

TỔNG HỢP DUNG DỊCH HUYỀN PHÙ NANO CADMIUM SELENIDE TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC VÀ ỨNG DỤNG THỬ NGHIỆM KHẢ NĂNG PHÁT QUANG TRONG MÔ CƠ THỂ SINH HỌC

Trần Thị Diệu Trinh*, Ngô Thị Mỹ Hòa, Bùi Quang Thành

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

*Email: ttdtrinh1211@gmail.com

Ngày nhận bài: 19/6/2018; ngày hoàn thành phản biện: 02/7/2018; ngày duyệt đăng: 4/7/2018

TÓM TẮT

Vật liệu nano CdSe được tổng hợp bằng “phương pháp ướt” với thioglycolic acid sử dụng làm chất bảo vệ bề mặt để thu được dung dịch huyền phù huỳnh quang có khả năng phân tán tốt và bền trong dung dịch nước. Kích thước trung bình hạt nano vật liệu CdSe khoảng 6-8 nm, được tính toán theo phương trình Scherrer. Phân tích phổ hấp thụ UV-Vis chỉ ra rằng độ đồng đều về kích thước hạt trung bình của vật liệu tổng hợp được có xu hướng giảm dần của nhiệt độ phản ứng tăng lên. Dưới sự kích thích của tia tử ngoại, bước sóng phát quang của vật liệu tổng hợp được giảm theo chiều giảm dần của nhiệt độ phản ứng, tương ứng 473 nm, 546 nm, 610 nm, và 756 nm với các mẫu dung dịch huyền phù tổng hợp ở nhiệt độ 5 °C, 25 °C, 50 °C, và 100 °C. Các dung dịch huyền phù nano CdSe tổng hợp được đều có khả năng phát quang rõ ràng trong vùng ánh sáng khả kiến và từ dưới mô cơ thể sinh học.

Từ khóa: CdSe, huyền phù nano CdSe, phương pháp ướt, huỳnh quang, mô cơ thể sinh học.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu nano bán dẫn (“chấm lượng tử”, quantum dots, QDs) nói chung và nano cadmium selenide (CdSe) nói riêng đang nhận được sự quan tâm lớn trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng khoảng vài thập niên trở lại đây nhờ vào những tính chất độc đáo chúng có được [1–6].

Hiện nay các nhà khoa học đang tập trung nghiên cứu các loại vật liệu bán dẫn là những hợp chất thuộc nhóm AII-BVI như CdSe bởi chúng có phổ kích thích rộng, phổ phát xạ hẹp, hiệu suất huỳnh quang cao và có tính chất quang ổn định [7] nhờ những tính chất ưu việt do hiệu ứng giam giữ lượng tử mang lại như tăng tính chất

điện, tăng khả năng xúc tác quang hóa, thay đổi các tính chất phát quang nên hiện nay chấm lượng tử đang được nghiên cứu chế tạo các thiết bị phát quang như QDs-LED phát ánh sáng xanh lá cây và ánh sáng đỏ,... [8] Các vật liệu bán dẫn nano phát quang CdSe còn có nhiều tiềm năng ứng dụng như trong các linh kiện dẫn sóng chứa các chấm lượng tử trong vùng hồng ngoại, các LED chấm lượng tử, laser chấm lượng tử. Thời gian gần đây, vật liệu nano bán dẫn nói chung và nano CdSe nói riêng thu hút được sự quan tâm lớn cho tiềm năng ứng dụng trong cảm biến huỳnh quang và đánh dấu sinh học. Để có được những tính chất ưu việt của vật liệu kích thước nano nói chung và tính chất phát quang nói riêng, sản phẩm vật liệu nano tổng hợp được cần đạt những yêu cầu nhất định tương ứng. Cấu trúc và hình thái sản phẩm nano CdSe nhạy cảm với sự thay đổi của các điều kiện môi trường tổng hợp như nồng độ tiền chất, tỷ lệ chất phản ứng, nhiệt độ,... [7] Đã có rất nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu này được nhiều tác giả và nhóm nghiên cứu phát triển và công bố, có thể kể đến như phương pháp phản ứng thể rắn, chuyển vị thể rắn, tự sinh ở nhiệt độ cao, điện hóa học, và quang hóa học. Đây đều là những phương pháp có quy trình phức tạp, yêu cầu phải được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, hoặc trong môi trường chân không, và tiền chất phải là các hợp chất cơ-kim giá thành cao [9–12]. Một số nghiên cứu gần đây đã giới thiệu được một phương pháp mới, với tên gọi “phương pháp ướt” (“wet method”), để tổng hợp vật liệu nano CdSe trong môi trường nước với những yêu cầu về điều kiện phản ứng và hóa chất đơn giản, giá thành thấp [7, 9, 12–15].

