TẠP CHÍ KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ ĐẠI HỌC DUY TÂN
DTU Journal of Science and Technology 3(52) (2022) 60-65

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DUY TÂN
DUYTAN UNIVERSITY

Chấm lượng tử graphen pha tạp Lưu huỳnh: Phương pháp chế tạo và tính chất quang

S doped graphene quantum dots: fabrication methods, optical properties

Lê Xuân Hùng[a,b*], Phạm Thu Nga[b,c], Trịnh Thị Huế[b,c], Nguyễn Ngọc Trác[d]
Le Xuan Hung[a,b*], Pham Thu Nga[b,c], Trinh Thi Hue[b,c], Nguyen Ngoc Trac[d]

[a]*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*
[a]*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam*
[b]*Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*
[b]*Department of Environment and Natural Science, Duy Tan University, Danang Vietnam*
[c]*Viện Nghiên cứu Lý thuyết & Ứng dụng, Đại học Duy Tân, Hà Nội, Việt Nam.*
[c]*Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Ha Noi, 100000, Viet Nam.*
[d]*Trường Cao đẳng Công nghiệp Huế, 70 Nguyễn Huệ, TP. Huế, Việt Nam*
[d]*Hue Industrial College, 70 Nguyen Hue St. Hue City, Vietnam*

(Ngày nhận bài: 22/02/2022, ngày phản biện xong: 27/4/2022, ngày chấp nhận đăng: 10/5/2022)

Tóm tắt

Chấm lượng tử Graphene (GQDs), bao gồm cả các GQDs pha tạp, là loại vật liệu không chiều với một vài đơn lớp đã được chức năng hóa ở biên. Gần đây, vật liệu nanocacbon này đã được phát triển thành vật liệu phát quang thu hút nhiều sự quan tâm, với nhiều ưu điểm khác biệt trong các lĩnh vực khác nhau, chẳng hạn như cảm biến quang học, đầu dò cho phương pháp Raman tán xạ bề mặt (SERS), các thiết bị quang điện tử, sản xuất hydro, hiện ảnh sinh học, ứng dụng y sinh và các ứng dụng khác, do các tính chất điện và quang học thông minh của chúng. Trong báo cáo này, các kết quả nghiên cứu mới thu được về GQD pha tạp: từ phương pháp chế tạo đến các đặc tính quang học của chúng sẽ được trình bày. Đỉnh huỳnh quang tại 456nm đặc trưng cho chuyển dời $C\pi^* \rightarrow C\pi$ được quan sát thấy và đỉnh này thay đổi khi nồng độ tạp tăng lên. Một vài cơ chế chuyển dời hấp thụ và bản chất của hiệu suất lượng tử cao (QY) phụ thuộc vào bước sóng kích thích mà chúng ta đã quan sát được, sẽ được làm rõ trong công trình này.

Từ khóa: GQDs, GQD pha tạp, S-GQDs, Phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang, EEM.

Abstract

Graphene quantum dots (GQDs), including doped GQDs, are zero-dimensional graphene derivatives with one or several layers of graphene sheets with functionalities on the edges. Recently, this nanocarbon material has been developed into attractive photoluminescent materials, with distinct advantages in different fields, such as optical sensing, SERS detection, optoelectronic devices, hydrogen producer, photoscience, bio-imaging, bio-medical applications, and other applications, due to their extraordinary electrical and optical properties. In this report, the newly obtained research results on S-doped GQDs: from their fabrication method to their optical properties will be presented. The fluorescence peak at 456nm characteristic of the $C\pi^* \rightarrow C\pi$ transition was observed and this peak changed as the dope concentration increased. Some of the absorption transition mechanisms and the origin of the high quantum yield (QY) depending on the excitation wavelength that we have observed, will be clarified in this work.

Keywords: GQDs, Doped-GQDs, S-GQDs, Absorption, PL Spectra, QY, EEM.

