



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

Tạp chí

KHOA HỌC

TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯU

ISSN 2615 - 9538

HOA LU UNIVERSITY
JOURNAL OF SCIENCE

04

T.12
2024



UBND TỈNH NINH BÌNH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

TẠP CHÍ KHOA HỌC SỐ 04, THÁNG 12 NĂM 2024

ISSN 2615 – 9538

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

TS. Vũ Văn Trường

TỔNG BIÊN TẬP

TS. Dương Trọng Luyện

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

TS. Tạ Hoàng Minh

THÀNH VIÊN HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| TS. Nguyễn Toàn Thắng | TS. Bùi Văn Mạnh |
| TS. Nguyễn Mạnh Quỳnh | PGS.TS. Lê Xuân Giang |
| TS. Lâm Văn Năng | TS. Lê Thị Tâm |
| TS. Đoàn Sỹ Tuấn | |

BAN THƯ KÝ

ThS. Phạm Văn Cường

TS. Phạm Đức Thuận

ThS. Trương Ngọc Dương

ThS. Nguyễn Thị Lệ Thu

TÒA SOẠN

Trường Đại học Hoa Lư

☞ Đường Xuân Thành – Thành phố Ninh Bình

☎ 02293 892 240

📞 0984 148 845

✉ tapchikhoahoc@hluv.edu.vn

🌐 <http://hluv.edu.vn/vi/tckh>

Giấy phép hoạt động báo chí số 07/GP-BTTTT ngày 07/01/2023
In 100 cuốn, khổ 19x27, tại Công ty TNHH TM&DV Hà Phương
Địa chỉ: 1032 Trần Hưng Đạo, phường Phúc Thành, TP. Ninh Bình
In xong và nộp lưu chiểu tháng 12 năm 2024



LỜI NÓI ĐẦU

Tạp chí khoa học Trường Đại học Hoa Lư là cơ quan ngôn luận chính thức của Trường Đại học Hoa Lư, có mã số chuẩn quốc tế ISSN 2615 - 9538, hoạt động theo Giấy phép số 07/GP-BTTTT ngày 07/01/2023 của Bộ Thông tin và Truyền thông.

Tạp chí khoa học Trường Đại học Hoa Lư là tạp chí đa ngành, đa lĩnh vực với mục đích phản ánh hoạt động giáo dục đào tạo, công bố các kết quả nghiên cứu về Khoa học tự nhiên, Kỹ thuật và Công nghệ, Nông nghiệp, Khoa học xã hội, nhân văn và giáo dục của các nhà khoa học, cán bộ, giảng viên, người học trong và ngoài trường, tuyên truyền phổ biến các chủ trương đường lối, chính sách của Đảng và Nhà nước về công tác giáo dục và đào tạo, giới thiệu, trao đổi các kết quả nghiên cứu ứng dụng, thành tựu khoa học và công nghệ trong nước và quốc tế.

Hội đồng biên tập Tạp chí khoa học Trường Đại học Hoa Lư đã nhận được sự quan tâm của các tác giả trong và ngoài trường gửi bài về tạp chí. Chúng tôi xin chân thành cảm ơn các tác giả, các nhà khoa học, nhà nghiên cứu đã tích cực tham gia đóng góp cho sự phát triển của Tạp chí và mong muốn tiếp tục nhận được sự hợp tác, ủng hộ và những ý kiến đóng góp quý báu của Quý vị để Tạp chí Khoa học Trường Đại học Hoa Lư có chất lượng ngày càng cao hơn.

Trân trọng giới thiệu đến quý bạn đọc Tạp chí khoa học số 04!

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP



TẠP CHÍ KHOA HỌC TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

MỤC LỤC

- 1 Vũ Thị Hồng, Nguyễn Thị Nguyệt - *Thực trạng kỹ năng quản lý lớp học trong quá trình thực tập sư phạm giai đoạn 1 của sinh viên ngành giáo dục tiểu học Trường Đại học Hoa Lư* 5
- 2 Nguyễn Ngọc Thiên Kim - *Khảo sát các lỗi sai khi sử dụng trợ từ ngữ khí trong tiếng Trung Quốc của sinh viên năm 2 ngành Ngôn ngữ Trung Quốc Trường Đại học Thủ Dầu Một* 16
- 3 Nguyễn Ngọc Thiên Kim - *Thảo luận các bước giảng dạy từ “ 了 ” trong tiếng Trung Quốc ở trình độ sơ cấp* 24
- 4 Nguyễn Anh Tuấn - *Quy trình thiết kế đề thi học phần đáp ứng chuẩn đầu ra tại Trường Đại học Hoa Lư* 32
- 5 Trần Thị Như Ý, Huỳnh Minh Trí - *Nghiên cứu xây dựng hệ thống số thông tin đánh giá, phân loại viên chức trường đại học* 38
- 6 Đào Sỹ Nhiên, Nguyễn Thị Thu Hà, Bùi Thị Tuyết, Phạm Xuân Nguyên, Hoàng Cao Minh - *Xây dựng hệ thống cơ sở dữ liệu cho bài toán bỏ phiếu trên nền tảng thiết bị di động bằng hệ quản trị cơ sở dữ liệu MYSQL* 46
- 7 Phan Tấn Được, Ngô Thanh Phương, Nguyễn Thị Thanh Nhi - *Giải pháp đào tạo và phát triển nguồn nhân lực chất lượng cao cho ngành du lịch Vĩnh Long trong bối cảnh chuyển đổi số* 56
- 8 Lê Thị Bích Thục, Lương Thị Tú, Phạm Thị Loan - *Giá trị nghệ thuật điêu khắc đá trên cặp Long sàng tại Đền thờ Vua Đinh Tiên Hoàng (xã Trường Yên, huyện Hoa Lư, tỉnh Ninh Bình)* 69
- 9 Hoàng Thị Ngọc Hà, Đỗ Quang Đạt, Đinh Thị Kim Dung, Hà Thị Hương, Phùng Thị Thanh Hương, Nguyễn Đình Hưng - *Chế tạo và tính chất quang xúc tác phân hủy dung dịch Xanh Metylen của các chấm lượng tử graphen ô xít (GOQDs)* 75





CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY DUNG DỊCH XANH METHYLEN CỦA CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHEN Ô XÍT (GOQDs)

Hoàng Thị Ngọc Hà¹, Đỗ Quang Đạt², Đinh Thị Kim Dung¹,
Hà Thị Hương^{1*}, Phùng Thị Thanh Hương³, Nguyễn Đình Hưng⁴

Ngày nhận bài: 17/10/2024

Ngày chấp nhận đăng: 13/12/2024

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, chấm lượng tử Graphen ô xít (GOQDs) được tổng hợp thành công bằng phương pháp Hummers cải biên kết hợp thủy nhiệt nhằm ứng dụng trong quang xúc tác phân hủy dung dịch Xanh Metylen (MB). Đặc trưng, tính chất của chấm lượng tử Graphene ô xít (GOQDs) được khảo sát bằng ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis) và phổ tán xạ Raman. Ảnh TEM cho thấy các chấm lượng tử tạo ra với đường kính khoảng 5 - 10 nm. Phổ FTIR và phổ Raman xác nhận các dao động và dịch chuyển đặc trưng của các liên kết hóa học trong Graphen ô xít. Phổ UV – Vis xác định năng lượng vùng cấm của vật liệu có giá trị khoảng 3.3 eV. Khảo sát khả năng quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ MB của các GOQDs cho thấy các GOQDs có khả năng phân hủy hoàn toàn MB 10 mg/l trong dung dịch sau 210 phút chiếu sáng dưới ánh sáng đèn huỳnh quang, tại giá trị pH ban đầu là 6,42. Các kết quả cho thấy các GOQDs là chất xúc tác hứa hẹn trong phân hủy chất màu hữu cơ dưới ánh sáng nhìn thấy.

Từ khóa: Chấm lượng tử Graphen ô xít, Xanh methylen, thủy nhiệt, quang xúc tác.

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE DYE USING GRAPHENE OXIDE QUANTUM DOTS (GOQDs)

Abstract: Graphene oxide quantum dots (GOQDs) were synthesized using a modified Hummers method combined with a hydrothermal process to evaluate their photocatalytic efficiency in degrading Methylene Blue (MB) dye. Characterization of GOQDs was performed using transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, and Raman spectroscopy. TEM analysis revealed uniformly distributed quantum dots with diameters ranging from 5 to 10 nm. FTIR and Raman spectra confirmed the presence of characteristic functional groups and vibrational modes of graphene oxide. UV-Vis spectroscopy determined the optical band gap of GOQDs to be approximately 3.3 eV, indicating their suitability for visible light activation. Photocatalytic experiments demonstrated that GOQDs effectively degraded a 10 mg/L MB solution, achieving complete degradation after 210 minutes under fluorescent light at an initial pH of 6,42. These results highlight the potential of GOQDs as efficient photocatalysts for organic dye removal under visible light, offering a promising solution for wastewater treatment applications.

Keywords: Graphene oxide quantum dots, methylene blue dye, hydrothermal, photocatalysis.

¹ Khoa Sư phạm Trung học, Trường Đại học Hoa Lu, *Email: hthuong@hluv.edu.vn

² Trung tâm Thư viện - Thiết bị, Trường Đại học Hoa Lu

³ Trường PTHSP Tràng An, Trường Đại học Hoa Lu

⁴ Trường Đại học Thái Bình



Giới thiệu

Các chấm lượng tử (QD) là các hạt nano bán dẫn có kích thước nhỏ hơn 10 nm, được giới hạn trong các chiều không gian với các trạng thái năng lượng bị lượng tử hóa. QD có các đặc điểm quang - điện đặc biệt bao gồm phổ phát xạ hẹp, phổ hấp thụ rộng và liên tục, độ ổn định ánh sáng tốt... [1]. Trước đây, các QD bán dẫn đã được nghiên cứu rộng rãi về hiệu ứng giới hạn lượng tử và các đặc tính phát xạ huỳnh quang có thể điều chỉnh, cho phép chúng được sử dụng trong cảm biến và hình ảnh sinh học trong nhiều năm. Tuy nhiên, do sử dụng kim loại nặng (như cadmium (Cd), chì (Pb) và thủy ngân (Hg)) trong quá trình sản xuất nên QD bán dẫn có độc tính cao. Do đó, các chấm lượng tử carbon (CD) đã được phát triển như một giải pháp thay thế cho QD bán dẫn [2]. CD là các cấu trúc dựa trên carbon nên việc lựa chọn tiền chất ban đầu để chế tạo phong phú bao gồm các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc tự nhiên, các nguồn tái tạo như chất thải sinh khối, sản phẩm phụ nông nghiệp, lâm nghiệp... Về mặt cấu trúc, CD có thể được phân loại thành ba loại riêng biệt: chấm lượng tử graphen (GQD), chấm lượng tử carbon (CQD) và chấm polyme carbon hóa (CPD). GQD có bản chất dị hướng và chứa rất ít lớp mảnh sp^2 -graphen. CQD thường là cấu trúc sp^2 -các bon hình cầu có độ tinh thể cao. Các CPD bao gồm các cấu trúc carbon lai hóa sp^2 bên trong các khung lai hóa sp^3 và bề mặt gốc nitơ/oxy dồi dào cùng các phần tử phân tử khác có nguồn gốc trực tiếp từ các chất nền được sử dụng do quá trình trùng hợp/carbon hóa [6]. Giữa chúng, các GQD cho thấy các tính chất vật lý, hóa học nổi trội như: diện tích bề mặt lớn, độ hòa tan trong nước và dung môi hữu cơ tốt, khả năng tương thích sinh học và độc tính thấp so với các vật liệu gốc cacbon khác như chấm carbon, ống nano carbon, fulleren... do đó nó được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng khoa học sự sống, quang điện tử, quang điện hữu cơ, thiết bị điện tử, chất xúc tác, ứng dụng điện hóa, cảm biến ion và hình ảnh sinh học [8, 15, 26]. Các GQD khi được kích thích bằng ánh sáng là chất nhận và chất cho electron rất tốt và các GQD có độ rộng vùng cấm tương ứng tốt với quang phổ của ánh sáng khả kiến, do đó, nó hoạt động như một chất xúc tác quang hiệu quả dưới ánh sáng khả kiến [12]. Sima Umrao [21] và các cộng sự đã tổng hợp các chấm lượng tử Graphen ô xít đa lớp bằng phương pháp thủy nhiệt nhằm phân hủy dung dịch MB. Kết quả cho thấy sau 60 phút chiếu sáng bằng đèn LED, vật liệu có khả năng phân hủy 93,3% (MB^+) và 89,44% (MB^+)₂. Peetam Mandal và các cộng sự [22] báo cáo về việc điều chế GQD ở các độ pH khác nhau (pH 5, 8, 10 và 14) từ pyrocatechol, tại pH = 10, GQD có hình cầu đồng nhất với kích thước ~ 8 nm. Các GQD này có khả năng phân hủy 52% Methyl da cam và 79,4% Xanh Metylen trong 120 phút chiếu sáng dưới đèn huỳnh quang. Khi GQD được biến đổi trên bề mặt chất bán dẫn, nó không chỉ có thể hoạt động như một chất nhận electron mà còn là một chất nhạy sáng, dẫn đến hiệu quả phân tách điện tích được tăng cường, dẫn đến gia tăng hiệu suất của quá trình quang xúc tác. Thông thường, GOQDs tổng hợp được, sau đó kết hợp với chất bán dẫn để tạo ra chất xúc tác quang tổ hợp bán dẫn/GOQDs [10]. Các công trình nghiên cứu về GOQDs cho quang xúc tác hiện nay chủ yếu tập trung vào việc tổ hợp, biến tính GOQDs với kim loại bán dẫn hoặc pha tạp với các phi kim, kim loại khác [3, 13, 18, 21, 22]. Tuy nhiên, cho đến nay, những công trình nghiên cứu về khả năng quang xúc tác của các chấm lượng tử Graphen ô xít đơn lẻ còn tương đối hiếm.

