

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

Nguyễn Minh Hoàng

CHÉ TẠO, NGHIÊN CỨU CHÁM CARBON  
VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG MÔI TRƯỜNG

Chuyên ngành: Vật lí nhiệt

Mã số: 9440130.07

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

Hà Nội - 2025

Công trình được hoàn thành tại: Bộ môn Vật lý nhiệt độ thấp, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

HD1: PGS.TS. Lê Tuấn Tú

HD2: PGS.TS. Đào Văn Dương

Phản biện: PGS.TS. Phạm Hùng Vượng  
Trường Vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội

Phản biện: PGS.TS. Lê Đắc Tuyên  
Đại học Mỏ địa chất

Phản biện: PGS.TS. Lê Thị Mai Oanh  
Đại học Sư phạm Hà Nội

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ họp tại

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

vào hồi 9 giờ 00 ngày 25 tháng 04 năm 2025

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;

- Trung tâm Thư viện và Tri thức số, Đại học Quốc gia Hà Nội

## MỞ ĐẦU

### 1. Lý do chọn đề tài

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 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. 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. 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.

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. Để khắc phục, các nhà khoa học đã pha tạp nguyên tố như nitơ (N), lưu huỳnh (S), hoặc photpho (P), hoặc kết hợp CDs với các chất phát quang như chấm lượng tử kim loại để thay đổi cấu trúc vùng năng lượng. 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @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.

## **2. 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.

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

Với những kết quả đã đạt được trong luận án, luận án có một số 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  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  trong nước. Làm sáng tỏ cơ chế phát hiện đồng thời ion kim loại  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  của CDs phát xạ kép.
- Đánh giá khả năng ứng dụng của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CDs trong chế tạo màng bay hơi sử dụng năng lượng Mặt trời.

#### **4. 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 phần 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 %.

## 5. Cấu trúc của luận án

Luận án gồm 126 trang, gồm các phần chính: Phần Mở đầu (5 trang); Chương 1: Tổng quan về CDs và ứng dụng (35 trang); Chương 2: Các phương pháp thực nghiệm (12 trang); Chương 3: Cấu trúc và tính chất của CDs (20 trang); Chương 4: Ứng dụng của CDs trong môi trường (31 trang) ; Phần Kết luận chung (1 trang); 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 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  $NH_2$ .

### 1.1.2. Tính chất quang học của CDs

#### **Phổ hấp thụ của CDs**

Phổ hấp thụ của CDs thường bao gồm hai vùng chính Vùng hấp thụ thứ nhất nằm trong khoảng từ 200 tới 300 nm. Đỉnh hấp thụ thứ hai nằm trong khoảng từ 300 tới 400 nm.

#### **Phổ phát xạ của CDs**

Phổ phát xạ (PL) 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.

### 1.1.3. Phân loại CDs

CDs được phân loại dựa theo hình thái cấu trúc hoặc phân loại theo số lượng đỉnh phát xạ.

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

Các phương pháp tổng hợp CDs có thể được chia thành hai hướng chính: top-down và bottom-up.

## 1.2. ỨNG DỤNG CỦA CDs

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

1.2.2. Ứng dụng của CDs trong cảm biến pH

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, xu hướng kết hợp các vật liệu nano lai 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.

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

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

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,...

#### 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, chưa có nhiều công trình về DE-CDs và vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ CDs.

## **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 với các tiền chất ban đầu là các nguồn chứa carbon như nước chanh, glucose, citric axit. Phương pháp đồng kết tủa để chế tạo hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Phương pháp trộn cơ học dùng để tổng hợp vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ CDs.

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

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

**Tổng hợp DE-CDs từ glucose và acid citric**

**Tổng hợp SE-CDs từ glucose và acid citric**

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

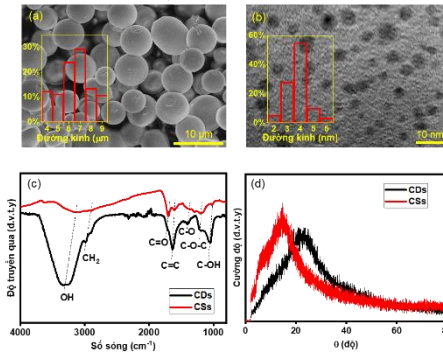
## Tổng hợp vật liệu nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs

### 2.2. CÁC PHÉP ĐO

Trong luận án, các phép đo HR-TEM, SEM, XRD, SAED, FFT, EDS, FT-IR, UV-Vis và PL đã được sử dụng.