[*] *Corresponding Author:* Le Xuan Hung; Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam; Department of Environment and Natural Science, Duy Tan University, Danang Vietnam
Email: lexuanhung@duytan.edu.vn

1. Mở đầu

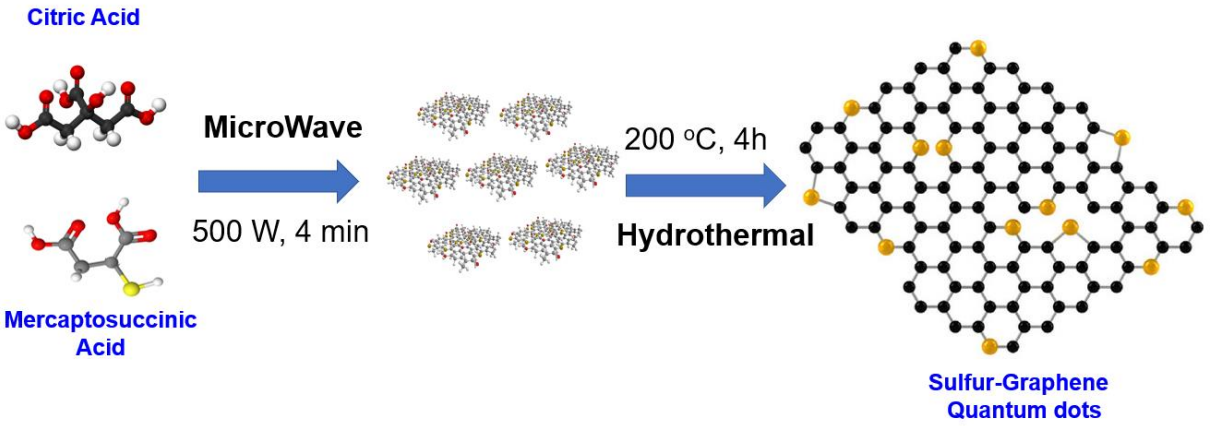
Các chấm lượng tử Graphene (GQDs) đã nổi lên như một vật liệu bổ sung cho họ nano carbon và đang ngày càng được giới khoa học quan tâm. GQDs là một dạng Graphene không chiều, kích thước cực kỳ nhỏ, thường có đường kính nhỏ hơn 10nm, nên mang lại cho chúng nhiều tính chất đặc biệt hấp dẫn. Trước hết, ở kích thước nano này, hiệu ứng giam giữ lượng tử và trạng thái biên bờ trở nên vượt trội, dẫn đến việc mở rộng khe vùng. Bên cạnh đó, để thay đổi độ rộng vùng cấm, việc pha tạp các nguyên tử dị nguyên là một phương pháp hiệu quả để thay đổi cấu trúc điện tử và đặc tính hóa học, mở ra nhiều cơ hội cho việc ứng dụng vật liệu này. Một số lĩnh vực có thể ứng dụng vật liệu này là ảnh hiển thị quang học [1-3], các thiết bị quang điện [4, 5], dán nhãn y sinh [3, 6] và mới đây nhất là có thể dùng làm chất kháng khuẩn [7, 8]. Đã có nhiều công trình công bố sử dụng các loại tạp khác nhau để đưa vào vật liệu này như N, S, B, Cl, F,… Nhưng loại tạp được ứng dụng phải kể đến là N và S. Trong các loại tạp này, việc pha tạp S vào GQDs gặp nhiều khó khăn do kích thước của nguyên tử S lớn hơn nhiều so với nguyên tử C [9]. Phương pháp chế tạo vật liệu này chủ yếu hoặc là nhiệt phân [10, 11] hoặc là thủy nhiệt [12, 13] các chất ban đầu là citric acid (CA) và 3-Mercaptopropionic acid (MPA) hoặc 3-mercaptosuccinic acid (MSA). Việc chế tạo GQDs pha tạp S bằng phương pháp nhiệt phân sử dụng lò vi sóng chưa có bất kỳ công bố nào trước đây. So với các phương pháp nhiệt phân truyền thống, phương pháp nhiệt phân sử dụng lò vi sóng cho hiệu suất phát quang cao hơn. Kết hợp với việc thủy nhiệt thì các mẫu chế tạo cho chất lượng tốt hơn.