MB là một trong những loại thuốc nhuộm tổng hợp được sử dụng với số lượng lớn để làm chất tạo màu cho giấy, vải, bông... và sử dụng trong các ngành công nghiệp thực phẩm, mỹ phẩm và dược phẩm. Nước thải công nghiệp chưa qua xử lý hoặc có chứa MB từ bất kỳ ngành công nghiệp nào đều có thể ảnh hưởng xấu đến môi trường và gây ra rất nhiều rủi ro cho sức khỏe con người [24]. Để giảm thiểu các tác động của MB đối với môi trường và con người, các phương pháp xử lý chủ yếu được sử dụng như phương pháp sinh học, phương pháp hóa học, phương



pháp lý – hóa. Bên cạnh đó, một số phương pháp khác thuộc nhóm phương pháp phụ là: phân hủy quang xúc tác, phân hủy sinh xúc tác, đông đặc điện hóa... đã và đang được áp dụng rộng rãi để loại bỏ thuốc nhuộm khỏi môi trường [17, 24]. Trong số đó, quang xúc tác là một trong những phương pháp được áp dụng rộng rãi bởi nó có nhiều ưu điểm như: không gây ô nhiễm; có thể xử lý và phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy do quá trình quang xúc tác là quá trình oxy hóa không chọn lọc đối với hầu hết các chất ô nhiễm hữu cơ; nó có thể biến đổi chất ô nhiễm hữu cơ thành các sản phẩm vô hại bằng các phản ứng oxy hóa khử; quang xúc tác là phương pháp đơn giản, không tốn kém. [11].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo thành công GOQDs thông qua phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Tiền chất Graphen ô xít (GO) được chế tạo bằng quy trình Hummers cải biên. Ngoài ra, khả năng phân hủy quang xúc tác dung dịch màu MB của các GODQs đơn lẻ cũng được nghiên cứu. Các kết quả nghiên cứu này sẽ không chỉ đóng góp vào kiến thức cơ bản về tổng hợp GOQDs mà còn đưa ra tiềm năng ứng dụng của chất xúc tác quang dựa trên GOQDs hiệu quả để giải quyết các thách thức về ô nhiễm nguồn nước gây nên bởi các chất màu công nghiệp.

Thực nghiệm

Hóa chất: Bột Graphit, muối NaNO_3 , axit H_2SO_4 , KMnO_4 , H_2O_2 , axit HCl , muối NaCl , NaBH_4 , ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), nước khử ion. Các hóa chất sử dụng có độ sạch > 99,9%.

Chế tạo GO:

Vật liệu GO được chế tạo bằng phương pháp Hummer có thay đổi để phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm, quy trình cụ thể đã được chúng tôi trình bày trong các báo cáo trước đây [5].

Chế tạo GOQDs:

GOQDs được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, quy trình cụ thể như sau: Lấy 100 mg GO + 80 ml nước khử ion vào cốc 1. Khuấy từ cốc 1 này trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Cho 50 mg chất khử NaBH_4 + 3ml nước khử ion vào cốc 2 và khuấy cho NaBH_4 tan hết sau đó đổ từ từ cốc 2 vào cốc 1, tiếp tục khuấy từ trong khoảng 30 phút ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp thu được được cho vào bình Teflon thủy nhiệt ở nhiệt độ 160°C trong 24h. Sản phẩm kết tủa được sau đó được lọc rửa nhiều lần bằng nước khử ion và ethanol bằng máy quay li tâm ở tốc độ 5800 rpm. Cuối cùng, sản phẩm thu được sẽ được sấy khô trong không khí ở 60°C trong 24 giờ.

Phổ Raman được ghi trên hệ thống Raman LabRAM HR của hãng HORIBA Jobin Yvon ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$). Phổ FTIR đo trên máy đo Nexus 670-Nicole. Ảnh SEM được chụp bằng máy FESEM, JEOL JSM7600F. Ảnh HR-TEM được đo trên máy HR-TEM JEM 2100, JEOL Ltd. Phổ hấp thụ quang học được khảo sát bởi máy quang phổ tử ngoại – khả kiến UV – Vis PG-T90, UK.

