

ỦY BAN NHÂN DÂN TỈNH NINH BÌNH  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

BÁO CÁO KẾT QUẢ THỰC HIỆN  
NHIỆM VỤ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT  
VẬT LÝ CỦA CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ  
GRAPHEN Ô XÍT DẠNG KHỬ

Chủ nhiệm nhiệm vụ: ThS. HOÀNG THỊ NGỌC HÀ  
Đơn vị: KHOA SƯ PHẠM TRUNG HỌC

NINH BÌNH, 2024

UBND TỈNH NINH BÌNH  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

BÁO CÁO KẾT QUẢ THỰC HIỆN  
NHIỆM VỤ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT  
VẬT LÝ CỦA CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ  
GRAPHEN Ô XÍT DẠNG KHỬ

Chủ nhiệm nhiệm vụ: ThS. HOÀNG THỊ NGỌC HÀ

Đơn vị: KHOA SƯ PHẠM TRUNG HỌC

Các thành viên: ThS. ĐINH THỊ KIM DUNG, KHOA SPTH

ThS. HÀ THỊ HƯƠNG, KHOA SPTH

ThS. PHÙNG THỊ THANH HƯƠNG,

TRƯỜNG PTTHSP TRẢNG AN

CN. TRỊNH THỊ NGÂN PHƯƠNG, TT TV-TB

Xác nhận của Chủ tịch HĐ nghiệm thu

Chủ nhiệm nhiệm vụ

TS. Lâm Văn Năng

ThS. Hoàng Thị Ngọc Hà

NINH BÌNH, 2024

## MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	1
1. Tính cấp thiết của nhiệm vụ KH&CN .....	1
2. Tổng quan tình hình nghiên cứu thuộc lĩnh vực của nhiệm vụ KH&CN.....	2
3. Mục đích nghiên cứu.....	7
4. Đối tượng, phạm vi nghiên cứu .....	7
5. Cách tiếp cận và phương pháp nghiên cứu .....	7
Chương 1. TỔNG QUAN .....	9
1.1. Chấm lượng tử (QD) .....	9
1.2. Đặc điểm và tính chất của chấm lượng tử Graphen ô xít (GOQDs).....	10
1.3. Các ứng dụng của QD .....	12
1.4. Các phương pháp chế tạo GOQDs.....	13
Chương 2. THỰC NGHIỆM.....	16
2.1. Chế tạo vật liệu.....	16
2.2. Khảo sát các tính chất vật lý của vật liệu.....	18
2.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) .....	18
2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM).....	18
2.2.3. Phương pháp phổ Tử ngoại – khả kiến (UV – Vis).....	18
2.2.4. Phương pháp phổ Raman .....	18
2.2.5. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) .....	18
2.2.6. Khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu.....	19
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	20
3.1. Kết quả chế tạo vật liệu GOQDs.....	20
3.1.1. Kết quả ảnh SEM của GO chế tạo bằng phương pháp Hummer cải biên .....	20
3.1.3. Kết quả phổ UV – Vis.....	21
3.1.4. Kết quả phổ FTIR.....	22
3.1.5. Kết quả phổ Raman.....	23
3.2. Kết quả khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu GOQDs.....	24
3.3. Cơ chế quang xúc tác của vật liệu GOQDs .....	28
KẾT LUẬN.....	31
CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN NỘI DUNG CỦA ĐỀ TÀI.....	32
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	33

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT

TT	Ký hiệu	Viết tắt Tên tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
1.	<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Microscope</i>	Kính hiển vi điện tử quét
2.	<i>HR-TEM</i>	<i>High-resolution Transmission Electron Microscopy</i>	Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao
3.	<i>UV-Vis</i>	<i>Ultraviolet – Visible</i>	Phổ tử ngoại – khả kiến
4.	<i>FTIR</i>	<i>Fourier transform infrared</i>	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
5.	<i>rpm</i>	<i>Revolutions per minute</i>	Vòng quay/ phút
6.	<i>ads</i>	<i>Adsorption</i>	Hấp phụ
7.	<i>abs</i>	<i>Absorption</i>	Hấp thụ
8.	<i>C</i>	<i>Concentration</i>	Nồng độ
9.	$\lambda_{exc}$		Bước sóng kích thích
10.	<i>QD</i>	<i>Quantum dot</i>	Chấm lượng tử
11.	<i>CD</i>	<i>Carbon quantum dot</i>	Chấm lượng tử các bon
12.	<i>GQD</i>	<i>Graphene quantum dot</i>	Chấm lượng tử Graphen
13.	<i>GOQDs</i>	<i>Graphene oxide quantum dots</i>	Chấm lượng tử Graphen ô xít
14.	<i>GO</i>	<i>Graphene oxide</i>	Graphen ô xít
15.	<i>MB</i>	<i>Methylene Blue</i>	Xanh Methylen
16.	<i>VB</i>	<i>Valence band</i>	Vùng hóa trị
17.	<i>CB</i>	<i>Conduction band</i>	Vùng dẫn

## DANH MỤC CÁC BẢNG

**Trang**

Bảng 2.1. Ký hiệu và điều kiện chế tạo các mẫu vật liệu GOQDs .....	17
Bảng 3.1. Động học phản ứng bậc 1 và hiệu suất hấp phụ của các mẫu .....	28
Bảng 3.2. So sánh hiệu suất phân hủy dung dịch MB của các GOQDs .....	29

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

### Trang

Hình 1.1. Khả năng phát quang của các chấm lượng tử dạng keo khi được kích thích bằng tia tử ngoại. [23].	9
Hình 1.2. Cấu trúc của các chấm lượng tử Graphen[10]	11
Hình 1.3. Hình dạng của các chấm lượng tử graphene [27]	12
Hình 1.4. Ứng dụng của vật liệu composite dựa trên GQD[27]	13
Hình 1.5. Các phương pháp tổng hợp GQDs [33]	14
Hình 1.6. Cắt thủy nhiệt nhanh chóng GO thành GQD. Các anion Superoxide hỗ trợ cắt liên kết C–C của diol phụ [59]	14
Hình 1.7. Cacbon hóa phân tử glucose tạo chấm lượng tử graphen[6]	15
Hình 2.1. Quy trình chế tạo GO bằng phương pháp Hummers cải biên [3]	17
Hình 3.1. Ảnh SEM độ phân giải thấp (A) và phân giải cao (B) của GO chế tạo bằng quy trình Hummer cải biên	20
Hình 3.2. Ảnh HR-TEM của các mẫu vật liệu GOQDs.	21
Hình 3.3. Phổ UV – Vis (A) và năng lượng vùng cấm (B) của các mẫu vật liệu GODQs	22
Hình 3.4. Phổ FTIR của vật liệu GOQDs	23
Hình 3.5. Phổ Raman của vật liệu GOQDs	24
Hình 3.6. Công thức cấu tạo của MB [21]	25
Hình 3.7. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ tử ngoại của các mẫu vật liệu GOQDs	26
Hình 3.8. Đường phụ thuộc $C/C_0$ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ của các mẫu vật liệu GOQDs	26
Hình 3.9. Đồ thị $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian chiếu bức xạ của vật liệu GOQDs	28

## THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Bằng việc sử dụng phương pháp thủy nhiệt, nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp vật liệu GOQDs. Sản phẩm chế tạo ra sẽ được chúng tôi thử nghiệm khảo sát khả năng quang xúc tác phân hủy một số dung dịch màu hữu cơ trong nước. Kết quả khảo sát hình thái, bằng chụp ảnh HR-TEM cho thấy các chấm lượng tử có đường kính khoảng 5- 10 nm. Các kết khảo sát mẫu bằng phổ UV-Vis, Raman, FTIR cho thấy các đặc trưng cấu trúc của vật liệu GOQDs. Vật liệu có khả năng phân huỷ hoặc hấp phụ dung dịch MB dưới ánh sáng đèn compact. Kết quả khảo sát mẫu vật liệu GOQDs tổng hợp tại điều kiện tối ưu (190°C/24h) thể hiện đặc tính quang xúc tác với hiệu suất cao nhất ( $H > 99\%$ ).

# MỞ ĐẦU

## 1. Tính cấp thiết của nhiệm vụ KH&CN

Khoa học vật liệu nano đã tiến bộ nhanh chóng trong 20 năm qua, mang lại triển vọng mới cho thiết kế vật liệu trong các ứng dụng khoa học, công nghệ và công nghiệp. Công nghệ nano là trọng tâm của nghiên cứu khoa học và kỹ thuật đương đại, và hứa hẹn sẽ cách mạng hóa các ngành công nghiệp như giao thông vận tải, y học, môi trường, công nghệ thông tin, điện tử và năng lượng mặt trời. Các kỹ năng vượt trội của công nghệ nano trong việc định hình cấu trúc vật liệu ở kích thước cực nhỏ để đạt được các phẩm chất mong muốn, cho phép chúng ta hiện thực hóa lời hứa thực sự của công nghệ này. Vật liệu gốc carbon đã khơi dậy sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực tiềm năng vì các đặc tính nổi bật của chúng, như cấu trúc có thể điều chỉnh, diện tích bề mặt lớn, ít độc tính, độ dẫn điện cao và tuổi thọ cao.

Carbon và các dạng thù hình của nó đã thu hút sự chú ý của các nhà khoa học. Nghiên cứu về carbon bắt đầu từ thế kỷ XIX. Carbon được biết đến là nguyên tố phổ biến thứ tư trong vũ trụ và là nguyên tố thiết yếu thứ hai trong cơ thể con người. Chính vì vậy, nó không chỉ có tầm quan trọng trong cuộc sống mà nó còn có sức hấp dẫn to lớn đối với khoa học và công nghệ hiện đại. Các vật liệu gốc carbon rất quan trọng đối với sự tăng trưởng lâu dài của nhiều ngành, nhiều lĩnh vực, mang lại các giải pháp sáng tạo cho cộng đồng tiên bộ của chúng ta. Đồng thời nó giải quyết một số vấn đề cấp bách nhất về sức khỏe và năng lượng trên thế giới.

Các vật liệu nano gốc carbon như fullerene, graphene, ống nano carbon (CNT), nanodiamond, nanoribbon và chấm lượng tử carbon đã thu hút sự chú ý của các nhà nghiên cứu trên toàn thế giới. Điều này là do sự kết hợp tuyệt vời giữa các đặc tính lý hóa, điện tử và quang học cũng như các ứng dụng sinh học tiềm năng của chúng. Các chấm lượng tử graphene (GOQDs) thể hiện khả năng tương thích sinh học tuyệt vời, tính linh hoạt cơ học vượt trội, tính di động của electron, độ ổn định nhiệt và hóa học tuyệt vời, và diện tích bề mặt trên một đơn vị khối lượng cao. Do đó, vật liệu carbon rất hứa hẹn cho các lĩnh vực hóa học, sinh học, vật lý và kỹ thuật y sinh.



Tuy nhiên hiệu suất trong từng ứng dụng cụ thể của vật liệu có liên quan chặt chẽ đến kích thước, hình thái, độ kết tinh, khuyết tật tinh thể và các nhóm chức bề mặt. Mặt khác, quy trình chế tạo GOQDs thường đòi hỏi quá trình lọc rửa phức tạp và cần sử dụng các công nghệ cao. Mặc dù đã có nhiều báo cáo về việc tổng hợp các GOQDs nhưng chế tạo bằng các phương pháp đơn giản, rẻ tiền, có thể triển khai ở tất cả các phòng thí nghiệm cho từng ứng dụng cụ thể... đều còn tương đối hiếm và vẫn còn đang là thách thức.

Xuất phát từ những tình hình thực tế trên chúng tôi đề xuất hướng nghiên cứu: **“Chế tạo và nghiên cứu một số tính chất vật lý của các chấm lượng tử Graphen ô xít dạng khử (GOQDs)”**. Ngoài ra, nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu GOQDs sẽ là tiền đề để có thể thực hiện các hướng nghiên cứu tiếp theo về tổ hợp của nó với các vật liệu có cấu trúc nano khác tại trường Đại học Hoa Lư. Đồng thời nhằm khai thác và sử dụng các trang thiết bị nghiên cứu góp phần nâng cao kỹ năng nghiên cứu thực nghiệm của các thành viên trong nhóm nghiên cứu, đặc biệt là về khoa học và công nghệ vật liệu nano.

## **2. Tổng quan tình hình nghiên cứu thuộc lĩnh vực của nhiệm vụ KH&CN**

Do các ứng dụng triển vọng và các tính năng đặc biệt, các chấm lượng tử graphene (GQD) đã nhận được rất nhiều sự công nhận như một loại vật liệu cacbon huỳnh quang mới. Một trong những siêu sao mới nhất của họ cacbon là GQD. Do các đặc tính quang điện đặc biệt, GQD đã khơi dậy rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên toàn thế giới, kể từ khi ra mắt vào năm 2008. Hai trong số những đặc điểm quan trọng nhất là khoảng cách dải không bằng không, khả năng tương thích sinh học và các đặc điểm có thể thay đổi cao. GQD đã cho thấy tiềm năng trong nhiều lĩnh vực, ví dụ như xúc tác, cảm biến, thiết bị năng lượng, phân phối thuốc, hình ảnh sinh học, liệu pháp quang nhiệt và quang động.