Trong nghiên cứu này, GQDs và S-GQDs được chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân kết hợp với thủy nhiệt. Mục đích của nghiên cứu này là: chế tạo GQDs và GQDs pha tạp S từ CA và MSA, nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng MSA trước và sau khi thủy nhiệt. Nghiên cứu sự hình thành GQDs và S-GQDs cũng như hình thái học của chúng thông qua đặc trưng bởi phổ điện tử tia X (X-ray Photoelectron Spectroscopy-XPS) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Nghiên cứu tính chất quang của vật liệu chế tạo được thông qua phổ hấp thụ (Abs), huỳnh quang (PL), phổ phát xạ-kích thích (EEM). Cơ chế phát quang của các GQDs này cũng được thảo luận một cách chi tiết trong báo cáo này.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp GQDs và S-GQDs

S-GQDs được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân kết hợp thủy nhiệt từ citric acid (CA) and 3-mercaptosuccinic acid (MSA) như là các tiền chất của Carbon (C) và Sulfur (S). Đây là một phương pháp đơn giản và thân thiện với môi trường. Bên cạnh đó, các vật liệu ban đầu dùng làm tiền chất là các vật liệu có giá thành rẻ, dễ tìm và không độc hại. Quá trình nhiệt phân được thực hiện bằng lò vi sóng với thời gian bắn là 1 phút và công suất là 500W. Quá trình thủy nhiệt được thực hiện trong 4 h với nhiệt độ 200^{o}C. Cụ thể, CA và MSA được cân theo tỷ lệ tính toán được cho vào cốc chịu nhiệt để nhiệt phân bằng lò vi sóng trong 4 phút với công suất 500W. Dung dịch sau khi hóa lỏng và chuyển sang màu cánh gián thì nhỏ nhanh vào dung dịch NaOH 1.2% đã được chuẩn bị trước đó. Dung dịch thu được được cho vào autoclave và thủy nhiệt 200^{o}C trong 4h. Quy trình chế tạo được mô tả trong Hình 2.



Hình 2. Sơ đồ chế tạo S-GQDs

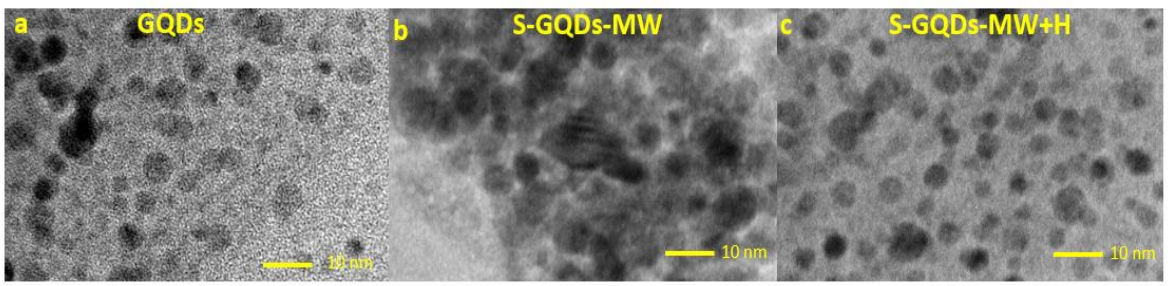
2.2. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng của GQDs và S-GQDs

Hình thái và sự phân bố kích thước của các mẫu GQDs và S pha tạp-GQDs được phân tích bởi kính hiển vi điện tử truyền qua có độ phân giải cao A JEOL JEM-2100 (HRTEM). Phổ hấp UV-Vis của các mẫu đã chuẩn bị trong nước được đo trong dải bước sóng 200 -1100nm bằng máy quang phổ Cary 60 UV - Vis (Agilent). Phổ phát quang (PL) được thực hiện trên hệ đo Fluorolog-322 (Horiba Jobin-Yvon) sử dụng ánh sáng Xenon 450W với bước sóng kích thích được chọn ở 360nm. Phép đo EEM được thực hiện trên máy quang phổ huỳnh quang Varian Cary Eclipse. Hiệu suất lượng tử của S-GQDs trong nước được ước tính bằng cách sử dụng quinin sulfat trong 0,1 M H_2SO_4 với QY = 0,54 làm vật liệu tham khảo [14, 15].