Khảo sát khả năng quang xúc tác phân hủy dung dịch MB của GOQDs

Đặc tính quang xúc tác của tổ hợp vật liệu GOQDs được khảo sát với MB nồng độ 10 mg/l và bức xạ phát ra bởi đèn huỳnh quang Compact (220 V, 120 W). Trong mỗi thí nghiệm 30 mg vật liệu GOQDs cùng với 100 ml dung dịch MB 10 mg/L 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 MB và GOQDs. Sau khi khuấy trong tối, tiến hành đo giá trị pH của dung dịch. Chiếu sáng dung dịch bằng đèn huỳnh quang, sau đó theo chu kỳ 10 phút khoảng 7 ml dung dịch trong cốc được rút ra và quay ly tâm nhằm loại bỏ hoàn toàn vật liệu GOQDs. Dung dịch MB thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV – Vis, nồng độ của MB được đo tại bước sóng $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$.

Hiệu suất phân hủy của dung dịch MB được xác định theo công thức (5):

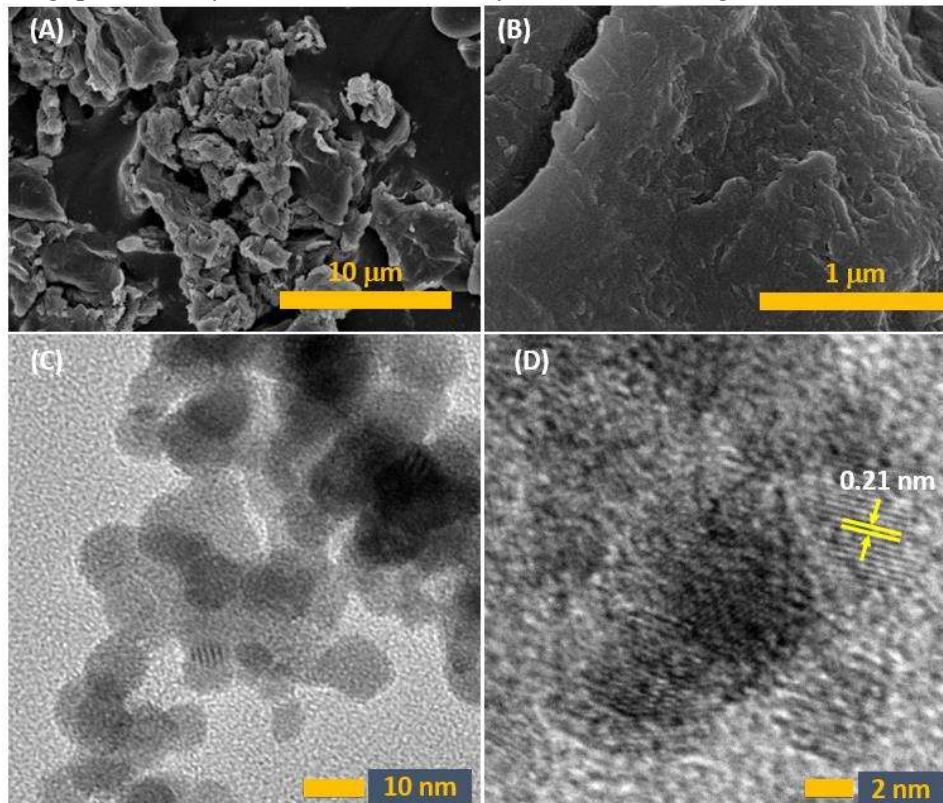
$$H(\%) = \left[1 - \frac{C_t}{C_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$



Kết quả và thảo luận

Kết quả ảnh SEM của GO

Hình 1 (A, B) 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 “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 1. Ảnh SEM độ phân giải thấp (A) và phân giải cao (B) của GO chế tạo bằng quy trình Hummers cải biên; Ảnh TEM độ phân giải thấp (C) và độ phân giải cao (D) của vật liệu GOQDs

Ảnh TEM của GOQDs

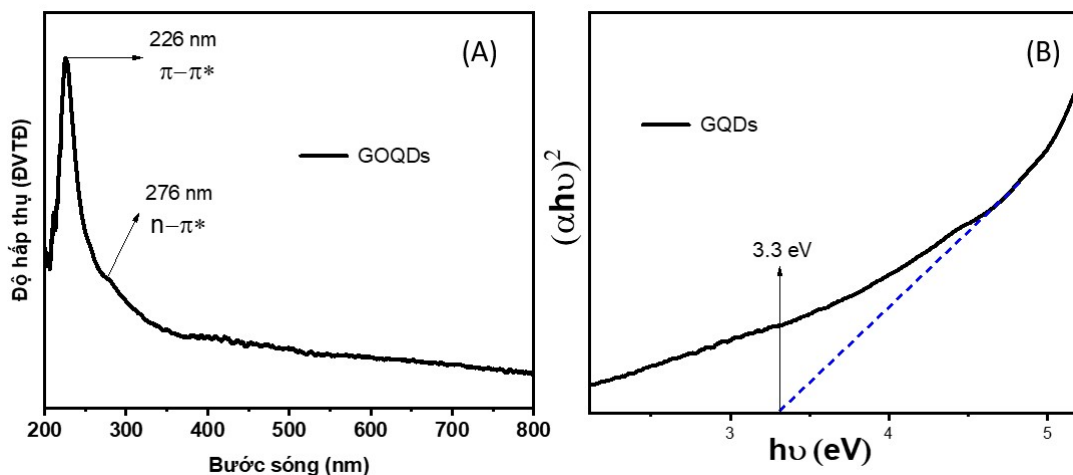
Ảnh TEM của các GOQDs được đưa ra trong hình 1 (C, D). Trên ảnh độ phân giải thấp (C) có thể quan sát thấy các chấm lượng tử GO với kích thước khoảng 5 - 10 nm, trong đó các chấm lượng tử có đường kính khoảng 10 nm chiếm số lượng nhiều hơn. Trên ảnh phân giải cao của GOQDs (D), có thể quan sát thấy khoảng cách giữa các mặt phẳng là khoảng 0.21 nm tương ứng với khoảng cách mạng lục giác (100) theo hướng [001] trong cấu trúc graphen [16,28].