Các chấm lượng tử graphene (GQD) là vật liệu gốc carbon mới được phát hiện gần đây, tương ứng với các mảnh nano của các cấu trúc giống graphene chức năng. Chúng có thể được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp hữu cơ từng bước thông thường hoặc nhanh hơn bằng phương pháp tiếp cận một bước từ trên xuống hoặc từ dưới lên. Bất kể con đường tổng hợp

nào, GQD đều thể hiện các đặc điểm phát quang (huỳnh quang và/hoặc lân quang) có thể được điều chỉnh chính xác theo tính chất hóa học bề mặt và các cạnh của chúng. Điều này làm cho vật liệu hữu cơ mới này có giá trị cao trong các ứng dụng từ hình ảnh, cảm biến và quang điện tử [1]. Những ưu điểm đáng chú ý nhất của các vật liệu nano carbon này trong quá trình phát triển các chiến lược hình ảnh và cảm biến huỳnh quang so với thuốc nhuộm thông thường xuất phát từ phổ phát xạ sắc nét, độ ổn định quang lâu, tổng hợp chi phí thấp, độ tin cậy, khả năng tái tạo, cường độ huỳnh quang cao và các nhóm chức bề mặt cao như carboxyl và amide, mang lại khả năng hòa tan tốt hơn trong nhiều dung môi và môi trường nước và tạo điều kiện cho chúng dễ dàng chức năng hóa với các loài sinh học. Bên cạnh đó, việc sử dụng các chấm lượng tử (QD) gốc carbon, bao gồm các chấm carbon (CD), các chấm lượng tử graphene (GQD) và các chấm polymer (PD) trong thiết kế hệ thống hình ảnh huỳnh quang và cảm biến sinh học để chẩn đoán sớm ung thư.[2; 3]

Do khả năng dẫn điện tốt, khả năng phát quang và đặc tính huỳnh quang của chấm lượng tử graphene, nó có thể được sử dụng làm đầu dò để xác định nhiều mục tiêu khác nhau và đã trở thành vật liệu nghiên cứu mới trong lĩnh vực cảm biến. Các chấm lượng tử là các tinh thể nano bán dẫn có kích thước hạt thường nhỏ hơn 100 nm, được đặc trưng bởi phổ kích thích rộng và thời gian sống huỳnh quang dài nên được sử dụng nhiều trong các thiết bị phát sáng (LED). Trong công bố của mình, Park Minsu(2020) cùng các cộng sự đã giới thiệu các chiến lược tổng hợp khác nhau của GQD chủ yếu bằng các phương pháp tiếp cận từ trên xuống và từ dưới lên với tầm quan trọng của việc kiểm soát quá trình oxy hóa. Chủ yếu là các cách để hiện thực hóa PL hiệu quả cao từ GQD. Với một số tính năng quan trọng của các ứng dụng LED dựa trên GQD hiện đại, hướng đến màn hình linh hoạt thế hệ tiếp theo. [4].

Sự phát triển của các chấm lượng tử graphene phát xạ có thể điều chỉnh nhiều màu (GQD) rất quan trọng đối với ứng dụng của chúng trong các thiết bị quang điện và chống hàng giả nhiều màu. Zhao và cộng sự đã tổng hợp các GQD màu xanh lam (B-GQD), xanh lục (G-GQD) và đỏ (R-GQD) thông qua phản ứng dung môi nhiệt. Sau đó, các mẫu này được áp dụng các GQD nhiều màu đã chuẩn bị làm mực huỳnh quang để in hoa văn

và chống hàng giả nhiều màu. Hơn nữa, các màu B-, G- và R- và điốt phát sáng trắng (LED) được chế tạo bằng bức xạ cực tím làm chất kích thích. Nghiên cứu đã mở rộng thành công ứng dụng tiềm năng của GQD trong các đèn LED dựa trên GQD chống hàng giả đáng tin cậy, bảo mật thông tin và có chỉ số hoàn màu cao. [5]

Một trong các ứng dụng được các nhà khoa học quan tâm nhiều là ứng dụng trong y sinh. Các chấm lượng tử oxit graphene (GOQD) được coi là một phương pháp mới để điều chỉnh sự tăng sinh và biệt hóa của tế bào gốc trung mô tủy xương (BMSC). Trong công bố của nhóm Xu(2022) đã khám phá tác động của GOQD đối với sự tăng sinh và biệt hóa của tế bào gốc trung mô tủy xương (BMSC) trong ống nghiệm và trong cơ thể sống, và đồng thời cung cấp cơ sở lý thuyết để sửa chữa các khiếm khuyết xương bằng cách kích hoạt con đường truyền tín hiệu Wnt/ $\beta$ -catenin.[6; 7]

Chad Saltikov và các cộng sự đã thiết kế và chế tạo vật liệu nano chức năng dựa trên graphene cho các ứng dụng kháng khuẩn. Các chấm lượng tử graphene oxide (GOQD) đã được chế tạo bằng cách tẩy tế bào chết hóa học các sợi carbon và thể hiện hoạt động kháng khuẩn rõ ràng. Các mẫu thu được thể hiện hoạt động kháng khuẩn rõ ràng nhưng rõ ràng là khác nhau đối với các tế bào *Staphylococcus epidermidis*. Trong bóng tối và dưới sự chiếu xạ bằng ánh sáng (400 nm), các GOQD được tạo ra có độc tính tế bào cao hơn đáng kể so với các GOQD bị khử về mặt hóa học.[8]. Ngoài ra, các chấm lượng tử oxit graphene (GOQD) còn được sử dụng để nạp sinomenine hydrochloride chống viêm khớp (SIN). Kết quả cho thấy, xét đến khả năng tương thích sinh học và an toàn sinh học thuận lợi, các hạt nano đa chức năng này cung cấp một phương pháp điều trị đầy hứa hẹn cho bệnh nhân RA.[ 9]

Các chấm lượng tử oxit graphene (GOQD) hứa hẹn sẽ là một lớp vật liệu nano cacbon hiệu suất cao mới do có nhiều đặc tính chức năng như phát quang có thể điều chỉnh (PL), độ ổn định nhiệt và hóa học tuyệt vời và khả năng tương thích sinh học vượt trội. Trong nghiên cứu này, GOQD pha tạp cộng hóa trị với silicon, tạo ra các nanoconjugate Si-GOQD có kích thước trung bình khoảng 8 nm, với lõi có cấu trúc than chì và carbon vô định hình trên lớp vỏ của chúng, dẫn đến phát xạ PL được điều chỉnh. Bên cạnh đó,

khi gắn Si-GOQD trên bề mặt màng nhựa bằng poly(dimethylsiloxane) (PDMS) tạo ra loại màng 2 lớp. Loại vật liệu này đã góp phần ngăn chặn sự truyền các phân tử nước, đạt được khả năng giảm độ thấm nước gần gấp đôi so với các màng phủ một lớp. Những phát hiện cung cấp những hiểu biết khái niệm về tầm quan trọng của kỹ thuật bề mặt GOQD ở quy mô nano trong việc mang lại khả năng phân tán tuyệt vời và nâng cao hiệu suất của màng nanocomposite.[ 10]

GQD có thể thu được bằng nhiều phương pháp nhân tạo khác nhau, trong đó phương pháp thủy nhiệt là lựa chọn phổ biến nhất do mức tiêu thụ năng lượng thấp, chi phí thấp và chế biến một bước. Mặc dù cần thời gian gia nhiệt dài nhưng phương pháp này không cần bất kỳ quy trình tinh chế nào vì sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao và hòa tan trong nước. Nhóm nghiên cứu của **Ahmad Poursattar Marjani đã xem xét đến** tiềm năng của GQD đối với xử lý nước thải do khả năng tương thích sinh học tuyệt vời, hiệu ứng huỳnh quang mạnh, độ ổn định quang hóa cao và độc tính thấp. Việc đưa GQD vào nanocomposite khác nhau thu được các loại vật liệu khác nhau có thể loại bỏ nhiều chất ô nhiễm khác nhau trong nước thải. Bên cạnh đó, nó còn có khả năng khử trùng hoặc hấp phụ kim loại nặng trong nước thải[11]

Như vậy, GQD trong nhiều năm qua đã nhận được rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học, với rất nhiều nghiên cứu với nhiều ứng dụng khác nhau. Tuy nhiên, ứng dụng về xử lý nước thải mới được chú ý 1- 2 năm lại đây. Việc tổng hợp GQD từ các nguồn nguyên liệu khác nhau với các phương pháp khác nhau để ứng dụng xử lý các chất màu trong nước thải như thuốc nhuộm vẫn là ẩn số cần để khai thác.

Ở Việt Nam, nghiên cứu về các Graphene oxít (GO) được quan tâm nhiều hơn. Các công bố về các chất lượng tử GQD và các GQD biến tính càng được chú ý nhiều hơn. Một trong những phương pháp tổng hợp rGO từ việc khử axit ascorbic được các nhà khoa học quan tâm nhiều hơn. Ứng dụng của rGO thu được từ phương pháp này cũng khá phong phú. [12]. Graphen oxít dạng khử (RGO) được nhóm của tác giả Phan Thị Thùy Trang tổng hợp thành công bằng phương pháp này có cấu trúc khoảng 10 lớp, diện tích bề mặt riêng thu được là khá lớn ( $SBET = 244,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) gấp gần 6 lần so

với GO (SBET = 42,3 m<sup>2</sup>/g). Vật liệu RGO thu được có khả năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ và xúc tác quang trong xử lý môi trường, có khả năng hấp phụ hơi toluene của graphene, đạt khoảng 180 mg/g. [13].

Ngày nay, việc biến tính RGO trên các loại vật liệu khác cho thấy ứng dụng của GO rất phong phú và đa dạng. Việc tổng hợp và sử dụng vật liệu rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đưa lên bề mặt điện cực GCE của nhóm tác giả Võ Thắng Nguyên đã làm tăng đáng kể diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực (SGCE = 3,1 mm<sup>2</sup>; SrGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE = 12,2 mm<sup>2</sup>). Đồng thời nó cũng cải thiện rõ rệt cường độ tín hiệu dòng đỉnh trong phép đo CV của dung dịch Rhodamine B. [14]. Nhóm Nguyễn Quang Mẫn và cộng sự tổng hợp các tấm graphene oxide dạng khử thông qua quá trình khử graphene oxide trong nước bằng acid ascorbic, sau đó biến tính lên điện cực than thủy tinh. Vật liệu này cho phép phân tích đồng thời paracetamol và codeine phosphate bằng phương pháp volt-ampere, sử dụng kỹ thuật xung vi phân, mở ra khả năng ứng dụng trong thực tế của điện cực biến tính[15]. Một vật liệu biến tính của RGQ được nhóm nghiên cứu Nguyễn Mậu Thành công bố là vật liệu TiO<sub>2</sub>/rGO. TiO<sub>2</sub>/rGO thu được có diện tích bề mặt riêng lớn và độ ổn định cao, điện cực TiO<sub>2</sub>/rGO có độ nhạy (hay LOD) thấp. Vật liệu vừa tổng hợp được ứng dụng để biến tính điện cực nền than thủy tinh nhằm xác định đồng thời hàm lượng cadimi và chì bằng phương pháp von ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV). Ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp, phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực TiO<sub>2</sub>/rGO có thể áp dụng để phân tích đồng thời lượng vết Cd(II) và Pb(II) trong các mẫu thực tế[16].

Nhóm tác giả Hà Thuỳ Trang tổng hợp graphen oxit dạng khử (ERGO) từ graphit bằng phương pháp Hummers cải tiến và phương pháp von – ampe vòng. Vật liệu thu được ứng dụng vào phân tích đồng thời hàm lượng kim loại cadmium và chì trong ba mẫu nước thải đô thị bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV) [17].

Tóm lại, các nghiên cứu về chế tạo và khảo sát tính chất của GQD rất đa dạng với nhiều hướng khác nhau. Tuy nhiên, phương pháp Hummer cải tiến là phương pháp có nhiều ưu việt hơn cả. Hiện chưa có nghiên cứu nào sử dụng GQD tổng hợp được để xử lý chất màu trong nước thải. Do đó, việc nghiên cứu này là cần thiết để nhằm mở ra hướng nghiên cứu của loại vật

liệu, đáp ứng được yêu cầu xử lý chất màu. Đồng thời phương pháp chế tạo có mức tiêu thụ năng lượng thấp, chi phí thấp và chế biến một bước, độc tính thấp và khả năng tương thích với môi trường cao.

### **3. Mục đích nghiên cứu**

(i) Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu GOQDs bằng các phương pháp hóa học.

(ii) Khảo sát và đánh giá được hình thái, cấu trúc/vi cấu trúc, tính chất của vật liệu GOQDs chế tạo được.

### **4. Đối tượng, phạm vi nghiên cứu**

#### **4.1. Đối tượng nghiên cứu:**

- Các chấm lượng tử Graphen ô xít dạng khử.
- Phương pháp chế tạo và khảo sát tính chất của sản phẩm

#### **4.2. Phạm vi nghiên cứu:**

- Các chấm lượng tử Graphen ô xít dạng khử
- Các phép đo khảo sát tính chất của vật liệu : hình thái, cấu trúc/vi cấu trúc, tính chất.

### **5. Cách tiếp cận và phương pháp nghiên cứu**

#### **5.1. Cách tiếp cận**

Nghiên cứu lý thuyết → thiết kế quy trình công nghệ → chế tạo và khảo sát tính chất

#### **5.2. Phương pháp nghiên cứu**

- Chế tạo GO bằng phương pháp Humer cải tiến, sau đó, khử GO tạo thành GOQDs
- Thực hiện nghiên cứu tính chất của vật liệu bằng:
  - i) Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM),
  - ii) Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM),
  - iii) Phép đo phổ tử ngoại – khả kiến (UV-vis),
  - iv) Phép đo phổ tán xạ Raman,

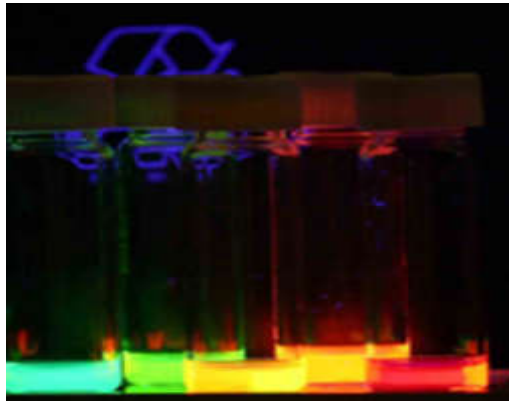
v) Phép đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR).

- Thực hiện nghiên cứu tính chất quang xúc tác phân hủy dung dịch màu hữu cơ (MB) của vật liệu.

## Chương 1. TỔNG QUAN

### 1.1. Chấm lượng tử (QD)

Chấm lượng tử (QD) hoặc tinh thể nano bán dẫn là các hạt bán dẫn có kích thước vài nanomet với các tính chất quang học và điện tử khác với các hạt lớn hơn thông qua các hiệu ứng cơ học lượng tử. Vì vậy, QD là chủ đề trung tâm trong công nghệ nano và khoa học vật liệu. Khi một chấm lượng tử được chiếu sáng bằng tia cực tím, một electron trong chấm lượng tử có thể được kích thích lên trạng thái năng lượng cao hơn. Trong trường hợp của chấm lượng tử bán dẫn, quá trình này tương ứng với sự chuyển đổi của một electron từ dải hóa trị sang dải dẫn. Electron bị kích thích có xu hướng trở về trạng thái cơ bản, đồng thời giải phóng năng lượng của nó dưới dạng ánh sáng (hình 1.1). Màu sắc của ánh sáng đó phụ thuộc vào sự chênh lệch năng lượng giữa dải dẫn và dải hóa trị hoặc sự chuyển đổi giữa các trạng thái năng lượng rời rạc khi cấu trúc dải không còn được xác định rõ trong QD [14]. Phát hiện ban đầu về QD vào đầu những năm 1980 được ghi nhận là của Brus, Efros và Ekimov bởi Hiệp hội quang học Hoa Kỳ [19].