## CHƯƠNG 3. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA CHẤM CARBON

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

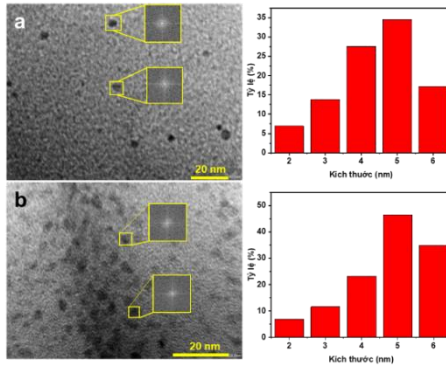


Hình 3. 1. Ảnh SEM của (a) CSs, (b) CDs và phân bố kích thước hạt tương ứng. (c) Phổ FT-IR của CSs và CDS. (d) Phổ XRD của CSs và CDs.

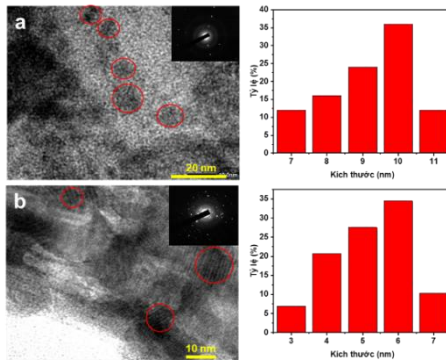
CSs có cấu trúc dạng hình cầu 3D với bề mặt nhẵn (Hình 3.1a). Kích thước hạt của CS phân bố rộng trong phạm vi 4 - 9 μm với kích thước trung bình là 6,64 μm. Khác với CSs, CDs có dạng chấm tròn với phân bố kích thước trong khoảng 2 - 6 nm (Hình 3.1b). Kích thước trung bình của CDs là 3,78 nm, nhỏ hơn 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  $2900\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với các dao động  $-\text{OH}$  và  $-\text{CH}_2$ . Các nhóm chức trong khoảng số sóng từ  $1000$  đến  $1700\text{ cm}^{-1}$ , bao gồm  $\text{C}-\text{OH}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  và  $\text{C}=\text{C}$ . CSs và CDs cũng có sự tương đồng về cấu lõi vô định hình được ghi nhận trên phổ XRD (Hình 3.1d).

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



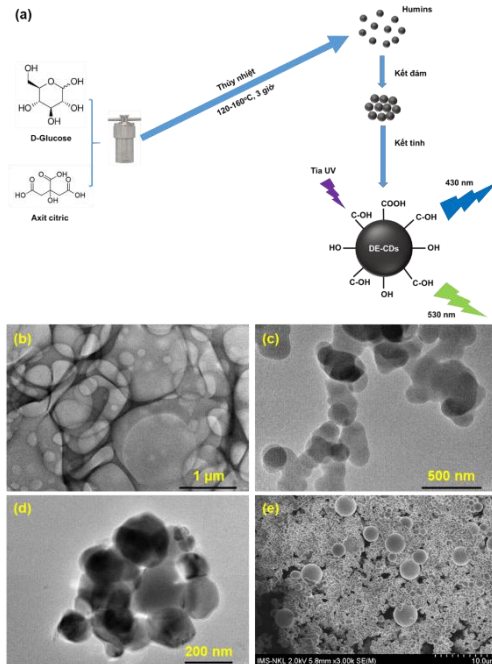
Hình 3. 2. Ảnh HR-TEM của (a) C100, (b) C120 (bên trái) và phân bố kích thước hạt tương ứng (bên phải).



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

Khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt trong khoảng 100 - 160°C, kích thước hạt CDs tăng dần từ  $4,41 \pm 0,02$  nm tới 9,2 nm (Hình 3.2 và 3.3). Nhiệt độ thủy nhiệt tăng không làm thay đổi các loại nhóm chức trên bề mặt CDs.

### 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.

Trong luận án này, cơ chế hình thành của DE-CDs được mô tả qua 4 giai đoạn: Thủy phân, tạo mầm, kết đám, carbon hoá (Hình 3.5). Cơ chế hình thành CDs trong luận án đưa ra phù hợp với các cơ chế hình thành của các nhóm nghiên cứu trước đây.