Phổ hấp thụ UV-VIS của GOQDs được tạo ra trong công trình này được thể hiện trong Hình 2. Trên phổ (hình 2A) 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 cacbon lai hóa sp^2 . Một đỉnh hấp thụ ở bước sóng 226 nm cũng được quan sát thấy, liên quan đến chuyển đổi $n \rightarrow \pi^*$, xảy ra do sự hiện diện của các nguyên tử ô xy dị hợp tử trong cấu trúc của các chấm lượng tử [4]. Giá trị năng lượng vùng cấm được tính toán dựa trên phương pháp Tauc theo công thức [4, 9]:

$$E_g = h\nu - \frac{(\alpha h\nu)^2}{C} \quad (2)$$

Trong đó ' E_g ' là năng lượng vùng cấm, ' $h\nu$ ' là năng lượng photon, ' α ' là hệ số hấp thụ, ' C ' là

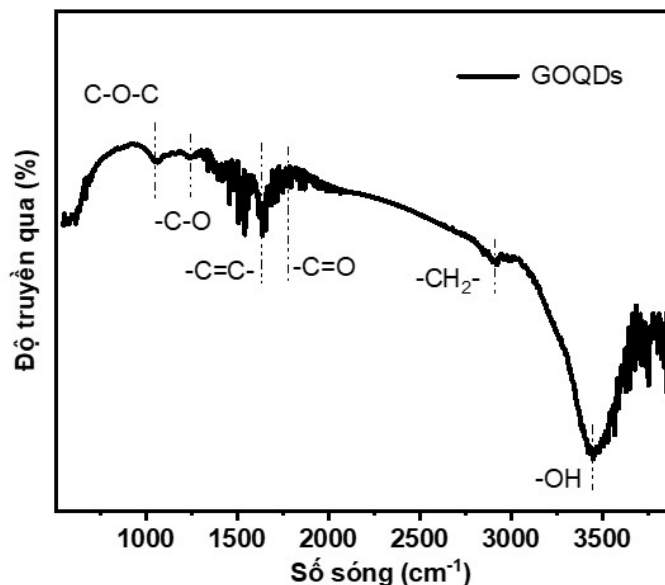
hằng số tỷ lệ. Từ đó tính toán được giá trị năng lượng vùng cấm $E_g \sim 3.3$ eV (hình 2B). Các đặc trưng được quan sát thấy trên phổ UV-Vis và giá trị năng lượng vùng cấm có sự phù hợp với công trình đã được công bố về chấm lượng tử GO [4, 9].



Hình 2. Phổ UV – Vis (A) và năng lượng vùng cấm (B) của GOQDs

Phổ FTIR của GOQDs

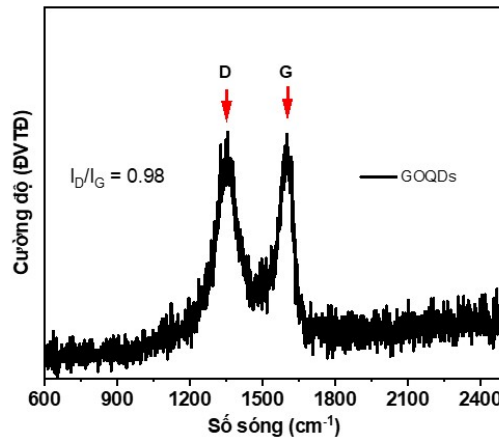
Phổ FTIR đã được thực hiện để nghiên cứu sự hiện diện của các nhóm chức có mặt trên vật liệu chế tạo được. Đặc trưng dịch chuyển của các nhóm chức của vật liệu GOQDs được minh họa ở hình 3. Trên phổ có thể quan sát thấy sự hấp thụ nhóm carboxyl và nhóm hydroxyl, cho thấy vật liệu chứa nhóm $-C=O$. Ngoài ra, trên phổ còn quan sát thấy dao động kéo giãn của liên kết $C-H$ ở 2.945 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 cm^{-1} . Dao động xương của các vòng thơm ở khoảng số sóng từ 1.450 đến 1.650 cm^{-1} cũng được quan sát thấy [25]. Đỉnh xuất hiện ở số sóng 3.426 cm^{-1} tương ứng với nhóm hydroxyl ($-OH$) của GO [7, 27]. Nhìn chung, phổ FTIR cho thấy thành phần hóa học của GOQDs thu được, mang các đặc trưng của vật liệu tiền chất GO. 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 graphene trong tiền chất [7, 27].



Hình 3. Phổ FTIR của vật liệu GOQDs

Phổ Raman của GOQDs

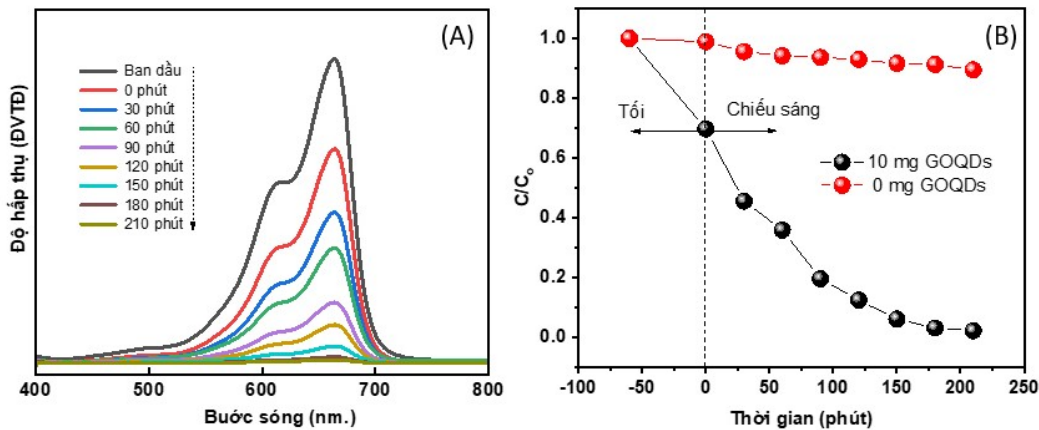
Hình 4 minh họa phổ Raman của GOQDs. Trên phổ Raman xuất hiện hai đỉnh đặc trưng là đỉnh D tương ứng với số sóng khoảng 1358 cm^{-1} và đỉnh G ở số sóng 1594 cm^{-1} . Vị trí đỉnh của đỉnh D trong phổ Raman của GOQDs không phụ thuộc nhiều vào đường kính của các chấm lượng tử, trong khi vị trí đỉnh G có thể thay đổi theo kích thước của GOQDs [14]. 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}). [20]. Tỷ lệ cường độ của đỉnh D so với đỉnh G (I_D/I_G) của các GOQDs có giá trị nhỏ hơn 1 (0.98) chứng tỏ rằng GOQDs chế tạo được có ít các khuyết tật trong cấu trúc, độ kết tinh cao và mật độ các nhóm chức giảm. Giá trị của tỷ lệ I_D/I_G đối với GOQDs là tương đồng với các nghiên cứu trước đây [14, 20, 23]. Các kết quả này có sự phù hợp với kết quả của phổ FTIR vừa phân tích ở trên.