Tuy nhiên, hiện nay chưa có nhiều nghiên cứu về tổng hợp vật liệu nano CdSe bằng “phương pháp ướt” so với số lượng báo cáo về việc sử dụng các phương pháp truyền thống, cũng như chưa có nhiều báo cáo về khả năng ứng dụng của loại vật liệu này trong cơ thể sinh học. Do đó, trong báo cáo này, ảnh hưởng của yếu tố nhiệt độ phản ứng đến một số tính chất quang của huyền phù nano CdSe tổng hợp trong môi trường dung dịch nước được khảo sát, và thử nghiệm tính chất phát quang của sản phẩm tổng hợp được dưới mô hình sinh học của mẫu vật chim cú.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Se (selenium), Na_2SO_3 (sodium sulphite), $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (cadmium chloride), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$ (thioglycolic acid), CH_4O (methanol), NaOH (sodium hydroxide) xuất xứ từ Xilong Chemicals và được sử dụng trực tiếp mà không tiến hành tinh chế lại. Tất cả các dung dịch chứa chất phản ứng đều được khuấy mạnh và sục khí N_2 (nitrogen) để loại khí O_2 (oxygen) ít nhất 30 phút trước khi tiến hành phản ứng.

2.2. Các phương pháp xác định đặc trưng vật liệu

Cấu trúc tinh thể được phân tích trên giản đồ nhiễu xạ tia X (X-Rays Diffraction, XRD) đo trên thiết bị D8-ADVANCED-BRUKER (Germany). Thành phần nguyên tố được phân tích bằng phương pháp tán sắc năng lượng tia X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) đo trên thiết bị JEOEL-6490-JED-2000 (Japan). Tính chất hấp thụ quang được phân tích bằng phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis) đo trên thiết bị JASCO V-630 (Japan). Tính chất phát quang được phân tích bằng phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang (Photoluminescence Spectroscopy, PL) đo trên thiết bị tự chế tạo và đã được kiểm chứng độ tin cậy với bước sóng kích thích 405 nm [16]. Nguồn sáng tử ngoại kiểm chứng tính phát quang được sử dụng ở bước sóng 365 nm từ thiết bị SPECTROLINE CM-10 (China). Hình ảnh kiểm chứng tính phát quang được ghi nhận lại bằng thiết bị BLACKBERRY PRIV (Canada).

2.3. Thục nghiệm

2.3.1. Tổng hợp dung dịch huyền phù nano CdSe

Đầu tiên tổng hợp dung dịch Na_2SeSO_3 bằng cách hòa tan hỗn hợp gồm 0,25 g Se và 6,93 g tinh thể Na_2SO_3 vào 100 mL nước cất khuấy liên tục trong 2,5 giờ ở nhiệt độ 80 °C, điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH đậm đặc đến pH = 10.

Vật liệu nano phát quang CdSe được tổng hợp sử dụng thioglycolic acid như là chất bảo vệ bề mặt và ổn định trong môi trường nước. Trong quy trình tổng hợp, 80 mL dung dịch chứa 0,16 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ khuấy liên tục trong bình cầu trong 30 phút và được điều chỉnh nhiệt độ phản ứng cần khảo sát được ký hiệu như trong Bảng 1. Tiếp tục, thêm 10 mL dung dịch Na_2SeSO_3 đã chuẩn bị lúc đầu vào và khuấy tiếp trong 1 giờ. Sau đó, thêm 10 mL dung dịch thioglycolic acid (0,2 g thioglycolic acid) vào bình cầu, giữ điều kiện phản ứng và tiếp tục khuấy 30' cho quá trình già hóa và ổn định sản phẩm.

Bảng 1. Tóm tắt điều kiện phản ứng các thí nghiệm tổng hợp vật liệu

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Nồng độ chất phản ứng		
		Na_2SeSO_3 (mmol·L ⁻¹)	CdCl_2 (mmol·L ⁻¹)	Thioglycolic acid (mmol·L ⁻¹)
QD-5	5			
QD-25	25	3	7	21
QD-50	50			
QD-100	100			

Sau khi quá trình tổng hợp kết thúc, methanol được sử dụng để kết tủa và rửa sản phẩm vài lần. Sản phẩm rắn sau khi rửa được sấy ở nhiệt độ 60 °C trong 8 giờ.

2.3.2. Quan sát sự phát quang của các dung dịch huyền phù nano CdSe

Dung dịch huyền phù nano CdSe được chuẩn bị bằng cách lấy 0,01 g chất rắn CdSe đã tổng hợp và được sấy khô hòa tan vào nước 10 mL nước cất trong COD. Sự phát quang của các mẫu dung dịch trong các ống COD được quan sát bằng mắt thường và ghi nhận lại bằng một máy ảnh kỹ thuật số dưới ánh sáng trắng của đèn compact trong phòng thí nghiệm và dưới đèn tử ngoại có bước sóng kích thích 365 nm.

