

## QUÁ TRÌNH TRUYỀN NĂNG LƯỢNG TĂNG CƯỜNG GIỮA CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ CARBON Ở TRẠNG THÁI RẮN

Mai Văn Tuấn<sup>1,2</sup>, Lê Thị Phương<sup>3</sup>,  
Vũ Anh Đức<sup>3</sup>, Nguyễn Xuân Bách<sup>3</sup>, Mai Xuân Dũng<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Vật lý Kỹ thuật - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội,

<sup>2</sup>Trường Đại học Điện lực Hà Nội, <sup>3</sup>Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

### TÓM TẮT

Chất lượng tử carbon (CQDs) với các ưu điểm như dễ tổng hợp với chi phí thấp và ít độc hại đã và đang được nghiên cứu rộng rãi ở các khía cạnh như tổng hợp hay ứng dụng trong y - sinh. Mặc dù vậy, tiềm năng ứng dụng của CQDs trong các thiết bị quang điện tử như đèn LED hữu cơ (OLED), pin mặt trời hay cảm biến quang học chưa được làm sáng tỏ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi so sánh tính chất hấp thụ và phát xạ quang học của CQDs tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt hỗn hợp citric acid và ethylenediamine ở trạng thái lỏng và trạng thái rắn. So với trạng thái lỏng, phô hấp thụ của CQDs trạng thái rắn chuyển dịch đỏ 0,15 eV trong khi phô phát xạ chuyển dịch 0,4 eV. Tương tác  $\pi$ - $\pi$  giữa các CQDs ở trạng thái rắn làm tăng mật độ trạng thái, giảm khoảng cách giữa các CQDs và do đó làm tăng cường hiệu suất truyền năng lượng giữa các CQDs. Kết quả này có thể mở ra khả năng ứng dụng CQDs trong các thiết bị quang điện tử sử dụng màng mỏng CQDs ở trạng thái rắn.

**Từ khóa:** Chất lượng tử carbon; truyền năng lượng; phân hủy nhiệt; trạng thái rắn; tương tác  $\pi$ - $\pi$ .

Ngày nhận bài: 12/4/2020; Ngày hoàn thiện: 27/5/2020; Ngày đăng: 29/5/2020

### ENHANCED ENERGY TRANSFER IN CARBON QUANTUM DOT SOLIDS

Mai Van Tuan<sup>1,2</sup>, Le Thi Phuong<sup>3</sup>,  
Vu Anh Duc<sup>3</sup>, Nguyen Xuan Bach<sup>3</sup>, Mai Xuan Dung<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology,

<sup>2</sup>Electric Power University, <sup>3</sup>Hanoi Pedagogical University 2

### ABSTRACT

Carbon quantum dots (CQDs) with noble properties such as low-cost, easy production in a large scale and non-toxicity have been widely investigated in the synthesis as well as bio-applications aspects. However, their potential application in important opto-electronic devices such as organic light emitting diodes (OLEDs), solar cells and light sensors has not been fully explored yet. In this report, we compared absorption and emission properties of CQDs that were prepared by pyrolysis of citric acid and ethylenediamine in solution and solid states. The absorption spectrum of CQD solid was red-shifted by about 0.15 eV while its emission spectrum was red-shifted by 0.4 eV as compared with those of solution CQDs. It has been demonstrated that  $\pi$ - $\pi$  interactions increase the density of state and reduce the interdistance among CQDs in solid state giving rise to enhancement in energy transfer efficiency. The results would pave a new path to the deployment of CQDs in optoelectronic devices where thin films of CQDs are essential.

**Keywords:** Carbon quantum dots; energy transfer; pyrolysis; quantum dot solids;  $\pi$ - $\pi$  interactions.

Received: 12/4/2020; Revised: 27/5/2020; Published: 29/5/2020

\* Corresponding author. Email: xdmai@hpu2.edu.vn

## 1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, CQDs được quan tâm nghiên cứu trên các lĩnh vực như phương pháp tổng hợp [1]-[3], cơ chế hấp thụ và phát xạ huỳnh quang trong CQDs [4]-[7] và triển khai ứng dụng CQDs trong một số ứng dụng như cảm biến huỳnh quang [8], [9], y - sinh [10]-[12] và LEDs [2], [13], [14]. Trong các ứng dụng đó, CQDs ở trạng thái dung dịch hoặc composite [15]. Tuy nhiên, trong nhiều ứng dụng quan trọng CQDs ở trạng thái rắn như pin mặt trời, cảm biến huỳnh quang, OLEDs và bóng bán dẫn (TFTs). Ở trạng thái rắn các CQDs tương tác mạnh với nhau và thường được mô tả thông qua năng lượng tương tác:

