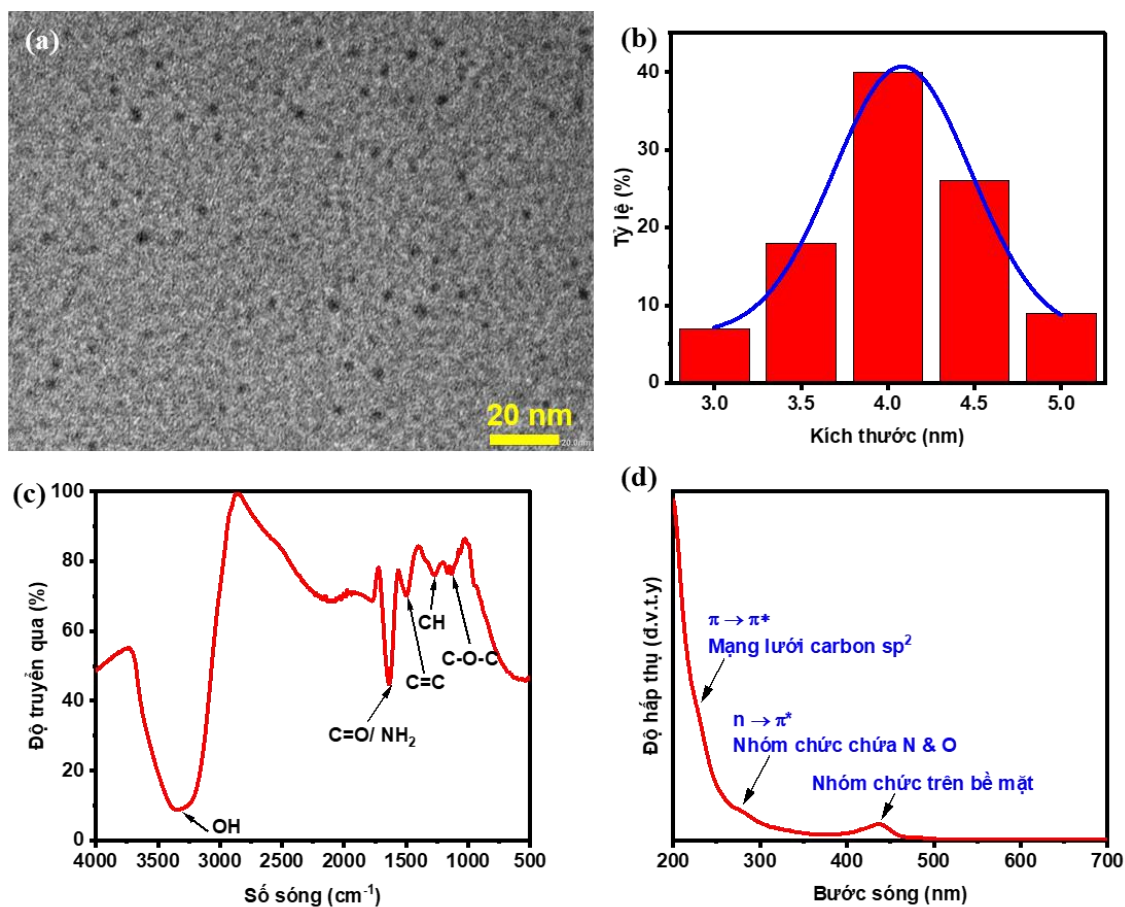
DE-CDs đã nổi lên như một bước đột phá quan trọng trong công nghệ cảm biến thế hệ mới, với khả năng phát ra hai đỉnh huỳnh quang riêng biệt dưới một bước sóng kích thích duy nhất [40]. Đặc tính phát xạ kép này mang lại nhiều ưu điểm vượt trội so với SE-CDs, đặc biệt trong các môi trường cảm biến phức tạp đòi hỏi độ chính xác, ổn định và độ tin cậy cao. Một trong những ưu điểm đáng chú ý nhất của DE-CDs là khả năng thực hiện cảm biến bằng tỷ lệ giữa hai đỉnh [22, 138]. Bằng cách đo tỷ lệ giữa hai tín hiệu phát xạ, DE-CDs cung cấp cơ chế tự hiệu chuẩn tích hợp, giúp giảm thiểu tác động từ các yếu tố bên ngoài như sự dao động của cường độ ánh sáng kích thích, hiện tượng tẩy màu huỳnh quang hoặc sự phân bố không đồng đều của mẫu [63]. Phương pháp này không chỉ loại bỏ nhiễu nền mà còn tăng cường độ chính xác và khả năng tái lập của kết quả đo [69, 75, 158].

Ngoài cảm biến tỷ lệ, DE-CDs còn có khả năng phát hiện đa chất phân tích bằng cách tận dụng phản ứng độc lập của mỗi đỉnh phát xạ với các chất phân tích khác nhau [4, 74]. Khả năng này cho phép phát hiện đồng thời nhiều mục tiêu trong một mẫu duy nhất, giảm thiểu độ phức tạp và chi phí của các phép đo [30, 126]. Ngoài ra, DE-CDs còn thể hiện độ chọn lọc cao hơn trong môi trường phức tạp nhờ sử dụng

tín hiệu tham chiếu để giảm thiểu các kết quả sai lệch, một vấn đề thường gặp ở các cảm biến dựa trên SE-CDs [56, 130, 140, 150]. Điều này khiến DE-CDs đặc biệt phù hợp cho các ứng dụng trong các mẫu sinh học hoặc môi trường phức tạp, nơi mà tín hiệu nền không đặc hiệu thường gây nhiễu đến kết quả phát hiện [56, 130, 140, 150]. Khả năng duy trì phát xạ kép ổn định trong các điều kiện này càng khẳng định tính bền vững của chúng, khiến DE-CDs trở thành lựa chọn ưu tiên cho các ứng dụng cảm biến có độ chính xác cao và hình ảnh sinh học thời gian thực trong nghiên cứu y sinh và giám sát môi trường.

Trong luận án, để tăng khả năng phát hiện nhiều ion kim loại nặng, các mẫu DE-CDs ở chương 3 đã được kết hợp với chất phát quang mạnh (sodium fluorescence) để tạo ra mẫu DE-CDs phát quang mạnh hơn. Sự kết hợp này tạo nên hai đỉnh phát xạ ở hai bước sóng kích thích khác nhau giúp tăng khả năng phát hiện nhiều ion kim loại trên DE-CDs. Hơn thế nữa, axit ethylenediaminetetraacetic cũng được sử dụng làm tiền chất với mục đích tăng cường hiệu quả trong phát hiện các ion kim loại của DE-CDs nhờ vào khả năng tạo phức với nhiều ion kim loại [8, 131].

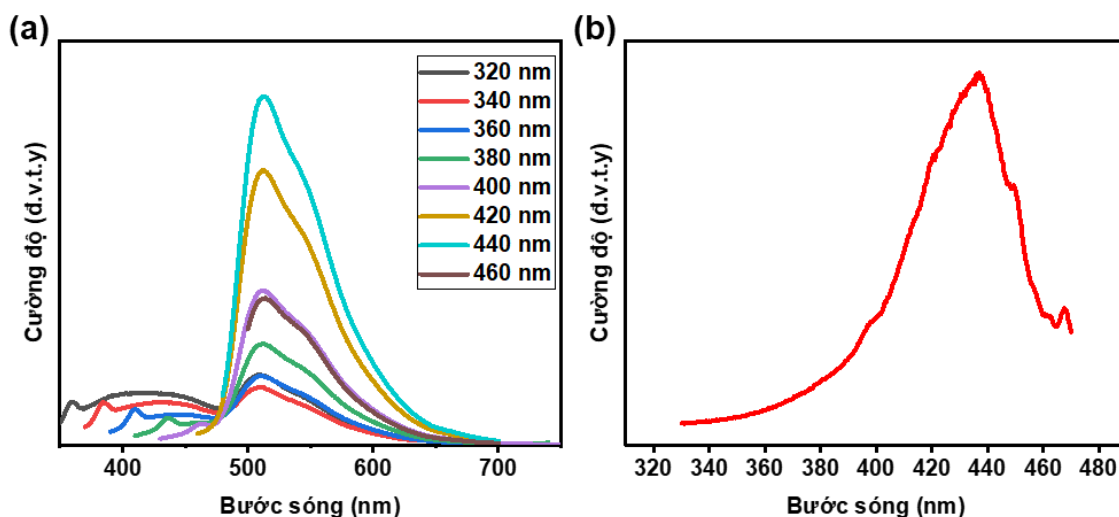
Hình 4.10a cho thấy hình ảnh HR-TEM của DE-CDs. Các hạt DE-CDs có dạng chấm tròn đặc trưng với kích thước phân bố nằm trong khoảng 3 - 5 nm (Hình 4.10b), với kích thước trung bình là 4,08 nm. Sự phong phú về nhóm chức trên bề mặt DE-CDs được ghi nhận dựa trên phổ FT-IR (Hình 4.10c). Đỉnh cao và tù ở 3300  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của nhóm hydroxyl (-OH) [95]. Đỉnh nhọn ở 1632  $\text{cm}^{-1}$  hình thành bởi dao động của nhóm C=O hoặc NH<sub>2</sub> [9]. Các nhóm chức C=C, CH và C-O-C có vị trí lần lượt ở 1492, 1274 và 1134  $\text{cm}^{-1}$  [9, 95]. Khả năng hấp thụ các bước sóng ánh sáng của DE-CDs được ghi nhận trên phổ UV-vis (Hình 4.10d). DE-CDs có vùng hấp thụ rộng từ ánh sáng UV đến vùng ánh sáng khả kiến. Đỉnh hấp thụ thứ nhất ở 440 nm được hình thành do các nhóm chức bề mặt do natri fluorescein đóng góp [100]. Đỉnh hấp thụ thứ hai ở bước sóng 270 nm là do sự chuyển mức năng lượng  $n \rightarrow \pi^*$  của điện tử trong các nhóm chức chứa nguyên tố N và O [107]. Đỉnh hấp thụ thứ ba ở bước sóng 230 nm được hình thành do sự chuyển mức năng lượng  $\pi \rightarrow \pi^*$  của điện tử trong các liên kết  $\text{sp}^2$  trong lõi CDs [26, 28].



Hình 4. 10. (a) Hình ảnh HR-TEM của DE-CDs và (b) phân bố kích thước của DE-CDs. (c) Hình ảnh FT-IR và (d) phổ Uv-vis của DE-CDs.

Hình 4.11a cho thấy các tính chất về phổ phát xạ và kích thích huỳnh quang của DE-CDs. Khi được kích thích bởi các bước sóng từ 320 tới 460 nm, DE-CDs phát ra các bước sóng trong khoảng từ 200 nm tới 700 nm với hai cực đại phát xạ ở 433 nm và 513 nm. Đáng chú ý, đỉnh phát xạ ở 433 nm thể hiện tính chất bước sóng phát xạ phụ thuộc vào bước sóng kích thích, với cường độ phát xạ cực đại đạt được khi kích thích bằng bước sóng 320 nm. Trong khi đó, đỉnh thứ hai ở bước sóng 513 nm thể hiện tính chất bước sóng phát xạ không phụ thuộc vào bước kích thích. Khi thay đổi bước sóng kích thích, chỉ thu được được một đỉnh phát xạ ở 513 nm với bước sóng kích thích cực đại ở 440 nm (Hình 4.11b). Sự khác biệt trong hai đỉnh này có thể được giải thích bằng sự khác biệt về nguồn gốc phát xạ. Đỉnh phát xạ đầu tiên ở

433 nm hình thành do sự chuyển mức năng lượng  $\pi^* \rightarrow \pi$  và  $\pi^* \rightarrow n$  của các điện tử trong các liên kết  $sp^2$  trong lõi CDs [11, 141]. Do mức năng lượng trong lõi CDs tách biệt nhau, các điện tử ở trạng thái kích thích khi trở về trạng thái cơ bản sẽ rơi vào các mức năng lượng khác nhau dẫn tới sự hình thành của nhiều bước sóng khác nhau. Do vậy, bước sóng phát xạ phụ thuộc vào bước sóng kích thích ở đỉnh thứ nhất. Trong khi đó, đỉnh thứ hai ở bước sóng 513 nm có nguồn từ sự chuyển mức năng lượng của điện tử trong các nhóm chức bề mặt do natri fluorescence hình thành. Các mức năng lượng trên bề mặt được hình thành có dải năng lượng hẹp và liên tục. Do vậy, các điện tử được kích thích trong quá trình trở về trạng thái cơ bản sẽ dịch chuyển không phát xạ xuống mức năng lượng thấp nhất và phát ra bước sóng duy nhất để trở về trạng thái cơ bản [19, 28]. Điều này giải thích cho tính chất bước sóng phát xạ không phụ thuộc vào bước sóng kích thích ở đỉnh thứ hai.

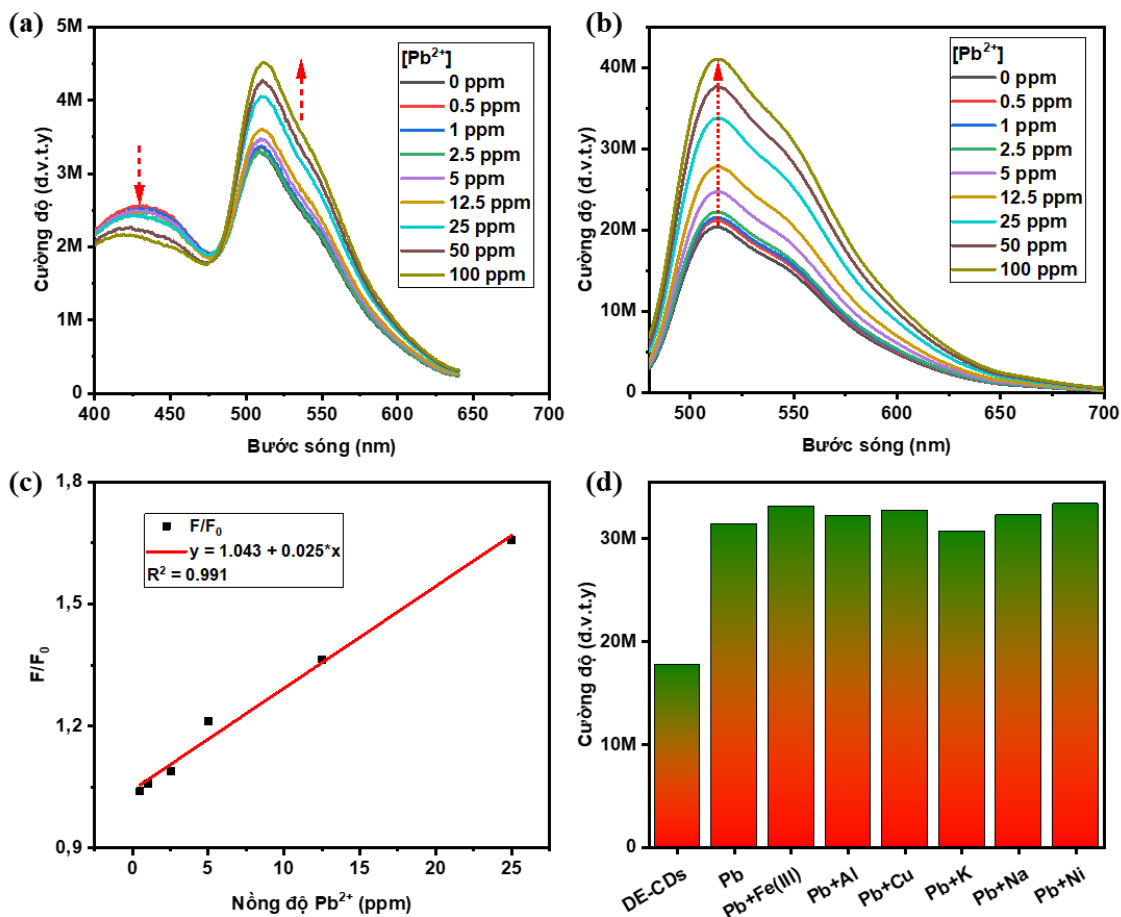


Hình 4. 11. (a) Phổ PL của DE-CDs và (b) phổ kích thích huỳnh quang của DE-CDs ở bước sóng 513 nm.