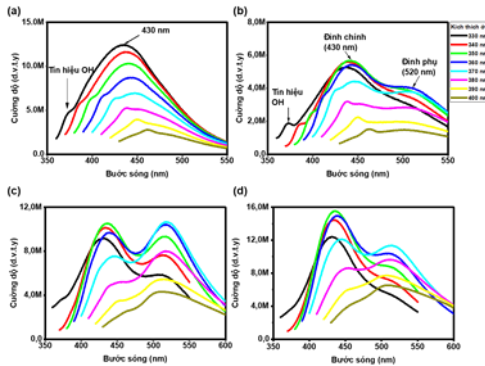
### 3.4. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THỦY NHIỆT TỐI TÍNH CHẤT QUANG CỦA CDS VÀ CƠ CHẾ HÌNH THÀNH PHÁT XẠ KÉP CỦA CDS

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

Phổ UV-Vis cho thấy tất cả các mẫu chỉ có một cực đại hấp thụ ở 270 nm. Khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt, độ rộng vùng cấm của các mẫu giảm đáng kể từ 4,15 eV xuống xuống 4,06 eV. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên, năng lượng Urbach của các mẫu CDS giảm dần cho thấy sự sai hỏng trong cấu trúc tinh thể của CDS giảm khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng.

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

Mẫu C100 phát xạ đơn đỉnh với đỉnh sóng vỡ vị trí 430 nm. Trong khi đó, các mẫu C120, C140 và C160 phát xạ hai đỉnh với đỉnh chính ở 430 nm và đỉnh phụ ở 520 nm (Hình 3.9).

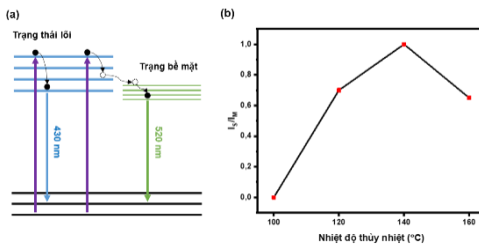


Hình 3. 9. Phổ PL của (a) C100, (b) C120, (c) C140, và (d) C160.

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

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. 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. Trái lại, đỉnh phụ có nguồn gốc từ các nhóm chức phát quang và bị ảnh hưởng bởi các khuyết tật trên bề mặt CDs. Như đã trình bày ở trên, các mức năng lượng do các nhóm chức trên bề mặt CDs thường ở gần nhau và gần như liên tục. 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, 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  $160^\circ\text{C}$ , tỷ lệ  $I_S/I_M$  giảm mạnh do quá trình carbon hóa tạo ra lõi graphene làm giảm khuyết tật trên bề mặt của C160.



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

#### 3.4.4. Hiệu suất lượng tử

Nhìn chung, hiệu suất lượng tử của các mẫu thấp hơn 1 %.

#### 3.4.5. Độ bền quang của CDs

CDs có độ bền quang tốt, cường độ đỉnh phát xạ gần như không thay đổi sau 1 tháng chiếu đèn UV.

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

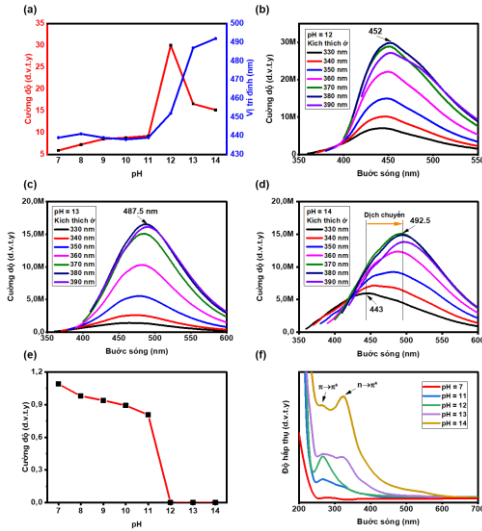
Nhìn chung, cường độ cực đại phát xạ của các mẫu CDs tăng nhẹ trong môi trường kiềm ( $\text{pH} > 7$ ) và giảm đáng kể trong môi trường axit ( $\text{pH} < 7$ ). Cường độ PL của 430 đỉnh trong tất cả các mẫu CD cho thấy có sự thay đổi nhỏ khi có mặt 5 ion: Pb, Cu, Ni, Na và Mg. Tuy nhiên, nó giảm đáng kể khi có mặt các ion Fe(III).