3. Kết quả và thảo luận

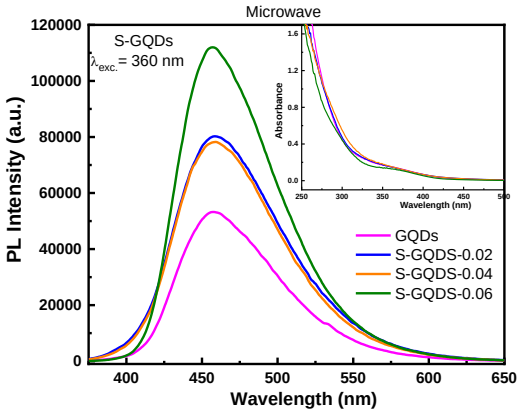
3.1. Hình thái học của S-GQDs.

Kích thước và hình dạng của các mẫu GQDs và S-GQDs được quan sát thông qua ảnh TEM. Ảnh TEM của các mẫu GQDs, S-GQDs trước khi thủy nhiệt và S-GQDs sau khi thủy nhiệt được đưa ra trong Hình 3.1. Kích thước trung bình của mẫu GQDs khoảng 3,9nm, của mẫu S-GQDs trước thủy nhiệt là 3,8nm và của S-GQDs sau thủy nhiệt là 3,2nm. Kích thước hạt có sự phân bố khá đồng đều, nó trải dài từ 2nm đến 6nm. Tuy nhiên, với mẫu chỉ bắn vi sóng (Hình 3.1b) thì kích thước phân bố không đồng đều đồng thời các hạt bị kết đám khá nhiều, điều này có thể là do trong quá trình chế tạo còn dư các chất ban đầu dẫn đến các hạt bị kết dính lẫn nhau. Do đó việc sử dụng thêm quá trình thủy nhiệt sẽ làm cho quá trình phản ứng tiếp diễn và phân bố lại kích thước hạt đồng đều hơn.

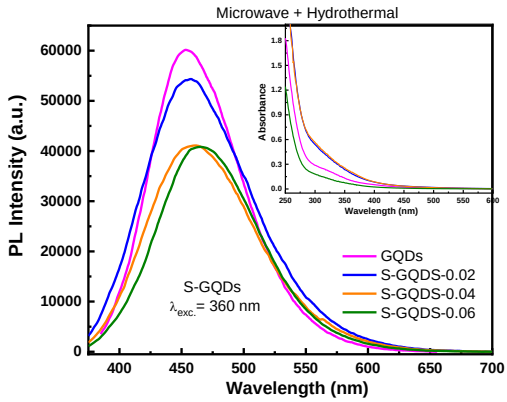


Hình 3.1. Ảnh TEM của GQDs (a), S-GQDs (b -chỉ có nhiệt phân) và S-GQDs (c-nhiệt phân kết hợp thủy nhiệt)

3.2. Tính chất quang của GQDs and S-GQDs.



Hình 3.2. Phổ PL của các mẫu GQDs và S-GQDs chỉ nhiệt phân, và phổ hấp thụ của nó (hình cài)



Hình 3.3. Phổ PL của các mẫu GQDs và S-GQDs nhiệt phân kết hợp thủy nhiệt, và phổ hấp thụ của nó (hình cài)

