

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU LAI CdSe/ZIF-11

Trần Thị Bích Hoa*, Đinh Quang Khiếu, Bùi Quang Thành

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

*Email: hoatbtran.chem@gmail.com

Ngày nhận bài: 02/8/2019; ngày hoàn thành phản biện: 24/9/2019; ngày duyệt đăng: 02/10/2019

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, sự kết hợp giữa vật liệu nano CdSe với cường độ phát quang cao và vật liệu khung hữu cơ-kim loại ZIF-11 có diện tích bề mặt riêng lớn cho vật liệu lai CdSe/ZIF-11. Vật liệu lai được kết hợp từ "phương pháp ướt" trong tổng hợp CdSe và phương pháp hỗ trợ siêu âm trong tổng hợp ZIF-11. Kết quả XRD chứng tỏ các tinh thể nano CdSe đã phân bố vào trong mạng lưới ZIF-11, do đó làm biến dạng cấu trúc khung ban đầu. Hình ảnh SEM xác nhận sự biến dạng hình thái. Dữ liệu EDX thể hiện các nguyên tố hợp thành trong phạm vi liên kết hóa học. Phổ UV-Vis cho thấy cấu trúc vỏ lõi của vật liệu thu được và sự tồn tại các tương tác hóa học thay vì sự pha trộn vật lý. Phổ PL phù hợp với khả năng phát xạ ánh sáng quan sát được bằng mắt thường. Từ kết quả đề xuất một quy trình hiệu quả về thời gian tạo ra vật liệu lai CdSe/ZIF-11.

Từ khóa: Chấm lượng tử CdSe, vật liệu khung hữu cơ-kim loại ZIF-11, vật liệu lai CdSe/ZIF-11.

1. MỞ ĐẦU

Trong vài thập niên gần đây, vật liệu nano bán dẫn ("chấm lượng tử", quantum dots, QDs) nói chung và nano cadmium selenide (CdSe) nói riêng đang nhận sự quan tâm trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng dựa vào tính chất độc đáo chúng có được [1, 2]. Hiện nay, các nhà khoa học đang tập trung nghiên cứu các loại vật liệu bán dẫn như chấm lượng tử CdSe do có phổ kích thích rộng, phổ phát xạ hẹp và tính chất quang ổn định do hiệu ứng giam giữ điện tử [3]. Từ những tính chất đặc trưng này, các chấm lượng tử CdSe được ứng dụng trong các linh kiện chuyển đổi năng lượng mặt trời, phát sáng diot, gắn thẻ quang học, có khả năng sử dụng trong hình ảnh y sinh học như hiện ảnh phân tử và tế bào cảm biến sinh học nano [4]. Đã có nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu được nhiều tác giả phát triển và công bố, có thể kể đến những 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

thực hiện ở nhiệt độ cao và áp suất cao, hoặc trong môi trường chân không, tiền chất phải là các chất hữu cơ-kim giá thành cao [5, 6]. Gần đây, một phương pháp mới với tên gọi là "phương pháp ướt" ("wet method") đã được giới thiệu 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].

Vật liệu khung hữu cơ-kim loại (MOFs, Metal-Organic Frameworks) thuộc nhóm vật liệu xốp lai hữu cơ – vô cơ quan trọng. Vật liệu MOFs được chú ý bởi diện tích bề mặt riêng lớn ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác, hấp phụ, dược phẩm, quang học, từ tính, quang hóa [10-12]. Vật liệu MOFs hình thành do quá trình tự sắp xếp và liên kết giữa các cầu nối hữu cơ (linkers) với các ion kim loại hoặc các cụm tiểu phân kim loại (metal clusters). MOFs thường được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt (hydrothermal) hoặc dung môi nhiệt (solvothermal). Trong nhóm MOFs, vật liệu khung zeolite imidazolate kim loại (ZIFs, Zeolite Imidazolate Frameworks) cũng có cấu trúc tương tự zeolite thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học do đa dạng về bộ khung, uyển chuyển về biến tính, chịu nhiệt tốt, độ xốp mao quản cao, diện tích bề mặt riêng lớn và ổn định hóa học [13]. ZIF-11 được biết đến là chất hấp phụ và lưu trữ khí [13], tách khí [14, 15]. Hiện nay, phương pháp phổ biến nhất để điều chế tinh thể ZIF-11 là phương pháp sử dụng sóng siêu âm trong các dung môi hữu cơ như diethylformamide (DEF) [12].