2.3.3. Quan sát sự phát quang của các dung dịch huyền phù nano CdSe từ dưới mô sinh học

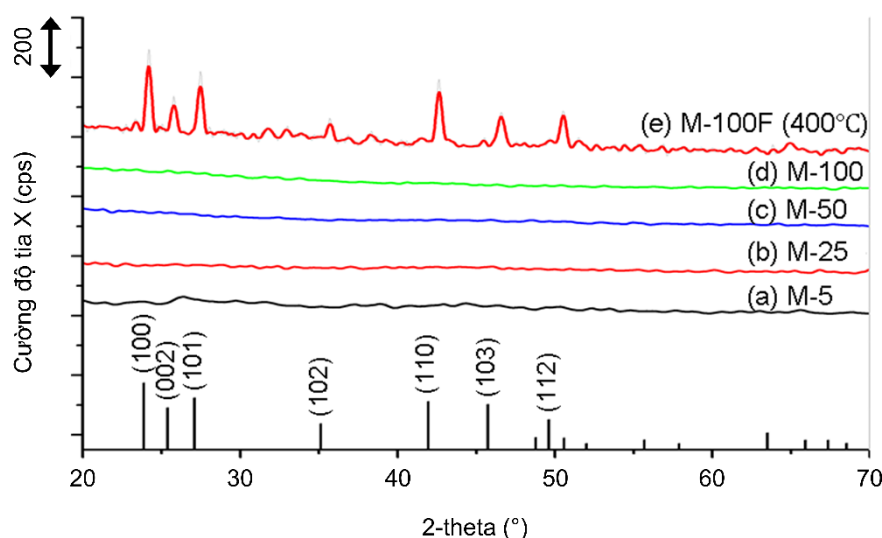
Các mẫu vật chim cú được loại bỏ lông và làm sạch. Sau đó, 0,1 mL dung dịch huyền phù nano CdSe được lấy bằng kim tiêm và tiêm trực tiếp vào bắp thịt của các mẫu vật. Sự phát quang của các dung dịch CdSe dưới mô cơ thể sinh học được quan sát bằng mắt thường và ghi nhận lại bằng một máy ảnh kỹ thuật số dưới ánh sáng trắng của đèn compact trong phòng thí nghiệm và dưới đèn tử ngoại có bước sóng kích thích 365 nm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích tính chất vật liệu

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể vật liệu tổng hợp được. Kết quả được thể hiện trong Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu đều không xuất hiện peak tinh thể. Điều này có thể được giải thích dựa trên ba khả năng: (i) Các mẫu chất rắn tổng hợp được không phải là tinh thể, do đó quá trình tổng hợp vật liệu không thành công; (ii) Vật liệu nano tổng hợp được có kích thước rất nhỏ, dẫn đến không hình thành được cấu trúc tinh thể với các mặt mạng tinh thể hoàn chỉnh; (iii) Các hạt tinh thể bị bao bọc bởi lớp phân tử thioglycolic acid vô định hình dày, dẫn đến các nhiễu xạ tia X giao thoa từ tinh thể chủ tiếp tục bị tán xạ bất định hướng sau khi rời mẫu vật. Do đó, để làm sáng tỏ những giả thiết này, mẫu M-100 (tổng hợp ở 100 °C) được tiếp tục xử lý nhiệt bằng cách nung liên tục ở 450 °C trong 4 giờ, thu được mẫu chất rắn màu đen, ký hiệu M-100F. Sau đó, mẫu M-100F được đưa đi phân tích XRD thu được giản đồ như trong Hình 1e.

Từ giản đồ XRD mẫu M-100F xuất hiện 7 peak với vị trí các peak và tỷ lệ cường độ đặc trưng cho vật liệu CdSe (so sánh với số liệu từ JCPDS PDF No. 01-077-2307) tại góc 2-theta 24,19 °, 24,88 °, 25,78 °, 35,71 °, 38,26 °, 42,64 °, và 46,57 °, lần lượt tương ứng với các mặt mạng tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), và (112) trong mạng lưới tinh thể hexagonal. Như vậy, có thể kết luận nguyên nhân làm cho các giản đồ XRD ban đầu không xuất hiện peak là do lớp thioglycolic acid vô định hình bên ngoài đã làm tán xạ các tia giao thoa ló ra khỏi bề mặt các hạt tinh thể CdSe. Sau khi được xử lý nhiệt, lớp thioglycolic acid cháy hoàn toàn chỉ còn lại phần lõi tinh thể CdSe.



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu CdSe rắn tổng hợp ở (a) 5 °C, (b) 25 °C, (c) 50 °C, và (c) 100 °C; Và (e) giản đồ XRD của mẫu CdSe rắn tổng hợp ở 100 °C sau khi được xử lý nhiệt.

Số liệu từ phân tích XRD cho mẫu M-100F được sử dụng để tính toán kích thước hạt và hình dạng hạt tinh thể CdSe tổng hợp được, kết quả được trình bày trong Bảng 2. Trong phân tích này, chỉ các peak có cường độ peak (tương ứng với số liệu từ JCPDS PDF No. 01-077-2307) lớn hơn 30 % được sử dụng để hạn chế những ảnh hưởng dẫn đến sai số khi các peak có cường độ không khác biệt quá lớn với các tín hiệu nhiễu nền.

Kích thước hạt tinh thể trung bình được tính toán theo phương trình Scherrer [17]:

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Trong đó, τ : Đường kính mạng tinh thể trong khối tinh thể (kích thước hạt trung bình); k : Hệ số thực nghiệm thay đổi theo kích thước của hạt, trong trường hợp không cần phải tính chính xác kích thước của hạt theo hình dạng, hệ số k thường lấy là 0,9; λ : Bước sóng tia X sử dụng, trong nghiên cứu này là 0,15406 nm; β : Độ rộng bán chiều cao peak; θ : Góc Bragg.