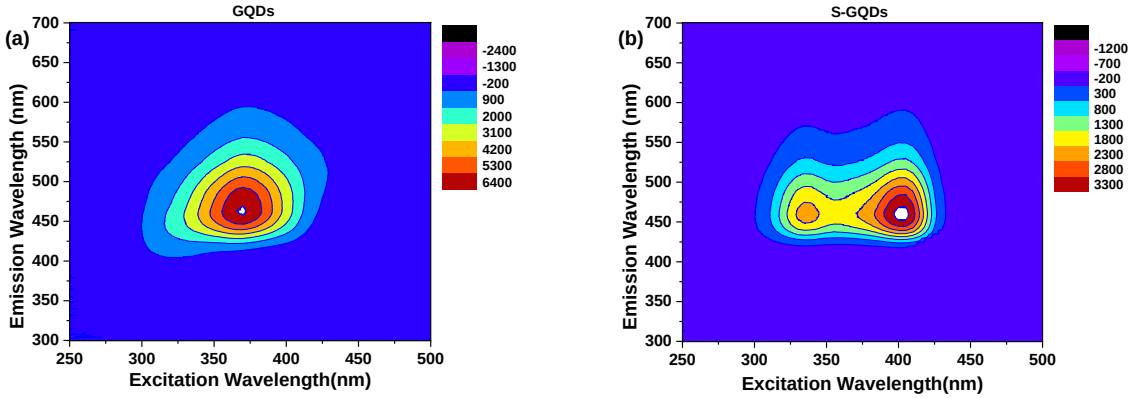
Trong quá trình chế tạo S-GQDs nhằm tìm ra nồng độ pha tạp tối ưu, chúng tôi đã chế tạo các mẫu GQDs không pha tạp, mẫu S-GQDs pha tạp với tỷ lệ khối lượng MSA/CA thay đổi từ 0,02 đến 0,06. Phổ huỳnh quang của các mẫu được thể hiện trong Hình 3.2 và 3.3. Hình 3.2 là phổ huỳnh quang của các mẫu được chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân bằng lò vi sóng không kết hợp thủy nhiệt. Từ Hình 3.2 cho thấy, đỉnh huỳnh quang tại 456nm đặc trưng cho chuyển dời $C\pi^* \rightarrow C\pi$ và đỉnh này thay đổi rất ít khi nồng độ tạp tăng lên, sự thay đổi nhỏ này có thể là do bên cạnh chuyển dời $C\pi^* \rightarrow C\pi$ còn có chuyển dời $S\pi^* \rightarrow C\pi$ mà liên quan đến phát xạ bề mặt [14, 16]. Để đánh giá sự thay đổi cường độ huỳnh quang của các mẫu, hiệu suất huỳnh quang (QY) đã được thực hiện, kết quả được thể hiện trong Bảng 3. GQDs pha tạp có hiệu suất tăng đáng kể, đồng thời, nồng độ tạp tăng thì hiệu suất cũng tăng lên. Phổ hấp thụ của các mẫu pha tạp và không pha tạp cũng được đo và thể hiện trong hình insert của Hình 3.2 Với mẫu GQDs không pha tạp, đỉnh phổ hấp thụ nằm ở khoảng 280nm đặc trưng cho chuyển dời $C\pi \rightarrow C\pi^*$. Khi pha tạp thì phổ hấp thụ xuất hiện thêm một đỉnh hấp thụ ở 360nm mà đặc trưng cho chuyển dời $C\pi \rightarrow S\pi^*$ của các điện tử. Các quan sát này tương tự như trong các báo cáo của các tác giả khác đã được xuất bản trước đây [10, 11, 17, 18].