Kết hợp những tính chất ưu việt từ những vật liệu riêng lẻ tạo ra vật liệu lai CdSe/ZIF-11 có khả năng phát huy tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn. Vì vậy, trong nghiên cứu này, tiến hành tổng hợp vật liệu lai CdSe/ZIF-11 bước đầu nghiên cứu về loại vật liệu này nói riêng và tạo nền tảng cho các hướng nghiên cứu phát triển vật liệu lai khác nhau phù hợp với ứng dụng ở môi trường trong nước nói chung.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và điều kiện phản ứng

Selenium (Se), Sodium sulfite (Na_2SO_3), methanol (CH_3OH), Benzimidazole ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$), Thioglycolic acid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$), Cadmium chloride (CaCl_2), Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Diethylformamide (DEF, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$) xuất xứ từ Xilong Chemicals. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không tiến hành tinh chế lại. Trong tất cả thí nghiệm, các dung dịch phản ứng được khử oxy bằng cách sục khí N_2 (nitrogen) để loại khí O_2 (oxygen) khoảng 30 phút trước khi sử dụng.

2.2. Tổng hợp vật liệu 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 Na_2SO_3 vào 100 mL nước cất đã khử oxy. Dưới sự hỗ trợ của khuấy cơ học liên tục trong 2 giờ ở nhiệt độ 80°C đảm bảo hỗn hợp tan hết tạo dung dịch trong suốt.

Trong quy trình tổng hợp CdSe: 0,16 g bột CdCl₂ phân tán trong 80 mL nước cất. Hệ phản ứng khuấy 30 phút trong điều kiện nhiệt độ 5 °C. Sau đó, thêm 10 mL Na₂SeSO₃, các điều kiện hỗ trợ giữ trong 1 giờ nữa. Thêm tiếp 20 mL dung dịch thioglycolic acid vào bình cầu, giữ điều kiện phản ứng và tiếp tục khuấy trong 30 phút cho quá trình già hóa và ổn định sản phẩm. Cuối cùng, cho vào hệ 100 mL methanol, thu được kết tủa CdSe dạng huyền phù màu vàng, rửa vài lần bằng methanol, sấy qua đêm ở 80 °C.

2.3. Tổng hợp vật liệu ZIF-11

Tổng hợp vật liệu ZIF-11 theo tỉ lệ mol Zn(NO₃)₂.6H₂O, benzimidazole, diethylformamide (DEF) như sau: 0,25:1,25:0,68. Dưới sự hỗ trợ của sóng siêu âm, hỗn hợp phản ứng liên tục trong 9 giờ ở nhiệt độ 60 °C. Sau đó ly tâm hỗn hợp với tốc độ 5000 vòng/phút, rửa vài lần bằng dung môi DEF, sấy kết tủa qua đêm trong tủ sấy ở 80 °C.

2.4. Tổng hợp vật liệu CdSe/ZIF-11

Tổng hợp vật liệu CdSe/ZIF-11 bằng cách cho Zn(NO₃)₂.6H₂O phân tán trong DEF, benzimidazole phân tán trong DEF cùng với bột CdSe, sau đó trộn hỗn hợp lại với nhau. Dưới sự hỗ trợ của sóng siêu âm, hỗn hợp phản ứng liên tục trong 9 giờ tại nhiệt độ 60 °C. Sau đó ly tâm hỗn hợp với tốc độ 5000 vòng/phút, rửa vài lần bằng dung môi DEF, sấy kết tủa qua đêm trong tủ sấy ở 80 °C.