**Hình 1.1. Khả năng phát quang của các chấm lượng tử dạng keo khi được kích thích bằng tia tử ngoại. [20].**

Các chấm lượng tử có các tính chất trung gian giữa chất bán dẫn khối và các nguyên tử hoặc phân tử rời rạc. Các tính chất quang điện tử của chúng thay đổi theo cả kích thước và hình dạng [21; 22]. Các QD lớn hơn có đường kính 5–6 nm phát ra các bước sóng dài hơn, với các màu như cam hoặc đỏ. Các QD nhỏ hơn (2–3 nm) phát ra các bước sóng ngắn hơn, tạo ra các màu như xanh lam và xanh lục. Tuy nhiên, các màu cụ thể thay đổi tùy thuộc vào thành phần chính xác của QD [23].



Chấm lượng tử có các ứng dụng tiềm năng rất quan trọng. Trong lĩnh vực điện toán lượng tử, chúng được kỳ vọng sẽ được sử dụng để tạo các bit lượng tử. Trong lĩnh vực sinh học, QD có thể được sử dụng để chụp ảnh y tế chính xác hơn, phát hiện sớm ung thư và hệ thống phân phối thuốc. Trong các lĩnh vực khác, chúng có thể được sử dụng để tạo ra các cảm biến có độ nhạy cao, để phát triển các thiết bị laser và quang tử hiệu quả hơn v.v. Tóm lại, chấm lượng tử hiện đã ảnh hưởng rất lớn đến cuộc sống của con người và là một trong những trọng tâm trong cuộc cách mạng công nghệ hiện nay [24].

## **1.2. Đặc điểm và tính chất của chấm lượng tử Graphen ô xít (GOQDs)**

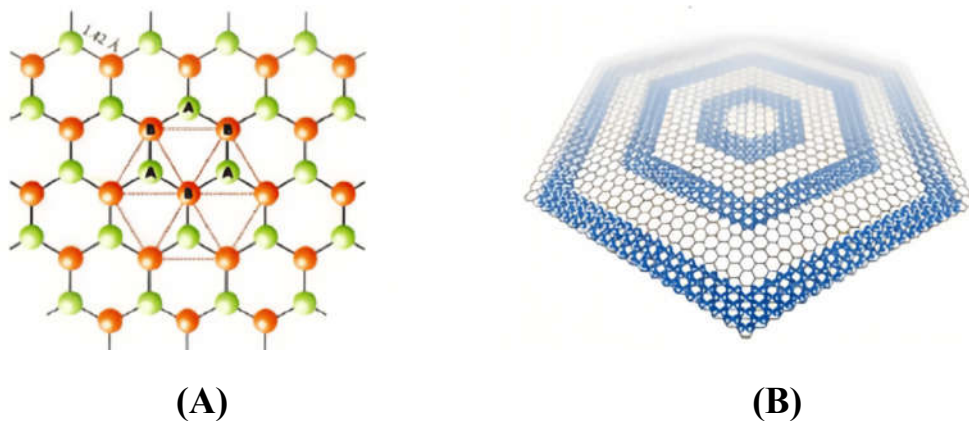
Các bon là một trong những nguyên tố dồi dào nhất trong sinh quyển, đóng vai trò quan trọng trong việc phát triển các vật liệu hiệu suất cao và bền vững. Với nhiều ưu điểm đã được nghiên cứu và phát triển, vật liệu tiên tiến dựa trên các bon trở nên hiệu quả trong nhiều ứng dụng và thiết bị với khả năng phát triển không giới hạn [25]. Trong đó GQD là thành viên mới nổi của họ vật liệu các bon với các tính chất bắt nguồn từ cả graphen và các bon [26].

GQD là các hạt graphen không chiều bao gồm một hoặc nhiều lớp phiên graphen nhỏ, một cách chính xác, GQD lý tưởng có một lớp nguyên tử duy nhất và chỉ chứa các bon. Do đó, nó tương tự như graphen về mặt cấu trúc tinh thể; nó không chỉ sở hữu nhiều tính chất của graphen mà còn thể hiện hiệu suất tốt hơn do các tính chất của vật liệu chấm lượng tử. Chẳng hạn, Graphen có độ rộng vùng cấm bằng không và không phát quang dưới sự chiếu xạ của ánh sáng. Điều này sẽ hạn chế đáng kể phạm vi ứng dụng của vật liệu graphen trong quang học, trong khi GQD tồn tại độ rộng vùng cấm giúp chúng có khả năng tạo ra cặp điện tử - lỗ trống [27]. Do đó, GQD được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực quang học thay vì graphen. Các GQD có tính chất phát quang và ổn định quang tốt, khả năng hấp thụ ánh sáng của chúng thường liên quan chặt chẽ đến cấu trúc của các nhóm chứa ôxy.

Thứ hai, GQD có các nhóm chứa ôxy được biểu thị bằng các nhóm hydroxyl và carboxyl trên bề mặt và các cạnh của GQD giúp GQD có độ hòa tan trong nước tốt hơn [28] và chúng có thể được ghép hóa học bằng liên kết liên hợp. Chúng cũng có thể được biến tính/tổ hợp với các kim loại và phi kim khác hoặc các vật liệu khác để tạo thành vật liệu composit giúp mở rộng ứng dụng của GQD [29].

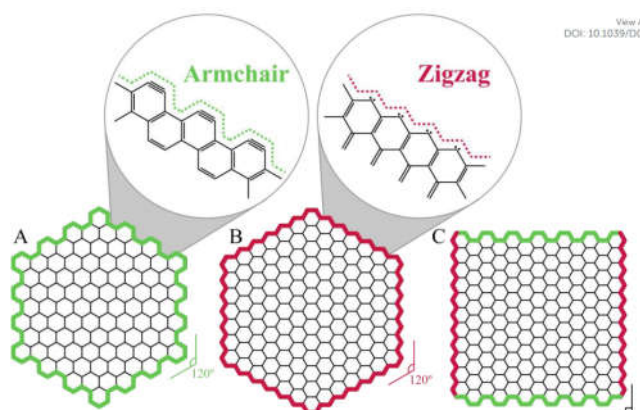
Thứ ba, các bon là một thành phần thiết yếu của mô người và không độc hại. Ngoài ra, một loạt các hợp chất gốc các bon là cơ sở của mô người và vật liệu. Ở điều kiện thường, các bon trơ về mặt hóa học, vì vậy GQD có khả năng tương thích sinh học tuyệt vời với các đặc tính thân thiện với môi trường. Các nhà khoa học đã nghiên cứu chi tiết về độc tính của các chấm lượng tử graphen với các sinh vật và trong ống nghiệm. Kết quả cho thấy, trong ống nghiệm các chấm lượng tử graphen có độc tính cực kỳ thấp do kích thước cực nhỏ và hàm lượng ô xy cao. Các thí nghiệm tiến hành với chuột cho thấy các chấm lượng tử graphen không tích tụ trong các cơ quan chính của chuột mà nhanh chóng được đào thải qua thận và không biểu hiện độc tính đáng kể ở liều cao [30].

Về mặt cấu trúc, các chấm lượng tử graphene (GQD) là một dạng graphene gần như không có chiều với cấu trúc tinh thể giống như graphene. Tinh thể graphene vô hạn lý tưởng bao gồm hai bộ mạng con lồng nhau (mạng A và B) với khoảng cách 0,142 nm giữa các ô lân cận và chúng thuộc về các mạng con khác nhau, với ba liên kết bên trong mỗi mạng và các nguyên tử các bon C chiếm các điểm mạng để tạo thành cấu trúc vòng sáu cạnh tuần hoàn trong mặt phẳng graphene. Các nguyên tử C được xếp chồng khít nhau, mỗi nguyên tử cacbon được kết nối với 3 nguyên tử cacbon bằng  $sp^2$ , 3 trong số 4 electron hóa trị được ghép đôi với các electron hóa trị của 3 nguyên tử cacbon xung quanh để tạo thành liên kết  $\sigma$ , và các electron  $\pi$  không ghép đôi hoạt động cùng nhau để tạo thành liên kết  $\pi$  lớn, và cấu trúc điện tử độc đáo này mang lại bản chất dị hướng khác với các nguyên tử cacbon khác. Cấu trúc của chấm lượng tử graphene được thể hiện trong hình 1.2. [29, 31].



**Hình 1.2. Cấu trúc của các chấm lượng tử Graphen[29]**

Có hai loại cạnh trong GQD, cụ thể là cạnh armchair và cạnh zigzag. Tại các cạnh armchair (Hình 1.2A), các liên kết cacbon ba được quan sát thấy và cạnh có cấu trúc giống carbyne. Tại các cạnh zigzag (Hình 1.2B), hai electron hóa trị không chia sẻ nằm trên mỗi nguyên tử cacbon ở các cạnh và chúng được gọi là các cạnh giống “cacbene”. Các loại cạnh ảnh hưởng đến hình dạng của GQD và do đó, các tính chất điện tử và quang học của chúng. Khi có các cạnh cùng loại, các góc  $120^\circ$  được hình thành, trong khi các góc  $90^\circ$  thu được khi một cạnh armchair gặp một cạnh zigzag. Khi hình dạng GQD là hình lục giác, cùng một loại đường viền được tìm thấy và sáu góc  $120^\circ$  được hình thành, bắt nguồn từ hình lục giác, như thể hiện trong Hình 1.3A và 1.3B. Khi GQD có hình chữ nhật, cả hai loại cạnh đều có mặt, tạo thành bốn góc  $90^\circ$  (Hình 1.3C). Tuy nhiên, hình tròn hoặc hình bầu dục cũng có thể được tìm thấy khi các góc không thể phát triển tốt [32, 33, 34, 35]



(A) armchair (B) zigzag (C) GQD hybrid armchair zigzag.

**Hình 1.3. Hình dạng của các chấm lượng tử graphene [36]**

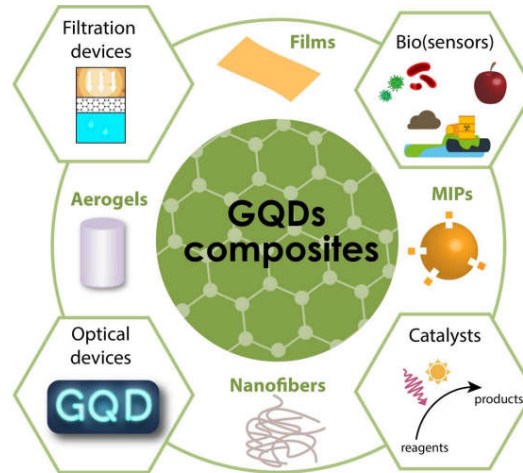
### 1.3. Các ứng dụng của GQD

Với các đặc điểm cấu trúc và đặc tính lý hóa học lý thú, GQD hiện nay đang được sử dụng trong các vật liệu composite tiên tiến cho các ứng dụng nông nghiệp và môi trường. Cụ thể, trọng tâm được dành cho các vật liệu composite gốc GQD dưới dạng màng, sợi nano, khí gel và polyme in phân tử. Các đặc tính độc đáo của nanocomposite trên cơ sở GQD phù hợp để thiết kế các thiết bị trong các lĩnh vực (hình 1.4)[36]:

i) màng lọc và vật liệu hấp phụ để loại bỏ chất gây ô nhiễm;

ii) thiết bị quang học và cảm biến (sinh học) với các chế độ chuyển đổi khác nhau để phát hiện các chất phân tích nguy hiểm bao gồm thuốc trừ sâu, kim loại nặng, kháng sinh và chất gây ô nhiễm thực phẩm;

iii) và hệ thống chất xúc tác mới để phân hủy chất ô nhiễm...

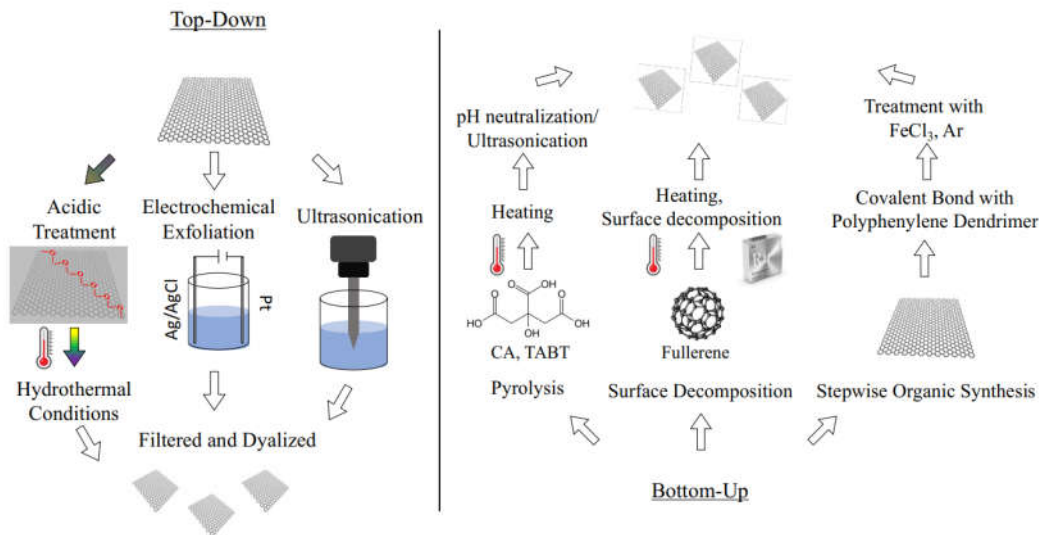


**Hình 1.4. Ứng dụng của vật liệu composite dựa trên GQD[36]**

Mặc dù GQD có tiềm năng đáng chú ý trong việc thiết kế các vật liệu chức năng, nhưng ở đây vẫn tồn tại một số thách thức như: tăng năng suất sản xuất GQD trong mỗi lần tổng hợp, cải thiện năng suất lượng tử của chúng và kiểm soát tốt hơn quá trình tổng hợp GQD và các tính chất khi được tổ hợp với các vật liệu khác. Mặc dù còn nhiều thách thức nhưng các nhà khoa học tin rằng, dựa trên các đặc tính hấp dẫn và dễ xử lý của chúng, các ứng dụng công nghiệp cho GQD sẽ trở thành hiện thực trong những năm tới, tương tự như những gì đã xảy ra với graphen.