#### DE-CDs ứng dụng trong phát hiện $Pb^{2+}$

Hình 4.12a cho thấy phổ PL của DE-CDs khi được kích thích ở bước sóng 320 nm với sự có mặt của các nồng độ  $Pb^{2+}$  khác nhau. Cường độ hai đỉnh phát xạ có xu hướng thay đổi trái ngược nhau. Dưới sự kích thích của bước sóng 320 nm, cường độ đỉnh phát xạ thứ nhất giảm, trong khi cường độ đỉnh thứ hai tăng khi nồng độ  $Pb^{2+}$  tăng. Sự gia tăng cường độ PL của cực đại thứ hai được quan sát rõ ràng dưới kích

thích 440 nm, như được biểu diễn trong Hình 4.12b. Do đó, đỉnh phát xạ ở bước sóng 513 nm dưới kích thích 440 nm được chọn để tính khoảng phát hiện tuyến tính và giới hạn phát hiện đối với ion  $Pb^{2+}$ .

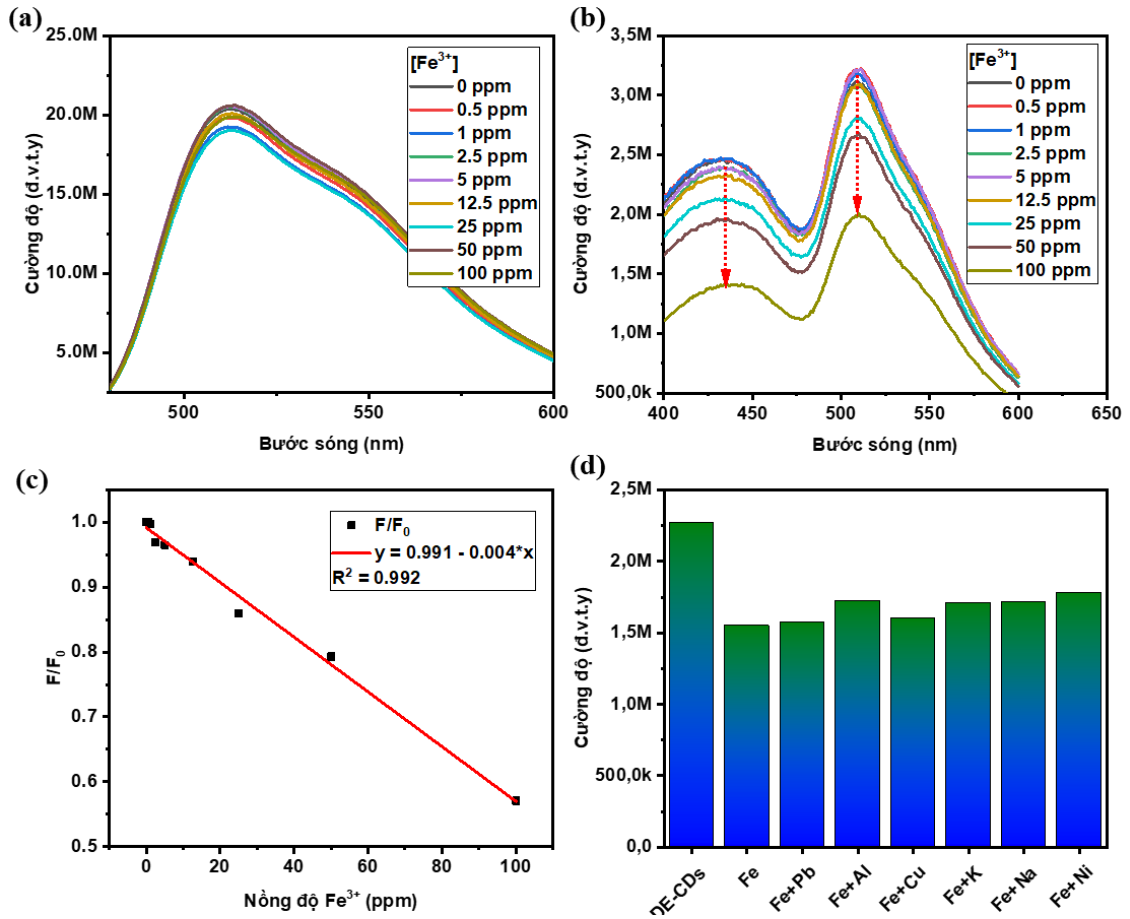


Hình 4. 12. Phổ PL của DE-CDs khi ion  $Pb^{2+}$  ở các nồng độ khác nhau dưới sự kích thích ở (a) 320 nm và (b) 440 nm. (c) Đường chuẩn  $F/F_0$  theo nồng độ  $Pb^{2+}$  trong khoảng nồng độ từ 0,5 đến 25 ppm. (d) Ảnh hưởng của các ion đến sự tăng cường phát xạ của DE-CDs đối với ion  $Pb^{2+}$  ở nồng độ 50 ppm.

Từ Hình 4.12c, cường độ cực đại đỉnh phát xạ thứ hai tăng khi nồng độ  $Pb^{2+}$  tăng từ 0 đến 100 ppm với phạm vi phát hiện tuyến tính từ 0,5 đến 25 ppm. Giới hạn phát hiện được tính là 0,797 ppm ( $\approx 3,85 \mu M$ ). Ngoài ra, DE-CDs cho khả năng phát hiện chọn lọc rất tốt khi tín hiệu PL của DE-CDs gần như không thay đổi khi có sự xuất hiện của nhiều ion gây nhiễu khác nhau trong môi trường (Hình 4.12d). Kết quả trên cho thấy, DE-CDs có tiềm năng rất lớn trong việc phát hiện chọn lọc các ion  $Pb^{2+}$

trong nước với khả năng khử nhiều tốt [54].

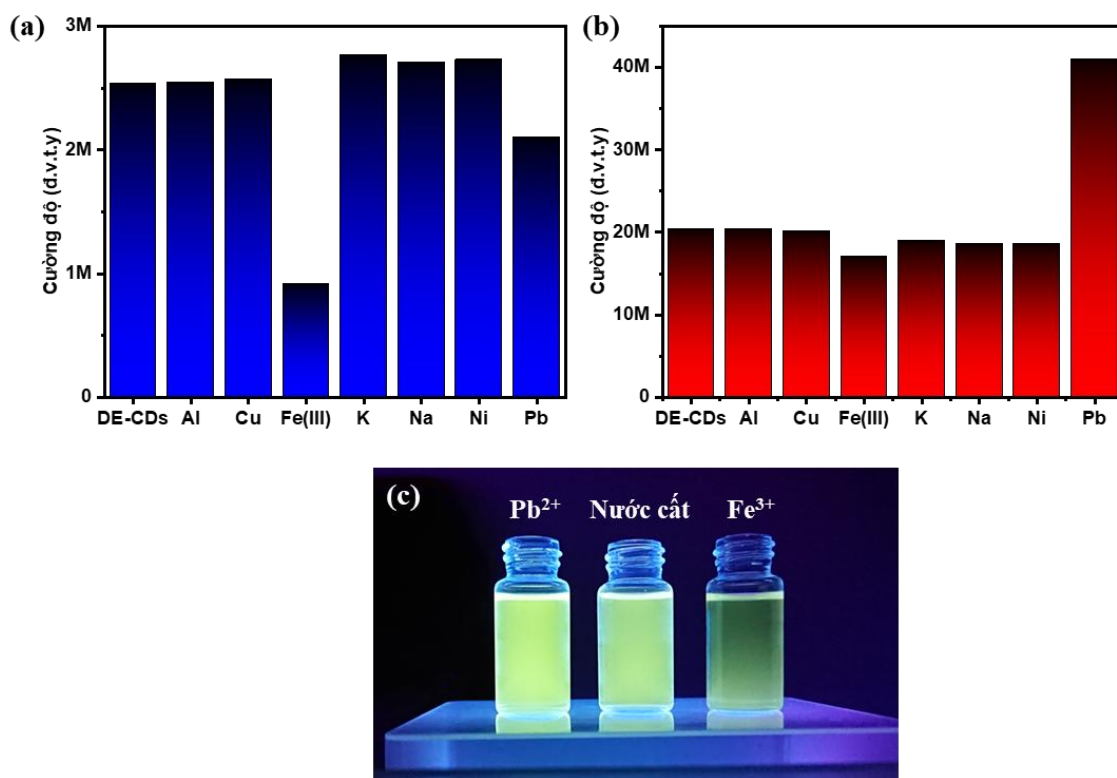
### DE-CDs ứng dụng trong phát hiện $\text{Fe}^{3+}$



Hình 4. 13. Phổ PL của DE-CDs khi có nồng độ  $\text{Fe}^{3+}$  khác nhau khi kích thích tại (a) 440 nm và (b) 320 nm. (c) Đường chuẩn  $F/F_0$  theo nồng độ của  $\text{Fe}^{3+}$  trong khoảng từ 0.5 đến 100 ppm. (d) Ảnh hưởng của các ion tới phổ PL của DE-CDs đối với các ion  $\text{Fe}^{3+}$  ở 50 ppm.

Trái với  $\text{Pb}^{2+}$ , cường độ đỉnh thứ hai của DE-CDs dưới sự kích thích ở bước sóng 440 nm thay đổi không đáng kể khi có mặt của các ion  $\text{Fe}^{3+}$  (Hình 4.13a). Trong khi đó, sự thay đổi lớn về cường độ hai đỉnh phát xạ đã được quan sát trong phổ PL dưới sự kích thích ở bước sóng 320 nm (Hình 4.13b). Cả hai đỉnh phát xạ ở 433 và 513 nm đều cho thấy sự giảm tỷ lệ thuận với sự gia tăng nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$  trong khoảng từ 0 đến 100 ppm. Hình 4.13c thể hiện phạm vi phát hiện tuyến tính đối với  $\text{Fe}^{3+}$  là từ 0 đến 100 ppm với giá trị giới hạn phát hiện được tính toán là 4,739 ppm

( $\approx 84,9 \mu\text{M}$ ). Ngoài ra, Hình 4.13d biểu diễn rằng tín hiệu PL của DE-CDs khi có mặt của  $\text{Fe}^{3+}$  và các ion cùng tồn tại gần như không thay đổi so với tín hiệu PL khi chỉ có ion  $\text{Fe}^{3+}$ , cho thấy khả năng chọn lọc tốt của DE-CD đối với  $\text{Fe}^{3+}$  ion.



Hình 4. 14. (a) Quá trình dập tắt chọn lọc của DE-CD đối với các ion  $\text{Fe}^{3+}$  dưới sự kích thích của bước sóng 320 nm. (b) Sự tăng cường có chọn lọc của DE-CD đối với các ion  $\text{Pb}^{2+}$  dưới sự kích thích của 440 nm. (c) Sự phát xạ của DE-CDs dưới ánh đèn UV khi có mặt của các ion kim loại.

Hình 4.14a biểu diễn hiệu ứng dập tắt chọn lọc của DE-CDs đối với ion  $\text{Fe}^{3+}$  khi bị kích thích ở bước sóng 320 nm. Cường độ phát xạ của đỉnh 433 nm có sự giảm mạnh khi có mặt các ion  $\text{Fe}^{3+}$  100 ppm so với mẫu DE-CDs. Trong khi đó, cường độ đỉnh phát xạ của DE-CDs gần như không thay đổi khi có sự hiện diện của các ion khác. Sự chọn lọc của DE-CDs với ion  $\text{Pb}^{2+}$  được thể hiện trên Hình 4.14b, cường độ phát xạ của đỉnh 513 nm dưới sự kích thích của 440 nm cho thấy sự giảm mạnh khi có mặt các ion  $\text{Pb}^{2+}$ . Đặc biệt, cường độ phát xạ ở bước sóng 513 nm tăng gấp đôi khi có mặt các ion  $\text{Pb}^{2+}$  100 ppm. Trong khi đó, cường độ phát xạ của DE-CDs ở cực đại

513 nm gần như không thay đổi khi có mặt các ion khác. Những phát hiện này chỉ ra rằng DE-CDs có thể được sử dụng để phát hiện chọn lọc cả ion  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$ . Hình 4.14c mô tả các hiệu ứng dập tắt huỳnh quang và tăng cường huỳnh quang của DE-CDs đối với các mẫu  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$ . Có thể quan sát bằng mắt thường cường độ huỳnh quang đối với mẫu có chứa ion  $\text{Pb}^{2+}$  tăng rất mạnh. Trong khi đó, cường độ huỳnh quang của mẫu chứa ion  $\text{Fe}^{3+}$  giảm mạnh. Dựa trên sự thay đổi về màu sắc, DE-CDs có triển vọng rất lớn trong chế tạo các cảm biến phát hiện các ion kim loại trong nước bằng mắt thường [4, 149].