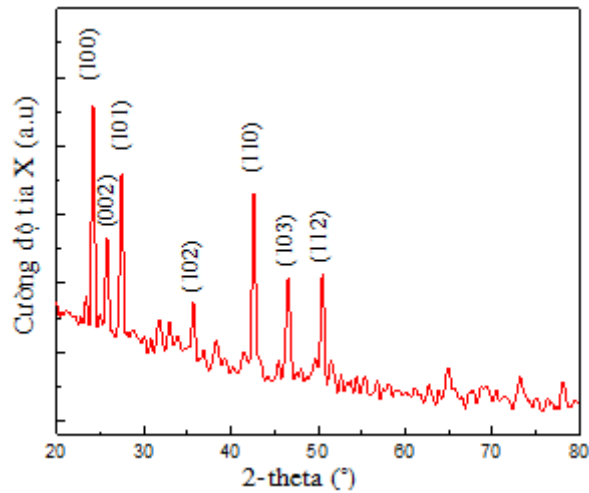
2.5. Các phương pháp xác định đặc trưng vật liệu

Cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi sự nhiễu xạ tia X (X-Rays Diffraction, XRD) đo trên thiết bị D8-ADVANCED-BRUKER (Germany). Thành phần nguyên tố phân tích bằng phương pháp tán sắc năng lượng tia X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) đo trên thiết bị JEOL-6490-JED-2000 (Japan). Hình thái sản phẩm quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM) đo trên thiết bị JOEL-5410-LV (Japan). Tính chất hấp thụ quang 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 phân tích bằng phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang (Photoluminescence Spectroscopy, PL) đo trên thiết bị FL3C-22.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Vật liệu CdSe

Giản đồ XRD trong Hình 1 chứng minh cấu trúc tinh thể vật liệu CdSe tổng hợp được.



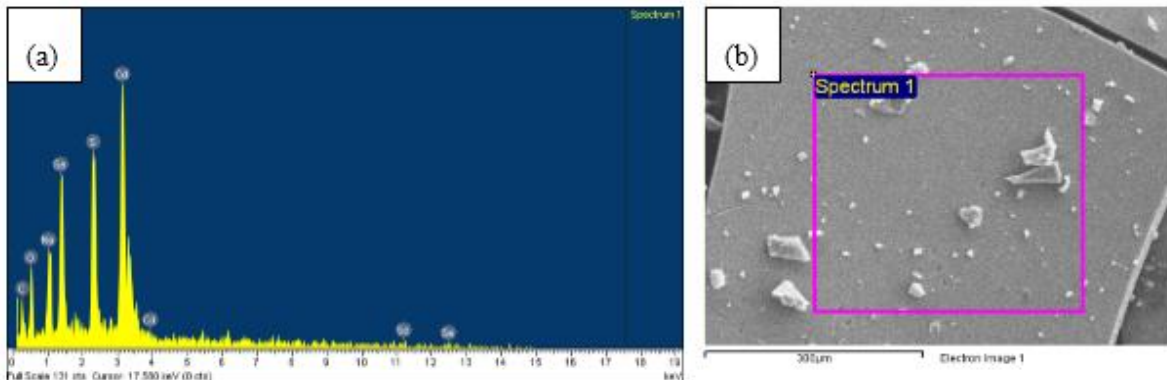
Hình 1. Giản đồ XRD mẫu CdSe

Từ giản đồ XRD mẫu CdSe xuất hiện 7 peak với vị trí các peak và tỷ lệ cường độ đặc trưng cho vật liệu CdSe tại góc 2-theta 24,19°; 24,88°; 25,78°; 35,71°; 38,26°; 42,64°; 46,57° lần lượt tương ứng với các mặt mạng tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) trong mạng lưới hexagonal so sánh với số liệu từ JCPDS PDF No. 01-077-2307 [16].

Phân tích mẫu CdSe bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X và kết quả hiển thị trong Bảng 1 và Hình 2.