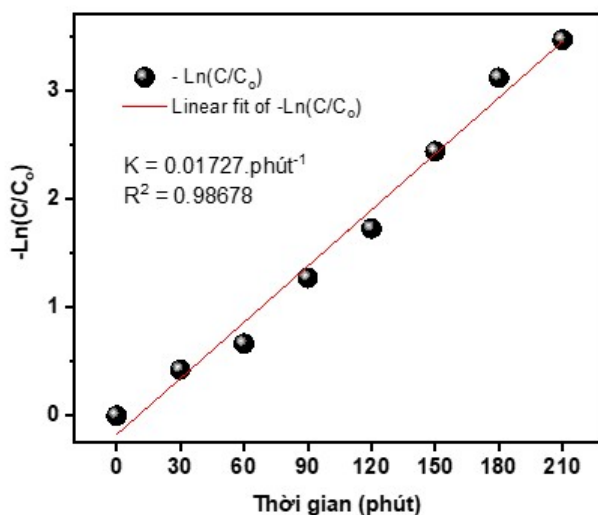
Hình 4. Phổ Raman của vật liệu GOQDs

Kết quả khảo sát khả năng quang xúc tác phân hủy dung dịch MB của GOQDs

Hình 5A là phổ hấp thụ quang học của dung dịch MB được đo sau mỗi 30 phút chiếu đèn huỳnh quang với sự xúc tác của vật liệu GOQDs. Có thể quan sát thấy cường độ hấp thụ tại bước sóng 664 nm của MB giảm dần khi tăng thời gian chiếu sáng và gần như biến mất hoàn toàn sau khoảng thời 210 phút với giá trị pH ban đầu của dung dịch MB đo được là 6,42. Sự giảm dần nồng độ của MB được thể hiện chi tiết trên Hình 5B, hiệu suất phân hủy MB đạt khoảng 65% sau 60 phút đầu tiên, sau đó nồng độ MB giảm dần và chạm tới $\sim 99\%$ sau 210 phút chiếu sáng.



Hình 5. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ tử ngoại (A) và đường phụ thuộc C/C_0 của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ (B) của vật liệu GOQDs



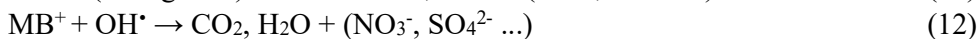
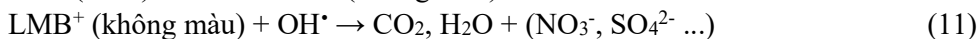
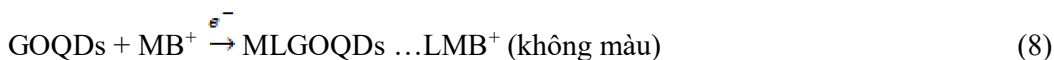
Hình 6. Đồ thị $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian chiếu bức xạ của vật liệu GOQDs

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

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -Kt \quad (3)$$

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 (phút^{-1}). Động học của hiệu suất quang xúc tác của mẫu GOQDs được thể hiện trong hình 6. K_{MB} của chất xúc tác thu được từ độ dốc của đồ thị là $0.01727.\text{phút}^{-1}$.

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 π (liên kết) có trong dải hóa trị đến các orbital π^* (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 4) [19]. Các lỗ trống sẽ phản ứng với OH^- trên bề mặt chất xúc tác để tạo thành các gốc OH^* (phương trình 5, 6, 7). Ở đây, các phân tử 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 MB^+ và do đó làm thay đổi màu của MB từ xanh lam (MB^+) thành không màu (LMB^+) dưới dạng sản phẩm trung gian (phương trình 8, 9, 10). Cuối cùng, gốc OH^* 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 OH^* này

phân hủy các dạng tồn tại của MB thành CO₂, H₂O và các anion vô cơ khác (NO₃⁻, SO₄²⁻ ...) (phương trình 11, 12, 13). 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 [21, 22]

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 1. So sánh hiệu suất phân hủy dung dịch MB của các vật liệu dựa trên 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 | TLT K |
|--|--------------------|---------------|--------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------|----------------|
| N-GOQDs/TiO ₂ | 100 mg | 100 ml | 10 ppm | 70 phút | Đèn UV 400 W | 85% | [18] |
| GQD | - | 40 ml | 1.954 x 10 ⁻⁶ mol/L | 120 phút | Ánh sáng nhìn thấy 40 W | 79.4 % | [22] |
| Multi-layered GOQDs | 1.75 mg | 19.25 ml | 1 mg/1 ml | 60 phút | Đèn LED 1 W/mm ² | 93.3% | [21] |
| Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /GO QDS | 400 mg/100 mL | 100 ml | 10 mg/L | 60 phút | Đèn UVA 9 W | 86.08% | [13] |
| Co ₃ O ₄ /SN-GOQDs nanocomposites | 10 mg | - | 10 ppm | 70 phút | Ánh sáng nhìn thấy | 64% | [3] |
| GOQDs | 10 mg | 100 ml | 10 mg/L | 210 phút | Đèn huỳnh quang 120 W | 99% | Bài báo |

Kết luận

Bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản chúng tôi đã chế tạo thành công các chấm lượng tử GOQDs. Kết quả phân tích hình thái và cấu trúc của vật liệu cho thấy vật liệu tạo các chấm lượng tử với kích thước khoảng 5 - 10 nm với các liên kết hóa học, dao động đặc trưng của GO trong cấu trúc. Khảo sát tính chất quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu cho thấy sau 210 phút chiếu sáng dưới đèn huỳnh quang, vật liệu có khả năng phân hủy tới 99% MB trong dung dịch gợi mở tiềm năng ứng dụng trong việc xử lý nước ô nhiễm chứa các chất màu công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Ajaypal Kaur, Komal Pandey, Ramandeep Kaur, Nisha Vashishat and Manpreet Kaur (2022), "Nanocomposites of Carbon Quantum Dots and Graphene Quantum Dots: Environmental Applications as Sensors", Chemosensor, 10, 103390.