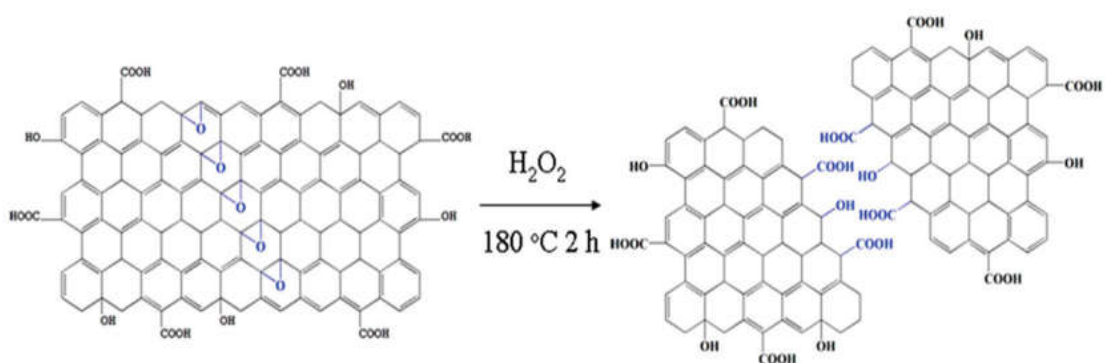
#### **1.4. Các phương pháp chế tạo GOQDs**

Phương pháp tổng hợp GQDs có thể được chia thành hai loại: từ trên xuống (top-down) và từ dưới lên (bottom-up) (hình 1.5).



**Hình 1.5. Các phương pháp tổng hợp GQDs [37]**

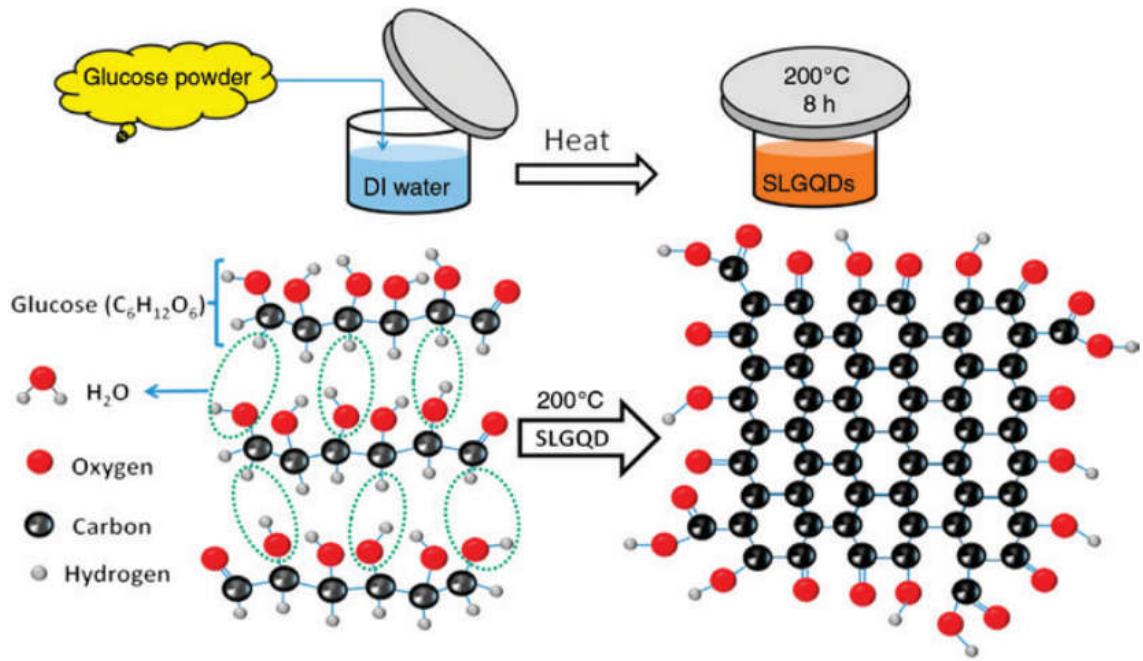
Phương pháp từ trên xuống được sử dụng rộng rãi trong quá trình tổng hợp GQD vì nó đơn giản và hiệu quả. GQD thu được từ các vật liệu cacbon, bao gồm graphene, fullerene, ống nano cacbon, v.v., bằng cách cắt chúng thông qua các phương pháp hóa học hoặc vật lý, chẳng hạn như phương pháp phân cắt oxy hóa, phương pháp thủy nhiệt hoặc dung môi nhiệt, oxy hóa điện hóa, quy trình hỗ trợ siêu âm hoặc vi sóng, lắng đọng hơi hóa học (CVD) và phá hủy bằng laser.. Các hạt nhỏ hơn được hình thành dưới điều kiện nhiệt độ cao. Tuy nhiên, phương pháp này không kiểm soát được sự phân bố kích thước hạt và hình thái của các hạt (hình 1.6).



**Hình 1.6. Cắt thủy nhiệt nhanh chóng GO thành GQD. Các anion Superoxide hỗ trợ cắt liên kết C–C của diol phụ [38]**

Phương pháp từ dưới lên liên quan đến việc tổng hợp các GQDs với sự trợ giúp các phản ứng hóa học; GQD được chế tạo thông qua tổng hợp có thể kiểm soát hoặc cacbon hóa từ các phân tử hữu cơ hoặc polyme phù hợp.

Tổng hợp có thể kiểm soát là chính xác nhưng phức tạp, cần nhiều bước tổng hợp để thu được GQD có kích thước lớn. Trong phương pháp các bon hóa, GQD thu được từ các phân tử hoặc polyme nhỏ phù hợp bằng cách tách nước và các bon hóa thêm. Các quá trình hình thành này thường không thể kiểm soát được sự phân bố kích thước hạt và hình thái của các hạt (hình 1.7).



**Hình 1.7. Cacbon hóa phân tử glucose tạo chấm lượng tử graphen[39]**

Nhìn chung, để thu được GQD cơ bản là phải đáp ứng yêu cầu kiểm soát kích thước của các hạt, loại cạnh, sự hiện diện của các nhóm chức, và độ rộng vùng cấm và để đạt được các tính chất mong muốn cho một ứng dụng nhất định, người ta phải chọn phương pháp phù hợp nhất để tổng hợp GQD.

## Chương 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Chế tạo vật liệu

**a) Hóa chất:** Bột Graphit, muối  $\text{NaNO}_3$ , axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , axit  $\text{HCl}$ , muối  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBH}_4$ , ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), nước khử ion, đá lạnh, nước cất. Các hóa chất sử dụng có độ sạch > 99,9%.

**b) Dụng cụ, thiết bị:** Máy khuấy từ gia nhiệt, máy rung siêu âm, máy quay li tâm điện, lò nung, ống nghiệm ly tâm, máy đo pH, tủ sấy, chậu thủy tinh, cốc mở vệt 1 lít.

**c) Các bước tiến hành:**

*Chế tạo GO bằng phương pháp Hummers cải biên*

Chúng tôi tiến hành chế tạo GO bằng phương pháp Hummers cải biên, quy trình cụ thể như sau (hình 2.1):

- Cho 2g bột Graphit + 2g  $\text{NaNO}_3$  + 94ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vào trong cốc mở vệt 1 lít, đặt cốc mở vệt vào giữa chậu thủy tinh sau đó đổ đá lạnh vào chậu thủy tinh (gần đầy chậu). Cốc mở vệt đã được sấy thật khô trước khi cho hóa chất.

- Đặt chậu thủy tinh chứa đá lạnh và cốc mở vệt lên trên máy khuấy từ, khuấy trong 45 phút với tốc độ 300 rpm (không gia nhiệt).

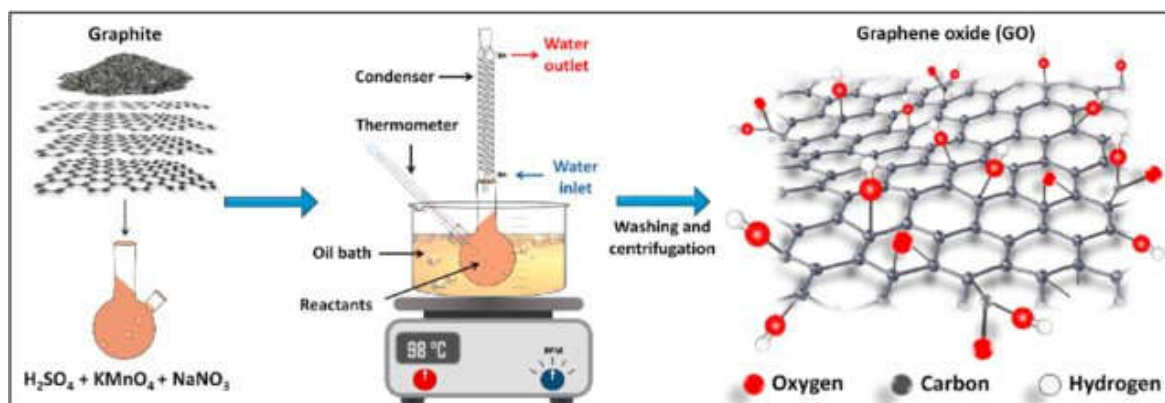
- Thêm từ từ 20g  $\text{KMnO}_4$  trong vòng 20 phút vào dung dịch, sau đó khuấy tiếp trong vòng 40 phút.

- Thêm vào dung dịch 200ml nước cất, khuấy trong khoảng 15 phút thì bỏ chậu đựng đá và gia nhiệt lên  $85^\circ\text{C}$ , khuấy tiếp 10 phút.

- Thêm 100ml  $\text{H}_2\text{O}$  vào dung dịch, khuấy thêm 30 phút.

- Cho từ từ vào dung dịch 12ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, dung dịch chuyển sang màu đất, khuấy thêm 15 phút đến khi không còn bọt tạo ra. Tắt máy khuấy từ, để lắng dung dịch sau đó gạn bỏ phần nước trong, thêm khoảng 100 ml  $\text{HCl}$  10% vào và khuấy 10 phút, sau đó để lắng, gạn bỏ phần nước trong và tiếp tục khuấy với  $\text{HCl}$  10% 5 lần nữa. Cuối cùng để lắng và gạn bỏ phần nước trong.

- Dùng máy ly tâm lọc rửa vật liệu thu được bằng nước cất, dùng máy pH đo cho đến khi  $\text{pH} = 7$ , sấy vật liệu ở  $80^\circ\text{C}$  trong vòng 72h ta thu được GO.



**Hình 2.1. Quy trình chế tạo GO bằng phương pháp Hummers cải biên [40]**

*Quy trình khử GO tạo GOQDs:*

Bước 1: Lấy 100 mg nano GO + 80 ml nước khử ion vào cốc 1. Khuấy từ cốc 1 này trong 30 phút ở nhiệt độ phòng.

Bước 2: Cho 50 mg chất khử  $\text{NaHB}_4$  + 3ml nước khử ion vào cốc 2 và khuấy cho  $\text{NaHB}_4$  tan hết.

Bước 4: Đổ từ từ cốc 2 vào cốc 1, sau đó tiếp tục khuấy từ khoảng 30 phút ở nhiệt độ phòng.

Bước 5: Cho vào bình Teflon Thủy nhiệt ở trong 24h.

Bước 6: Sản phẩm kết tủa trong cốc 1 thu lại bằng cách quay li tâm ở tốc độ 5800 rpm, sau đó lọc rửa nhiều lần bằng nước khử ion và ethanol. Cuối cùng, sản phẩm thu được sẽ được sấy khô trong không khí ở  $60^\circ\text{C}$  trong 24 giờ.

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt lên hình thái, cấu trúc, tính chất của các chấm lượng tử GOQDs. Ký hiệu các mẫu và điều kiện chế tạo được chúng tôi đưa ra trong bảng 2.1.

**Bảng 2.1. Ký hiệu và điều kiện chế tạo các mẫu vật liệu GOQDs**

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng GO	Hàm lượng $\text{NaHB}_4$	Nhiệt độ thủy nhiệt ( $^\circ\text{C}$ )	Thời gian thủy nhiệt (giờ)
GOQDs-160	100 mg	50 mg	160	24
GOQDs-190	100 mg	50 mg	190	24
GOQDs-220	100 mg	50 mg	220	24



## **2.2. Khảo sát các tính chất vật lý của vật liệu**

Để tiến hành phân tích và khảo sát cấu trúc, tính chất vật lý của vật liệu chúng tôi sử dụng các phương pháp:

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

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để nghiên cứu hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu chế tạo được. Ảnh SEM được chụp bằng máy FESEM, JEOL JSM7600F tại viện Hàn lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam.

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

Hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao là một chế độ ghi ảnh của kính hiển vi điện tử truyền qua cho phép quan sát ảnh vi cấu trúc của vật rắn với độ phân giải rất cao, đủ quan sát được sự tương phản của các lớp nguyên tử trong vật rắn có cấu trúc tinh thể. Ảnh HR-TEM được sử dụng để nghiên cứu vi cấu trúc của các mẫu vật liệu chế tạo được. Ảnh HR-TEM được chụp bằng máy HR-TEM JEM 2100, JEOL Ltd. tại viện Hàn lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### **2.2.3. Phương pháp phổ Tử ngoại – khả kiến (UV – Vis)**

Phổ UV-VIS được sử dụng để xác định độ truyền qua, hấp thụ. Hệ đo UV – Vis chúng tôi sử dụng là máy PG-T90, UK tại trường Đại học Hoa Lư. Dựa vào phổ UV – Vis, độ rộng vùng cấm của mẫu được ước lượng theo phương pháp Taunc [41, 42]:

$$(\alpha h \nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2.1)$$

Trong đó  $h$  là hằng số Plank;  $E_g$  là độ rộng vùng cấm;  $\nu$  là tần số ánh sáng tới;  $\alpha = [\ln(1/T)]/t$ , với  $T$  là độ truyền qua,  $t$  là bề dày cuvet;  $A$  là hằng số tỷ lệ.

### **2.2.4. Phương pháp phổ Raman**

Phổ Raman cho biết các thông tin về mức năng lượng dao động của nguyên tử, phân tử hay mạng tinh thể. Các mức năng lượng này là đặc trưng cho từng nguyên tử. Để tiến hành đo phổ Raman chúng tôi thực hiện phép đo tại Đại học Bách khoa Hà Nội trên máy Raman LabRAM HR của hãng HORIBA Jobin Yvon ( $\lambda_{exc} = 632.8 \text{ nm}$ ).