$$\beta \approx h\Gamma$$

$$\beta = he^{-2\sqrt{\frac{2m^*\Delta E}{\hbar^2}}\Delta x}$$

Ở đây  $h$  là hằng số Plank và  $\Gamma$  là tốc độ truyền điện tử giữa hai trạng thái cạnh nhau theo cơ chế xuyên hầm (tunneling);  $m^*$  là khối lượng tương đối của electron trong CQDs;  $\Delta E$  là sự sai lệch về năng lượng giữa trạng thái điện tử nói trên và  $\Delta x$  là khoảng cách chúng [16]. Từ hàm  $\beta$  có thể thấy khoảng cách  $\Delta x$  giữa các CQDs ảnh hưởng theo hàm mũ đến tương tác giữa các CQDs; tương tác này làm thay đổi cơ bản tính chất quang và điện tử của CQDs rắn.

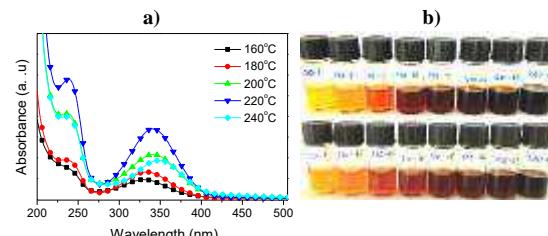
Trong nghiên cứu này, chúng tôi so sánh tính chất quang của CQDs ở trạng thái rắn với trạng thái dung dịch để làm sáng tỏ ảnh hưởng của tương tác CQD – CQD đến tính chất quang của chúng.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

CQDs được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân hỗn hợp citric acid và ethylenediamine trong glycerol như mô tả trong nghiên cứu gần đây [1]. Để chế tạo chất rắn CQDs, dung dịch CQDs trong nước (50 mg/ml) được nhỏ giọt trên đế thạch anh rồi để khô trên đế nóng ở 100°C. Phổ hấp thụ của CQDs ở trạng thái dung dịch hay trạng thái rắn được đo trên máy

UV-2450 (Shimadzu) và phổ huỳnh quang được đo trên máy Nanolog (Horiba). Phổ nhiễu xạ tia X của CQDs dạng rắn được đo trên máy D8 Advanced X-ray diffractometer.

## 3. Kết quả và bàn luận

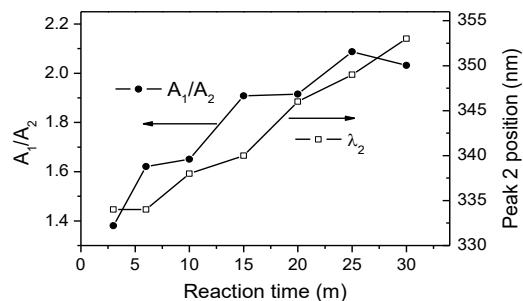


**Hình 1.** a) Phổ hấp thụ UV-Vis của sản phẩm thu được ở các nhiệt độ nhiệt phân khác nhau, thời gian nhiệt phân là 15 phút. b) Ảnh chụp dung dịch phản ứng thu được ở 220°C (dưới) hay 240°C (trên) sau các thời gian phản ứng khác nhau (từ trái qua phải: 1, 3, 6, 10, 20, 25 và 30 phút).

Các nghiên cứu trước đây về sự hình thành CQDs khi thủy nhiệt hỗn hợp citric acid (CA) và ethylenediamine (EDA) cho thấy quá trình ngưng tụ nội phân tử giữa CA và EDA tạo thành dẩn xuất của citrazinic acid (F); các quá trình carbon hóa và ngưng tụ F sau đó xảy ra đồng thời tạo thành CQDs có chứa F trên bề mặt [1], [6], [17]. Trong nghiên cứu này, CQDs được tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt CA và EDA trong glycerol.