Bảng 2. Số liệu phân tích từ kết quả XRD

Mặt mạng h k l	Mẫu M-100F				JCPDS PDF No. 01-077-2307		
	2-theta (deg.)	Góc Bragg (deg.)	Độ rộng nửa chiều cao peak (deg.)	Kích thước hạt tinh thể (nm)	d (Å)	2-theta (deg.)	Cường độ nhiễu xạ (%)

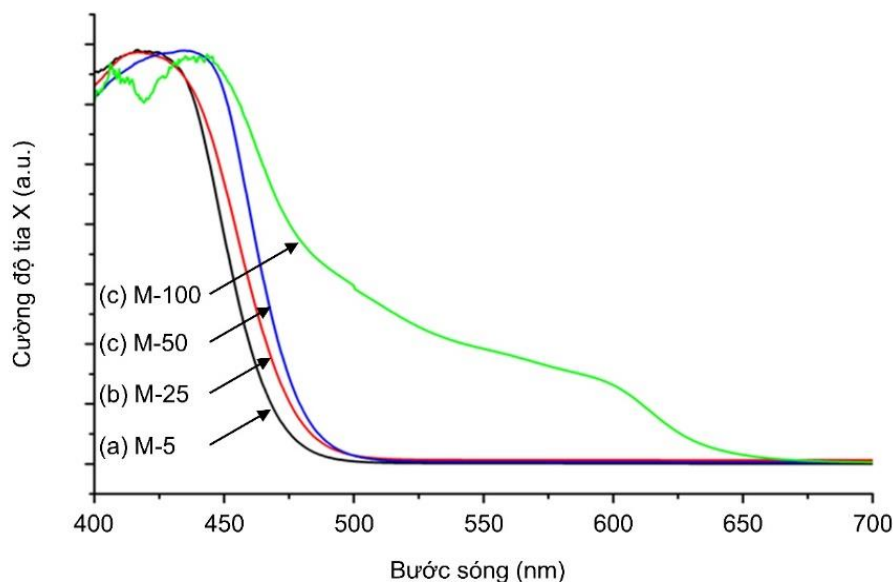
Tổng hợp dung dịch huyền phù nano Cadmium Selenide trong môi trường nước và ứng dụng ...

1 0 0	24,19	12,09	1,13	6,78	3,72	23,88	100,0
0 0 2	24,88	12,44	1,23	6,22	3,50	25,39	58,9
1 0 1	25,78	12,89	1,13	6,80	3,29	27,09	75,2
1 0 2	35,71	17,85	1,03	7,66	2,55	35,12	32,9
1 1 0	38,26	19,13	1,03	7,72	2,15	41,95	69,1
1 0 3	42,64	21,32	1,13	7,12	1,98	45,73	64,7
1 1 2	46,57	23,29	1,03	7,94	1,83	49,60	39,4

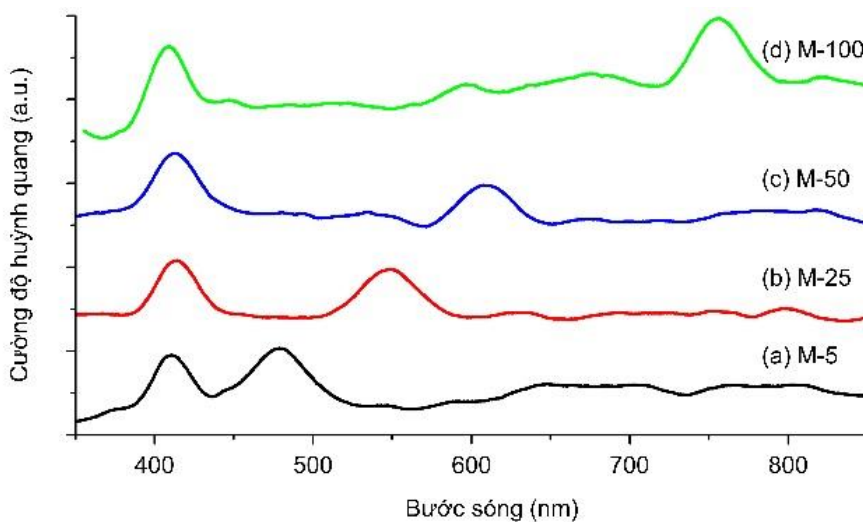
Kết quả tính toán cho thấy hạt tinh thể CdSe tổng hợp được ở 100 °C có kích thước trung bình khoảng 6-8 nm. Kích thước tinh thể tính toán được này có thể nhỏ hơn so với kích thước thật của hạt vì trên bề mặt các hạt vật liệu nano thường xuất hiện một lớp vật liệu vô định hình chứa các phần cấu trúc không có một trật tự tinh thể hoàn chỉnh [18]. Lớp vô định hình này không đóng góp vào cường độ peak tại vị trí các mặt mạng cụ thể ghi nhận được trên giản đồ XRD. Bên cạnh đó, kích thước tinh thể tính toán được từ các mặt tinh thể khác nhau có giá trị gần giống nhau có thể đề xuất từ sự phát triển tinh thể bất định hướng của vật liệu trong quá trình tổng hợp. Đề xuất này có thể dẫn đến kết luận sơ bộ về hình thái của vật liệu nano CdSe tổng hợp được là các hạt có dạng gần cầu.