[2] Akash S. Rasal; Sudesh Yadav; Anchal Yadav; Anil A. Kashale; Subrahmanya Thagare Manjunatha; Ali Altaee; Jia-Yaw Chang* (2021), “Carbon Quantum Dots for Energy Applications: A Review”, ACS Applied Nano Materials, 4, 6515–6541.

[3] Ammar J. Mohammed; Aseel M. Aljeboree; Firas H. Abdulrazzak; Ayad F. Alkaim; Kabanov Oleg Vladimirovich; Lakshmi Thangavelu; Rafina Rafkatovna Zakieva (2021), “Effect of Sulfur and Nitrogen co-Doped Graphene Quantum Dots on Co₃O₄ Nanoparticles as Solar Induced Photocatalyst”, Journal of Nanostructures; 11, 213-220.

[4] Ana Paula de Mello Rocha, Marco Isaías Alayo, Davinson Mariano da Silva (2022), “Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots from Sucrose Carbonization”, MDPI AG; Applied Sciences, 2022, 17, 8686.

[5] Đỗ Quang Đạt, Lâm Văn Năng, Nguyễn Đức Hòa, Hà Thị Hương (2017), “Tổng hợp tổ hợp nano rGO/WO₃ cho ứng dụng quang xúc tác phân hủy Xanh Methylen, Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc – SPMS 2017, ISBN: 978 -604 – 95 -0326 – 9, pp.656-659

[6] Dr. Daniele Rocco, Vyali Georgian Moldoveanu, Prof. Marta Feroci, Dr. Martina Bortolami, Dr. Fabrizio Vetica (2023), “Electrochemical Synthesis of Carbon Quantum Dots”, Chemistry Europe, 10, 202201104.

[7] Fei-Peng Du, Nan-Nan Cao, Yun-Fei Zhang, Ping Fu, Yan-Guang Wu, Zhi-Dong Lin, Run Shi, Abbas Amini, Chun Cheng (2018) “ PEDOT:PSS/graphene quantum dots films with enhanced thermoelectric properties via strong interfacial interaction and phase separation” Scientific Reports, 8, 6441.

[8] Giordano Perini; Valentina Palmieri; Gabriele Ciasca; Marco De Spirito; Massimiliano Papi; Massimiliano Papi (2020), “Unravelling the Potential of Graphene Quantum Dots in Biomedicine and Neuroscience”, the Special Issue Graphene-Based Materials: Biological and Biomedical Applications, 21, 3712.

[9] 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, 79, 155-163.

[10] 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, 148, 31-36.

[11] Liu, SQ (2012), “Magnetic semiconductor nano-photocatalysts for the degradation of organic pollutants”, Environmental Chemistry Letters, 10, 209 – 216

[12] Mahmoud Roushani, Maryamosadat Mavaei, Hamid Reza Rajabi (2015), “Graphene quantum dots as novel and green nano-materials for the visible-light-driven photocatalytic degradation of cationic dye”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 409, 102-109.

[13] Raheleh Hatefi, Habibollah Younesi, Ali MashinchianMoradi, Saeed Nojavan (2021), “A facile decoration of anatase Fe₃O₄/TiO₂ nanocomposite with graphene quantum dots: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity”, Advanced Powder Technology, 32, 2410-2422.

[14] Reza Ghayoor, Alireza Keshavarz, Mohammad Navid Soltani Rad and Ali Mashreghi (2018), “Enhancement of photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on TiO₂-graphene quantum dots photoanode”, Materials Research Express, 6, 025505.

[15] S.Akash Prabhu, V. Kavithayeni, R. Suganthy & K. Geetha (2021), “Graphene quantum dots synthesis and energy application: a review”, Carbon Letters. 31, 1–12.



[16] Satyaprakash Ahirwar, Sudhanshu Mallick, Dharendra Bahadu (2017), “*Electrochemical Method To Prepare Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots*”, ACS Omega, 2, 8343-8353.

[17] S. Mondal (2008), “*Methods of Dye Removal from Dye House Effluent—An Overview*”, Environmental engineering science, 25 (3), 2008, 383 – 396.

[18] Shixiong Min, Jianhua Hou, Yonggang Lei, Xiaohua Ma, Gongxuan Lu (“*Facile one-step hydrothermal synthesis toward strongly coupled TiO₂/graphene quantum dots photocatalysts for efficient hydrogen evolution*” Applied Surface Science, 396, 1375-1382.

[19] Sandhu, Inderjeet Singh; Chitkara, Mansi; Rana, Sakshi; Dhillon, Gulshan; Taneja, Ankita; Kumar, Sanjeev (2020), “*Photocatalytic performances of stand-alone graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) nanostructures.*”, Optical & Quantum Electronics, 52, 359.

[20]. Satyaprakash Ahirwar, Sudhanshu Mallick, Dharendra Bahadur (2017), “*Electrochemical Method To Prepare Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots*” ACS Omega, 2, 8343-8353.

[21] 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 Advances., 5, 51790-51798;

[22] 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, 11, 8171 - 8178

[23] Peng, Juan; Gao, Wei; Gupta, Bipin Kumar; Liu, Zheng; Romero-Aburto, Rebeca; Ge, Lichui; et al. (2016). “*Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers*”, Graphene Quantum Dots Carbon Fibers, 12, 844 – 849.