Phổ UV-Vis của hỗn hợp phản ứng như trên hình 1a có hai vùng hấp thụ: đỉnh hấp thụ đặc trưng của F xuất hiện ở khoảng 340 nm (đỉnh 2) và vai hấp thụ ở 240 nm (đỉnh 1) đặc trưng cho sự chuyển dịch điện tử HOMO-LUMO của các hệ carbon liên hợp trong lõi của CQDs [1], [15], [18]. Cường độ hấp thụ ở 340 nm cho biết nồng độ tổng của F ở trạng thái tự do và trên bề mặt của CQDs. Trên hình 1a, nồng độ của F tăng dần khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 160°C lên 220°C rồi sau đó giảm dần khi tăng nhiệt độ phản ứng lên 240°C. Sự thay đổi này do F là sản phẩm trung gian trong quá trình hình thành CQDs. Ban đầu, F hình thành từ quá trình ngưng tụ nội phân tử giữa CA và EDA. Sau đó, F tham gia vào quá trình carbon hóa tạo thành CQDs. Tương tự như vậy, khi thực hiện phản ứng ở 220°C hay

240°C, nồng độ của F cũng tăng dần theo thời gian phản ứng, đạt giá trị cực đại rồi giảm dần khi nó tham gia vào quá trình carbon hóa tạo thành CQDs. Bằng trực quan có thể quan sát thấy màu của dung dịch chuyển từ vàng nhạt sang đen như tương ứng với hàm lượng CQDs tăng dần theo thời gian phản ứng như trên hình 1b.

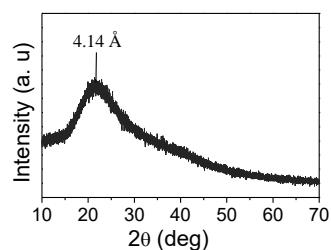


**Hình 2.** Sự thay đổi về vị trí của đỉnh hấp thụ đặc trưng của F ( $\lambda_2$ ) và tỷ lệ độ hấp thụ giữa vai hấp thụ ở 240 nm và đỉnh ở ~340 nm theo thời gian phản ứng ở nhiệt độ 240°C

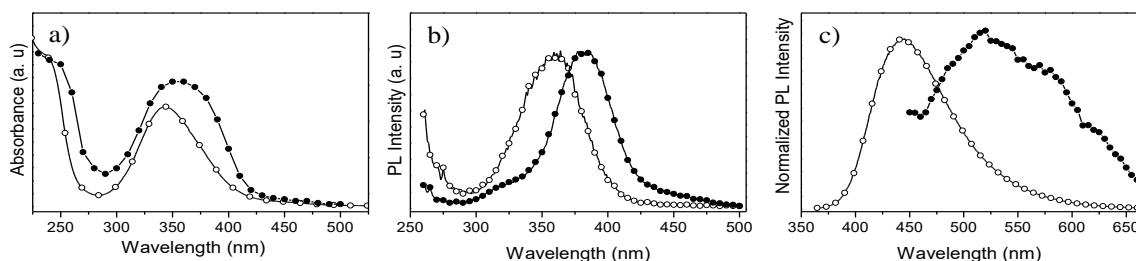
Ngoài sự thay đổi về độ hấp thụ của F theo thời gian phản ứng, vị trí của đỉnh 2 ( $\lambda_2$ ) và tỷ lệ độ hấp thụ giữa đỉnh 1 và đỉnh 2 ( $A_1/A_2$ ) tăng dần như trên hình 2. Sự tăng lên của  $A_1/A_2$  chứng tỏ sự tăng lên về hàm lượng của các hệ carbon liên hợp C sp<sup>2</sup> trong khi  $\lambda_2$  tăng dần là chỉ dấu cho thấy có sự hình thành liên kết hóa học trực tiếp giữa F và các hệ liên hợp [1]. Như vậy, khi phân hủy nhiệt hỗn hợp tiền chất CA và EDA trong glycerol, F hình thành qua quá trình ngưng tụ nội phân tử giữa CA và EDA; đồng thời tham gia vào quá trình carbon hóa cùng với các polyamide của tiền chất để hình thành CQDs. Trong quá trình carbon hóa, song song với sự hình thành các hệ carbon liên hợp, nhóm chức F có liên kết