### **2.2.5. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)**

Phổ FTIR hoạt động dựa trên sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại của vật chất cần nghiên cứu. Phương pháp này ghi nhận các dao động đặc trưng của các liên kết hóa học giữa các nguyên tử. Phổ FTIR được đo trên máy đo Nexus 670 - Nicole tại Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

### 2.2.6. Khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu

Đặc tính quang xúc tác của vật liệu được khảo sát với các chất màu Xanh Metylen (MB) nồng độ 10 mg/l và bức xạ phát ra bởi ánh sáng đèn huỳnh quang Compact (120 W, 6500K). Trong mỗi thí nghiệm 30 mg vật liệu GOQDs cùng với 100 ml dung dịch chất màu đựng trong cốc dung tích 250 ml được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong tối (dark) trong thời gian 60 phút để đạt được sự hấp phụ cân bằng giữa chất màu và vật liệu. Chiếu sáng dung dịch, sau đó theo chu kỳ cứ 30 phút, khoảng 7 ml dung dịch trong cốc được rút ra và quay ly tâm nhằm loại bỏ hoàn toàn vật liệu. Dung dịch chất màu thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV – Vis. Hiệu suất phân hủy chất màu MB được xác định theo công thức [43]:

$$H(\%) = \left[ 1 - \frac{C_t}{C_0} \right] \times 100\% \quad (2.2)$$

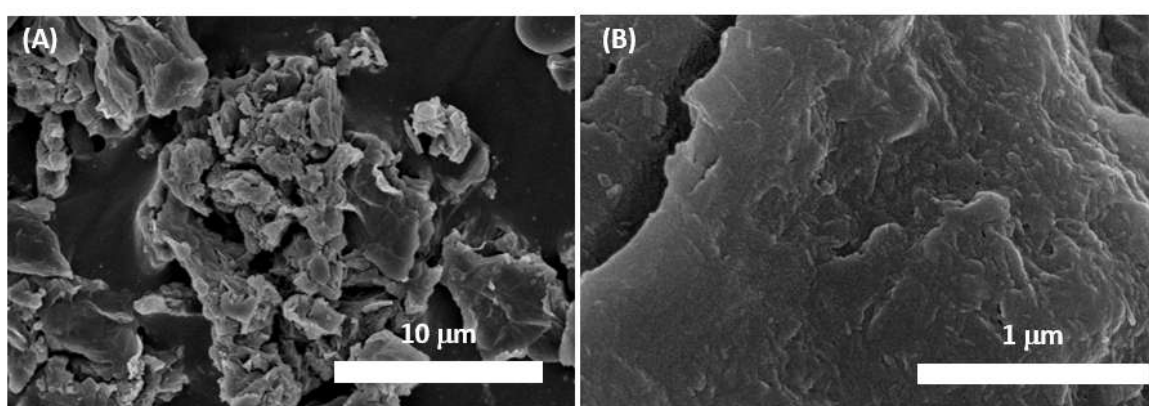
Trong đó H (%) là hiệu suất phân hủy,  $C_0$  là nồng độ ban đầu và  $C_t$  là nồng độ tại thời điểm t của dung dịch MB.

## Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Kết quả chế tạo vật liệu GOQDs

#### 3.1.1. Kết quả ảnh SEM của GO chế tạo bằng phương pháp Hummer cải biên

Hình 3.1 là ảnh SEM của vật liệu GO sau quá trình ô xy hóa bằng phương pháp Hummers cải biên, trên hình chúng ta có thể thấy các tấm GO có dạng hình “tấm” (sheets) lớn xếp chồng lên nhau thành những lớp rất dày, trên ảnh phân giải thấp (hình A) và phân giải cao (hình B) đều không quan sát thấy sự hiện diện của bất kỳ các tấm GO riêng lẻ nào.

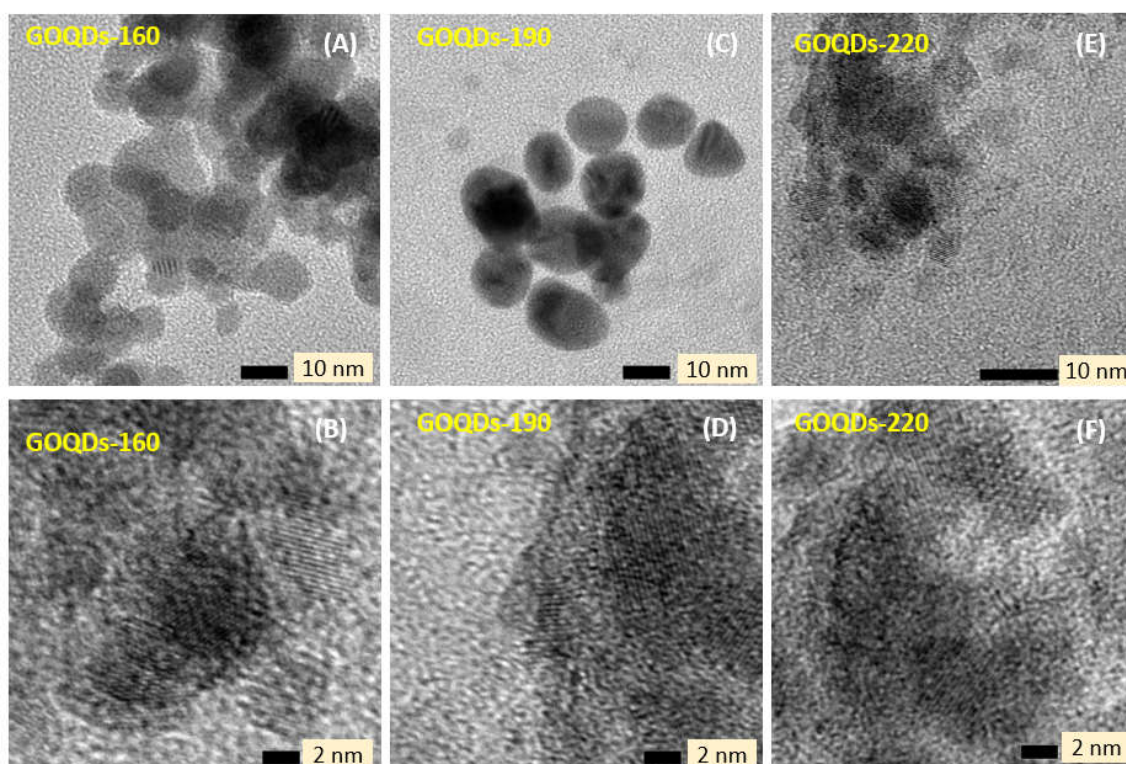


**Hình 3.1. Ảnh SEM độ phân giải thấp (A) và phân giải cao (B) của GO chế tạo bằng quy trình Hummer cải biên**

#### 3.1.2. Kết quả ảnh HR-TEM

Ảnh HR-TEM của các GOQDs tổng hợp được đưa ra trong hình 3.2. Trên ảnh độ phân giải thấp (A, C, E) ở cả 3 mẫu vật liệu có thể quan sát thấy các chấm lượng tử GO với kích thước tương đối đồng đều, đường kính khoảng 5-10 nm. Mẫu chế tạo tại nhiệt độ thủy nhiệt 160°C (GOQDs-160) các chấm xếp chồng và xen kẽ nhau, đường kính chấm bé nhất khoảng 5 nm, còn lại là các chấm có đường kính khoảng 10 nm; Mẫu chế tạo tại nhiệt độ thủy nhiệt 190°C (GOQDs-190) các chấm lượng tử được phân tán đồng đều, ít sự kết tụ hơn hai mẫu còn lại và xếp chồng lên nhau ở các cạnh và mặt bên. Thông thường để tránh hiện tượng kết tụ, các chất hoạt động bề mặt đã được sử dụng khiến quá trình tổng hợp trở nên khó khăn và phức tạp [44]; Mẫu chế tạo tại nhiệt độ thủy nhiệt 220°C (GOQDs-220) có nhiều hơn hình ảnh các chấm được xếp chồng gần như hoàn toàn lên nhau để tạo thành các

hạt lớn, khó quan sát được các chấm riêng lẻ. Kết quả này phù hợp với báo cáo của S. Wang và các cộng sự vì ở nhiệt độ cao hơn, hầu hết các hạt nhỏ xếp chồng lên nhau và tạo thành các hạt lớn hơn với kích thước không đồng nhất [45]. Trên ảnh phân giải cao của GOQDs (B, D, F) ở cả 3 mẫu vật liệu đều quan sát thấy khoảng cách giữa các mặt phẳng là khoảng 0.21 nm tương ứng với khoảng cách mạng lục giác (100) theo hướng [001] có trong cấu trúc graphen [46, 47]. Những kết quả này chứng minh rằng các chấm lượng tử GO có thể được phân tách trực tiếp từ GO bằng quá trình thủy nhiệt, đồng thời chứng minh rằng phương pháp của chúng tôi là một phương pháp hiệu quả và đơn giản để chế tạo các chấm lượng tử Graphen ôxít.



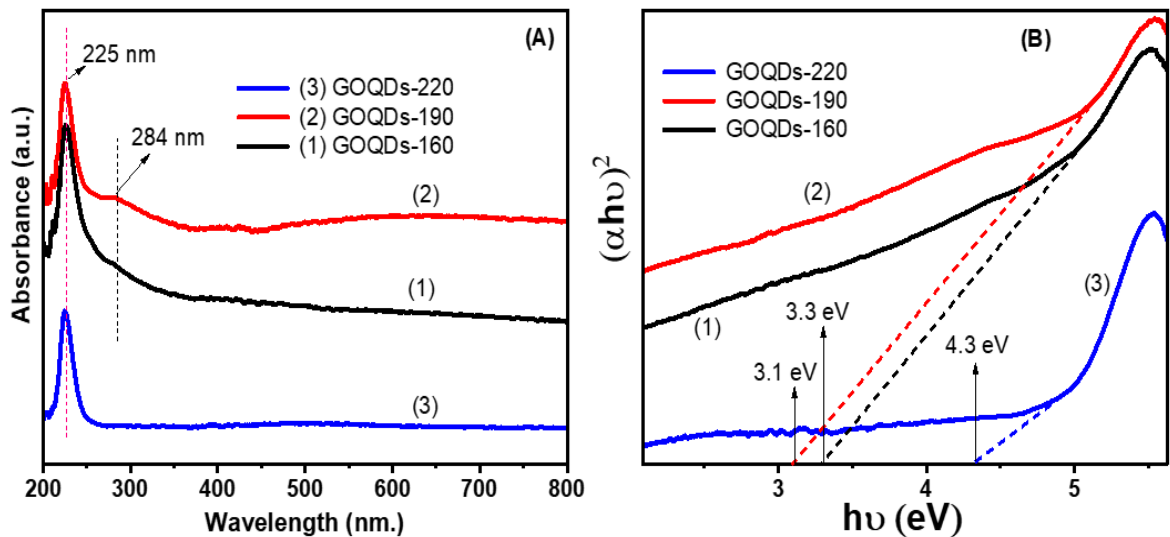
**Hình 3.2. Ảnh HR-TEM của các mẫu vật liệu GOQDs.**

**(A)+(B): GOQDs-160; (C)+(D): GOQDs-190; (E)+(F): GOQDs-220**

### 3.1.3. Kết quả phổ UV – Vis

Phổ hấp thụ UV–VIS của các mẫu GOQDs được tạo ra trong công trình này được thể hiện trong Hình 3.3. Trên phổ (hình 3.3A) ở cả 3 mẫu có thể quan sát thấy một đỉnh hấp thụ ở bước sóng 276 nm, liên quan đến chuyển đổi  $\pi \rightarrow \pi^*$  cho thấy hiện diện của các nguyên tử các bon lai hóa  $sp^2$ . Một đỉnh hấp thụ ở bước sóng 226 nm cũng được quan sát thấy trong 2 mẫu là GOQDs-160 và mẫu GOQDs-190, đỉnh này liên quan đến chuyển đổi

$n \rightarrow \pi^*$ , xảy ra do sự hiện diện của các nguyên tử ôxy dị hợp tử trong cấu trúc của các chấm lượng tử [42], tuy nhiên tại mẫu thủy nhiệt tại nhiệt độ 220°C không quan sát thấy đặc trưng của chuyển đổi  $n \rightarrow \pi^*$  này. Giá trị năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) của các mẫu được tính toán dựa trên phương pháp Tauc bằng cách ngoại suy tiếp tuyến giao với trục X trong được đưa ra trong hình 3.3B, kết quả cho thấy độ rộng vùng cấm phụ thuộc vào nhiệt độ thủy nhiệt, mẫu thủy ở nhiệt độ 220°C giá trị vùng cấm cao nhất khoảng 4.3 eV, tại 160°C là 3.3 eV và tại 190°C giá trị độ rộng vùng cấm là thấp nhất, khoảng 3.1 eV. Các đặc trưng được quan sát thấy trên phổ UV-Vis và giá trị năng lượng vùng cấm có sự phù hợp với công trình đã được công bố về chấm lượng tử GO [41, 42].

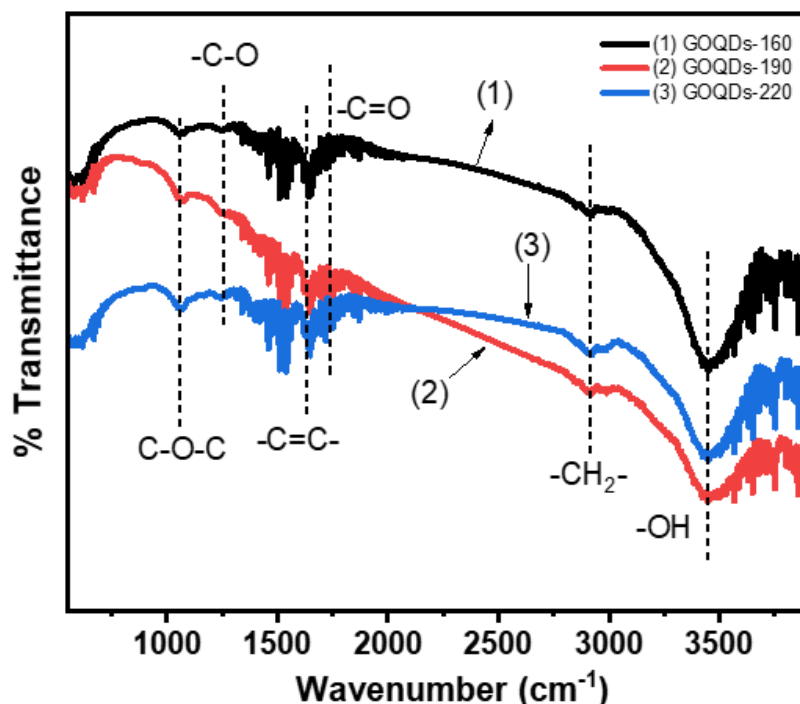


**Hình 3.3. Phổ UV – Vis (A) và năng lượng vùng cấm (B) của các mẫu vật liệu GODQs**

### 3.1.4. Kết quả phổ FTIR

Phổ FTIR đã được thực hiện để nghiên cứu sự hiện diện của các nhóm chức có mặt trên vật liệu chế tạo được. Đặc trưng dịch chuyển của các nhóm chức của các mẫu vật liệu GOQDs được minh họa ở hình 3.4. Ở cả 3 mẫu vật liệu có thể quan sát thấy sự hấp thụ nhóm carboxyl và nhóm hydroxyl, cho thấy vật liệu chứa nhóm  $-C=O$ . Ngoài ra, trên phổ còn quan sát thấy dao động kéo giãn của liên kết  $C-H$  ở  $2.945\text{ cm}^{-1}$  cùng với dao động kéo giãn đối xứng và không đối xứng của liên kết  $-C-O-C$  ở số sóng dưới  $1.250\text{ cm}^{-1}$ . Dao động xương của các vòng thơm ở khoảng số sóng từ  $1.450$  đến  $1.650\text{ cm}^{-1}$  cũng được quan sát thấy [48]. Đỉnh rung động xuất hiện ở  $3.426$

$\text{cm}^{-1}$  tương ứng với nhóm hydroxyl (-OH) của GO [49, 50]. Nhìn chung, phổ FTIR cho thấy thành phần hóa học của GOQDs thu được, liên quan đến vật liệu tiền chất. Sự xuất hiện của các đỉnh liên quan đến sự hiện diện của các bon thơm trong GOQDs là bằng chứng cho thấy quá trình xử lý thủy nhiệt đã khử ô xít graphen trong tiền chất [49, 50].