Khả năng hấp thụ quang của các dung dịch vật liệu tổng hợp được được phân tích bằng phương pháp đo quang phổ hấp thụ UV-Vis. Kết quả thu được thể hiện trong Hình 2. Phổ hấp thụ của các mẫu dung dịch nano M-5, M-25, và M-50 có hình dạng tương tự nhau, bắt đầu hấp thụ quang tại bước sóng nằm trong khoảng 500 nm và cường độ hấp thụ cực đại đạt tại bước sóng khoảng từ 425-450 nm. Trong khi đó, mẫu M-100 có dải hấp thụ quang dài hơn, bắt đầu hấp thụ tại khoảng bước sóng 675 nm và đạt cực đại tại khoảng 450 nm. Dựa theo một số công bố về sự liên quan giữa kích thước hạt và tính chất hấp thụ quang của vật liệu nano CdSe [12, 19], có thể đưa ra một số nhận định sơ bộ về kích thước của các hạt nano tổng hợp được. Mẫu M-100 bắt đầu hấp thụ quang ở bước sóng lớn, hình dạng thoải, và dải hấp thụ dài cho thấy M-100 có kích thước hạt tối đa rất lớn và sự phân bố kích thước hạt không đồng đều. Đường cong hấp thụ quang của mẫu M-25, bắt đầu hấp thụ quang tại khoảng 580 nm và đạt cực đại tại khoảng 425 nm, dốc hơn so với mẫu M-100 cho thấy kích thước hạt nhỏ hơn và độ đồng đều về sự phân bố kích thước của mẫu M-25 tốt hơn so với mẫu M-100. Cả hai mẫu M-5 và M-50 đều có độ dốc lớn hơn so với với mẫu M-25 và mẫu M-100 chỉ ra rằng vật liệu CdSe được tổng hợp ở 5 °C và 50 °C đạt được sự đồng đều về kích thước hạt tốt nhất. Trong đó, mẫu M-5 đều bắt đầu hấp thụ quang và đạt độ cực đại tại các bước sóng thấp hơn mẫu M-50 cho thấy kích thước hạt CdSe đạt được khi tổng hợp ở 5 °C nhỏ hơn so với khi tổng hợp ở 50 °C. Các hiện tượng này có thể được giải thích dựa trên sự chuyển động nhiệt tăng lên khi nhiệt độ môi trường phản ứng tăng lên, thúc đẩy quá trình chín muồi Ostwald [20] xảy ra nhanh hơn. Điều này dẫn đến quá trình phát triển tinh thể xảy ra nhanh nhưng không đồng đều. Kết quả là

các hạt nano CdSe được tổng hợp ở nhiệt độ cao hơn sẽ có kích thước lớn hơn và sự phân bố kích thước hạt thiếu đồng nhất hơn. Tuy nhiên, sự khác thường trong quy luật này quan sát được ở mẫu M-25 và M-50 cần được nghiên cứu sâu hơn hoặc có các mô hình giải thích cụ thể hơn.



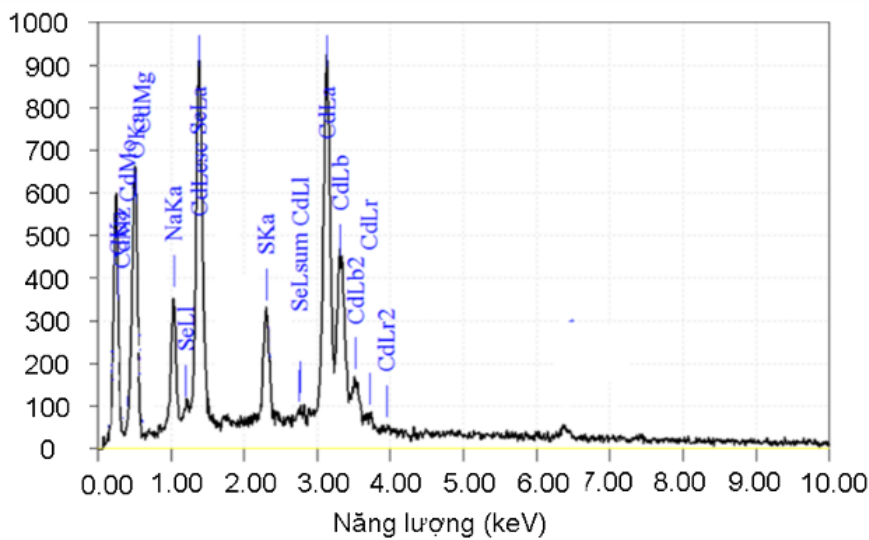
Hình 2. Phổ UV-Vis của các dung dịch huyền phù nano CdSe được tổng hợp ở nhiệt độ (a) 5°C, (b) 25 °C, (c) 50 °C, và (d) 100 °C



Hình 3. Phổ PL của các dung dịch huyền phù nano CdSe được tổng hợp ở nhiệt độ (a) 5°C, (b) 25 °C, (c) 50 °C, và (d) 100 °C

Tính chất phát quang của các mẫu dung dịch huyền phù nano CdSe được nghiên cứu bằng phân tích phổ quang phát xạ, được thể hiện trong Hình 3. Phổ huỳnh quang của các mẫu cho thấy sự dịch chuyển ánh sáng phát quang dịch về vùng có năng lượng cao hơn khi vật liệu được tổng hợp trong môi trường có nhiệt độ phản ứng

thấp hơn. Các mẫu M-5, M-25, M-50, và M-100 tương ứng phát quang ở các bước sóng 473 nm, 546 nm, 610 nm, và 756 nm. Các bước sóng phát xạ này tăng dần tương ứng với kích thước hạt tăng dần như phân tích phổ UV-Vis trước đó. Điều này có thể được giải thích bằng hiện tượng “dịch chuyển xanh” khi kích thước hạt nano giảm dần xuất hiện bởi hiệu ứng bẫy lượng tử [21]. Ngoài ra, tất cả các phổ huỳnh quang của vật liệu đều xuất hiện peak tại bước sóng 405 nm là bước sóng của nguồn tia sáng kích thích bị hấp thụ vào cảm biến trong quá trình đo mẫu.