trực tiếp với các hệ carbon này. Cơ chế hình thành CQDs với các nhóm chức quang hoạt F trên bề mặt khi phân hủy nhiệt hỗn hợp CA và EDA trong glycerol tương tự như sự hình thành CQDs bằng phương pháp thủy nhiệt đã công bố trước đây [2]-[5]. CQDs thu được sau quá trình làm sạch có dạng hình cầu với đường kính trung bình khoảng 4 nm [6]. Chúng tôi lưu ý rằng, xu hướng dịch chuyển của  $\lambda_2$  và tỷ lệ  $A_1/A_2$  như trên hình 2 cũng xảy ra khi thực hiện tổng ở nhiệt độ thấp hơn (200°C, 220°C) nhưng ở khoảng thời gian dài hơn.

Để chế tạo CQDs rắn, chúng tôi tiến hành tổng hợp CQDs ở 220°C và tiến hành các quá trình làm sạch như công bố trước đây [1]. CQDs rắn được chế tạo bằng cách nhỏ giọt dung dịch CQDs (nồng độ 30 mg/ml) trên đế (kinh, thạch anh) rồi làm khô ở 80°C. Phổ nhiễu xạ tia X của CQDs rắn (hình 3), xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ rộng có cực đại ở góc  $2\theta \approx 21,8^\circ$  được xác định là đỉnh nhiễu xạ từ họ mặt (002) của cấu trúc graphite [22]. Tuy nhiên, hằng số mạng  $d_{002} = 4,14\text{\AA}$  của CQDs ở đây lớn hơn so với  $d_{002} = 3,35\text{\AA}$  của cấu trúc graphite. Các nhóm chức trên bề mặt CQDs như -OH, -COOH, -CONH- [1] là nguyên nhân làm giãn khoảng cách xếp khít  $\pi-\pi$  giữa các CQDs.

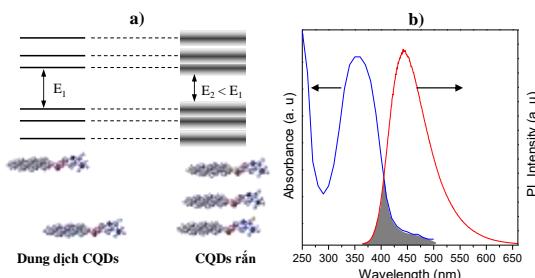


**Hình 3.** Phổ nhiễu xạ của CQDs rắn



**Hình 4. a)** Phổ hấp thụ; **b)** Phổ kích thích huỳnh quang ở 520 nm và **c)** Phổ huỳnh quang (khi kích thích ở 355 nm) của CQDs ở trạng thái dung dịch (hình tròn rỗng) và trạng thái rắn (hình tròn tô kín)

Phổ UV-Vis, phổ kích thích huỳnh quang (PLE) và phổ phát xạ huỳnh quang (PL) của CQDs ở trạng thái dung dịch và trạng thái rắn được trình bày trên hình 4. Có thể thấy, phổ UV-Vis và phổ PLE đều có đỉnh ở ~350 nm; điều này chứng tỏ sự phát xạ của CQDs xuất phát chủ yếu từ quá trình kích thích nhóm chức quang hoạt bê mặt F. So với trạng thái dung dịch, đỉnh hấp thụ của CQDs ở trạng thái rắn rộng hơn và vị trí cực đại chuyển dịch về phía sóng dài khoảng 0,15 eV (từ 345 đến 360 nm). Tương tự như vậy, đỉnh phổ PLE, khi theo dõi ở bước sóng 520 nm (Hình 4b), cũng chuyển dịch khoảng 0,23 eV, từ 355 nm (trạng thái dung dịch) đến 380 nm (trạng thái rắn). Đặc biệt, phổ PL của CQDs ở trạng thái rắn bị chuyển dịch về phía sóng dài khoảng 0,4 eV, từ 445 nm đến 520 nm.



**Hình 5. a)** Mô hình tương tác giữa CQDs ở trạng thái rắn làm phân hóa các mức năng lượng; **b)** sự xen phủ giữa phổ hấp thụ và phát xạ của CQDs.