Bảng 4. 1. So sánh khả năng phát hiện ion kim loại của các mẫu CDs

Tên mẫu	Ion được phát hiện	Khoảng tuyến tính ( $\mu\text{M}$ )	LOD ( $\mu\text{M}$ )	Tài liệu
N-Cdots/ AuNCs	$\text{Pb}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}$	2 - 60 $\mu\text{M}$ 1 - 60 $\mu\text{M}$	0.5 $\mu\text{M}$ 0.15 $\mu\text{M}$	[122]
G-CDs	$\text{Pb}^{2+}$	0 - 200 $\mu\text{M}$	3,0174 $\mu\text{M}$	[3]
b-CDs/y-CDs	$\text{Fe}^{3+}$	1.0 - 60 $\mu\text{M}$	0.28 $\mu\text{M}$	[137]
GN-CDs	$\text{Fe}^{3+}$	0-50 $\mu\text{M}$	0.8 $\mu\text{M}$	[87]
DECDs	Cr(VI) Fe(III)	0 - 100 $\mu\text{M}$ 0 - 100 $\mu\text{M}$	3.2 $\mu\text{M}$ 4.1 $\mu\text{M}$	[7]
SE-CDs	$\text{Fe}^{3+}$	0 - 100 $\mu\text{M}$	0,6 $\mu\text{M}$	<b>Trong luận án</b>
DE-CDs	$\text{Fe}^{3+}$ $\text{Pb}^{2+}$	0 - 1790 $\mu\text{M}$ 0 - 120,7 $\mu\text{M}$	84,9 $\mu\text{M}$ 3,85 $\mu\text{M}$	<b>Trong luận án</b>

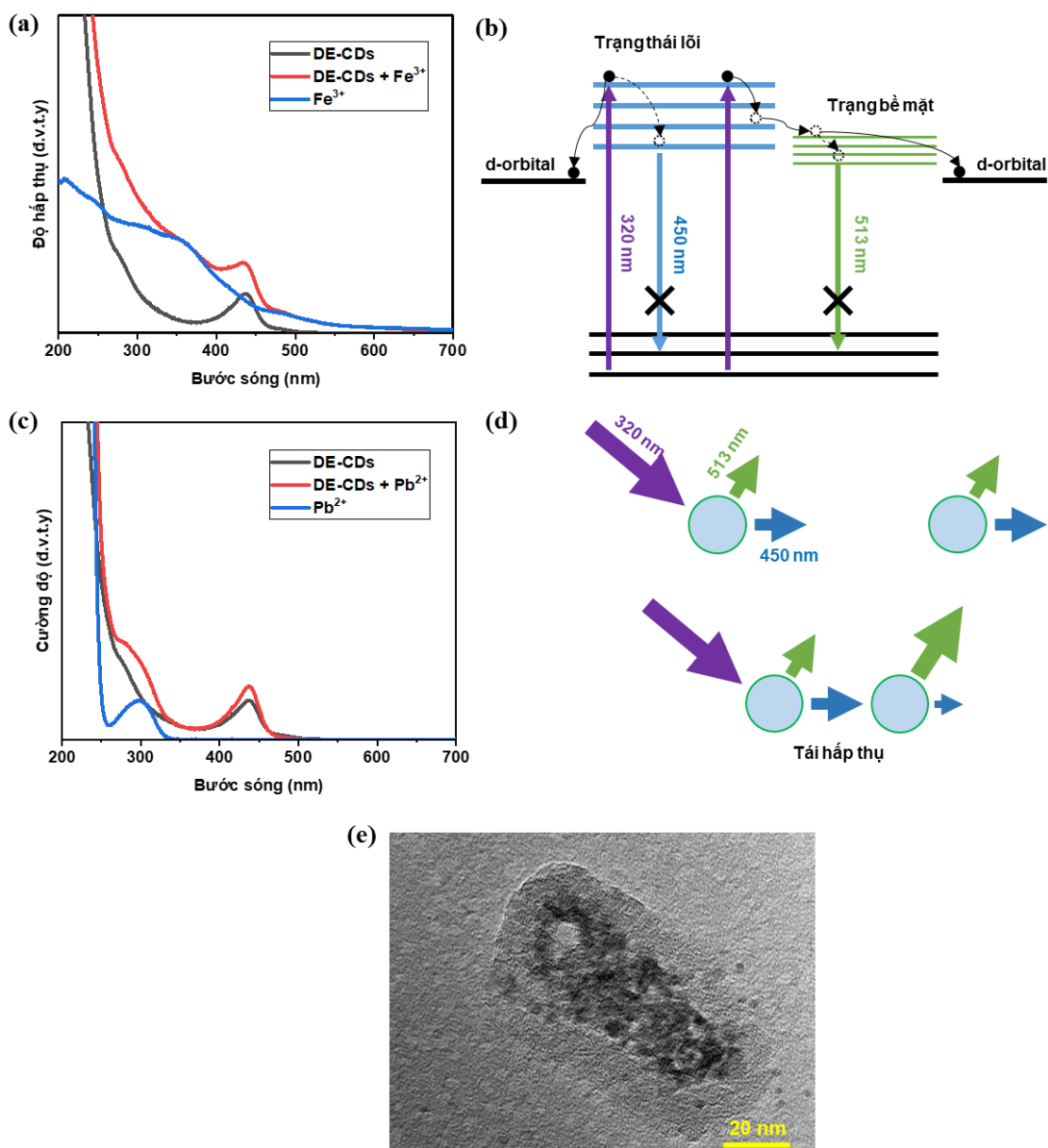
So sánh với các công trình đã được công bố trên thế giới, kết quả cho thấy các mẫu SE-CDs và DE-CDs trong luận án có kết quả tốt với khoảng phát hiện rộng và giới hạn phát hiện các ion kim loại như  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  nhỏ, có triển vọng rất lớn trong phát triển các cảm biến ion kim loại trong nước.

### **Cơ chế cảm biến**

Hiện tượng dập tắt huỳnh quang của DE-CDs khi có mặt của ion  $\text{Fe}^{3+}$  được giải thích do sự cộng hưởng của hiệu ứng nội dập tắt và hiệu ứng truyền điện tử giữa DE-CDs và ion  $\text{Fe}^{3+}$  [2, 81].

Nguyên nhân thứ nhất là do hiệu ứng nội dập tắt. Có thể quan sát thấy trên Hình 4.15a, phổ hấp thụ của dung dịch chứa ion  $\text{Fe}^{3+}$  kéo dài từ 300 nm tới 400 nm và đạt đỉnh tại 350 nm. Một đỉnh hấp thụ thứ hai cũng được ghi nhận ở 500 nm. Khi kích thích bằng bước sóng 320 nm trong dung dịch chứa DE-CDs và ion  $\text{Fe}^{3+}$ , do bước sóng kích thích nằm trong vùng hấp thụ của ion  $\text{Fe}^{3+}$ , một phần photon bị kích thích được hấp thụ bởi ion  $\text{Fe}^{3+}$  và được giải phóng dưới dạng năng lượng nhiệt và dao động [81]. Do số lượng photon hấp thụ tỷ lệ thuận với nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$ , cường độ phát xạ ở đỉnh 450 nm khi kích thích ở 320 nm giảm rõ rệt khi nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$  tăng.

Khi kích thích ở bước sóng 440 nm, do ion  $\text{Fe}^{3+}$  không hấp thụ bước sóng này. Do vậy, không xảy ra hiện tượng nội dập tắt. Tuy nhiên, cường độ của đỉnh 513 nm quan sát được vẫn có sự giảm khi tăng nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Nguyên nhân là do hiệu ứng truyền điện tử khi kích thích ánh sáng (Hình 4.15b). Khi có sự xuất hiện của ion  $\text{Fe}^{3+}$ , các electron chưa liên kết ở trên các nhóm chức -OH, C-OH và -COOH trên bề mặt DE-CDs hình thành phức chất với các ion  $\text{Fe}^{3+}$  thông qua lực tĩnh điện [32, 65, 156]. Khi DE-CDs được kích thích dưới các bước sóng vùng UV, các điện tử bị kích thích dịch chuyển không phát xạ xuống các mức năng lượng thấp hơn và rơi vào các mức năng lượng của phân lớp  $3d^5$  chưa điền đầy của ion  $\text{Fe}^{3+}$  [32]. Sau đó, các điện tử này sau đó giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt hoặc dao động để trở về trạng thái cơ bản dẫn tới hiện tượng dập tắt huỳnh quang trên DE-CDs. Cơ chế này giải thích cho sự dập tắt huỳnh quang ở cả hai đỉnh phát xạ trên DE-CDs.



Hình 4. 15. (a) Phổ Uv-vis của DE-CDs, Fe<sup>3+</sup> và hỗn hợp dung dịch DE-CDs và Fe<sup>3+</sup>. (b) Cơ chế dập tắt huỳnh quang của ion Fe<sup>3+</sup> đối với DE-CDs. (c) Phổ Uv-vis của DE-CDs, Pb<sup>2+</sup> và hỗn hợp DE-CDs và dung dịch Pb<sup>2+</sup>. (d) Cơ chế tăng cường huỳnh quang do tụ đám của ion Pb<sup>2+</sup> đối với DE-CDs. (e) Ảnh TEM thể hiện sự tụ đám của các hạt DE-CDs với sự có mặt của ion Pb<sup>2+</sup>.

Khác với phổ hấp thụ của Fe<sup>3+</sup>, phổ hấp thụ của Pb<sup>2+</sup> không trùng với phổ hấp thụ của DE-CDs khi trộn DE-CDs và ion Pb<sup>2+</sup> (Hình 4.15c) và khi thêm ion Pb<sup>2+</sup> vào hỗn hợp, đỉnh hấp thụ 440 nm tăng mạnh. Cơ chế phát hiện chọn lọc của DE-CDs đối

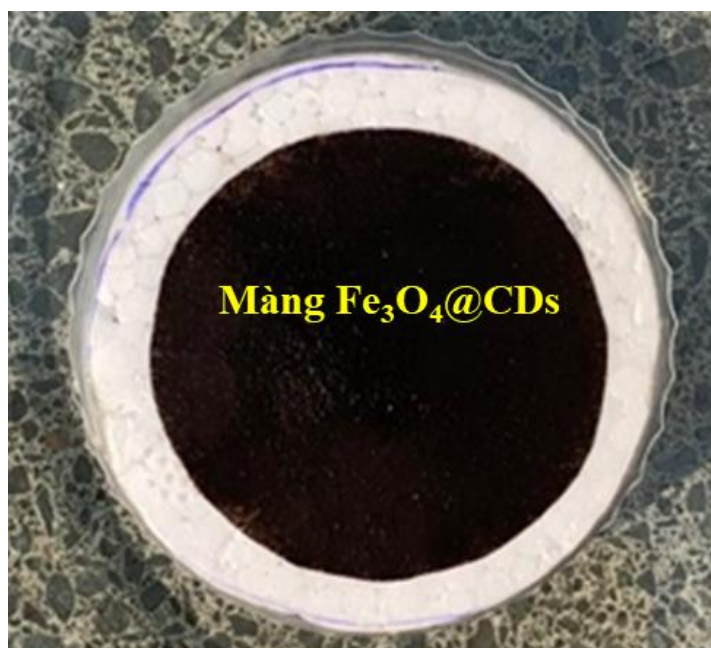
với ion  $Pb^{2+}$  được giải thích là do sự đám của DE-CDs khi có mặt của ion  $Pb^{2+}$ . Pb có độ âm điện lớn nhất là đạt giá trị 2,33 trong thang đo độ âm điện, cao hơn rất nhiều so với độ âm điện của các kim loại như Al, Cu, Fe, Ni, Na và K [134]. Do vậy, ion  $Pb^{2+}$  có khả năng hút electron mạnh và tạo liên kết hiệu quả với các nhóm chức giàu điện tử. Trong khi đó, bề mặt DE-CDs chứa nhiều các nhóm chức chứa các cặp điện tử không liên kết như -OH, C-OH,  $NH_2$  và COOH, dễ hình thành tương tác tĩnh điện hoặc phối trí với  $Pb^{2+}$ . Sự liên kết này thúc đẩy quá trình kết tụ giữa các hạt DE-CDs, dẫn đến hình thành các cụm hạt lớn hơn; hiện tượng được xác nhận thông qua ảnh HR-TEM ở Hình 4.15e.

Do sự tái hấp thụ bước sóng giữa các hạt nano DE-CDs ở khoảng cách nhỏ (Hình 4.15d) [143], các photon phát ra có bước sóng 433 nm từ trạng thái lõi của DE-CDs được tái hấp thụ bởi các nhóm chức bề mặt của các hạt nano DE-CDs liên kề, dẫn đến giảm đỉnh phát xạ đầu tiên và sự gia tăng đỉnh phát xạ thứ hai [143].

### 4.3. ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP $Fe_3O_4@CDs$ TRONG HỆ BAY HƠI NƯỚC SỬ DỤNG NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI

#### 4.3.1. Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp $Fe_3O_4@CDs$

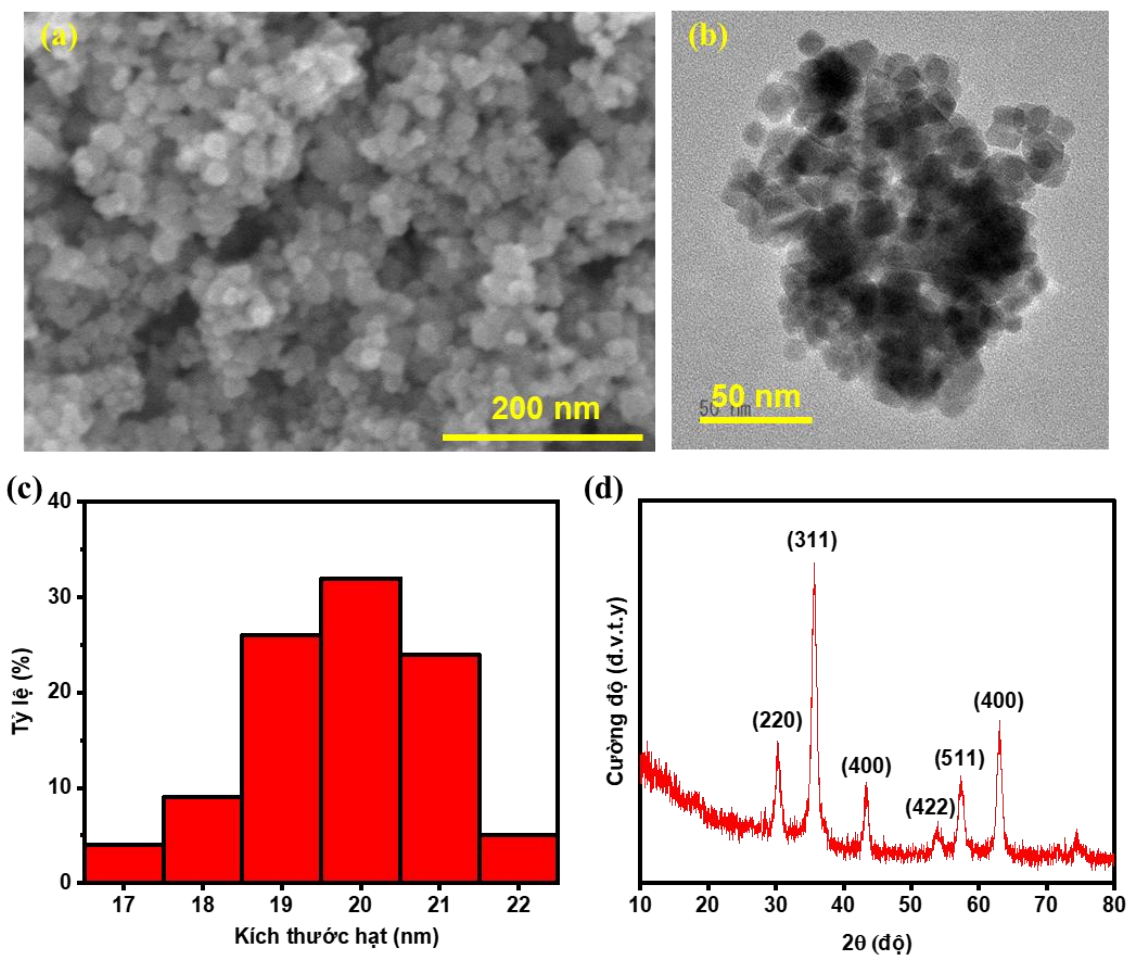
Trong phần này, vật liệu nano tổ hợp  $Fe_3O_4@CDs$  được chế tạo bằng việc trộn cơ học SE-CDs (chế tạo từ glucose và nước chanh ở nhiệt độ thủy nhiệt 180 °C) và hạt nano  $Fe_3O_4$  như đã được trình bày ở Hình 2.4 trong phần 2.1. Vật liệu nano tổ hợp  $Fe_3O_4@CDs$  được ứng dụng trong chế tạo màng bay hơi trong hệ bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời. Hình ảnh chụp màng ngoài trời được chỉ ra trên Hình 4.16 với màu đen đặc trưng của các vật liệu carbon.