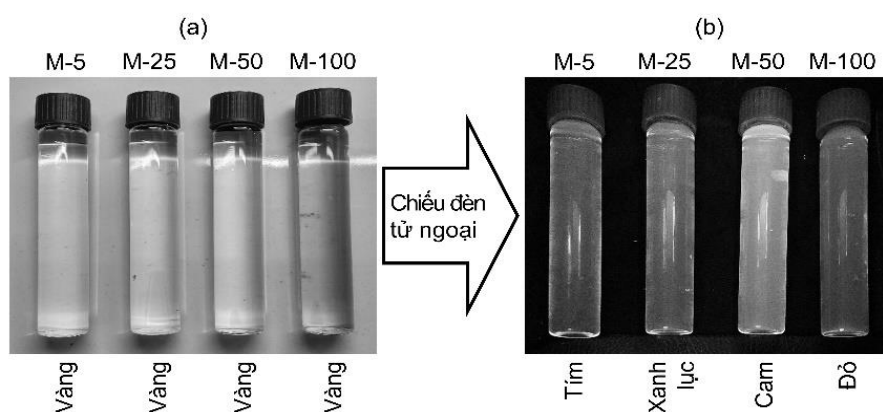


Hình 4. Phổ EDX của mẫu M-100 rắn

Thành phần nguyên tố có trong mẫu M-100 được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ tia X, kết quả được thể hiện trong Hình 4. Kết quả cho thấy trong mẫu xuất hiện đầy đủ và rõ ràng các peak của Cd và Se. Bên cạnh đó, peak của S và O xuất hiện cho thấy sự có mặt của các phân tử thioglycolic acid. Peak của Na xuất hiện có thể từ NaOH còn thừa trong mẫu do quá trình rửa mẫu chưa kỹ. Nguyên tố H là nguyên tố nhẹ, chỉ có 1 electron trong lớp vỏ nguyên tử nên không thể hiện peak trên phổ EDX.