Bảng 3. Hiệu suất phát quang của các mẫu chỉ chế tạo bằng nhiệt phân (MW) và kết hợp thủy nhiệt

Sample	Microwave	Microwave + Hydrothermal
GQD	22,7	16
S-GQDs-MSA/CA=0.02	31,2	36,2
S-GQDs-MSA/CA=0.04	30,3	37,8
S-GQDs-MSA/CA=0.06	42,7	35,5

Phổ huỳnh quang của các mẫu S-GQDs có tỷ số MSA/CA ban đầu thay đổi từ 0; 0,02; 0,04; 0,06 được chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân kết hợp thủy nhiệt được đưa ra trong Hình 3.3 Từ Hình 3.3 cho thấy, cực đại phát xạ của các mẫu thay đổi từ 456nm (GQDs) lên 467nm (S-GQDs pha tạp với tỷ số MSA/CA=0,06). Đồng thời độ rộng của phổ bị mở rộng ra, do khi pha tạp thì xuất hiện các trạng thái liên quan đến bề mặt. Hiệu suất huỳnh quang của các mẫu cũng được tính toán và trình bày trong Bảng 3 Kết quả cho thấy các

mẫu chỉ chế tạo bằng Microwwave khi pha tạp thì hiệu suất lượng tử của các mẫu tăng, điều này có thể giải thích khi tăng nồng độ tạp, bên cạnh nồng độ tạp tăng lên thì hình thành mức năng lượng của S, và nồng độ S tăng thì số lượng mức này tăng lên dẫn đến hiệu suất tăng. Chính các trạng thái này làm xuất hiện các bẫy điện tử dẫn đến giảm hiệu suất huỳnh quang và làm mở rộng phổ phát xạ. Với các mẫu chế tạo bằng Microwave kết hợp thủy nhiệt, hàm lượng nguyên tố S tăng thì QY tăng mạnh do việc kết hợp thủy nhiệt dẫn đến các trạng thái biên giảm dần và cấu trúc mạng của Graphene hoàn thiện hơn.



Hình 3.4. Ảnh EEM của các mẫu GQDs (a) và S-GQDs (b).

Để hiểu sâu hơn ảnh hưởng của việc pha tạp S, chúng tôi đã tiến hành ghi phổ phát xạ-kích thích (excitation-emission mapping (EEM)). Hình 3.4 đưa ra phổ EEM của các mẫu GQDs pha tạp và không pha tạp. Với mẫu GQDs không pha tạp, ứng với cực đại phát xạ tại 456nm thì chỉ có 1 vị trí kích thích nằm ở 370nm. Còn đối với mẫu GQDs pha tạp S, vị trí cực đại phát xạ ở 460nm, tuy nhiên, như thấy trong Hình 3.4b, vị trí cực đại phát xạ này có đến 2 vị trí kích thích, một ở 400nm và một ở 340nm. Điều này chứng tỏ, khi pha tạp S thì bên cạnh chuyển dời hấp thụ $C\pi \rightarrow C\pi^*$ thì còn có chuyển dời $C\pi \rightarrow S\pi^*$.

4. Kết luận

Tóm lại, việc chế tạo các chấm lượng tử GQDs và S-GQDs bước đầu thành công khi sử dụng CA và MSA như là các tiền chất cho các nguyên tố C và S. Bằng việc kết hợp quá trình nhiệt phân sử dụng lò vi sóng với quá trình thủy nhiệt đã tạo ra các GQDs có kích thước đồng đều hơn, kích thước hạt trung bình từ 3,2nm đến 3,9nm tùy mẫu. Sự hấp thụ và huỳnh quang của các GQDs không pha tạp liên quan đến các chuyển dời $C\pi \rightarrow C\pi^*$. Đối với S-GQDs, bên cạnh chuyển dời $C\pi \rightarrow C\pi^*$ thì còn xuất hiện chuyển dời $C\pi \rightarrow S\pi^*$ liên quan đến các trạng thái bề mặt. Ở đây là bằng việc kết hợp quá trình nhiệt phân và thủy nhiệt, hiệu suất phát quang lại giảm đi đáng kể, nên cần đi sâu tìm hiểu vấn đề này để hoàn thiện công nghệ.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) với mã số **103.03-2020.22**.