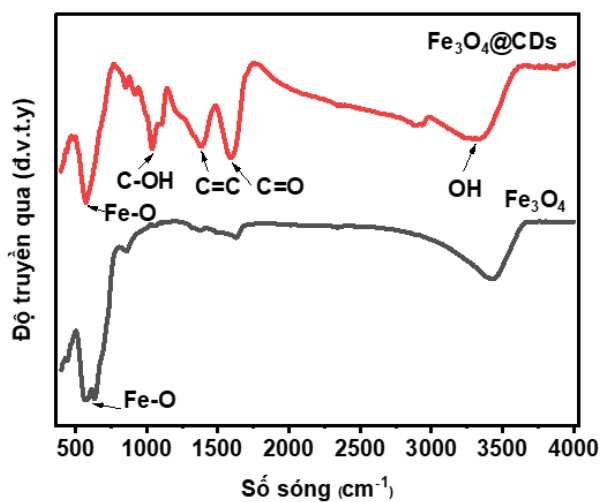
Hình 4. 16. Ảnh chụp màng bay hơi chế tạo từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs.

Hình thái của vật liệu được ghi nhận trên hình ảnh SEM (Hình 4.17a) và ảnh TEM (Hình 4.17b). Hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs có dạng hình cầu với phân bố kích thước trong khoảng 17 nm tới 22 nm và kích thước trung bình đạt 19,78 nm (Hình 4.17c). Lõi nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có cấu trúc tinh thể spinel với các đỉnh ở vị trí (220), (311), (400), (511), và (440) ghi nhận ở trên giản đồ XRD (Hình 4.17d) [72].

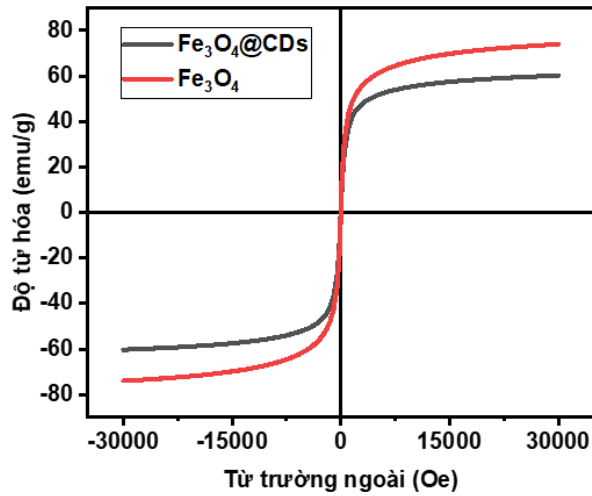
Phổ FT-IR của các mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs đã được ghi nhận (Hình 4.18). Hình 4.18 cho thấy sự khác biệt lớn giữa vật liệu nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trước và sau khi trộn với CDs. Phổ FT-IR của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có một đỉnh chế ở vị trí 580 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động đặc trưng của liên kết Fe-O. Trong khi đó, phổ FT-IR của vật liệu tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs có sự đa dạng về nhóm chức do sự xuất hiện của CDs trên bề mặt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Đỉnh cao và tù ở vị trí 3600 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động của nhóm -OH [89]. Đỉnh cao và nhọn ở vị trí 1589 và 1377 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động của liên kết C=O và C=C. Nhóm chức C-OH được ghi nhận ở vị trí đỉnh 1150 cm<sup>-1</sup> [120]. Liên kết giữa Fe và O được ghi nhận ở vị trí đỉnh 580 cm<sup>-1</sup> [34]. Sự xuất hiện của các nhóm chức của CDs trên bề mặt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tương tự các nhóm chức của mẫu SE-CDs trong chương 3 là minh chứng cho sự có mặt của CDs trên bề mặt của hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Hình 4. 17. (a) Ảnh SEM và (b) TEM của  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ . Phân bố kích thước hạt của (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  và (d) giản đồ XRD của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



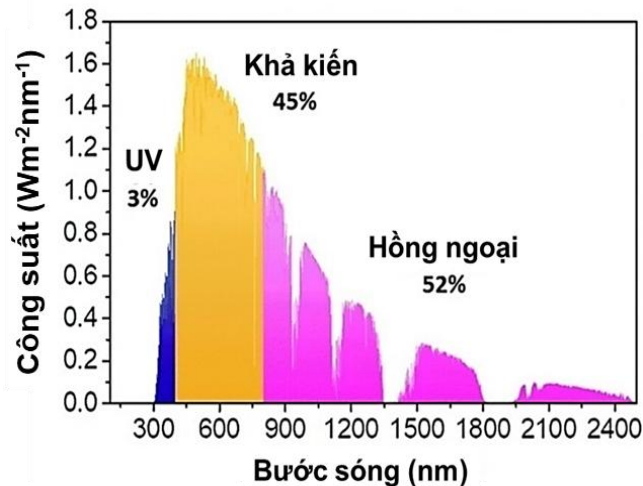
Hình 4. 18. Đồ thị FT-IR của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , và  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ .



Hình 4. 19. (a) Đường cong từ trễ của hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ .

Giá trị từ độ bão hòa của hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  đạt 73 emu/g và lực kháng từ đạt 10 Oe (Hình 4.19). Sau khi tiến hành bọc CDs, giá trị từ độ bão hòa của của hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  giảm xuống còn 60 emu/g do sự bao bọc của lớp vỏ không từ CDs bên ngoài  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Trong khi đó, giá trị lực kháng từ tăng lên đạt mức 16 Oe.

#### 4.3.2. Ứng dụng của vật liệu nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ trong hệ bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời

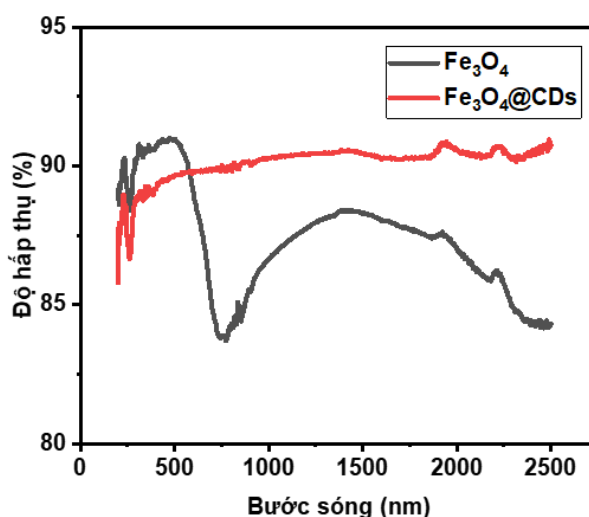


Hình 4. 20. Bức xạ của mặt trời

Mặt trời là nguồn năng lượng tái tạo vô tận đối với sự sống của các sinh vật

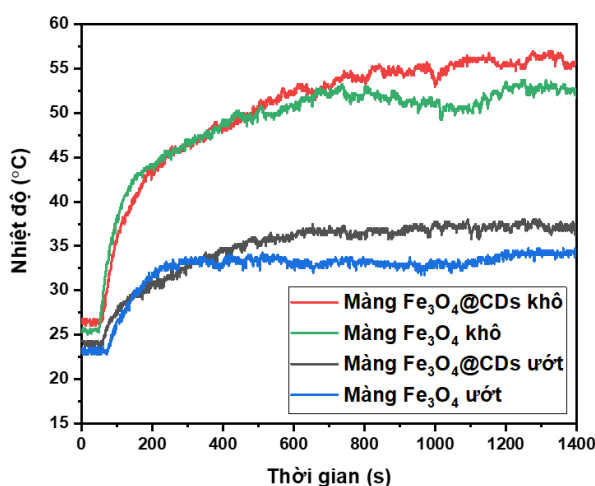
trên trái đất. Công suất chiếu xạ của mặt trời tới bầu khí quyển của trái đất là  $1353 \text{ Wm}^{-2}$  và dường như không thay đổi theo mùa. Bức xạ của mặt trời là một phổ rộng với bước sóng trong khoảng từ 300 tới 2400 nm (Hình 4.20) với phần lớn bước sóng nằm trong vùng khả kiến (45%) và hồng ngoại (52%). Chỉ có một phần nhỏ bước sóng trong vùng tia tử ngoại (3%).

Khi chiếu vào bề mặt màng bay hơi, gần như toàn bộ bước sóng trong phổ phát xạ của mặt trời đều được hấp thụ bởi vật liệu. Hình 4.21 cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng của hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ . Ở bước sóng vùng tử ngoại, hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hấp thụ ánh sáng tốt hơn hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  với trên 90% bước sóng vùng này bị hấp thụ. Tuy nhiên, sự chênh lệch về khả năng hấp thụ là không nhiều khi hạt  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  hấp thụ khoảng trên 87%. Ở vùng ánh sáng khả kiến, độ hấp thụ của hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  tăng mạnh và đạt ở mức xung quanh 90%. Trong khi đó, độ hấp thụ của hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  giảm rõ rệt. Độ hấp thụ của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  giảm mạnh xuống dưới 85% ở bước sóng 750 nm. Ở vùng bước sóng hồng ngoại, độ hấp thụ của hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tăng lên và đạt mức cao nhất 87% ở bước sóng 1500 nm và giảm dần xuống dưới 85% ở bước sóng 2500 nm. Kết quả cho thấy sự xuất hiện của CDs góp phần rất lớn trong việc tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng mặt trời của vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ .



Hình 4. 21. Đồ thị UV-Vis của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ .

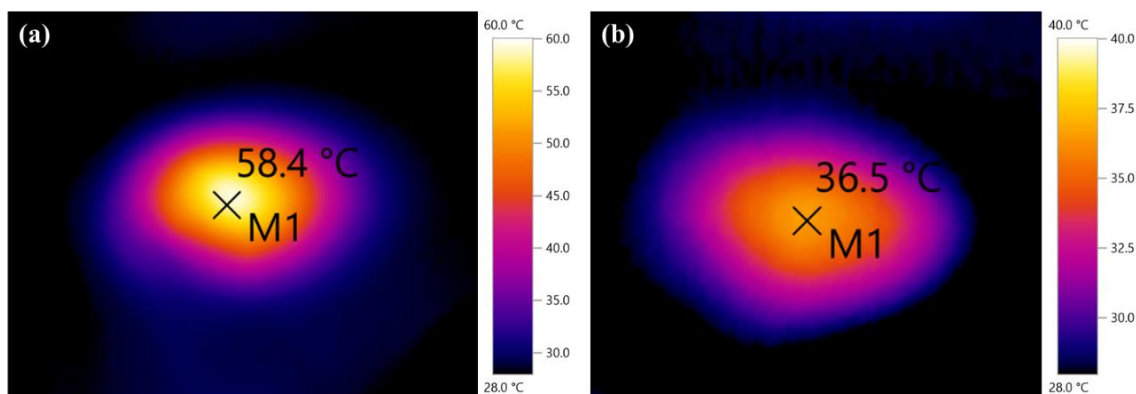
Sự tăng mạnh độ hấp thụ ánh sáng khi có mặt của CDs được giải thích dựa trên sự thay đổi về độ rộng vùng cấm khi các hạt co cụm và tương tác điện tử - lỗ trống giữa CDs và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Do số lượng lớn các liên kết  $\pi$  trong các liên kết C=C và C=O bên trong lõi và trên bề mặt. Ngoài ra, khi ở trạng thái rắn, các chấm CDs co cụm hình thành nên mạng lưới liên kết  $\pi$ , giúp thu hẹp độ rộng vùng cấm [142, 148]. Do vậy, CDs có thể hấp thụ gần như toàn bộ bước sóng của ánh sáng mặt trời [88]. Khi được chiếu sáng, các điện tử trong liên kết  $\pi$  dễ dàng bị kích thích từ  $\pi \rightarrow \pi^*$ , năng lượng sau đó được giải phóng dưới dạng nhiệt. Tương tự như CDs, nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có độ rộng vùng cấm hẹp cỡ 0,1 eV, các điện tử dễ dàng bị kích thích bởi các bước sóng trong vùng ánh sáng mặt trời [80, 155]. Ngoài ra, liên kết giữa  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và CDs thúc đẩy sự hình thành và trao đổi điện tử - lỗ trống giữa 2 vật liệu này, giúp tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  [96].



Hình 4. 22. Nhiệt độ của màng bay hơi chế tạo từ  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ở trạng thái khô và ướt.

Nhiệt độ bề mặt của các màng được ghi nhận trên Hình 4.22. Có thể thấy, nhiệt độ của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  luôn cao hơn nhiệt độ của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ở cả hai trạng thái khô và ướt. Ở trạng thái khô, nhiệt độ của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  đạt giá trị nhiệt độ ổn định ở trên 55 °C, cao hơn khoảng 5 °C so với màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Tương tự, nhiệt độ của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  đạt trên 36 °C ở trạng thái ướt, cao hơn 3 °C so với màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Kết quả trên phù hợp với kết quả về khả năng hấp thụ ánh sáng mặt trời của hai vật

liệu đã được đề cập trước. Nhiệt độ của màng bay hơi cũng được kiểm chứng thông qua ảnh chụp nhiệt độ bằng camera hồng ngoại (Hình 4.23). Ở vùng trung tâm, nhiệt độ của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  đạt giá trị cao nhất tại  $58,4\text{ }^\circ\text{C}$  khi ở trạng thái khô và  $36,5\text{ }^\circ\text{C}$  khi ở trạng thái ướt. Ở khu vực rìa của màng, do sự đối lưu mạnh nên nhiệt độ ở vùng này giảm rõ rệt so với vùng trung tâm.



Hình 4. 23. Phân bố nhiệt độ của màng bay hơi  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  ở trạng thái (a) khô và (b) ướt.

Khả năng hấp thụ ánh sáng mặt trời tốt và bề mặt vật liệu có nhiều nhóm chức ưa nước cho thấy vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  có tiềm năng rất lớn trong chế tạo màng bay hơi. Các nhóm chức ưa nước như  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  và  $\text{C}-\text{OH}$  trên bề mặt hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  đóng vai trò quan trọng trong việc duy trì quá trình bay hơi liên tục nhờ vào cơ chế mao dẫn và sự tương tác với các phân tử nước. Những nhóm chức này có khả năng tạo liên kết hydro với nước, giúp di chuyển nước lên bề mặt màng dễ dàng thông qua lực hút tĩnh điện [85]. Đồng thời, kích thước nhỏ của các khe giữa các hạt nano tạo ra hiệu ứng mao dẫn, cho phép nước được vận chuyển một cách hiệu quả từ các lớp dưới lên trên, thay thế nước đã bay hơi [90]. Hiện tượng này đảm bảo bề mặt luôn được duy trì ẩm, hỗ trợ sự hóa hơi diễn ra ổn định và liên tục.