Sự thay đổi trong tính chất quang của CQDs trạng thái rắn so với trạng thái dung dịch có thể được giải thích do (1) tương tác  $\pi$ - $\pi$  giữa CQDs ở trạng thái rắn và (2) do sự tăng cường trong quá trình truyền năng lượng giữa các CQDs. Khi các hệ liên hợp xếp chồng lên nhau dựa vào tương tác  $\pi$ - $\pi$ , tương tác điện tử giữa các orbital phân tử  $\pi$  tạo thành các trạng thái điện tử mới có năng lượng cao hơn hoặc thấp hơn so với năng lượng của orbital phân tử cũ [23]. Tương tự, khi CQDs ở trạng thái rắn, các CQDs xếp chồng lên nhau dựa vào tương tác  $\pi$ - $\pi$  như trình bày ở trên hình 3 dẫn tới sự phân hóa các mức năng lượng đồng thời làm hẹp lại khoảng cách HOMO-LUMO như mô tả trên mô hình 5a. Điều này giải thích tại sao đỉnh hấp thụ và định kích thích phát xạ chuyển dịch về vùng bước sóng dài hơn (Hình 4a, b).

Ngoài ra, CQDs hấp thụ đáng kể ở vùng trên 380 nm, đặc biệt ở trạng thái rắn. Do đó, ánh

sáng phát xạ từ một CQD sẽ phần nào bị hấp thụ bởi các CQDs ở bên cạnh như biểu diễn bởi vùng xen phủ giữa phổ hấp thụ và phổ phát xạ trên hình 5b. Quá trình truyền năng lượng giữa các CQDs không đáng kể ở trạng thái dung dịch do các CQDs nằm cách xa nhau. Ở trạng thái rắn, các CQDs nằm gần nhau, khoảng 4,14 Å (Hình 3), quá trình truyền năng lượng trở nên hiệu quả vì hiệu suất truyền năng lượng tỷ lệ với  $1/r^6$  ( $r$  là khoảng cách giữa tâm cho và tâm nhận năng lượng). Quá trình truyền năng lượng làm cho cường độ phát xạ ở vùng sóng ngắn (< 500 nm) giảm trong khi cường độ phát xạ ở vùng sóng dài ít bị ảnh hưởng. Kết quả là phổ phát xạ của CQDs rắn chuyển dịch đáng kể về phía sóng dài so với phổ của CQDs ở trạng thái dung dịch (Hình 4c).

#### 4. Kết luận

Phân tích sự thay đổi về phổ hấp thụ của sản phẩm phản ứng phản hủy nhiệt hỗn hợp CA và EDA cho thấy sự hình thành CQDs có chứa các nhóm chức quang hoạt F trên bê mặt tương tự như sự hình thành của CQDs theo phương pháp thủy nhiệt. Ở trạng thái rắn, tương tác  $\pi$ - $\pi$  làm các CQDs xếp chồng lên nhau tương tự cấu trúc graphite, đồng thời làm phân hóa các mức năng lượng ban đầu của CQDs; do đó dẫn tới sự chuyển dịch đỏ của cực đại hấp thụ. Bên cạnh đó, quá trình truyền năng lượng giữa các CQDs được tăng cường ở trạng thái rắn làm chuyển dịch vùng phát xạ khoảng 0,4 eV. Ảnh hưởng của tương tác giữa các CQDs đến tính chất quang học của CQDs ở trạng thái rắn có ý nghĩa quan trọng khi triển khai ứng dụng CQDs trong các ứng dụng quang điện tử như OLED hay pin mặt trời.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ từ nguồn kinh phí Khoa học Công nghệ của Trường ĐHSP Hà Nội 2 cho đề tài mã số: C.2020-SP2-01.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. X. D. Mai, T. K. C Trinh, T. C. Nguyen, and V. T. Ta, "Scalable synthesis of highly photoluminescence carbon quantum dots," *Mater. Lett.*, vol. 268, p. 127595, Jun. 2020.