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

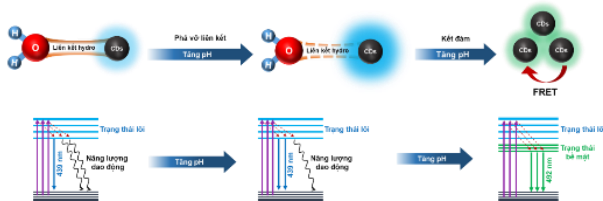
### 4.1. ỨNG DỤNG CỦA CDs TRONG CẢM BIẾN pH

Các hạt C80 có dạng hình châm tròn và có phân bố kích thước rộng với kích thước trung bình của C80 tính được cỡ  $4,02 \pm 0,02$  nm. Các nhóm chức trên bề mặt C80 gồm: OH, C=O, C-OH, C-O và C-O-C. Hình 4.1 miêu tả các tính chất quang của C80. 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. 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. Khi 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. 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. Hình 4.2 miêu tả cơ chế cảm biến pH của C80. Cơ chế cảm biến pH của C80 dựa trên sự tạo thành và phá hủy liên kết hydro của các phân tử nước và C80.



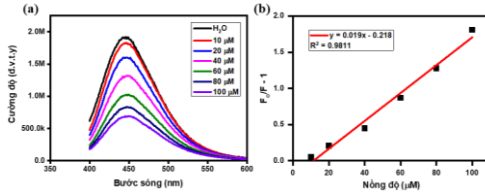
Hình 4. 1. (a)Thay đổi cường độ đỉnh và vị trí đỉnh của C80 ở các giá trị pH khác nhau. Phổ PL của C80 ở pH bằng (b) 12, (c) 13 và (d) 14. (e) Cường độ tín hiệu Raman của liên kết hydro ở các giá trị pH khác nhau. (f) Phổ UV-Vis của C80 ở các giá trị pH.



Hình 4. 2. Cơ chế cảm biến pH của C80 dựa trên sự phá vỡ của liên kết hydro và sơ đồ mức năng lượng của C80 khi pH thay đổi.

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

4.2.1. Ứng dụng của CDs phát xạ đơn trong phát hiện ion  $\text{Fe}^{3+}$   
SE-CDs đạt phát xạ cực đại ở khoảng 340 nm khi được kích thích ở 340 nm.



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  $\text{Fe}^{3+}$ .

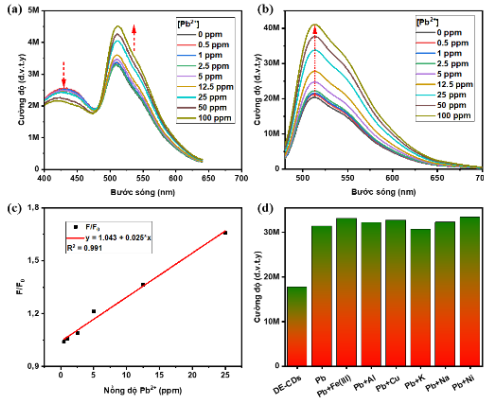
SE-CDs cho phép phát hiện chọn lọc ion  $\text{Fe}^{3+}$  trong khoảng tuyến tính từ 10 – 100  $\mu\text{M}$  với giới hạn phát hiện của SE-CDs là 0,6  $\mu\text{M}$  (Hình 4.9).

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

Các hạt DE-CDs có dạng chấm tròn đặc trưng với kích thước phân bố nằm trong khoảng 3 - 5 nm với kích thước trung bình là 4,08 nm. Các nhóm chức trên bề mặt DE-CDs, bao gồm: -OH, C=O,  $\text{NH}_2$ , C=C, CH và C-O-C. DE-CDs có vùng hấp thụ rộng từ ánh sáng UV đến vùng ánh sáng khả kiến. 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 một đỉnh phát xạ ở 513 nm với bước sóng kích thích cực đại ở 440 nm.