Khi hấp thụ photon, các hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  trải qua quá trình chuyển dời điện tử, trong đó các electron từ vùng hóa trị được kích thích lên vùng dẫn hoặc các trạng thái khuyết tật. Các khuyết tật cấu trúc và bề mặt trong  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tạo ra các trạng thái đuôi Urbach, làm mở rộng biên độ hấp thụ quang xuống vùng năng lượng thấp hơn và tăng cường hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt [154]. Sau khi kích thích, các electron nhanh

chóng quay trở lại trạng thái cơ bản thông qua tương tác electron-phonon, trong đó năng lượng được truyền tới mạng tinh thể dưới dạng dao động phonon, dẫn đến sự sinh nhiệt cục bộ. Ngoài ra, độ dẫn nhiệt khá tốt của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  giúp phân bố đều nhiệt lượng sinh ra, cho phép vật liệu này hoạt động như một tác nhân chuyển đổi nhiệt hiệu quả trong các hệ chuyển đổi quang nhiệt [97, 113].

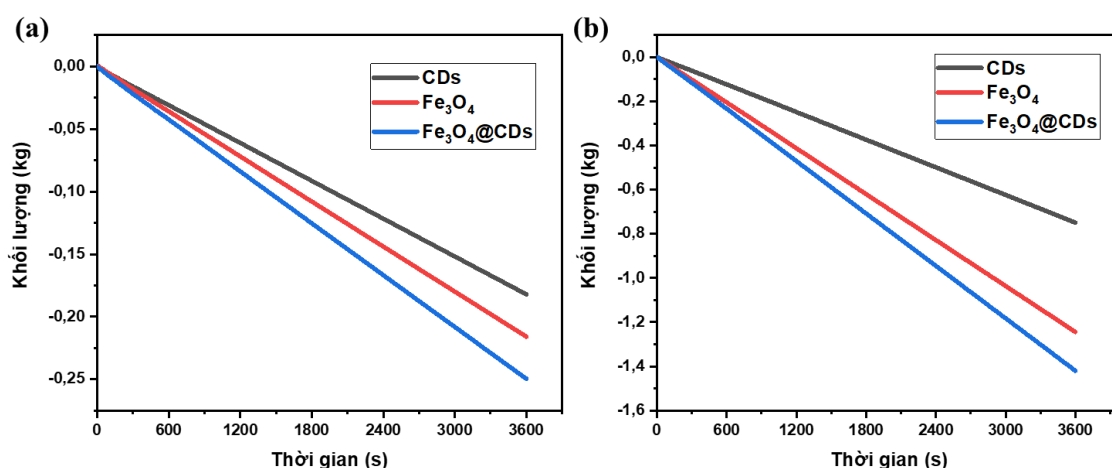
Đối với các CDs, cơ chế chuyển đổi quang nhiệt dựa trên khả năng hấp thụ quang phổ rộng, bao phủ từ vùng tử ngoại đến cận hồng ngoại. Sự hiện diện của các khuyết tật bề mặt và pha tạp dị nguyên tử đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường hiệu suất hấp thụ ánh sáng, cho phép tối ưu hóa quá trình chuyển đổi quang năng thành nhiệt năng [60]. Khi photon được hấp thụ, electron trong CDs bị kích thích lên các trạng thái năng lượng cao hơn và nhanh chóng quay về trạng thái cơ bản thông qua quá trình tương tác electron-phonon, giải phóng phần năng lượng dưới dạng nhiệt thay vì phát xạ huỳnh quang [33, 118]. Ngoài ra, kích thước nano của CDs tạo ra tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích rất lớn, giúp tăng khả năng hấp thụ ánh sáng và đẩy nhanh quá trình tản nhiệt.

Hình 4.24 cho thấy tốc độ bay hơi của các màng bay hơi khác nhau ở trong bóng tối và dưới ánh sáng mặt trời công suất  $1 \text{ kWm}^{-2}$ . Trong bóng tối (Hình 4.24a), màng bay hơi  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  có tốc độ bay hơi lớn hơn nhiều so với màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và CDs. Tốc độ bay hơi của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  đạt  $0,25 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  trong khi đó tốc độ bay hơi màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và CDs chỉ đạt  $0,216$  và  $0,182 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Khi được chiếu ánh sáng (Hình 4.24b), tốc độ bay hơi của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tăng mạnh, đạt giá trị lần lượt lên tới  $1,420$  và  $1,244 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Trong khi đó, màng CDs chỉ đạt giá trị  $0,750 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ . So sánh với các kết quả đã được công bố trong Bảng 4.1, vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  cho thấy tốc độ bay hơi ở mức cao so với các vật liệu nano tổ hợp giữa  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và các vật liệu carbon. Kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng rất tốt của vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  trong chế tạo màng bay hơi. Hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt ( $\eta$ ) của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  được tính dựa trên tỷ số giữa nhiệt lượng sinh ra để hóa hơi một lượng hơi nước và tổng nhiệt lượng mà hệ nhận được [15].

$$\eta = \frac{mh_{fg}S}{Q_s A} \quad (4.2)$$

Trong đó,  $m$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) là tốc độ nước bay hơi,  $h_{fg}$  là nhiệt hóa hơi của nước ( $2,257\cdot 10^6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$  ở 1 atm) và  $S$  ( $\text{m}^2$ ) là diện tích màng bay hơi.  $Q_s$  ( $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ) là công suất đèn chiếu sáng và  $A$  ( $\text{m}^2$ ) là diện tích được chiếu sáng.

Hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  tính được là 90,7 %, cao hơn nhiều so với 79,4 % của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . So sánh với các vật liệu tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - carbon khác ở Bảng 4. 1, có thể thấy rằng hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt của vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  rất tốt và có tiềm năng ứng dụng thực tế cao.

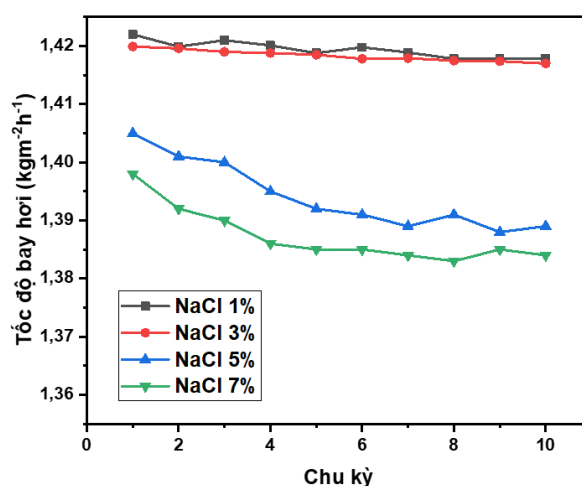


Hình 4. 24. Tốc độ bay hơi của màng bay hơi sử dụng các màng bay hơi trong (a) điều kiện bóng tối và (b) chiếu sáng dưới ánh mặt trời công suất  $1\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ .

Bảng 4. 2: So sánh tốc độ bay hơi và hiệu suất bay hơi của màng bay hơi sử dụng hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  với các nghiên cứu khác.

STT	Vật liệu hấp thụ	Tốc độ bay hơi ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt ( $\eta$ )	Tài liệu tham khảo
1	DM/PVA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{cotton}$ composites	1,32	82,9	[6]

2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -D-wood	1,30	73	[104]
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C	1,07	67	[10]
4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PET	1,59	98,6	[151]
5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PVDF-HFP	0,97	84,1	[108]
<b>6</b>	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs</b>	<b>1,420</b>	<b>90,7</b>	<b>Trong luận án</b>

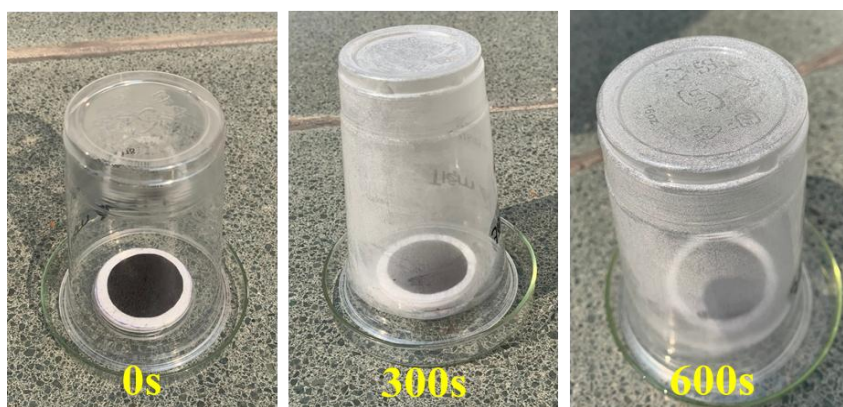


Hình 4. 25. Đồ thị so sánh tốc độ bay hơi của hệ sau 10 chu kỳ sử dụng ở các nồng độ muối NaCl khác nhau.

Hình 4.25 cho thấy độ ổn định của màng bay hơi trong các môi trường nước có nồng độ muối NaCl khác nhau. Trong môi trường có độ mặn thấp dưới 3 %, tốc độ bay hơi của màng gần như không thay đổi sau 10 chu kỳ. Cụ thể, tốc độ bay hơi của màng chỉ giảm 0,3 % sau 10 chu kỳ bay hơi với nồng độ muối là 3 %. Trong khi đó, tốc độ bay hơi của màng giảm xuống khoảng 1,40 kgm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> trong môi trường có nồng độ muối là 5 và 7 % và tốc độ bay hơi của màng giảm xuống xấp xỉ 1,39 kgm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> sau 10 chu kỳ. Nguyên nhân của sự giảm là do sự tích tụ của muối bên trên bề mặt của hạt nano tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs. Trong quá trình bay hơi, hạt muối được tích tụ trên bề

mặt của màng làm giảm lượng ánh sáng nhận được của các hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ . Hơn thế nữa, các tinh thể muối hình thành ngăn chặn sự dẫn nước lên trên bề mặt màng dẫn tới gián đoạn quá trình bay hơi. Sau nhiều chu kỳ bay hơi, lượng muối tích tụ trên hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  tăng dần dẫn tới sự giảm dần của tốc độ bay hơi sau nhiều chu kỳ.

Hiện tượng ngưng tụ trên hệ bay hơi nước có thể dễ dàng quan sát trên mô hình thực tế (Hình 4.26). Tại thời điểm ban đầu, tấm chắn bên trên màng bay hơi trong suốt và chưa có sự xuất hiện của hơi nước trên bề mặt. Sau 300 giây, độ ẩm bên trong hệ bay hơi tăng mạnh do quá trình bay hơi giúp hình thành các hạt nước nhỏ bao phủ mặt trong của tấm chắn. Ở thời điểm 600 giây, dễ dàng quan sát thấy các giọt nước lớn hình thành ở mặt trong tấm chắn. Các giọt nước này sau khi có kích thước đủ lớn sẽ tụ lại và chảy xuống dưới nhờ tác dụng của trọng lực. Từ đây, nước ngưng tụ có thể dễ dàng được thu hồi.



Hình 4. 26. Ảnh chụp hiện tượng ngưng tụ hơi nước của hệ bay hơi.

#### KẾT LUẬN CHƯƠNG 4

Trong chương 4, luận án đã trình bày:

- Ứng dụng của CDs trong cảm biến pH với khoảng pH tuyến tính từ 7 tới 11. Cơ chế cảm biến pH của CDs đã được đưa ra dựa trên sự tạo thành và phá hủy các liên kết hydro giữa CDs và các phân tử nước xung quanh.
- Chế tạo thành công SE-CDs có đỉnh phát xạ ở 450 nm. SE-CDs được ứng dụng

trong phát hiện chọn lọc ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Khoảng tuyến tính từ 10 – 100  $\mu\text{M}$  và giới hạn phát hiện đạt 0,6  $\mu\text{M}$  ( $\approx 0,034$  ppm).

- Chế tạo thành công DE-CDs với hai đỉnh phát xạ ở 433 nm và 513 nm bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. DE-CDs được ứng dụng trong phát hiện chọn lọc ion  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$ . Giới hạn phát hiện đối với ion  $\text{Fe}^{3+}$  là 4,739 ppm ( $\approx 84,9$   $\mu\text{M}$ ) trong khoảng tuyến tính từ 0,5 – 100 ppm. Đối với ion  $\text{Pb}^{2+}$ , giới hạn phát hiện đạt và 0,797 ppm ( $\approx 3,85$   $\mu\text{M}$ ) trong khoảng tuyến tính từ 0,5 – 25 ppm. Cơ chế cảm biến của DE-CDs đã được đưa ra dựa trên hiệu ứng tái hấp thụ với ion  $\text{Fe}^{3+}$  và tăng cường huỳnh quang do tụ đám đối với ion  $\text{Pb}^{2+}$ .
- Tính chất lý hóa của các hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ CDs đã được khảo sát. Hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ CDs có kích thước trung bình là 19,78 nm, trên bề mặt chứa nhiều nhóm chức ưa nước -OH, -COOH và C-OH. Hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ CDs có độ hấp thụ đạt gần 90 % các bước sóng trong dải từ 200 tới 2000 nm.
- Ứng dụng hạt nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ CDs làm màng bay hơi. Tốc độ bay hơi của màng đạt 1,420  $\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Tốc độ bay hơi của màng sau 10 chu kỳ giảm 0,3 % trong môi trường có nồng độ muối là 3 %.

## KẾT LUẬN CHUNG

- Đã chế tạo thành công các mẫu CDs bằng phương pháp thủy nhiệt. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đã được nghiên cứu chi tiết trên mẫu CDs chế tạo từ glucose và acid citric. Các mẫu CDs có kích thước trung bình nhỏ hơn 10 nm. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên thì cấu trúc lõi của CDs chuyển từ dạng vô định hình sang tinh thể. Tuy nhiên, không có sự hình thành và mất đi của các nhóm chức trên bề mặt CDs.
- Ảnh hưởng của các yếu tố: pH, ion và thời gian bảo quản tới cường độ huỳnh quang của CDs đã được khảo sát. Khi môi trường có pH thay đổi, cường độ huỳnh quang của CDs thay đổi đáng kể ở môi trường pH < 3 hoặc pH > 11. Khi có mặt của các ion kim loại khác nhau, hiệu ứng dập tắt huỳnh quang chỉ xảy ra khi có mặt của ion Fe<sup>3+</sup>. CDs có độ bền quang tốt và hiệu suất lượng tử nhỏ hơn 1 %.
- Đã chế tạo thành công mẫu SE-CDs và DE-CDs bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. SE-CDs được ứng dụng trong phát hiện chọn lọc ion Fe<sup>3+</sup> trong nước. với khoảng tuyến tính đối với ion Fe<sup>3+</sup> từ 0 – 100 ppm và giới hạn phát hiện là 0,6 μM (≈ 0,034 ppm). SE-CDs có khả năng chọn lọc Fe<sup>3+</sup> tốt, trong các môi trường chứa các ion kim loại khác như Cu, Ni, Mn, Pb và Fe<sup>2+</sup>, cường độ huỳnh quang của SE-CDs thay đổi không đáng kể. DE-CDs phát xạ kép tại 433 nm và 513 nm được ứng dụng trong phát hiện cùng lúc ion Fe<sup>3+</sup> và Pb<sup>2+</sup>. Khoảng tuyến tính đối với ion Pb<sup>2+</sup> và Fe<sup>3+</sup> lần lượt là 0,5 – 25 ppm và 0 – 100 ppm. Giới hạn phát hiện đối với ion Pb<sup>2+</sup> và Fe<sup>3+</sup> lần lượt là 0,797 (≈ 3,85 μM) và 4,739 ppm (≈ 84,9 μM). DE-CDs phép phát hiện chọn lọc tốt các ion Pb<sup>2+</sup> và Fe<sup>3+</sup> trong môi trường có chứa các ion kim loại khác như Al, Cu, K, Na và Ni.
- Đã chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs ứng dụng trong chế tạo màng bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời. Vật liệu có độ hấp thụ ánh sáng mặt trời gần 90 % trên toàn bộ các bước sóng trong phổ bức xạ mặt trời. Dưới ánh sáng 1 kWm<sup>-2</sup>, tốc độ bay hơi của màng đạt 1,420 kgm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>. Tốc độ bay hơi có sự giảm nhẹ sau 10 chu kỳ sử dụng trong môi trường nước có nồng độ muối là từ 1 – 7%.