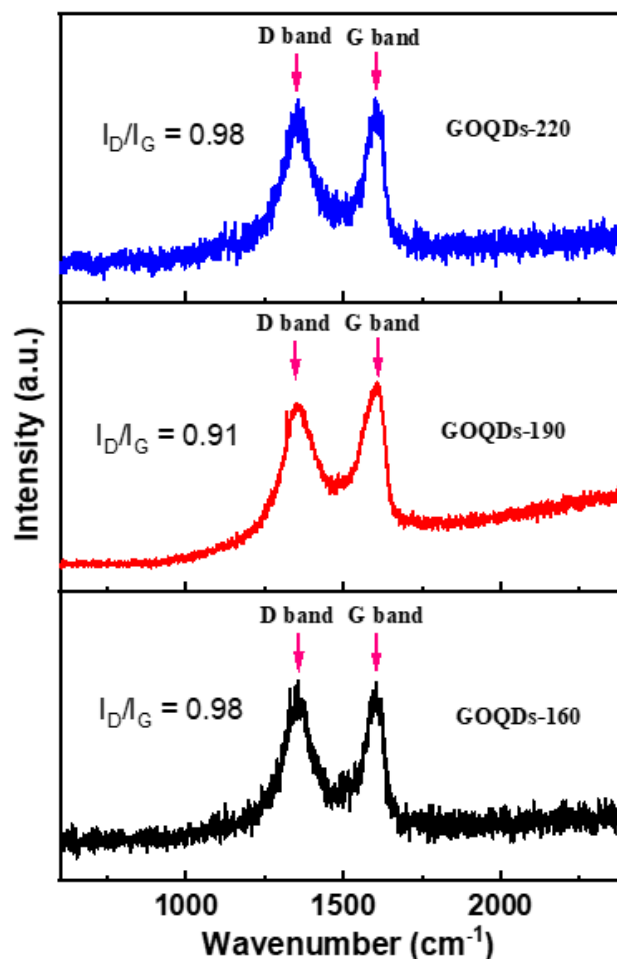


Hình 3.4. Phổ FTIR của vật liệu GOQDs

### 3.1.5. Kết quả phổ Raman

Hình 3.5 minh họa phổ Raman của các mẫu vật liệu GOQDs. Ở cả 3 mẫu đều xuất hiện hai đỉnh đặc trưng là đỉnh D tương ứng với số sóng khoảng  $1358 \text{ cm}^{-1}$  và đỉnh G ở số sóng  $1594 \text{ cm}^{-1}$ . Vị trí đỉnh của đỉnh D trong phổ Raman của GOQDs không phụ thuộc nhiều vào đường kính của các chấm lượng tử, trong khi vị trí đỉnh G có thể thay đổi theo kích thước của GOQDs [51]. Đỉnh D xác nhận sự xáo trộn trong cấu trúc trên cạnh các nguyên tử cacbon  $sp^3$  và trạng thái bề mặt hoặc nhóm chức trên bề mặt của GOQDs, đỉnh D phát sinh do các quỹ đạo liên kết và phản liên kết do dao động phonon  $A_{1g}$  tại điểm K. Đỉnh G xuất hiện do các dao động trong mặt phẳng của các bon  $sp^2$  (chế độ  $E_{2g}$ ) [46]. Tỷ lệ cường độ của đỉnh D so với đỉnh G ( $I_D/I_G$ ) của cả 3 mẫu vật liệu GOQDs đều có giá trị nhỏ hơn 1, trong đó mẫu GQDs-190 có tỷ lệ này nhỏ nhất (0.91), chứng tỏ rằng các mẫu GOQDs chế tạo được đều có ít các khuyết tật trong cấu trúc, độ kết tinh cao

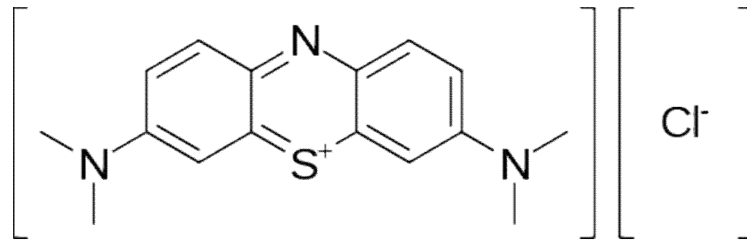
và mật độ các nhóm chức giảm. Trong đó mẫu GOQDs-190 là tốt nhất. Giá trị của tỷ lệ  $I_D/I_G$  đối với GOQDs là tương đồng với các nghiên cứu trước đây [46; 52; 53]. Các kết quả này phù hợp với kết quả của phổ FTIR vừa phân tích ở trên.



**Hình 3.5. Phổ Raman của vật liệu GOQDs**

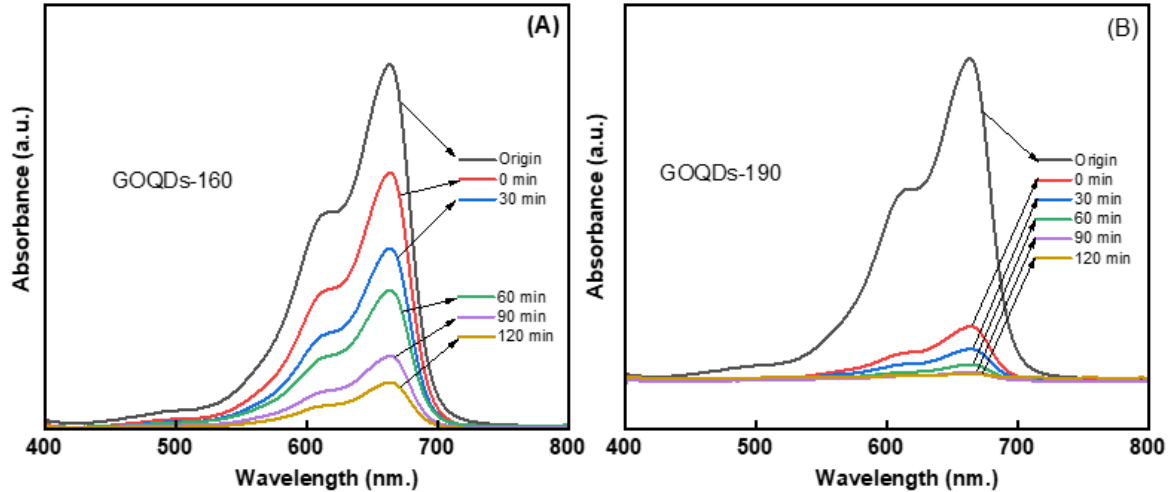
### **3.2. Kết quả khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu GOQDs**

MB (hình 3.6), còn được gọi là methyl thioninium clorua, tetramethyl thionine chlorhydrate, glutylene, methyl thioninium chloride... nó là một loại thuốc nhuộm bazơ cation [54]. MB là một chất có màu xanh đậm, có mùi nhẹ, ổn định ở nhiệt độ phòng và bị phân hủy ở nhiệt độ 100 - 110°C. Ở dung dịch nồng độ 1% MB có pH từ 3.0 – 4.5. MB hòa tan được trong nước (43.600 mg/l tại 25°C) và trong các dung môi ethanol, chloroform, axit axetic và glyxerol. MB ít tan trong pyridine; không tan trong xylene và axit oleic. MB được Heinrich Caro điều chế lần đầu tiên vào năm 1876 [55].

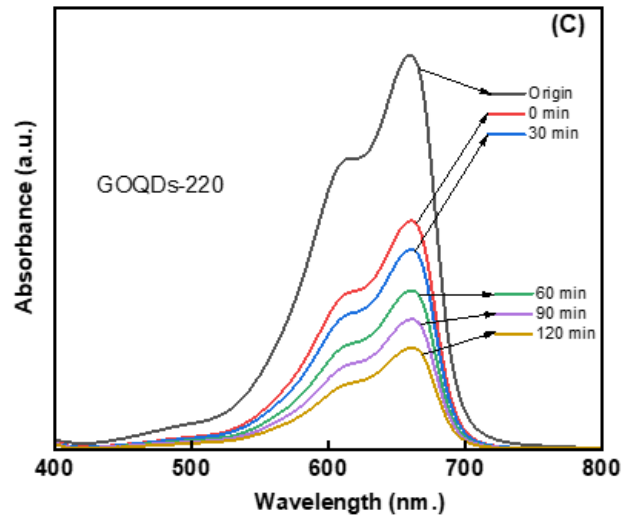


**Hình 3.6. Công thức cấu tạo của MB [55]**

Hình 3.7 là phổ hấp thụ quang học của dung dịch MB được đo trước khi khuấy trong tối (origin), sau khi khuấy trong tối 60 phút (0 min) và sau mỗi 30 phút khi chiếu sáng bằng ánh sáng đèn compact với sự xúc tác của 3 mẫu vật liệu GOQDs tổng hợp tại 3 nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau. Đối với mẫu thủy nhiệt tại nhiệt độ 190°C có thể quan sát thấy rằng sau khi khuấy trong tối 60 phút thì cường độ hấp thụ tại bước sóng 664nm của MB giảm rất mạnh (khoảng 75%) và gần như biến mất hoàn toàn ( $H > 99\%$ ) sau khoảng thời gian 120 phút (hình 3.7A). Đối với mẫu thủy nhiệt tại 160°C và 220°C sau khi khuấy 60 phút trong tối, MB bị hấp phụ lần lượt là khoảng 30% và 25% và hiệu suất phân hủy sau 120 phút chiếu sáng tương ứng là 85% và 70% (hình 3.7B, C).

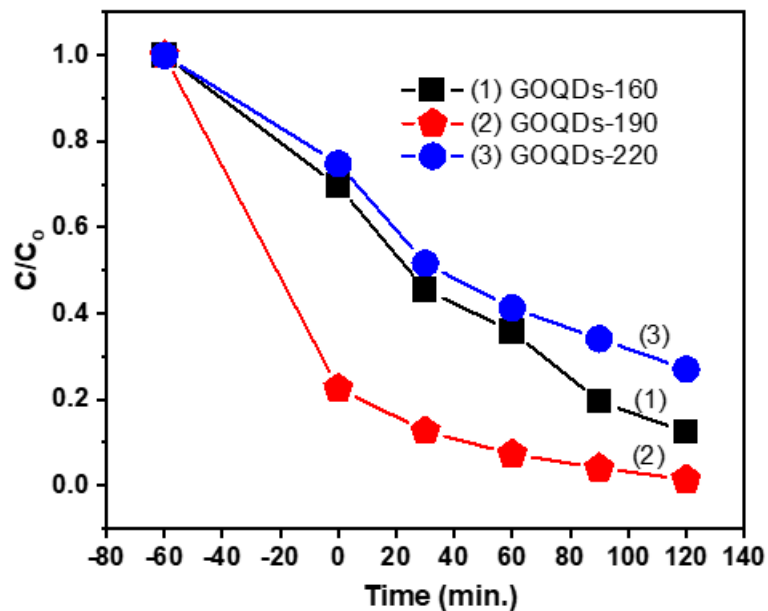






**Hình 3.7. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ tử ngoại của các mẫu vật liệu GOQDs**

Hình 3.8 là đường phụ thuộc  $C/C_0$  của MB theo thời gian chiếu bức xạ nhìn thấy cùng các mẫu vật liệu GOQDs tổng hợp tại các giá trị nhiệt độ khác nhau. Có thể thấy rằng hiệu suất phân hủy MB của mẫu GQDs - 190 là cao nhất khi so sánh với hai mẫu còn lại. Điều này phù hợp với kết quả ảnh HR-TEM và các phép đo phổ vừa phân tích ở trên.