- [2]. F. Yuan *et al.*, "Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1-11, 2018.
- [3]. K. Jiang *et al.*, "Red, green, and blue luminescence by carbon dots: Full-color emission tuning and multicolor cellular imaging," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 18, pp. 5360-5363, 2015.
- [4]. F. Ehrat *et al.*, "Tracking the Source of Carbon Dot Photoluminescence: Aromatic Domains versus Molecular Fluorophores," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 12, pp. 7710-7716, 2017.
- [5]. T. T. Meiling *et al.*, "Photophysics and Chemistry of Nitrogen-Doped Carbon Nanodots with High Photoluminescence Quantum Yield," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 18, pp. 10217-10230, 2018.
- [6]. M. Shamsipur, A. Barati, A. A. Taherpour, and M. Jamshidi, "Resolving the Multiple Emission Centers in Carbon Dots: From Fluorophore Molecular States to Aromatic Domain States and Carbon-Core States," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 15, pp. 4189-4198, Aug. 2018.
- [7]. T. H. T. Dang, V. T. Mai, Q. T. Le, N. H. Duong, and X. D. Mai, "Post-decorated surface fluorophores enhance the photoluminescence of carbon quantum dots," *Chem. Phys.*, vol. 527, no. July, p. 110503, 2019.
- [8]. S. Zhu *et al.*, "Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 14, pp. 3953-3957, 2013.
- [9]. R. Hu, L. Li, and W. J. Jin, "Controlling speciation of nitrogen in nitrogen-doped carbon dots by ferric ion catalysis for enhancing fluorescence," *Carbon N. Y.*, vol. 111, pp. 133-141, 2017.
- [10]. S. K. Bhunia, A. Saha, A. R. Maity, S. C. Ray, and N. R. Jana, "Carbon nanoparticle-based fluorescent bioimaging probes," *Sci Rep.*, vol. 3, p.1473, 2013.
- [11]. F. Yang *et al.*, "Toward Structurally Defined Carbon Dots as Ultracompact Fluorescent Probes," *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 4522-4529, 2014.
- [12]. M. J. Molaei, "Carbon quantum dots and their biomedical and therapeutic applications: A review," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 12, pp. 6460-6481, 2019.
- [13]. B. Cui *et al.*, "The use of carbon quantum dots as fluorescent materials in white LEDs," *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.*, vol. 32, no. 5, pp. 385-401, 2017.
- [14]. W. U. Khan, D. Wang, and Y. Wang, "Highly Green Emissive Nitrogen-Doped Carbon Dots with Excellent Thermal Stability for Bioimaging and Solid-State LED," *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 24, pp. 15229-15239, 2018.
- [15]. Q. B. Hoang, V. T. Mai, D. K. Nguyen, D. Q. Truong, and X. D. Mai, "Crosslinking induced photoluminescence quenching in polyvinyl alcohol-carbon quantum dot composite," *Mater. Today Chem.*, vol. 12, pp. 166-172, Jun. 2019.
- [16]. D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko, "Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 389-458, 2010.
- [17]. J. B. Essner, J. A. Kist, L. Polo-Parada, and G. A. Baker, "Artifacts and Errors Associated with the Ubiquitous Presence of Fluorescent Impurities in Carbon Nanodots," *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 6, pp. 1878-1887, 2018.
- [18]. A. Sharma, T. Gadly, S. Neogy, S. K. Ghosh, and M. Kumbhakar, "Molecular Origin and Self-Assembly of Fluorescent Carbon Nanodots in Polar Solvents," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 5, pp. 1044-1052, 2017.
- [19]. X. D. Mai, H. N. Tran, T. H. Bui, "ab initio calculations to clarify the optical properties of carbon quantum dots," *HPU2 Journal of Science*, vol. 56, no. 8, pp. 24-31, 2018.
- [20]. Y. Song *et al.*, "Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: A type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 23, pp. 5976-5984, 2015.
- [21]. M. Shamsipur, A. Barati, A. A. Taherpour, and M. Jamshidi, "Resolving the Multiple Emission Centers in Carbon Dots: From Fluorophore Molecular States to Aromatic Domain States and Carbon-Core States," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 15, pp. 4189-4198, 2018.
- [22]. M. Li, C. Hu, C. Yu, S. Wang, P. Zhang, and J. Qiu, "Organic amine-grafted carbon quantum dots with tailored surface and enhanced photoluminescence properties," *Carbon N. Y.*, vol. 91, pp. 291-297, 2015.
- [23]. R. Zhao, and R. Q. Zhang, "A new insight into  $\pi$ - $\pi$  Stacking involving remarkable orbital interactions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 36, pp. 25452-25457, 2016.