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ SỬ DỤNG  
TRONG LUẬN ÁN**

- 1, **Hoang N. M.**, Ngoc N. T. B., Huong P. T. L., Huyen P. T. T., Duy D. Q., Dao V. D., Tu L. T. (2023), "Dual emission carbon dots for simultaneous detections of  $Pb^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions in water via distinct sensing mechanisms", *Journal of Fluorescence* Vol. 4 (33), pp. 1359-1366.
- 2, **Hoang N. M.**, Ngoc N. T. B., Thao L. T. P., Tran N.-A., Hanh D. T. M., Huong P. T. L., Dao Q.-D., Tu L. T., Nang H. X., Dao V.-D. (2023), "Experimental synthesis of dual-emission carbon dots: The role of reaction temperature", *Inorganic Chemistry Communications* Vol. 148, pp. 110301.
- 3, **Hoang N. M.**, Thi Bich Ngoc N., Thi Lan Huong P., Dao Q.-D., Nam Anh T., Thi Hai Linh D., Nguyen V. T., Tuan Tu L., Xuan Nang H., Dao V.-D. (2024), "Hydrogen bonding effect on pH-sensing mechanism of carbon dots", *Inorganic Chemistry Communications* Vol. 160, pp. 111944.
- 4, **Hoang N. M.**, Ngoc N. T. B., Huy H. V., Dao Q. D., Le T. T., Dang H.-L. T., Tran N.-A., Minh V. Q., Van Tan T., Lien D. T., Huyen N. T. K., Dao V.-D. (2023), "Use of carbon materials for constructing a closed water treatment system", *Journal of Power Sources* Vol. 573, pp. 233111.

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN  
ĐẾN LUẬN ÁN**

- 1, **Hoang N. M.**, Thao L. T. P., Huong P. T. L., Duy D. Q., Dang H.-L. T., Tran N.-A., Huyen N. T. K., Dao V.-D., Tu L. T. (2022), "Low-temperature hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from green precursors for detection of Fe(III) ions in water", *Vietnam Journal of Science and Technology* Vol. 6A (60), pp. 141-149.
- 2, **Hoang N. M.**, Thao L. T. P., Huyen P. T. T., Huong P. T. L., Duy D. Q., Dao V.-D., Tu L. T. (2020), "Green synthesis of carbon dots from charcoal and lemon juice for heavy metal detection", *The 12th National Conference on Solid State Physics & Materials Science*, pp. 763-765.
- 3, **Hoang N. M.**, Ngoc N. T. B., Lung O. X., Huong P. T. L., Huyen P. T. T., Dao V.-D., Tu L. T. (2022), "Sea urchin driven 3D structure self-assembling using nanomagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C particles for highly efficient solar steam generation", *The 5th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology*, pp. 82-85.
- 4, **Hoang N. M.**, Ngoc N. T. B., Hanh D. T. M., Huong P. T. L., Huyen P. T. T., Thiem L. V., Dao V.-D., Tu L. T. (2022), "Facile synthesis of carbon spheres applying in solar steam generation and wastewater treatment", *The 5th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology*, pp. 134-136.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Alafeef M., Srivastava I., Aditya T., Pan D. (2024), "Carbon Dots: From Synthesis to Unraveling the Fluorescence Mechanism", *Small* Vol. 20 (4), pp. 2303937.
- [2] Ali M.S., Bhunia N., Ali M.S., Karmakar S., Mukherjee P., Chattopadhyay D. (2023), "Fluorescent N-doped carbon quantum dots: A selective detection of  $\text{Fe}^{3+}$  and understanding its mechanism", *Chemical Physics Letters* Vol. 825, pp. 140574.
- [3] Allahbakhsh A. (2021), "Nitrogen-doped graphene quantum dots hydrogels for highly efficient solar steam generation", *Desalination* Vol. 517, pp. 115264.
- [4] Bai H., Tu Z., Liu Y., Tai Q., Guo Z., Liu S. (2020), "Dual-emission carbon dots-stabilized copper nanoclusters for ratiometric and visual detection of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ions and  $\text{Cd}^{2+}$  ions", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 386, pp. 121654.
- [5] Bai J., Yuan G., Zhu Y., Huang Z., Zhang L., Wang X., Wu S., Ren L. (2021), "Study on the Origin of Fluorescence by Using Dual-Emission Carbon Dots", *The Journal of Physical Chemistry C* Vol. 125 (33), pp. 18543-18551.
- [6] Bai Z., Xu H., Yang B., Yao J., Li G., Guo K., Wang N., Liang N.J.M. (2022), "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Diatomite-Decorated Cotton Evaporator for Continuous Solar Steam Generation and Water Treatment", *Materials* Vol. 15 (17), pp. 6110.
- [7] Bogireddy N.K.R., Sotelo Rios S.E., Agarwal V. (2021), "Simple one step synthesis of dual-emissive heteroatom doped carbon dots for acetone sensing in commercial products and Cr (VI) reduction", *Chemical Engineering Journal* Vol. 414, pp. 128830.
- [8] Buchberger W., Haddad P.R., Alexander P.W. (1991), "Separation of metal complexes of ethylenediaminetetraacetic acid in environmental water samples by ion chromatography with UV and potentiometric detection", *Journal of Chromatography A* Vol. 558 (1), pp. 181-186.
- [9] Chandra S., Pradhan S., Mitra S., Patra P., Bhattacharya A., Pramanik P., Goswami A. (2014), "High throughput electron transfer from carbon dots to chloroplast: a rationale of enhanced photosynthesis", *Nanoscale* Vol. 6 (7), pp. 3647-3655.

- [10] Chen R., Zhu K., Gan Q., Yu Y., Zhang T., Liu X., Ye M., Yin Y. (2017), "Interfacial solar heating by self-assembled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C film for steam generation", *Materials Chemistry Frontiers* Vol. 1 (12), pp. 2620-2626.
- [11] Chen Y., Lian H., Wei Y., He X., Chen Y., Wang B., Zeng Q., Lin J. (2018), "Concentration-induced multi-colored emissions in carbon dots: origination from triple fluorescent centers", *Nanoscale* Vol. 10 (14), pp. 6734-6743.
- [12] Chen Y., Sun X., Pan W., Yu G., Wang J. (2020), "Fe<sup>3+</sup>-sensitive carbon dots for detection of Fe<sup>3+</sup> in aqueous solution and intracellular imaging of Fe<sup>3+</sup> inside fungal cells", *Frontiers in Chemistry* Vol. 7, pp. 911.
- [13] Dager A., Uchida T., Maekawa T., Tachibana M. (2019), "Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning", *Scientific Reports* Vol. 9 (1), pp. 14004.
- [14] Dao V.-D. (2021), "An experimental exploration of generating electricity from nature-inspired hierarchical evaporator: The role of electrode materials", *Science of the Total Environment* Vol. 759, pp. 143490.
- [15] Dao V.-D., Choi H.-S. (2018), "Carbon-Based Sunlight Absorbers in Solar-Driven Steam Generation Devices", *Global Challenges* Vol. 2 (2), pp. 1700094.
- [16] Dao V.-D., Vu N.H., Choi H.-S. (2020), "All day Limnobium laevigatum inspired nanogenerator self-driven via water evaporation", *Journal of Power Sources* Vol. 448, pp. 227388.
- [17] Dao V.-D., Vu N.H., Yun S. (2020), "Recent advances and challenges for solar-driven water evaporation system toward applications", *Nano Energy* Vol. 68, pp. 104324.
- [18] de Medeiros T.V., Manioudakis J., Noun F., Macairan J.-R., Victoria F., Naccache R. (2019), "Microwave-assisted synthesis of carbon dots and their applications", *Journal of Materials Chemistry C* Vol. 7 (24), pp. 7175-7195.

- [19] Ding H., Li X.-H., Chen X.-B., Wei J.-S., Li X.-B., Xiong H.-M. (2020), "Surface states of carbon dots and their influences on luminescence", *Journal of Applied Physics* Vol. 127 (23), pp. 231101.
- [20] Ding H., Yu S.-B., Wei J.-S., Xiong H.-M. (2016), "Full-Color Light-Emitting Carbon Dots with a Surface-State-Controlled Luminescence Mechanism", *ACS Nano* Vol. 10 (1), pp. 484-491.
- [21] Djellabi R., Noureen L., Dao V.-D., Meroni D., Falletta E., Dionysiou D.D., Bianchi C.L. (2022), "Recent advances and challenges of emerging solar-driven steam and the contribution of photocatalytic effect", *Chemical Engineering Journal* Vol. 431, pp. 134024.
- [22] Dong X., Shi L., Zhou W., Shuang S. (2023), "Ratiometric dual-emission carbon dots coupled with smartphone for visual quantification of  $\text{Co}^{2+}$  and EDTA and biological sensing", *Microchemical Journal* Vol. 189, pp. 108471.
- [23] Dua S., Kumar P., Pani B., Kaur A., Khanna M., Bhatt G. (2023), "Stability of carbon quantum dots: a critical review", *RSC Adv* Vol. 13 (20), pp. 13845-13861.
- [24] Duc N.N., Dang C.H., Vinh H.T., Hong V.D. (2021), "Peroxidase-like activity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /carbon core-shell nanostructured: effects of carbon shell thickness for application to glucose biosensor", *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* Vol. 10 (2), pp. 109-113.
- [25] Ehtesabi H., Hallaji Z., Najafi Nobar S., Bagheri Z. (2020), "Carbon dots with pH-responsive fluorescence: a review on synthesis and cell biological applications", *Mikrochim Acta* Vol. 187 (2), pp. 150.
- [26] Emam A.N., Loutfy S.A., Mostafa A.A., Awad H., Mohamed M.B. (2017), "Cyto-toxicity, biocompatibility and cellular response of carbon dots–plasmonic based nano-hybrids for bioimaging", *RSC Advances* Vol. 7 (38), pp. 23502-23514.
- [27] Falco C., Baccile N., Titirici M.-M.J.G.C. (2011), "Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons", Vol. 13 (11), pp. 3273-3281.

- [28] Fang Q., Dong Y., Chen Y., Lu C.-H., Chi Y., Yang H.-H., Yu T. (2017), "Luminescence origin of carbon based dots obtained from citric acid and amino group-containing molecules", *Carbon* Vol. 118, pp. 319-326.
- [29] Foner S. (1959), "Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer", *Review of Scientific Instruments* Vol. 30 (7), pp. 548-557.
- [30] Fu H., Ji Z., Chen X., Cheng A., Liu S., Gong P., Li G., Chen G., Sun Z., Zhao X., Cheng F., You J. (2017), "A versatile ratiometric nanosensing approach for sensitive and accurate detection of  $\text{Hg}^{2+}$  and biological thiols based on new fluorescent carbon quantum dots", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* Vol. 409 (9), pp. 2373-2382.
- [31] Gao X., Ding C., Zhu A., Tian Y. (2014), "Carbon-Dot-Based Ratiometric Fluorescent Probe for Imaging and Biosensing of Superoxide Anion in Live Cells", *Analytical Chemistry* Vol. 86 (14), pp. 7071-7078.
- [32] Gao Z., Wang L., Su R., Huang R., Qi W., He Z. (2015), "A carbon dot-based "off-on" fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of phytic acid", *Biosensors and Bioelectronics* Vol. 70, pp. 232-238.
- [33] Ghosh S., Chizhik A.M., Karedla N., Dekaliuk M.O., Gregor I., Schuhmann H., Seibt M., Bodensiek K., Schaap I.A., Schulz O.J.N.I. (2014), "Photoluminescence of carbon nanodots: dipole emission centers and electron-phonon coupling", Vol. 14 (10), pp. 5656-5661.
- [34] Habila M.A., Alothman Z.A., El-Toni A.M., Al-Tamrah S.A., Soylak M., Labis J.P. (2017), "Carbon-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with surface amido groups for magnetic solid phase extraction of Cr(III), Co(II), Cd(II), Zn(II) and Pb(II) prior to their quantitation by ICP-MS", *Microchimica Acta* Vol. 184 (8), pp. 2645-2651.
- [35] Hamd-Ghadareh S., Hamah-Ameen B.A., Salimi A., Fathi F., Soleimani F. (2019), "Ratiometric enhanced fluorometric determination and imaging of intracellular microRNA-155 by using carbon dots, gold nanoparticles and rhodamine B for signal amplification", *Mikrochim Acta* Vol. 186 (7), pp. 469.

- [36] He L., Zhang H., Fan H., Jiang X., Zhao W., Xiang G.Q. (2018), "Carbon-dot-based dual-emission silica nanoparticles as a ratiometric fluorescent probe for vanadium(V) detection in mineral water samples", *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* Vol. 189, pp. 51-56.
- [37] He M., Zhang J., Wang H., Kong Y., Xiao Y., Xu W. (2018), "Material and Optical Properties of Fluorescent Carbon Quantum Dots Fabricated from Lemon Juice via Hydrothermal Reaction", *Nanoscale Res Lett* Vol. 13 (1), pp. 175.
- [38] Hoan B.T., Thanh T.T., Tam P.D., Trung N.N., Cho S., Pham V.-H. (2019), "A green luminescence of lemon derived carbon quantum dots and their applications for sensing of  $V^{5+}$  ions", *Materials Science and Engineering: B* Vol. 251, pp. 114455.
- [39] Hoan B.T., Van Huan P., Van H.N., Nguyen D.H., Tam P.D., Nguyen K.T., Pham V.H. (2018), "Luminescence of lemon-derived carbon quantum dot and its potential application in luminescent probe for detection of  $Mo^{6+}$  ions", *Luminescence* Vol. 33 (3), pp. 545-551.
- [40] Hoang N.M., Ngoc N.T.B., Huong P.T.L., Huyen P.T.T., Duy D.Q., Dao V.-D., Tu L.T. (2023), "Dual Emission Carbon Dots for Simultaneous Detections of  $Pb^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  Ions in Water Via Distinct Sensing Mechanisms", *Journal of Fluorescence* Vol. 33 (4), pp. 1359-1366.
- [41] Hoang N.M., Ngoc N.T.B., Thao L.T.P., Tran N.-A., Hanh D.T.M., Huong P.T.L., Dao Q.-D., Tu L.T., Nang H.X., Dao V.-D. (2023), "Experimental synthesis of dual-emission carbon dots: The role of reaction temperature", *Inorganic Chemistry Communications* Vol. 148, pp. 110301.
- [42] Hoang Q.B., Mai V.T., Nguyen D.K., Truong D.Q., Mai X.D. (2019), "Crosslinking induced photoluminescence quenching in polyvinyl alcohol-carbon quantum dot composite", *Materials Today Chemistry* Vol. 12, pp. 166-172.
- [43] Hou Q., Xue C., Li N., Wang H., Chang Q., Liu H., Yang J., Hu S. (2019), "Self-assembly carbon dots for powerful solar water evaporation", *Carbon* Vol. 149, pp. 556-563.