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



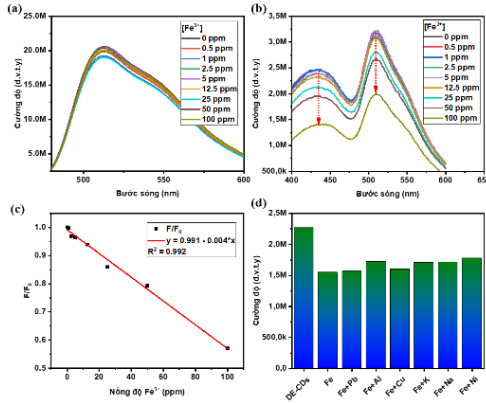
Hình 4. 12. Phổ PL của DE-CDs khi ion  $Pb^{2+}$  ở các nồng độ khác nhau dưới sự kích thích ở (a) 320 nm và (b) 440 nm. (c) Đường chuẩn  $F/F_0$  theo nồng độ  $Pb^{2+}$  trong khoảng nồng độ từ 0,5 đến 25 ppm. (d) Ảnh hưởng của các ion đến sự tăng cường phát xạ của DE-CDs đối với ion  $Pb^{2+}$  ở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

Khi có sự có mặt của ion  $Pb^{2+}$ , cường độ 2 đỉnh phát xạ của DE-CDs có xu hướng thay đổi trái ngược nhau (Hình 4.12). Đỉnh 433 nm giảm cường độ trong khi đó đỉnh 513 nm tăng cường độ. DE-CDs phát hiện chọn lọc tốt ion  $Pb^{2+}$  với khoảng tuyến tính từ 0,5 đến 25 ppm và giới hạn phát hiện được tính là 0,797 ppm.

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

Khi có sự có mặt của ion  $Fe^{3+}$ , cường độ 2 đỉnh phát xạ của DE-CDs có xu hướng thay đổi giống nhau (Hình 4.13). DE-CDs

phát hiện chọn lọc tốt ion  $\text{Fe}^{3+}$  với khoảng tuyến tính từ 0 đến 100 ppm với giá trị giới hạn phát hiện được tính toán là 4,739 ppm.

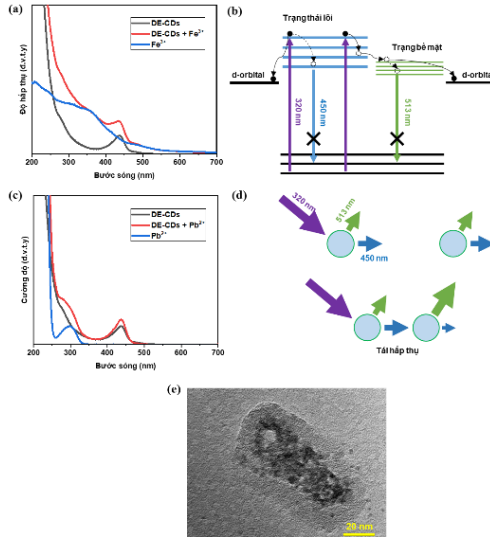


Hình 4. 13. Phổ PL của DE-CDs khi có nồng độ  $\text{Fe}^{3+}$  khác nhau khi kích thích tại (a) 440 nm và (b) 320 nm. (c) Đường chuẩn  $F/F_0$  theo nồng độ của  $\text{Fe}^{3+}$  trong khoảng từ 0.5 đến 100 ppm. (d) Ảnh hưởng của các ion tới phổ PL của DE-CDs đối với các ion  $\text{Fe}^{3+}$  ở 50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

### Cơ chế cảm biến

Cơ chế cảm biến của DE-CDs với ion  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  dựa trên hiệu ứng nội dập tắt, hiệu ứng tăng cường huỳnh quang do tụ đám và sự tạo thành phức chất không phát xạ (Hình 4.15). 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  $\text{Fe}^{3+}$ . Cơ chế phát hiện chọn lọc của DE-CDs đối với ion  $\text{Pb}^{2+}$  được giải thích là do sự tụ đám của DE-CDs khi có mặt của ion  $\text{Pb}^{2+}$ . Do sự tái hấp thụ bước sóng giữa các hạt nano DE-CDs ở khoảng cách nhỏ (Hình 4.15d), 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 liền kề, dẫn đến giảm đỉnh phát xạ đầu tiên và sự gia tăng đỉnh phát xạ thứ hai.