**Hình 3.8. Đường phụ thuộc  $C/C_0$  của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ của các mẫu vật liệu GOQDs**

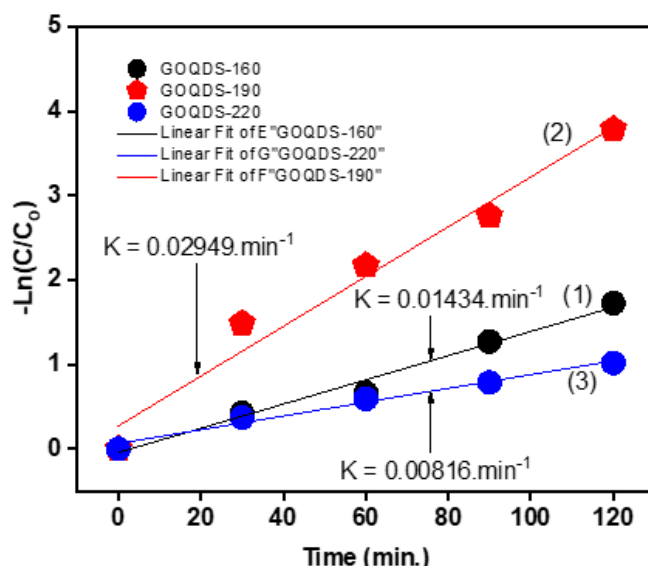
Hiệu suất quang xúc tác của các mẫu vật liệu GOQDs chủ yếu phụ thuộc vào sự phân tách điện tích và hình thái bề mặt. Các kết quả khảo sát hiệu suất quang xúc tác phân hủy dung dịch MB của 3 mẫu vật liệu GOQDs

có sự phù hợp với các kết quả phân tích về hình thái, cấu trúc và tính chất của chúng ở trên. Mẫu thủy nhiệt tại nhiệt độ 190°C cho hiệu suất quang xúc tác cao nhất bởi từ kết quả ước lượng năng lượng vùng cấm cho thấy mẫu 190°C có độ rộng vùng cấm nhỏ nhất so với 2 mẫu còn lại, do đó sự quang phân tách điện tử - lỗ trống xảy ra dễ dàng hơn. Thứ hai, các chấm lượng tử có xu hướng tách rời và ít kết tụ thành đám do đó làm tăng diện tích bề mặt tiếp xúc giữa chất xúc tác và chất màu. Như quan sát thấy trên ảnh TEM, mẫu thủy nhiệt tại nhiệt độ 220°C có hiệu suất thấp nhất bởi các chấm lượng tử GO trong mẫu này kết tụ lại thành đám nhiều hơn, làm giảm diện tích tiếp xúc giữa chất màu – chất xúc tác; Thứ 3, trên phổ Raman có thể quan sát thấy tỷ lệ cường độ đỉnh D và đỉnh G của mẫu thủy nhiệt tại nhiệt độ 190°C là thấp nhất, như vậy có thể thấy mẫu 190°C có ít hơn những vị trí mất trật tự trong cấu trúc hơn so với hai mẫu còn lại, do đó hiệu suất quang xúc tác của nó là cao nhất.

Từ các nghiên cứu động học, quá trình phân hủy tuân theo động học của phản ứng bậc 1:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -Kt \quad (3.3)$$

Trong đó  $C_0$ ,  $C_t$  lần lượt là nồng độ ban đầu và tại thời điểm  $t$  của dung dịch MB;  $K$  là hằng số tốc độ ( $\text{phút}^{-1}$ ). Động học của hiệu suất quang xúc tác của các mẫu GOQDs được thể hiện trong bảng 3.1. Ở đây có sự khác biệt về giá trị do cơ chế quang xúc tác để khử màu MB không chỉ dựa trên gốc OH được tạo ra mà còn thông qua cơ chế trực tiếp do diện tích bề mặt tương đối cao và các vị trí bẫy của vật liệu xúc tác [43]



**Hình 3.9.** Đồ thị  $-\ln(C/C_0)$  theo thời gian chiếu bức xạ của vật liệu GOQDs

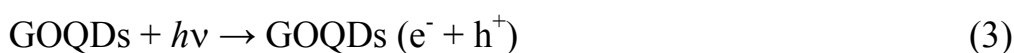
**Bảng 3.1.** Động học phản ứng bậc 1 và hiệu suất hấp phụ của các mẫu

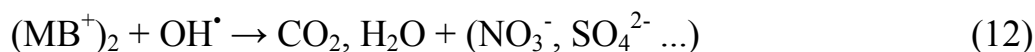
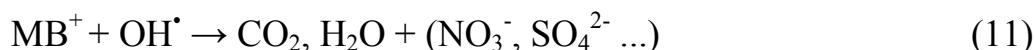
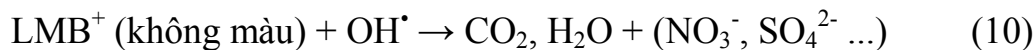
Mẫu vật liệu	Hằng số tốc độ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	% Hấp phụ
GOQDs-160	0.01434	0.98413	35
GOQDs-190	0.02949	0.97162	75
GOQDs-220	0.00816	0.98288	25

Như vậy, kết hợp phân tích ảnh HR-TEM, phổ UV – Vis, Raman, FTIR và kết quả đo quang xúc tác phân hủy dung dịch MB của 3 mẫu tổng hợp tại 3 giá trị nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau, chúng tôi có thể khẳng định rằng tại điều kiện nhiệt độ thủy nhiệt  $190^\circ\text{C}$  là điều kiện nhiệt độ tối ưu để tổng hợp vật liệu để tổng hợp vật liệu GOQDs về cấu trúc, hình thái cũng như cho khả năng quang xúc tác tốt nhất dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy.

### 3.3. Cơ chế quang xúc tác của vật liệu GOQDs

Cơ chế của quá trình quang xúc tác phân hủy MB khi có mặt GOQDs dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến có thể được mô tả bằng các phản ứng sau:





Khi được chiếu sáng, các electron ( $e^-$ ) của GOQDs từ các orbital  $\pi$  (liên kết) có trong dải hóa trị đến các orbital  $\pi^*$  (phản liên kết) trong dải dẫn để lại một lỗ trống tích điện dương ( $h^+$ ) trong dải hóa trị, các cặp electron và lỗ trống này sẽ được tạo ra trên bề mặt của GOQDs (phương trình 3) [54]. Các lỗ trống sẽ phản ứng với  $\text{OH}^-$  trên bề mặt chất xúc tác để tạo thành các gốc  $\text{OH}^\bullet$  (phương trình 4, 5, 6). Ở đây, các phân tử  $\text{MB}^+$  hoạt động như một chất nhận proton và dễ dàng nhận một proton từ nhóm chức của GOQDs tạo ra liên kết N–H trong phân tử  $\text{MB}^+$  và do đó làm thay đổi màu của MB từ xanh lam ( $\text{MB}^+$ ) thành không màu ( $\text{LMB}^+$ ) dưới dạng sản phẩm trung gian (phương trình 7, 8, 9). Cuối cùng, gốc  $\text{OH}^\bullet$  được biết đến là các chất oxy hóa mạnh nhất và đóng vai trò quan trọng trong hiệu quả phản ứng quang xúc tác, các gốc  $\text{OH}^\bullet$  này phân hủy các dạng tồn tại của MB thành  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  và các anion vô cơ khác ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ...) (phương trình 10, 11, 12). Mặt khác, các vị trí khuyết tật trong GOQDs có thể hoạt động như một trung tâm bẫy các hạt mang điện bị kích thích và do đó cản trở quá trình tái hợp điện tử - lỗ trống từ đó tăng cường hiệu quả quang xúc tác [53, 57]

Ngoài ra, hiệu suất phân hủy MB của GOQDs chúng tôi chế tạo được cũng được so sánh với các GOQDs (đơn lẻ hoặc tổ hợp) trong các công bố trước đây (Bảng 1). Rõ ràng là vật liệu nano GOQDs chúng tôi chế tạo được có hiệu suất cao hơn; do đó, chúng là ứng cử viên triển vọng cho việc xử lý các nguồn nước ô nhiễm gây bởi các chất màu công nghiệp.

**Bảng 3.2. So sánh hiệu suất phân hủy dung dịch MB của các GOQDs**

Vật liệu	Khối lượng xúc tác	Thể tích MB	Nồng độ MB ban đầu	Thời gian phân hủy	Nguồn sáng	Hiệu suất phân hủy	TK
----------	--------------------	-------------	--------------------	--------------------	------------	--------------------	----

N-GOQDs/TiO <sub>2</sub>	100 mg	100 ml	10 ppm	70 phút	Đèn UV 400 W	85%	[56]
GQD	-	40 ml	1.954 x 10 <sup>-6</sup> mol/L	120 phút	Ánh sáng nhìn thấy 40 W	79.4 %	[57]
Multi-layered GOQDs	1.75 mg	19.25 ml	1 mg/1 ml	60 phút	Đèn LED 1 W/mm <sup>2</sup>	93.3%	[53]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> / GOQDS	400 mg/100 mL	100 ml	10 mg/L	60 phút	Đèn UVA 9 W	86.08%	[58]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SN- GOQDs nanocomposi tes	10 mg	-	10 ppm	70 phút	Ánh sáng nhìn thấy	64%	[58]
<b>GOQDs-190</b>	<b>10 mg</b>	<b>100 ml</b>	<b>10 mg/L</b>	<b>120 phút</b>	<b>Đèn huỳnh quang 120 W</b>	<b>99%</b>	<b>Đề tài</b>

## KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện đề tài chúng tôi đã đạt được một số kết quả như sau:

- Đã xây dựng quy trình và chế tạo thành công các chấm lượng tử GOQDs bằng phương pháp đơn giản, phù hợp với thực tế điều kiện phòng thí nghiệm Hóa học của trường Đại học Hoa Lư. Kết quả khảo sát hình thái, bằng chụp ảnh HR-TEM cho thấy các chấm lượng tử có đường kính khoảng 5- 10 nm. Các kết khảo sát mẫu bằng phổ UV-Vis, Raman, FTIR cho thấy các đặc trưng cấu trúc của vật liệu GOQDs.

- Đã tiến hành khảo sát tính chất quang xúc tác phân huỷ dung dịch dung dịch màu (MB) của tất cả các mẫu vật liệu tổng hợp được. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu vật liệu đều có khả năng phân huỷ hoặc hấp phụ dung dịch MB dưới ánh sáng đèn compact. Kết quả khảo sát mẫu vật liệu GOQDs tổng hợp tại điều kiện tối ưu (190°C/24h) thể hiện đặc tính quang xúc tác với hiệu suất cao nhất ( $H > 99\%$ ). Các kết quả này chứng tỏ rằng đây đã và đang là vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng trong quang xúc tác phân huỷ chất màu hữu cơ.

- Các kết quả chính của đề tài chúng tôi công bố 01 bài báo trên tạp chí khoa học của trường Đại học Hoa Lư (Đã được chấp nhận đăng).

*Hướng nghiên cứu tiếp theo:*

- Nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện khác (thành phần hàm lượng tiền chất, thời gian thủy nhiệt, pH...) lên hình thái, cấu trúc, tính chất vật lý... của vật liệu GOQDs.

- Nghiên cứu khả năng quang xúc tác của vật liệu GOQDs với các chất màu khác (Xanh Methylen, Rhodamin B, Tím tinh thể ...).

- Biến tính/ tổ hợp với các kim loại/ ô xít kim loại – phi kim khác (Cu, Fe, Ag, N, S...) hoặc các vật liệu nano 1 chiều, 2 chiều (Graphene, MoS<sub>2</sub>, ống nano các bon...) và nghiên cứu tính chất vật lý của chúng.

**CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ  
LIÊN QUAN ĐẾN NỘI DUNG CỦA ĐỀ TÀI**

Hà Thị Hương\*, Hoàng Thị Ngọc Hà, Đỗ Quang Đạt, Đinh Thị Kim Dung, Phùng Thị Thanh Hương, Nguyễn Đình Hưng “Chế tạo và tính chất quang xúc tác phân hủy dung dịch Xanh Methylen của các chấm lượng tử Graphen ô xít (GOQDs)” *(Đã được chấp nhận đăng trên Tạp chí Khoa học số 4 của trường Đại học Hoa Lư)*

## DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Qiu G, Han Y, Zhu X, Gong J, Luo T, Zhao C, Liu J, Liu J, Li X.(2021) “Sensitive Detection of Sulfide Ion Based on Fluorescent Ionic Liquid-Graphene Quantum Dots Nanocomposite.” *Front Chem.* 2021 Apr 30;9:658045. doi: 10.3389/fchem.2021.658045. PMID: 33996752; PMCID: PMC8120006
- [2]. Mohammadi R, Naderi-Manesh H, Farzin L, Vaezi Z, Ayarri N, Samandari L, Shamsipur M.(2022) “Fluorescence sensing and imaging with carbon-based quantum dots for early diagnosis of cancer: A review.” *J Pharm Biomed Anal.* 2022 Apr 1;212:114628. doi: 10.1016/j.jpba.2022.114628. Epub 2022 Jan 29. PMID: 35151068
- [3]. Philippe Pierrat, Jean-Jacques Gaumet(2020) “Graphene quantum dots: Emerging organic materials with remarkable and tunable luminescence features” *Tetrahedron Letters*; Volume 61, Issue 49, 3 December 2020, 152554; <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2020.152554>
- [4]. Park Minsu, Yoon Hyewon, Jeon Seokwoo(2020) “7 - Graphene-based quantum dot emitters for light-emitting diodes” <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102482-9.00007-1> 2020
- [5]. Zhao, Yun; Gu, Bingli; Guo, Guoqiang; Li, Yanshuang; Li, Tingting; Zhu, Yuejin; et al. (2023). Bright Tunable Multicolor Graphene Quantum Dots for Light-Emitting Devices and Anticounterfeiting Applications. *ACS Publications. Collection.* <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c04928>;
- [6] Duoling Xu, Chao Wang, Jie Wu, Yuanxiang Fu, Shujun Li, Wentao Hou, Ling Lin, Pei Li, Dongsheng Yu, and Wei Zhao(2022) “ Effects of Low-Concentration Graphene Oxide Quantum Dots on Improving the Proliferation and Differentiation Ability of Bone Marrow Mesenchymal Stem Cells through the Wnt/ $\beta$ -Catenin Signaling Pathway” *ACS Omega* 2022 7 (16), 13546-13556 DOI: 10.1021/acsomega.1c06892
- [7]. Xin Yang, Qi Zhao, JingWen Chen, Jiayue Liu, Jiacheng Lin, Jiaxuan Lu, Wenqing Li, Dongsheng Yu, Wei Zhao(2021) “Graphene Oxide Quantum Dots Promote Osteogenic Differentiation of Stem Cells from Human Exfoliated Deciduous Teeth via the Wnt/ $\beta$ -Catenin Signaling



Pathway” Stem Cell International 2021, 8876745, 12 pages, 2021  
<https://doi.org/10.1155/2021/8876745>

[8]. Mauricio D. Rojas-Andrade, Tuan Anh Nguyen, William P. Mistler, Juan Armas, Jia En Lu, Graham Roseman, William R. Hollingsworth, Forrest Nichols, Glenn L. Millhauser, Alexander Ayzner, Chad Saltikov\* and Shaowei Chen(2022) “Antimicrobial activity of graphene oxide quantum dots: impacts of chemical reduction” Nanoscale Adv., 2020, 2, 1074-1083; <https://doi.org/10.1039/C9NA00698B>.