- [44] Hu J., Zhang C.Y. (2013), "Simple and accurate quantification of quantum yield at the single-molecule/particle level", *Anal Chem* Vol. 85 (4), pp. 2000-2004.
- [45] Hu Y., Ma H., Wu M., Lin T., Yao H., Liu F., Cheng H., Qu L. (2022), "A reconfigurable and magnetically responsive assembly for dynamic solar steam generation", *Nature Communications* Vol. 13 (1), pp. 4335.
- [46] Hu Y., Yang J., Tian J., Yu J.-S. (2015), "How do nitrogen-doped carbon dots generate from molecular precursors? An investigation of the formation mechanism and a solution-based large-scale synthesis", *Journal of Materials Chemistry B* Vol. 3 (27), pp. 5608-5614.
- [47] Hu Y., Yang Z., Lu X., Guo J., Cheng R., Zhu L., Wang C.F., Chen S. (2020), "Facile synthesis of red dual-emissive carbon dots for ratiometric fluorescence sensing and cellular imaging", *Nanoscale* Vol. 12 (9), pp. 5494-5500.
- [48] Huang Q., Liang X., Yan C., Liu Y. (2021), "Review of interface solar-driven steam generation systems: High-efficiency strategies, applications and challenges", *Applied Energy* Vol. 283, pp. 116361.
- [49] Irshad M.S., Wang X., Abbas A., Yu F., Li J., Wang J., Mei T., Qian J., Wu S., Javed M.Q. (2021), "Salt-resistant carbon dots modified solar steam system enhanced by chemical advection", *Carbon* Vol. 176, pp. 313-326.
- [50] Jalili R., Khataee A., Rashidi M.-R., Luque R. (2019), "Dual-colored carbon dot encapsulated metal-organic framework for ratiometric detection of glutathione", *Sensors and Actuators B: Chemical* Vol. 297, pp. 126775.
- [51] Ji C., Wang T., Wang Y., Yang H. (2024), "Highly efficient solar water evaporation by wood through one-step in-situ synthesis of carbon dots", *Chemical Engineering Journal* Vol. 479, pp. 147680.
- [52] Jiang Q., Jing Y., Ni Y., Gao R., Zhou P. (2020), "Potentiality of carbon quantum dots derived from chitin as a fluorescent sensor for detection of  $\text{ClO}^-$ ", *Microchemical Journal* Vol. 157, pp. 105111.

- [53] Jiang Y., Gong Y., Guo C., Xiang X. (2025), "Carbon nanotube-nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite graphene hydrogel with optimized 3D structure for high-performance solar evaporation", *Desalination* Vol. 608, pp. 118840.
- [54] Kainth S., Maity B., Shetti N.P., Basu S., Kakarla R.R. (2023), "Dual emissive carbon dots: Synthesis strategies, properties and its ratiometric sensing applications", *Nano-Structures & Nano-Objects* Vol. 33, pp. 100931.
- [55] Keimer B., Moore J.E. (2017), "The physics of quantum materials", *Nature Physics* Vol. 13 (11), pp. 1045-1055.
- [56] Kuang Y., Chen L., Lu J., Tian X., Yang C., Li Y., Lu L., Nie Y. (2018), "A carbon-dot-based dual-emission probe for ultrasensitive visual detection of copper ions", *New Journal of Chemistry* Vol. 42 (24), pp. 19771-19778.
- [57] Kumar U., Upadhyay S. (2020), "Structural, microstructure, optical, and dielectric properties of Sr<sub>1.99</sub>M<sub>0.01</sub>SnO<sub>4</sub> (M: La, Nd, Eu) Ruddlesden–Popper oxide", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* Vol. 31 (7), pp. 5721-5730.
- [58] Lê Thành C. (2017), "High Resolution Transmission Electron Microscopy: an Important Tool for Nano-scaled Materials Research", *The University of Danang - Journal of Science and Technology* Vol. (1), pp. 19-24.
- [59] Levi A.F.J. (2018), *Semiconductor band structure and heterostructures*, Morgan & Claypool Publishers, pp. 18.
- [60] Li F., Yang D., Xu H. (2019), "Non-Metal-Heteroatom-Doped Carbon Dots: Synthesis and Properties", *Chemistry–A European Journal* Vol. 25 (5), pp. 1165-1176.
- [61] Li L.-p., Ren X.-f., Bai P.-r., Liu Y., Xu W.-y., Xie J., Zhang R.-p. (2021), "Near-infrared emission carbon dots for bio-imaging applications", *New Carbon Materials* Vol. 36 (3), pp. 632-638.
- [62] Li P., Li S.F.Y. (2020), "Recent advances in fluorescence probes based on carbon dots for sensing and speciation of heavy metals", *Nanophotonics* Vol. 10 (2), pp. 877-908.

- [63] Li P., Li S.F.Y. (2021), "Recent advances in fluorescence probes based on carbon dots for sensing and speciation of heavy metals", *Nanophotonics* Vol. 10 (2), pp. 877-908.
- [64] Li X., Zhang S., Kulinich S.A., Liu Y., Zeng H. (2014), "Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be<sup>2+</sup> detection", *Scientific Reports* Vol. 4 (1), pp. 4976.
- [65] Li Y., Liu Y., Shang X., Chao D., Zhou L., Zhang H. (2018), "Highly sensitive and selective detection of Fe<sup>3+</sup> by utilizing carbon quantum dots as fluorescent probes", *Chemical Physics Letters* Vol. 705, pp. 1-6.
- [66] Liu C., Zhang F., Hu J., Gao W., Zhang M. (2021), "A Mini Review on pH-Sensitive Photoluminescence in Carbon Nanodots", *Frontiers in chemistry* Vol. 8, pp.
- [67] Liu L. (2023), *Structure and Formation Mechanism of Glucose-Derived Humins*, Springer Nature Singapore, Singapore, pp. 33-55.
- [68] Liu M.L., Chen B.B., Li C.M., Huang C.Z. (2019), "Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications", *Green Chemistry* Vol. 21 (3), pp. 449-471.
- [69] Liu X., Zhang N., Bing T., Shangguan D. (2014), "Carbon Dots Based Dual-Emission Silica Nanoparticles as a Ratiometric Nanosensor for Cu<sup>2+</sup>", *Analytical Chemistry* Vol. 86 (5), pp. 2289-2296.
- [70] Liu Y., Duan W., Song W., Liu J., Ren C., Wu J., Liu D., Chen H. (2017), "Red Emission B, N, S-co-Doped Carbon Dots for Colorimetric and Fluorescent Dual Mode Detection of Fe<sup>3+</sup> Ions in Complex Biological Fluids and Living Cells", *ACS Appl Mater Interfaces* Vol. 9 (14), pp. 12663-12672.
- [71] Liu Y., Huang H., Cao W., Mao B., Liu Y., Kang Z. (2020), "Advances in carbon dots: from the perspective of traditional quantum dots", *Materials Chemistry Frontiers* Vol. 4 (6), pp. 1586-1613.

- [72] Loh K.-S., Lee Y.H., Musa A., Salmah A.A., Zamri I. (2008), "Use of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles for Enhancement of Biosensor Response to the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid", *Sensors* Vol. 8 (9), pp. 5775-5791.
- [73] Long P.T., Quỳnh N.T., Châm Đ.T., Thúy D.D., Loan Đ.T.K., Thu B.T., Hà B.T., Ngọc Đ.T.M., Hường N.T.T., Anh, Technology (2018), "Ảnh hưởng của nhóm chức quang học trên bề mặt đến tính chất quang của chấm lượng tử carbon", *TNU Journal of Science and Technology* Vol. 189 (13), pp. 143-148.
- [74] Lu H., Yu C., Xu S. (2019), "A dual reference ion-imprinted ratiometric fluorescence probe for simultaneous detection of silver (I) and lead (II)", *Sensors and Actuators B: Chemical* Vol. 288, pp. 691-698.
- [75] Lu S., Wu D., Li G., Lv Z., Chen Z., Chen L., Chen G., Xia L., You J., Wu Y. (2016), "Carbon dots-based ratiometric nanosensor for highly sensitive and selective detection of mercury(ii) ions and glutathione", *RSC Advances* Vol. 6 (105), pp. 103169-103177.
- [76] Ma J., Sun L., Gao F., Zhang S., Zhang Y., Wang Y., Zhang Y., Ma H. (2023), "A Review of Dual-Emission Carbon Dots and Their Applications", *Molecules* Vol. 28 (24), pp. 8134.
- [77] Makuła P., Pacia M., Macyk W. (2018), "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra", *The Journal of Physical Chemistry Letters* Vol. 9 (23), pp. 6814-6817.
- [78] Migliorini F., Belmuso S., Dondè R., De Iuliis S., Altman I. (2022), "To optical properties of carbon nanoparticles: A need in comprehending Urbach energy", *Carbon Trends* Vol. 8, pp. 100184.
- [79] Minh Hoang N., Thi Bich Ngoc N., Thi Lan Huong P., Dao Q.-D., Nam Anh T., Thi Hai Linh D., Nguyen V., Tuan Tu L., Xuan Nang H., Dao V.-D. (2024), "Hydrogen bonding effect on pH-sensing mechanism of carbon dots", *Inorganic Chemistry Communications* Vol. 160, pp. 111944.

- [80] Mishra P., Patnaik S., Parida K. (2019), "An overview of recent progress on noble metal modified magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for photocatalytic pollutant degradation and H<sub>2</sub> evolution", *Catalysis Science & Technology* Vol. 9 (4), pp. 916-941.
- [81] Molaei M.J. (2020), "Principles, mechanisms, and application of carbon quantum dots in sensors: a review", *Analytical Methods* Vol. 12 (10), pp. 1266-1287.
- [82] Moon H., Lee C., Lee W., Kim J., Chae H. (2019), "Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films, and Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications", *Adv Mater* Vol. 31 (34), pp. e1804294.
- [83] Murru C., Badía-Laíño R., Díaz-García M.E.J.A. (2020), "Synthesis and characterization of green carbon dots for scavenging radical oxygen species in aqueous and oil samples", Vol. 9 (11), pp. 1147.
- [84] Nayak S., Das P., Singh M.K. (2021), "Carbon dot with aggregation induced emission and pH triggered disintegration", *Colloid and Interface Science Communications* Vol. 45, pp. 100537.
- [85] Nguyen M.H., Ngoc N.T.B., Huy H.V., Dao Q.D., Le T.T., Dang H.-L.T., Tran N.-A., Minh V.Q., Van Tan T., Lien D.T., Huyen N.T.K., Dao V.-D. (2023), "Use of carbon materials for constructing a closed water treatment system", *Journal of Power Sources* Vol. 573, pp. 233111.
- [86] Ozyurt D., Kobaisi M.A., Hocking R.K., Fox B. (2023), "Properties, synthesis, and applications of carbon dots: A review", *Carbon Trends* Vol. 12, pp. 100276.
- [87] Pang S., Liu S. (2020), "Dual-emission carbon dots for ratiometric detection of Fe<sup>3+</sup> ions and acid phosphatase", *Analytica Chimica Acta* Vol. 1105, pp. 155-161.
- [88] Paściak A., Marin R., Abiven L., Pilch-Wróbel A., Misiak M., Xu W., Prorok K., Bezkrovnyi O., Marciniak Ł., Chanéac C., Gazeau F., Bazzi R., Roux S., Viana B., Lehto V.-P., Jaque D., Bednarkiewicz A. (2022), "Quantitative Comparison of the Light-to-Heat Conversion Efficiency in Nanomaterials Suitable for Photothermal Therapy", *ACS Applied Materials & Interfaces* Vol. 14 (29), pp. 33555-33566.
- [89] Pham X.N., Nguyen T.P., Pham T.N., Tran T.T.N., Tran T.V.T. (2016), "Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their

application in curcumin drug delivery", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 7 (4), pp. 045010.

[90] Poudel S., Zou A., Maroo S.C., interfaces (2020), "Droplet evaporation on porous nanochannels for high heat flux dissipation", *ACS applied materials & interfaces* Vol. 13 (1), pp. 1853-1860.

[91] Qu S., Zhou D., Li D., Ji W., Jing P., Han D., Liu L., Zeng H., Shen D. (2016), "Toward Efficient Orange Emissive Carbon Nanodots through Conjugated sp<sup>2</sup>-Domain Controlling and Surface Charges Engineering", *Advanced Materials* Vol. 28 (18), pp. 3516-3521.

[92] Quang N.K., Ha C.T.C. (2019), "Low-cost synthesis of carbon nanodots from millets for bioimaging", *MRS Advances* Vol. 4 (3), pp. 249-254.

[93] Rao H., Liu W., Lu Z., Wang Y., Ge H., Zou P., Wang X., He H., Zeng X., Wang Y. (2016), "Silica-coated carbon dots conjugated to CdTe quantum dots: a ratiometric fluorescent probe for copper(II)", *Microchimica Acta* Vol. 183 (2), pp. 581-588.

[94] Rigodanza F., Burian M., Arcudi F., Đorđević L., Amenitsch H., Prato M. (2021), "Snapshots into carbon dots formation through a combined spectroscopic approach", *Nature Communications* Vol. 12 (1), pp. 2640.

[95] Sailaja Prasannakumaran Nair S., Kottam N., S G P.K. (2020), "Green Synthesized Luminescent Carbon Nanodots for the Sensing Application of Fe<sup>3+</sup> Ions", *Journal of Fluorescence* Vol. 30 (2), pp. 357-363.

[96] Sajjadi S., Khataee A., Darvishi Cheshmeh Soltani R., Hasanzadeh A. (2019), "N, S co-doped graphene quantum dot–decorated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures: Preparation, characterization and catalytic activity", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol. 127, pp. 140-150.

[97] Sha L., Ju Y., Zhang H. (2017), "The influence of the magnetic field on the convective heat transfer characteristics of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/water nanofluids", *Applied Thermal Engineering* Vol. 126, pp. 108-116.

- [98] Shamsipur M., Barati A., Nematifar Z. (2019), "Fluorescent pH nanosensors: Design strategies and applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* Vol. 39, pp. 76-141.
- [99] Sharma A., Das J. (2019), "Small molecules derived carbon dots: synthesis and applications in sensing, catalysis, imaging, and biomedicine", *J Nanobiotechnology* Vol. 17 (1), pp. 92.
- [100] Sharma A., Gadly T., Neogy S., Ghosh S.K., Kumbhakar M. (2017), "Molecular Origin and Self-Assembly of Fluorescent Carbon Nanodots in Polar Solvents", *The Journal of Physical Chemistry Letters* Vol. 8 (5), pp. 1044-1052.
- [101] Shi L., He Y., Huang Y., Jiang B. (2017), "Recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT nanoparticles for high-efficiency solar vapor generation", *Energy Conversion and Management* Vol. 149, pp. 401-408.
- [102] Singh S., Shauloff N., Jelinek R. (2019), "Solar-Enabled Water Remediation via Recyclable Carbon Dot/Hydrogel Composites", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* Vol. 7 (15), pp. 13186-13194.
- [103] Song J., Ma Q., Liu Y., Guo Y., Feng F., Shuang S. (2019), "Novel single excitation dual-emission carbon dots for colorimetric and ratiometric fluorescent dual mode detection of Cu<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> ions", *RSC Advances* Vol. 9 (66), pp. 38568-38575.
- [104] Song L., Zhang X.-F., Wang Z., Zheng T., Yao J. (2021), "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyvinyl alcohol decorated delignified wood evaporator for continuous solar steam generation", *Desalination* Vol. 507, pp. 115024.
- [105] Song Z., Quan F., Xu Y., Liu M., Cui L., Liu J. (2016), "Multifunctional N,S co-doped carbon quantum dots with pH- and thermo-dependent switchable fluorescent properties and highly selective detection of glutathione", *Carbon* Vol. 104, pp. 169-178.
- [106] Sun Z., Zhou Y., Zhou W., Luo J., Liu R., Zhang X., Zhou L., Pang Q. (2021), "Pb(ii) detection and versatile bio-imaging of green-emitting carbon dots with excellent stability and bright fluorescence", *Nanoscale* Vol. 13 (4), pp. 2472-2480.