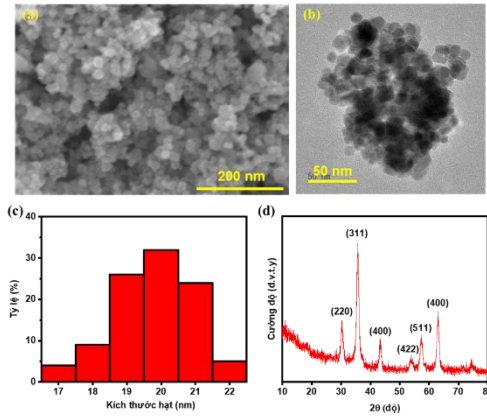
Hình 4. 15. (a) Phổ Uv-vis của DE-CDs, Fe<sup>3+</sup> và hỗn hợp dung dịch DE-CDs và Fe<sup>3+</sup>. (b) Cơ chế dập tắt huỳnh quang của ion Fe<sup>3+</sup> đối với DE-CDs. (c) Phổ UV-Vis của DE-CDs, Pb<sup>2+</sup> và hỗn hợp DE-CDs và dung dịch Pb<sup>2+</sup>. (d) Cơ chế tăng cường huỳnh quang do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

### 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

#### 4.3.1. Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs

Vật liệu nano tổ hợp 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

binh đạt 19,91 nm (Hình 4.17).

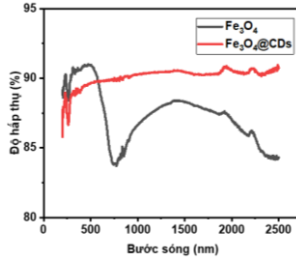


Hình 4. 17. (a) Ảnh SEM và (b) HR-TEM của  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ . Phân bố kích thước hạt của (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  và (d) phổ XRD của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### 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

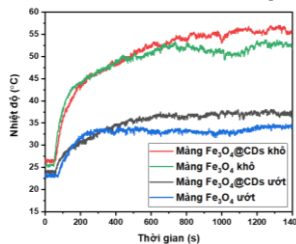
Khi chiếu vào bề mặt màng bay hơi, gần như toàn bộ bước sóng trong phổ phát xạ của mặt trời đều được hấp thụ bởi vật liệu. Hình 4.21 cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ . Ở bước sóng vùng tử ngoại, hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hấp thụ ánh sáng tốt hơn vật liệu 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 vật liệu nano tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  hấp thụ khoảng trên 87%. Ở vùng ánh sáng khả kiến, độ hấp thụ của vật liệu 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thấp hơn 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ .



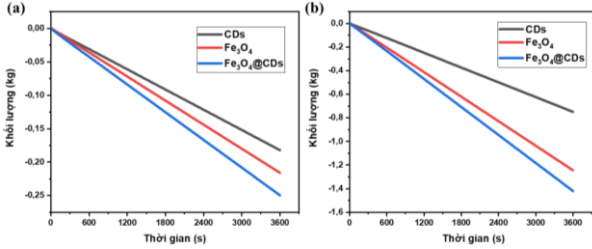
Hình 4. 21. Đồ thị UV-Vis của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ .

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  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , cao hơn khoảng  $5\text{ }^\circ\text{C}$  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  $36\text{ }^\circ\text{C}$  ở trạng thái ướt, cao hơn  $3\text{ }^\circ\text{C}$  so với màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Hình 4.22).



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.

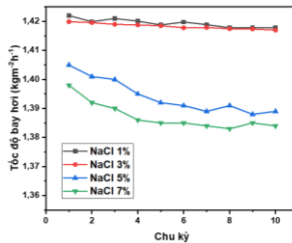
Hình 4.24 miêu tả tốc độ bay hơi của các màng sử dụng vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$ . Tốc độ bay hơi của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  đạt  $0,25\text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ . Khi được chiếu ánh sáng, tốc độ bay hơi của màng  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  đạt giá trị lên tới  $1,420\text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ . 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



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  $1\text{kWm}^{-2}$ .

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 khoảng  $1,5\text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  trong môi trường có nồng độ muối là 5 và 7 %.

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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CDs.



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.

## 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CDs}$  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  $1 \text{ kWm}^{-2}$ , tốc độ bay hơi của màng đạt  $1,420 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ . 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 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.**, 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.
- 3, **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.
- 4, **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.
- 5, **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.

- 6, **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. ISBN: 978-604-316-838-9
- 7, **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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @C particles for highly efficient solar steam generation", *The 5th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology*, pp. 82-85. ISBN: 978-604-316-915-7
- 8, **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. ISBN: 978-604-316-915-7