[9]. Lin, Y., Tang, Y., Yi, O. et al.(2024) “Graphene oxide quantum dots-loaded sinomenine hydrochloride nanocomplexes for effective treatment of rheumatoid arthritis via inducing macrophage repolarization and arresting abnormal proliferation of fibroblast-like synoviocytes. J Nanobiotechnol 22, 383 (2024). <https://doi.org/10.1186/s12951-024-02645-8>

[10]. Ghasemlou, Mehran; Mayes, Edwin L.H.; Murdoch, Billy J.; Le, Phuc H.; Dekiwadia, Chaitali; Aburto-Medina, Arturo; et al. (2022). Silicon-Doped Graphene Oxide Quantum Dots as Efficient Nanoconjugates for Multifunctional Nanocomposites. ACS Publications. Collection. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c22208>

[11]. Peyman Gozali Balkanloo, Kolsum Mohammad Sharifi and Ahmad Poursattar Marjani \*(2023) “Graphene quantum dots: synthesis, characterization, and application in wastewater treatment: a review” Material Advance Issue 19, 2023; <https://doi.org/10.1039/D3MA00372H>

[12]. Phan Thị Thùy Trang, Đỗ Thị Diễm Thúy, Nguyễn Thị Lan(2022) “Nghiên cứu đặc tính cấu trúc của vật liệu tổng hợp graphene oxit dạng khử sử dụng tác nhân khử là acid ascorbic” Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học - Tập 27, Số 3/2022.

[13]. Lê Minh Đức(2023) “Tổng hợp và đặc trưng tính chất của Graphene dạng khử (rGO) ứng dụng làm chất hấp phụ dung môi hữu cơ trong môi trường làm việc”. Phân viện Khoa học An toàn Vệ sinh lao động và Bảo vệ môi trường miền Trung.(Nguồn tin: Vnniosh.vn)1/12/2023.

[14]. Vũ Thị Duyên, Ngô Thị Mỹ Bình, Đoàn Văn Dương, Hoàng Thị Thùy Trang, Đinh Văn Tạc, Trịnh Ngọc Đạt, Lê Vũ Trường Sơn, Võ Thắng

Nguyễn\*(2021) “Nghiên cứu tính chất điện hóa của rhodamine b trên điện cực thủy tinh biến tính bằng  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ ” ISSN 1859-1531 - Tạp chí khoa học và công nghệ - đại học đà nẵng, vol. 19, no. 1, 2021.

[15]. Nguyễn Quang Mẫn\*, Hoàng Thái Long(2023) “Tổng hợp “xanh” graphene oxide dạng khử và khảo sát hoạt tính điện hoá” Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên Tập 132, Số 1A, 149–156, 2023 pISSN 1859-1388 eISSN 2615-9678 DOI: 10.26459/hueunijns.v132i1A.7074”

[16]. Vũ Ngọc Hoàng, Vũ Thiên, Huỳnh Ngọc Thiết, Nguyễn Mậu Thành\*(2022) “Tổng hợp vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  và ứng dụng phân tích đồng thời cadimi và chì bằng phương pháp von – ampe hoà tan” Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên Tập 131, Số 1C, 139–146, 2022 pISSN 1859-1388 eISSN 2615-9678.

[17]. Hà Thuỳ Trang\*, Nguyễn Hải Phong, Nguyễn Đình Luyện(2020); Tạp chí Khoa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế ISSN 1859-1612, Số 03(55)/2020: tr.84-92

[18]. Shishodia, Shubham; Chouchene, Bilel; Gries, Thomas; Schneider, Raphaël (2023). "Selected I-III-VI<sub>2</sub> Semiconductors: Synthesis, Properties and Applications in Photovoltaic Cells". *Nanomaterials*. 13 (21): 2889. doi:10.3390/nano13212889. ISSN 2079-4991. PMC 10648425. PMID 37947733

[19]. Wagner AM, Knipe JM, Orive G, Peppas NA(2019). “Quantum dots in biomedical applications”. *Acta Biomater*. 2019 Aug; 94:44-63. doi: 10.1016/j.actbio.2019.05.022. Epub 2019 May 11. PMID: 31082570; PMCID: PMC6642839.

[20]. [https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum\\_dot](https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dot)

[21]. Brus, L. E. (2007). "Chemistry and Physics of Semiconductor Nanocrystals" . Retrieved 7 July 2009

[22]. Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. (2000). "Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies". *Annual Review of Materials Research*. 30 (1): 545–610

[23]. Nanosys(2015) – Quantum Dot Pioneers "Quantum Dots". Retrieved 4 December 2015.

[24] Chen, Weifeng, Lv, Guo, Hu, Weimin, Li, Dejiang, Chen, Shaona and Dai, Zhongxu(2018) "Synthesis and applications of graphene quantum dots: a review" *Nanotechnology Reviews*, vol. 7, no. 2, 2018, pp. 157-185. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0199>.

[25]. Deng, J.; Li, M.; Wang, Y(2016). Biomass-derived carbon: Synthesis and applications in energy storage and conversion. *Green Chem.* 2016, 18, 4824–4854.

[26]. Bressi V, Ferlazzo A, Iannazzo D, Espro C.(2021) Graphene Quantum Dots by Eco-Friendly Green Synthesis for Electrochemical Sensing: Recent Advances and Future Perspectives. *Nanomaterials (Basel)*. 2021 Apr 26;11(5):1120. doi: 10.3390/nano11051120. PMID: 33925972; PMCID: PMC8146976.

[27]. Xin Yan, Binsong Li, Xiao Cui, Qingshuo Wei, Keisuke Tajima, and Liang-shi Li (2011)“Independent Tuning of the Band Gap and Redox Potential of Graphene Quantum Dots” *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2011 2 (10), 1119-1124; DOI: 10.1021/jz200450r.

[28]. Liu F, Jang MH, Ha HD, Kim JH, Cho YH, Seo TS.(2013) “Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: origin of blue and green luminescence”. *Adv Mater.* 2013 Jul 19;25(27):3657-62. doi: 10.1002/adma.201300233. Epub 2013 May 27. PMID: 23712762

[29]. Cui, Y.; Liu, L.; Shi, M.; Wang, Y.; Meng, X.; Chen, Y.; Huang, Q.; Liu, C.(2024) A Review of Advances in Graphene Quantum Dots: From Preparation and Modification Methods to Application. *C* 2024, 10, 7. <https://doi.org/10.3390/c10010007>

[30]. Chong Y, Ma Y, Shen H, Tu X, Zhou X, Xu J, Dai J, Fan S, Zhang Z.(2014) The in vitro and in vivo toxicity of graphene quantum dots. *Biomaterials*. 2014 Jun;35(19):5041-8. doi:

10.1016/j.biomaterials.2014.03.021. Epub 2014 Mar 28. PMID: 24685264.

- [31]. Andrey K. Geim, Allan H. MacDonald(2007); Graphene: Exploring carbon flatland. *Physics Today* 1 August 2007; 60 (8): 35–41. <https://doi.org/10.1063/1.2774096>
- [32]. L. Li, G. Wu, G. Yang, J. Peng, J. Zhao and J. J. Zhu,(2013) “Focusing on luminescent graphene quantum dots: Current status and future perspectives”, *Nanoscale*, 2013, 5, 4015–4039.;
- [33]. M. W. Lee, J. Kim and J. S. Suh,(2015) “Characteristics of graphene quantum dots determined by edge structures: three kinds of dots fabricated using thermal plasma jet”, *RSC Adv.*, 2015,5, 67669-67675, <https://doi.org/10.1039/C5RA12223F>
- [34]. S. Kundu and V. K. Pillai(2019), “Synthesis and characterization of graphene quantum dots, *Phys. Sci. Rev.*, 2019, 5, 1–35.; S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang and B. Yang, The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective, *Nano Res.*, 2015, 8, 355 – 381.;
- [35]. S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang and B. Yang(2015), The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective, *Nano Res.*, 2015, 8, 355–381.
- [36]. Murilo H. M. Facure, Rodrigo Schneider, Luiza A. Mercante and Daniel S. Correa(2020); “A review on graphene quantum dots and their nanocomposites: from laboratory synthesis towards agricultural and environmental applications” *Environ. Sci.: Nano*, 2020,7, 3710-3734; <https://doi.org/10.1039/D0EN00787K>
- [37]. Perini G, Palmieri V, Ciasca G, De Spirito M, Papi M.(2020) Unravelling the Potential of Graphene Quantum Dots in Biomedicine and Neuroscience. *Int J Mol Sci.* 2020 May 25;21(10):3712. doi: 10.3390/ijms21103712. PMID: 32466154; PMCID: PMC7279214.
- [38]. Zhu, X.; Xiao, X.; Zuo, X.; Liang, Y.; Nan, J.(2014) Hydrothermal preparation of photoluminescent graphene quantum dots characterized excitation-independent emission and its application as a bioimaging reagent. *Part. Part. Syst. Charact.*, 31, 801–809

- [39]. Bayat A, Iranizad ES.(2017) “Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: determination of HOMO and LUMO energy states”. *J. Lumin.* 2017, 192, 180–183
- [40]. Alkhouzaam A, Qiblawey H.(2021) “Functional GO-based membranes for water treatment and desalination: Fabrication methods, performance and advantages. A review”. *Chemosphere.* 2021 Jul; 274:129853. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129853. Epub 2021 Feb 3. PMID: 33581397.
- [41]. Haifa S. Al Ghamdi, Ahmed A. Al-Ghamdi(2023) “Opening band gap of multi-color graphene quantum dots using D-fructose as a green precursor” *Alexandria Engineering Journal*; Volume 79, 15 September 2023, Pages 155-163; <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.08.019>
- [42]. Rocha, A.P.d.M.; Alayo, M.I.; da Silva, D.M.(2022) “Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots from Sucrose Carbonization”. *Appl. Sci.* 2022, 12, 8686. <https://doi.org/10.3390/app12178686>
- [43]. Do Quang Dat, Chu Manh Hung, Nguyen Van Duy, Lam Van Nang, Vo Thi Lan Phuong Le Thi Minh Ngoc, Tran Ngoc Tu, Pham Thi Nga Nguyen Thiet Ke, Lai Van Duy, Nguyen Duc Hoa(2023) “Hydrothermal Synthesis of Nanostructured V2O5 Material for Photocatalytic Applications: Effect of Surfactants” *JST: Engineering and Technology for Sustainable Development* Volume 33, Issue 2, April 2023, 022-028
- [44]. Xin Yan, Xiao Cui, Binsong Li, and Liang-shi Li(2010) “Large, Solution - Processable Graphene Quantum Dots as Light Absorbers for Photovoltaics” *Nano Letters* 2010 10 (5), 1869-1873 DOI: 10.1021/nl101060h
- [45]. Shujun Wang <sup>a</sup>, Zhi-Gang Chen, Ivan Cole , Qin Li(2015)“Structural evolution of graphene quantum dots during thermal decomposition of citric acid and the corresponding photoluminescence” *Carbon*; Volume 82, February 2015, Pages 304-313; <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.075>
- [46]. Ahirwar S, Mallick S, Bahadur D. (2017) “Electrochemical Method To Prepare Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots. *ACS*

Omega. 2017 Nov 28;2(11):8343-8353. doi: 10.1021/acsomega.7b01539. PMID: 31457373; PMCID: PMC6645081.

[47]. Dong Y, Pang H, Yang HB, Guo C, Shao J, Chi Y, Li CM, Yu T.(2013). “Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2013 Jul 22;52(30):7800-4. doi: 10.1002/anie.201301114. Epub 2013 Jun 11. PMID: 23761198

[48]. Fan T, Zeng W, Tang W, Yuan C, Tong S, Cai K, Liu Y, Huang W, Min Y, Epstein AJ.(2015) “Controllable size-selective method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide”. *Nanoscale Res Lett.* 2015 Feb 8;10:55. doi: 10.1186/s11671-015-0783-9. PMID: 25852352; PMCID: PMC4385023.

[49]. Du FP, Cao NN, Zhang YF, Fu P, Wu YG, Lin ZD, Shi R, Amini A, Cheng C(2018). PEDOT:PSS/graphene quantum dots films with enhanced thermoelectric properties via strong interfacial interaction and phase separation. *Sci Rep.* 2018 Apr 24;8(1):6441. doi: 10.1038/s41598-018-24632-4. PMID: 29691433; PMCID: PMC5915444.

[50]. Yin Zhang, Hui Gao, Jingjing Niu and Bitao Liu(2014) “Facile synthesis and photoluminescence of graphene oxide quantum dots and their reduction products” *New J. Chem.*, 2014,38, 4970-4974; <https://doi.org/10.1039/C4NJ01187B>

[51]. Reza Ghayoor, Alireza Keshavarz, Mohammad Navid Soltani Rad and Ali Mashreghi(2018) “Enhancement of photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub>-graphene quantum dots photoanode” November 2018; *Materials Research Express*, Volume 6, Number 2; DOI 10.1088/2053-1591/aeb0b

[52]. Peng, Juan; Gao, Wei; Gupta, Bipin Kumar; Liu, Zheng; Romero-Aburto, Rebeca; Ge, Liehui; et al. (2016). *Graphene Quantum Dots*” *Carbon Fibers*. ACS Publications. Collection. <https://doi.org/10.1021/nl2038979>

[53]. Sima Umrao, Poornima Sharma, Anushka Bansal, Ranjna Sinha, Ranjan K. Singh and Anchal Srivastava\*(2015)“Multi-layered graphene quantum dots derived photodegradation mechanism of methylene blue”

RSC Adv., 2015,5, 51790-51798; <https://doi.org/10.1039/C5RA07310C>

[54]. Sandhu, I.S., Chitkara, M., Rana, S. et al.(2020) Photocatalytic performances of stand-alone graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) nanostructures. *Opt Quant Electron* 52, 359 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02473-8>

[55]. Badische Anilin- und Sodafabrik [BASF] (Mannheim, Germany), (1987), "Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Dimethylanilin und anderen tertiären aromatischen Monaminen", Deutsches Reich Patent no. 1886, 1, 247-249

[56]. Hossein Safardoust-Hojaghan, Masoud Salavati-Niasari (2017) “ Degradation of methylene blue as a pollutant with N-doped graphene quantum dot/titanium dioxide nanocomposite” *Journal of Cleaner Production*; Volume 148, 1 April 2017, Pages 31-36; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.169>

[57]. Peetam Mandal, Kandarpa Kumar Nath, Mitali Saha(2021) “ Efficient Blue Luminescent Graphene Quantum Dots and their Photocatalytic Ability Under Visible Light” *Biointerface Research in Applied Chemistry; Open-Access Journal* (ISSN: 2069-5837). Volume 11, Issue 1, 2021, 8171 – 8178; <https://doi.org/10.33263/BRIAC111.81718178>

[58].Raheleh Hatefi, Habibollah Younesi, Ali Mashinchian-Moradi, Saeed Nojavan(2021), “A facile decoration of anatase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite with graphene quantum dots: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity” *Advanced Powder Technology*, 2021, № 7, p. 2410-2422; <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.05.020>