[24]. Peter Olusakin Oladoye, Timothy Oladiran Ajiboye, Elizabeth Oyinkansola Omotola, Olusola Joel Oyewola (2022), “*Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater*”, Results in Engineering, 16, 100678

[25] Tianju Fan, Wenjin Zeng, Wei Tang, Chunqiu Yuan, Songzhao Tong, Kaiyu Cai, Yidong Liu, Wei Huang, Yong Min, Arthur J Epstein (2015), “*Controllable size-selective method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide*”, Nanoscale Research Letters, 10, 55.

[26] Yanxia Ren, Xiuzhi Yu, Zhanhua Li, Dayong Liu, Xiaohong Xue (2020), *Fabrication of pH-responsive TA-keratin bio-composited hydrogels encapsulated with photoluminescent GO quantum dots for improved bacterial inhibition and healing efficacy in wound care management: In vivo wound evaluations*”, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 202, 111676.

[27] Yin Zhang, Hui Gao, Jingjing Niu and Bitao Liu (2014), “*Facile synthesis and photoluminescence of graphene oxide quantum dots and their reduction products*”, New Journal of Chemistry, 38, 4970 - 4974.

[28] Yongqiang Dong, Hongchang Pang, Hong Bin Yang, Chunxian Guo, Jingwei Shao, Yuwu Chi, Chang Ming Li, Ting Yu (2013), “*Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission*”, Angewandte Chemie International Edition in English, 52, 7800-4.

HOA LU UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE

INDEX

- 1 Vu Thi Hong, Nguyen Thi Nguyet - *Current state of classroom management skills during the first phase of teaching practicum for primary education students at Hoa Lu University* 5
- 2 Nguyen Ngoc Thien Kim - *Survey of errors in using modal particles in Chinese by 2nd-year students of Chinese language faculty of Thu Dau Mot University* 16
- 3 Nguyen Ngoc Thien Kim - *Discussion on the steps of teaching the Chinese word “了” at the elementary level* 24
- 4 Nguyen Anh Tuan - *Process for designing course exams to meet learning outcomes at Hoa Lu University* 32
- 5 Tran Thi Nhu Y, Huynh Minh Tri - *Research to build the information system for evaluation and classification of officers at university* 38
- 6 Dao Sy Nhen, Nguyen Thi Thu Ha, Bui Thi Tuyet, Pham Xuan Nguyen, Hoang Cao Minh - *Building a database system for mobile-based voting problem using MYSQL database management system* 46
- 7 Phan Tan Duoc, Ngo Thanh Phuong, Nguyen Thi Thanh Nhi - *Solutions for training and developing high quality human resources for Vinh Long tourism industry in the context of digital transformation* 56
- 8 Le Thi Bich Thuc, Luong Thi Tu, Pham Thi Loan - *Artistic value of stone sculpture above Pair of dragons at the Temple of King Dinh Tien Hoang (Truong Yen commune, Hoa Lu district, Ninh Binh province)* 69
- 9 Hoang Thi Ngoc Ha, Do Quang Dat, Dinh Thi Kim Dung, Ha Thi Huong, Phung Thi Thanh Huong, Nguyen Dinh Hung - *Synthesis and photocatalytic degradation of Methylene Blue dye using graphene oxide quantum dots (GOQDs)* 75



THẺ LỆ VIẾT VÀ GỬI BÀI TẠP CHÍ KHOA HỌC TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

1. Bài nhận đăng là công trình nghiên cứu khoa học, các ý kiến trao đổi về học thuật, quản lý giáo dục, các bài tổng quan giới thiệu thành tựu khoa học mới của các nhà khoa học trong và ngoài trường. Tạp chí không nhận đăng bài đã công bố trên ấn phẩm khác.

2. Bài báo khoa học được viết bằng tiếng Việt hoặc tiếng Anh, soạn thảo trên Word, hoặc trên Latex, font Times New Roman (Unicode); cỡ chữ 12; khổ giấy A4; lề trên: 2,0 cm, lề dưới: 2,0 cm, lề trái: 2,0 cm, lề phải: 2,0 cm; giãn dòng; single. Mật độ chữ bình thường, không nén hoặc kéo giãn khoảng cách giữa các chữ.

3. Bộ cục bản thảo bài báo khoa học gửi đăng phải được trình bày theo bố cục sau: Tên bài báo (*phản ánh nội dung chính của bài viết*); Tóm tắt bài viết (*không vượt quá 250 từ thể hiện ý tưởng và nội dung tóm tắt của bài báo*); Từ khóa (*những từ được cho là quan trọng đối với nội dung nghiên cứu đặc trưng cho chủ đề của bài viết đó*); Giới thiệu (*Tóm tắt tình hình nghiên cứu trong nước và thế giới, tính thời sự của vấn đề nghiên cứu*); Nội dung và phương pháp nghiên cứu (*trình bày nội dung nghiên cứu, các phương pháp tiếp cận, kết quả đạt được, giải pháp và kiến nghị đề xuất, mối liên hệ giữa kết quả nghiên cứu của tác giả với các kết quả trước đó*); Kết luận (*khẳng định những kết quả nghiên cứu đạt được*); Tài liệu tham khảo (*Liệt kê tất cả tài liệu đã được tác giả trích dẫn trong bài báo*).

4. Tất cả các bài gửi đăng tạp chí đều được Ban biên tập gửi phản biện nhận xét, đánh giá. Ban biên tập trả lời tác giả về kết quả nhận xét, đánh giá của phản biện và thẩm định đối với bài báo. Bài đạt yêu cầu sẽ được đăng trong số gần nhất của tạp chí.

5. Ban biên tập nhận 01 bản in gửi kèm đĩa hoặc tập tin đính kèm trong Email.

Địa chỉ liên hệ và gửi bài: Phòng Đào tạo - Quản lý khoa học, Trường Đại học Hoa Lư, Trường Đại học Hoa Lư, đường Xuân Thành, thành phố Ninh Bình, tỉnh Ninh Bình.

Điện thoại: 02293 892 240; 0984 148 845.

Email: tapchikhoahoc@hluv.edu.vn

Giấy phép hoạt động báo chí số 07/GP-BTTTT ngày 07/01/2023

ISSN 2615 – 9538

TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

Địa chỉ: Đường Xuân Thành, TP. Ninh Bình, tỉnh Ninh Bình

Tel: 02293 892 240 | Fax: 02293 892 241

Website: <http://hluv.edu.vn>