Tài liệu tham khảo

[1] Xin Q, Shah H, Xie W, Wang Y, Jia X, Nawaz A, Song M and Gong J R 2021 Preparation of blue- and green-emissive nitrogen-doped graphene quantum dots from graphite and their application in bioimaging *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **119** 111642

[2] Tian P, Tang L, Teng K S and Lau S P 2018 Graphene quantum dots from chemistry to applications *Materials Today Chemistry* **10** 221-58

[3] Yan Y, Gong J, Chen J, Zeng Z, Huang W, Pu K, Liu J and Chen P 2019 Recent Advances on Graphene Quantum Dots: From Chemistry and Physics to Applications *Adv Mater* **31** e1808283

[4] Son D I, Kwon B W, Park D H, Seo W S, Yi Y, Angadi B, Lee C L and Choi W K 2012 Emissive ZnO-graphene quantum dots for white-light-emitting diodes *Nat Nanotechnol* **7** 465-71

[5] Khan F and Kim J H 2019 Emission-wavelength-dependent photoluminescence decay lifetime of N-functionalized graphene quantum dot downconverters: Impact on conversion efficiency of Cu(In, Ga)Se2 solar cells *Sci Rep* **9** 10803

[6] Perini G, Palmieri V, Ciasca G, De Spirito M and Papi M 2020 Unravelling the Potential of Graphene Quantum Dots in Biomedicine and Neuroscience *Int J Mol Sci* **21**

[7] Lee B-C, Lee J Y, Kim J, Yoo J M, Kang I, Kim J-J, Shin N, Kim D J, Choi S W, Kim D, Hong B H and Kang K-S 2020 Graphene quantum dots as anti-inflammatory therapy for colitis *Sci. Adv.* **6** 2630

[8] Chen S, Quan Y, Yu Y-L and Wang J-H 2017 Graphene Quantum Dot/Silver Nanoparticle Hybrids with Oxidase Activities for Antibacterial Application *ACS Biomaterials Science & Engineering* **3** 313-21

[9] Kang S, Jeong Y K, Jung K H, Son Y, Kim W R, Ryu J H and Kim K M 2020 One-step synthesis of sulfur-incorporated graphene quantum dots using pulsed laser ablation for enhancing optical properties *Opt Express* **28** 21659-67

[10] Kadian S, Manik G, Ashish K, Singh M and Chauhan R P 2019 Effect of sulfur doping on fluorescence and quantum yield of graphene quantum dots: an experimental and theoretical investigation *Nanotechnology* **30** 435704

[11] Kadian S and Manik G 2020 A highly sensitive and selective detection of picric acid using fluorescent sulfur-doped graphene quantum dots *Luminescence* **35** 763-72

[12] Ramadan A, Anas M, Ebrahim S, Soliman M and Abou-Aly A 2020 Effect of Co-doped graphene quantum dots to polyaniline ratio on performance of supercapacitor *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **31** 7247-59

[13] Wang G, Guo Q, Chen D, Liu Z, Zheng X, Xu A, Yang S and Ding G 2018 Facile and Highly Effective Synthesis of Controllable Lattice Sulfur-Doped Graphene Quantum Dots via Hydrothermal Treatment of Durian *ACS Appl Mater Interfaces* **10** 5750-9

[14] Kharangarh P R, Umapathy S and Singh G 2018 Thermal Effect of Sulfur Doping for Luminescent Graphene Quantum Dots *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **7** M29-M34

[15] Laverdant J, Marcillac W D, Barthou C, Chinh V D, Schwob C, Coolen L, Benalloul P, Nga P T and Maitre A 2011 Experimental Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Semiconductor Nanocrystals *Materials (Basel)* **4** 1182-93

[16] Kharangarh P R, Umapathy S and Singh G 2018 Investigation of sulfur related defects in graphene quantum dots for tuning photoluminescence and high quantum yield *Applied Surface Science* **449** 363-70

[17] Dong Y, Shao J, Chen C, Li H, Wang R, Chi Y, Lin X and Chen G 2012 Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid *Carbon* **50** 4738-43

[18] Li X, Lau S P, Tang L, Ji R and Yang P 2014 Sulphur doping: a facile approach to tune the electronic structure and optical properties of graphene quantum dots *Nanoscale* **6** 5323-8