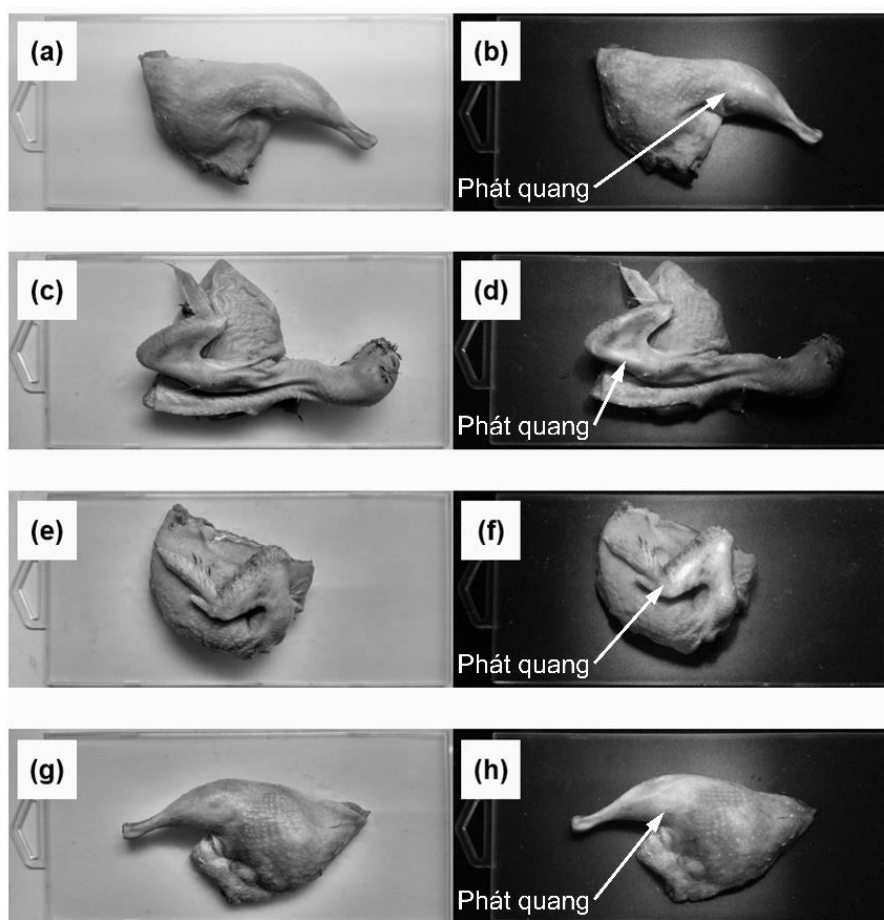
3.2. Quan sát sự phát quang

Sự phát quang của các dung dịch CdSe được kích thích dưới ánh sáng đèn tử ngoại có bước sóng 365 nm và ghi nhận bằng một máy ảnh kỹ thuật số thông dụng. Các hình ảnh sự phát quang được thể hiện trong Hình 5. Dưới sáng trắng của đèn compact thông dụng trong phòng thí nghiệm, các mẫu dung dịch huyền phù nano CdSe có màu vàng, quan sát được như trong Hình 5a. Khi được kích bằng ánh sáng tử ngoại bước sóng 365 nm, các dung dịch phát quang với các màu sắc khác nhau, lần lượt là tím (bước sóng khoảng 400 nm), xanh lục (bước sóng khoảng 500 nm), cam (bước sóng khoảng 600 nm), và đỏ (bước sóng khoảng 700 nm) tương ứng với mẫu M-5, M-25, M-50, và M-100, như Hình 5b. Quan sát này phù hợp với kết quả phân tích huỳnh quang trước đó.



Hình 5. Hình ảnh các mẫu dung dịch huyền phù nano CdSe (a) dưới ánh sáng đèn compact, và (b) dưới đèn tử ngoại bước sóng 365 nm

Các dung dịch CdSe được tiêm trực tiếp vào trong mô cơ và mô gân của các mẫu vật thit chim cú. Sự phát quang của các dung dịch CdSe được kích thích dưới ánh sáng đèn tử ngoại có bước sóng 365 nm và ghi nhận bằng một máy ảnh kỹ thuật số thông dụng. Các hình ảnh sự phát quang được thể hiện trong Hình 6. Dưới sáng trắng của đèn compact thông dụng trong phòng thí nghiệm, các mẫu vật thit chim cú không để lại dấu hiệu nhận biết về mặt quang học của các dung dịch CdSe đã được tiêm vào (Hình 6a, 6c, 6e, 6g). Khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại, bước sóng 365 nm, các dung dịch phát quang màu đỏ rực, có thể được quan sát dễ dàng bằng mắt thường và ghi nhận bằng một máy ảnh kỹ thuật số thông dụng (Hình 6b, 6d, 6f, 6h). Tại các vị trí được tiêm dung dịch, mẫu vật thit chim cú sáng rực và có thể được phân biệt rõ ràng với phần mẫu vật xung quanh.



Hình 6. Hình ảnh các mẫu vật chim cú đã được tiêm dung dịch nano CdSe (a, c, e, g) dưới ánh sáng đèn compact, và (b, d, f, h) dưới đèn tử ngoại bước sóng 365 nm bằng dung dịch nano CdSe được tổng hợp ở nhiệt độ (a-b) 5 °C, (c-d) 25 °C, (e-f) 50 °C, và (g-h) 100 °C

Với các kết quả này, có thể nói tính chất phát quang của chấm lượng tử CdSe có tiềm năng rất lớn trong các ứng dụng đánh dấu sinh học như cảm biến sinh học, chất đánh dấu huỳnh quang các tế bào, theo dõi các tế bào, dẫn truyền thuốc và chữa bệnh,... một số ứng dụng khả quan đang được phát triển và nghiên cứu sâu hơn.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã chứng minh tính khả thi của một phương pháp đơn giản để tổng hợp dung dịch huyền phù vật liệu nano CdSe trong môi trường nước và ở nhiệt độ thấp. Nghiên cứu đã phân tích một số các đặc trưng tinh thể và khảo sát một số tính chất phát quang của vật liệu tổng hợp được. Về sơ bộ, kích thước hạt giảm và sự đồng đều về kích thước hạt tăng theo chiều giảm dần của nhiệt độ phản ứng; Bước sóng huỳnh quang giảm theo chiều giảm dần của nhiệt độ phản ứng. Bên cạnh đó, các dung dịch huyền phù nano CdSe tổng hợp được đều có khả năng phát quang trong vùng

khả kiến với bước sóng kích thích ở 365 nm và có khả năng phát quang dưới các mô cơ thể sinh học.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện trong Đề tài Khoa học công nghệ cấp cơ sở Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X. (2003). Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* 15, pp. 2854–60
- [2] Neeleshwar S., Chen C.L., Tsai C.B., Chen Y.Y. (2005). Size-dependent properties of CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B.* 71(20), pp. 201307(1-4)
- [3] Mistlberger G., Klimant I. (2010). Luminescent magnetic particles: structures, syntheses, multimodal imaging, and analytical applications. *Bioanal Rev.* 2(61), pp. 61–101
- [4] Mi W., Tian J., Tian W., Dai J., Wang X., Liu X. (2012). Temperature dependent synthesis and optical properties of cdse quantum dots. *Ceram. Int.* 38, pp. 5575–83
- [5] Worku D., Su W., Chou H. (2014). Applied surface science composition-controlled optical properties of colloidal CdSe quantum dots. *Appl. Surf. Sci.* 322, pp. 177–84
- [6] Hegazy M.A., El-hameed A.M.A. (2014). Characterization of CdSe-nanocrystals used in semiconductors for aerospace applications: production and optical properties. *NRIAG J. Astron. Geophys.* 3, pp. 82–87
- [7] Asadpour-zeynali K., Mollarasouli F. (2016). A novel and facile synthesis of TGA-capped CdSe@Ag₂Se core-shell quantum dots as a new substrate for high sensitive and selective methyl dopa sensor. *Sensors Actuators B Chem.* 237, pp. 387–99
- [8] Liu S., Liu W., Ji W., Yu J., Zhang W., et al. (2016). Top-emitting quantum dots light-emitting devices employing microcontact printing with electricfield-independent emission. *Sci. Rep.* 6(February), pp. 1–9
- [9] Jun Y., Jian B. (2005). Wet synthesis of nearly monodisperse CdSe nanoparticles at room temperature. *J. Cryst. Growth.* 284, pp. 453–58
- [10] Hua J., Ling C., Liu X., Hu Z. De, Xue D.S. (2007). “ Green” synthesis of starch capped CdSe nanoparticles at room temperature. *Mater. Sci. Eng. A.* 458, pp. 319–22
- [11] Williams J.V., Adams C.N., Kotov N.A., Savage P.E. (2007). Hydrothermal synthesis of CdSe nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, pp. 4358–62
- [12] Mahmoud W.E., Al-amri A.M., Yaghmour S.J. (2012). Low temperature synthesis of CdSe capped 2-mercaptoethanol quantum dots. *Opt. Mater. (Amst).* 34, pp. 1082–86
- [13] Kausalya J.A., Joseph V., Krishnakumar S. (2013). Synthesis of cadmium selenide nanoparticles by wet chemical method. *Elixir Int. J.* 55A, pp. 13036–38
- [14] Tang W. (2012). The cadmium-mercaptoacetic acid complex contributes to the genotoxicity of mercaptoacetic acid-coated CdSe-core quantum dots. *Int. J. Nanomedicine.* 7, pp. 2631–40