- [107] Tadesse A., RamaDevi D., Hagos M., Battu G., Basavaiah K. (2018), "Synthesis of nitrogen doped carbon quantum dots/magnetite nanocomposites for efficient removal of methyl blue dye pollutant from contaminated water", *RSC Advances* Vol. 8 (16), pp. 8528-8536.
- [108] Tahir Z., Kim S., Ullah F., Lee S., Lee J.H., Park N.W., Seong M.J., Lee S.K., Ju T.S., Park S., Bae J.S., Jang J.I., Kim Y.S. (2020), "Highly Efficient Solar Steam Generation by Glassy Carbon Foam Coated with Two-Dimensional Metal Chalcogenides", *ACS Appl Mater Interfaces* Vol. 12 (2), pp. 2490-2496.
- [109] Tao S., Lu S., Geng Y., Zhu S., Redfern S.A., Song Y., Feng T., Xu W., Yang B. (2018), "Design of metal-free polymer carbon dots: a new class of room-temperature phosphorescent materials", *Angewandte Chemie International Edition* Vol. 57 (9), pp. 2393-2398.
- [110] Tao S., Zhu S., Feng T., Zheng C., Yang B. (2020), "Crosslink-Enhanced Emission Effect on Luminescence in Polymers: Advances and Perspectives", *Angewandte Chemie International Edition* Vol. 59 (25), pp. 9826-9840.
- [111] Tập V.H., Đãng N.V., Linh P.H. (2022), "Nghiên cứu chế tạo vật liệu than hoạt tính bã mía gắn kết nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO$  và ứng dụng xử lý một số kim loại nặng (Pb, As, Cr, Cd) trong môi trường nước", *TNU Journal of Science and Technology* Vol. 227 (08), pp. 258-268.
- [112] Toàn T.Q., Ngân T.K., Ly M.T.P., Anh T.T.P., Mai N.T., Linh H.X. (2021), "Chế tạo một bước vật liệu tổ hợp cấu trúc nano than trâu/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bằng phương pháp đồng kết tủa có sự hỗ trợ của siêu âm và thăm dò ứng dụng xử lý kháng sinh Sulfamethoxazole trong nước", *TNU Journal of Science and Technology* Vol. 226 (11), pp. 365-370.
- [113] Tong Y., Boldoo T., Ham J., Cho H. (2020), "Improvement of photo-thermal energy conversion performance of MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hybrid nanofluid compared to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanofluid", *Energy* Vol. 196, pp. 117086.

- [114] Torres Landa S.D., Reddy Bogireddy N.K., Kaur I., Batra V., Agarwal V. (2022), "Heavy metal ion detection using green precursor derived carbon dots", *iScience* Vol. 25 (2), pp. 103816.
- [115] Trang L.T., Hoang T.V., Doanh V.V., Huyen N.T.N., Van Hai N. (2021), "Synthesis, characterization and adsorption capacity of lead (II) ions of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C core-shell structure materials", *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* Vol. 10 (2), pp. 43-48.
- [116] Vercelli B. (2021), "The Role of Carbon Quantum Dots in Organic Photovoltaics: A Short Overview", *Coatings* Vol. 11 (2), pp. 232.
- [117] Wang B., Lu S. (2022), "The light of carbon dots: From mechanism to applications", *Matter* Vol. 5 (1), pp. 110-149.
- [118] Wang B., Wei Z., Sui L., Yu J., Zhang B., Wang X., Feng S., Song H., Yong X., Tian Y., Yang B., Lu S. (2022), "Electron-phonon coupling-assisted universal red luminescence of o-phenylenediamine-based carbon dots", *Light: Science & Applications* Vol. 11 (1), pp. 172.
- [119] Wang J., Li Q., Zheng J., Yang Y., Liu X., Xu B. (2021), "N, B-Codoping Induces High-Efficiency Solid-State Fluorescence and Dual Emission of Yellow/Orange Carbon Dots", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* Vol. 9 (5), pp. 2224-2236.
- [120] Wang J., Sun M., Chu C., Yuan J., Xing C. (2020), "Fixation Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO to Hinder Pb(II) Translocation into Leek", *Water, Air, & Soil Pollution* Vol. 231 (7), pp. 326.
- [121] Wang J., Wang X., Pan X., Pan W., Li Y., Liang X., Sun X. (2020), "Dual-emission carbon dots achieved by luminescence center modulation within one-pot synthesis for a fluorescent ratiometric probe of pH, Hg<sup>2+</sup>, and glutathione", *Microchimica Acta* Vol. 187 (6), pp. 330.
- [122] Wang L., Cao H.-X., He Y.-S., Pan C.-G., Sun T.-K., Zhang X.-Y., Wang C.-Y., Liang G.-X. (2019), "Facile preparation of amino-carbon dots/gold nanoclusters

FRET ratiometric fluorescent probe for sensing of  $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ ", *Sensors and Actuators B: Chemical* Vol. 282, pp. 78-84.

[123] Wang X., Feng Y., Dong P., Huang J. (2019), "A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application", *Front Chem* Vol. 7, pp. 671.

[124] Wang Y., Chang Q., Hu S. (2017), "Carbon dots with concentration-tunable multicolored photoluminescence for simultaneous detection of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions", *Sensors and Actuators B: Chemical* Vol. 253, pp. 928-933.

[125] Wang Y., Chang Q., Xue C., Yang J., Hu S. (2022), "Chemical treatment of biomasswastes as carbon dot carriers for solar-driven water purification", *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 621, pp. 33-40.

[126] Wang Y., Zhang C., Chen X., Yang B., Yang L., Jiang C., Zhang Z. (2016), "Ratiometric fluorescent paper sensor utilizing hybrid carbon dots–quantum dots for the visual determination of copper ions", *Nanoscale* Vol. 8 (11), pp. 5977-5984.

[127] Wang Z., Chen D., Gu B., Gao B., Liu Z., Yang Y., Guo Q., Zheng X., Wang G. (2020), "Yellow emissive nitrogen-doped graphene quantum dots as a label-free fluorescent probe for  $\text{Fe}^{3+}$  sensing and bioimaging", *Diamond and Related Materials* Vol. 104, pp. 107749.

[128] Wang Z., Yu J., Zhang X., Li N., Liu B., Li Y., Wang Y., Wang W., Li Y., Zhang L., Dissanayake S., Suib S.L., Sun L. (2016), "Large-Scale and Controllable Synthesis of Graphene Quantum Dots from Rice Husk Biomass: A Comprehensive Utilization Strategy", *ACS Applied Materials & Interfaces* Vol. 8 (2), pp. 1434-1439.

[129] Wen Z.-H., Yin X.-B. (2016), "Excitation-independent carbon dots, from photoluminescence mechanism to single-color application", *RSC Advances* Vol. 6 (33), pp. 27829-27835.

[130] Wu P., Hou X., Xu J.-J., Chen H.-Y. (2016), "Ratiometric fluorescence, electrochemiluminescence, and photoelectrochemical chemo/biosensing based on semiconductor quantum dots", *Nanoscale* Vol. 8 (16), pp. 8427-8442.

- [131] Wuana R.A., Okieimen F.E., Imborvungu J.A. (2010), "Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids", *International Journal of Environmental Science & Technology* Vol. 7 (3), pp. 485-496.
- [132] Xia C., Cao M., Xia J., Zhou G., Jiang D., Zhang D., Wang J., Li H. (2019), "An ultrafast responsive and sensitive ratiometric fluorescent pH nanoprobe based on label-free dual-emission carbon dots", *Journal of Materials Chemistry C* Vol. 7 (9), pp. 2563-2569.
- [133] Xia C., Zhu S., Feng T., Yang M., Yang B. (2019), "Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots", *Advanced Science* Vol. 6 (23), pp. 1901316.
- [134] Xiuling L. (2021), "Preparation of Graphene Oxide-Molecular Sieve Composite Adsorbent and its Adsorption Performance for Heavy Metals in Water", *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* Vol. 784 (1), pp. 012022.
- [135] Xu Q., Zhou Q., Hua Z., Xue Q., Zhang C., Wang X., Pan D., Xiao M. (2013), "Single-Particle Spectroscopic Measurements of Fluorescent Graphene Quantum Dots", *ACS Nano* Vol. 7 (12), pp. 10654-10661.
- [136] Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H.J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W.A. (2004), "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments", *Journal of the American Chemical Society* Vol. 126 (40), pp. 12736-12737.
- [137] Xu X., Ren D., Chai Y., Cheng X., Mei J., Bao J., Wei F., Xu G., Hu Q., Cen Y. (2019), "Dual-emission carbon dots-based fluorescent probe for ratiometric sensing of Fe(III) and pyrophosphate in biological samples", *Sensors and Actuators B: Chemical* Vol. 298, pp. 126829.
- [138] Xu Y., Yu H., Chudal L., Pandey N.K., Amador E.H., Bui B., Wang L., Ma X., Deng S., Zhu X., Wang S., Chen W. (2021), "Striking luminescence phenomena of carbon dots and their applications as a double ratiometric fluorescence probes for H<sub>2</sub>S detection", *Materials Today Physics* Vol. 17, pp. 100328.
- [139] Yadav L.D.S. (2004), *Organic spectroscopy*, Springer Dordrecht, pp. 10.

- [140] Yan F., Bai Z., Chen Y., Zu F., Li X., Xu J., Chen L. (2018), "Ratiometric fluorescent detection of copper ions using coumarin-functionalized carbon dots based on FRET", *Sensors and Actuators B: Chemical* Vol. 275, pp. 86-94.
- [141] Yan F., Sun Z., Zhang H., Sun X., Jiang Y., Bai Z. (2019), "The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review", *Microchimica Acta* Vol. 186 (8), pp. 583.
- [142] Yan F., Yi C., Sun J., Zang Y., Wang Y., Xu M., Xu J. (2021), "Self-quenching-resistant solid-state carbon dots for mechanism and applications", *Microchimica Acta* Vol. 188 (12), pp. 412.
- [143] Yoo H.J., Kwak B.E., Kim D.H. (2020), "Interparticle distance as a key factor for controlling the dual-emission properties of carbon dots", *Physical Chemistry Chemical Physics* Vol. 22 (36), pp. 20227-20237.
- [144] Yu H., Li H., Chen C., Zhou S., Wang P. (2019), "Water-sensitive phase-transition of a carbon dot–calcium carbonate composite for moisture detection in organic solvents", *Analytical Methods* Vol. 11 (20), pp. 2634-2638.
- [145] Yu H., Wang C., Meng F., Xiao J., Liang J., Kim H., Bae S., Zou D., Kim E.-S., Kim N.-Y., Zhao M., Li B. (2021), "Microwave humidity sensor based on carbon dots-decorated MOF-derived porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for breath monitoring and finger moisture detection", *Carbon* Vol. 183, pp. 578-589.
- [146] Yu J., Liu C., Yuan K., Lu Z., Cheng Y., Li L., Zhang X., Jin P., Meng F., Liu H. (2018), "Luminescence Mechanism of Carbon Dots by Tailoring Functional Groups for Sensing Fe<sup>3+</sup> Ions", *Nanomaterials* Vol. 8 (4), pp. 233.
- [147] Yuan T., Yuan F., Li X., Li Y., Fan L., Yang S. (2019), "Fluorescence–phosphorescence dual emissive carbon nitride quantum dots show 25% white emission efficiency enabling single-component WLEDs", *Chemical Science* Vol. 10 (42), pp. 9801-9806.
- [148] Zhang H., Li Q., Wang S., Yu X., Wang B., Chen G., Ren L., Li J., Jin M., Yu J. (2023), "Confining carbon dots in amino-functionalized mesoporous silica: n→π\*

interaction triggered deep-red solid-state fluorescence", *Nano Research* Vol. 16 (3), pp. 4170-4177.

[149] Zhang M., Yin H., Wan L., Gao H., Liu S., Liu Y. (2024), "The fluorescent and colorimetric dual-response sensor based on carbon dots doped with nitrogen and sulfur for detecting copper ions", *Carbon Letters* Vol. 34 (4), pp. 1155-1164.

[150] Zhang W., Li N., Chang Q., Chen Z., Hu S. (2020), "Making a cup of carbon dots for ratiometric and colorimetric fluorescent detection of  $\text{Cu}^{2+}$  ions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Vol. 586, pp. 124233.

[151] Zhang X., Ren L., Xu J., Shang B., Liu X., Xu W. (2022), "Magnetically Driven Tunable 3D Structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Vertical Array for High-Performance Solar Steam Generation", *Small* Vol. 18 (5), pp. e2105198.

[152] Zhang Y., Wang Y., Feng X., Zhang F., Yang Y., Liu X. (2016), "Effect of reaction temperature on structure and fluorescence properties of nitrogen-doped carbon dots", *Applied Surface Science* Vol. 387, pp. 1236-1246.

[153] Zhang Z., Mu P., He J., Zhu Z., Sun H., Wei H., Liang W., Li A. (2019), "Facile and Scalable Fabrication of Surface-Modified Sponge for Efficient Solar Steam Generation", *ChemSusChem* Vol. 12 (2), pp. 426-433.

[154] Zhao Y., Sadat M., Dunn A., Xu H., Chen C.-H., Nakasuga W., Ewing R.C., Shi D.J.S.E.M., Cells S. (2017), "Photothermal effect on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles irradiated by white-light for energy-efficient window applications", Vol. 161, pp. 247-254.

[155] Zhao Y., Sadat M.E., Dunn A., Xu H., Chen C.-H., Nakasuga W., Ewing R.C., Shi D. (2017), "Photothermal effect on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles irradiated by white-light for energy-efficient window applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells* Vol. 161, pp. 247-254.

[156] Zhao Y., Yu L., Deng Y., Peng K., Huang S. (2023), "Highly stable N-doped carbon dots as the sensitive probe for the detection of  $\text{Fe}^{3+}$ ", *Current Applied Physics* Vol. 50, pp. 168-175.

[157] Zhou H., Xue C., Chang Q., Yang J., Hu S. (2021), "Assembling carbon dots on vertically aligned acetate fibers as ideal salt-rejecting evaporators for solar water purification", *Chemical Engineering Journal* Vol. 421, pp. 129822.

[158] Zhu X., Jiang W., Zhao Y., Liu H., Sun B. (2021), "Single, dual and multi-emission carbon dots based optosensing for food safety", *Trends in Food Science & Technology* Vol. 111, pp. 388-404.