Tổng hợp dung dịch huyền phù nano Cadmium Selenide trong môi trường nước và ứng dụng ...

- [15] Kumar P., Singh K. (2010). Synthesis of cdse nanoparticles at 50 °C by wet chemical method. *Curr. Nanosci.* 6, pp. 89–93
- [16] Ngo Q., Nguyen T., Nguyen T., Nguyen M. (2016). Constructing a software program to automate the monochrometer using delphi programming language. *J. Sci. Educ.* 20(3), pp. 42–45
- [17] Patterson A.L. (1939). The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Phys. Rev.* 56(10), pp. 978–81
- [18] Zhang Z., Zhou F., Lavernia E.J. (2003). On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. *Metall. Mater. Trans. a-Physical Metall. Mater. Sci.* 34A(6), pp. 1349–55
- [19] Al-Amri A.M., Yaghmour S.J., Mahmoud W.E. (2011). Low temperature growth of metastable cubic CdSe nanocrystals and their photoluminescence properties. *J. Cryst. Growth.* 334, pp. 76–79
- [20] Cao G. (2004). *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Singapore: Imperial College Press, UK. 1st ed.
- [21] Sivasankar K., Materials N.P. (2011). Green synthesis of CdSe nanoparticles at room temperature and its characterisation. *Micro Nano Lett.* 6(3), pp. 144–46

PREPARATION OF COLLOIDAL CADMIUM SELENIDE NANOPARTICLE AQUEOUS SOLUTION AND CLINICAL APPLICATION OF PHOTOLUMINESCENCE IN BIOLOGICAL TISSUE

Tran Thi Dieu Trinh*, Ngo Thi My Hoa, Bui Quang Thanh

Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

*Email: ttdtrinh1211@gmail.com

ABSTRACT

CdSe nano particles were synthesized by “wet method” with thioglycolic acid utilized as the stabilizer and surfactant to obtain a photoluminescent colloid possessing high dispersity and stability in aqueous environment. The average size, calculated by Scherrer’s equation, of synthesised CdSe nanoparticles was ca. 6-8 nm. Analysis of UV-Vis reflected an inverse correlation between the uniform of particle-sized distribution and the synthesizing temperature. Under the active-ultraviolet irradiation, there is a direct correlation between the photoluminescence wavelength and the synthesizing temperature, i.e. 473 nm, 546 nm, 610 nm, and 756 nm for 5 °C, 25 °C, 50 °C, and 100 °C, respectively. All colloidal CdSe

nanoparticle aqueous solutions exhibited distinct photoluminescence from both original solutions and biological tissue.

Keywords: CdSe, colloidal CdSe aqueous solution, wet method, photoluminescence, biological tissue.



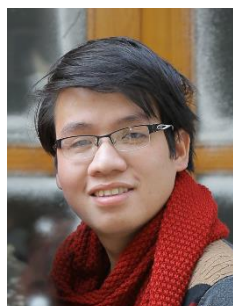
Trần Thị Diệu Trinh sinh năm 1995 tại Thừa Thiên Huế. Bà hiện đang là sinh viên cử nhân ngành Hóa học, học tập và nghiên cứu tại Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế từ năm 2013.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu nano phát quang.



Ngô Thị Mỹ Hòa sinh năm 1996 tại Đà Nẵng. Bà hiện đang là sinh viên cử nhân ngành Hóa học, học tập và nghiên cứu tại Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế từ năm 2014.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu nano phát quang.



Bùi Quang Thành sinh năm 1989 tại Quảng Nam. Năm 2011, ông tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng. Năm 2013, ông nhận bằng Thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và hóa lý tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 2014 đến nay, ông giảng dạy và nghiên cứu tại Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Kỹ thuật thuật hóa học, hóa học vật liệu, và vật liệu nano.