Bảng 1. Bảng phần trăm nguyên tố tại các điểm của vật liệu CdSe

Tên nguyên tố	Điểm 1 (% nguyên tử)	Điểm 2 (% nguyên tử)	Điểm 3 (% nguyên tử)
C	24.85	25.66	25.88
O	34.47	30.41	34.50
Na	8.95	8.81	10.96
S	11.79	12.64	10.27
Se	5.97	6.50	6.5
Cd	13.96	15.98	12.34

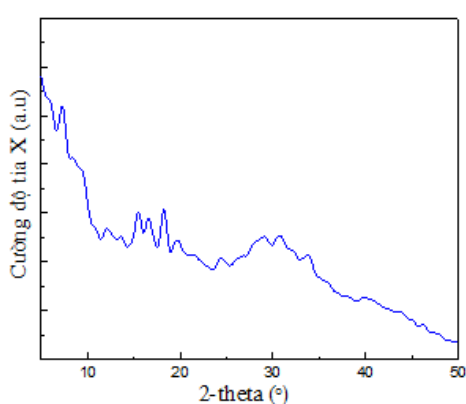


Hình 2. Phổ EDX (a) mẫu CdSe và (b) ảnh SEM tại vị trí đo của điểm 1

Việc ghi nhận phổ tia X phát ra từ vật rắn cho thông tin về các nguyên tố hóa học có trong mẫu và tỉ lệ các nguyên tố này. Hình 2 xuất hiện đầy đủ các peak của Cd và Se. Ngoài ra, có sự xuất hiện peak C, S, O. Có thể đây là các nguyên tố của chất hoạt động bề mặt sử dụng trong tổng hợp CdSe là thioglycolic acid thể hiện trong Bảng 1 Thành phần các nguyên tố phân tích tại 3 vị trí khác nhau có giá trị gần giống nhau, điều này cho thấy các nguyên tố phân bố đồng đều ở phạm vi kích thước micromet và phạm vi kích thước các liên kết hóa học trong nguyên tử của vật liệu.

3.2. Vật liệu ZIF-11

Giản đồ XRD trong Hình 3 chứng minh cấu trúc tinh thể vật liệu ZIF-11 tổng hợp được.



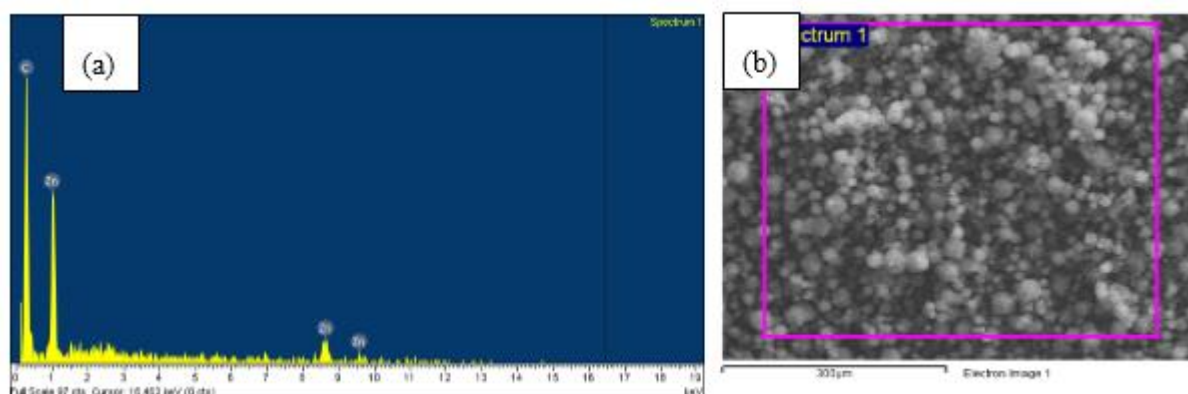
Hình 3. Giản đồ XRD mẫu ZIF-11

Giản đồ nhiễu xạ mẫu ZIF-11 hoàn toàn giống với giản đồ do nhóm tác Joaquín Coronas và cộng sự đã công bố [12] cho thấy vật liệu tổng hợp được có cấu trúc tinh thể của ZIF-11. Như vậy, quy trình tổng hợp ZIF-11 theo tỷ lệ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$:benzimidazole:DEF lần lượt 0,25:1,25:0,68 duy trì siêu âm trong 9 giờ ở nhiệt độ 60 °C tạo vật liệu có cấu trúc mạng lưới tinh thể đặc trưng của ZIF-11.

Thành phần nguyên tố có trong mẫu ZIF-11 phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ tia X thể hiện trong Bảng 2 và Hình 4.

Bảng 2. Bảng phần trăm nguyên tố tại các điểm của vật liệu ZIF-11

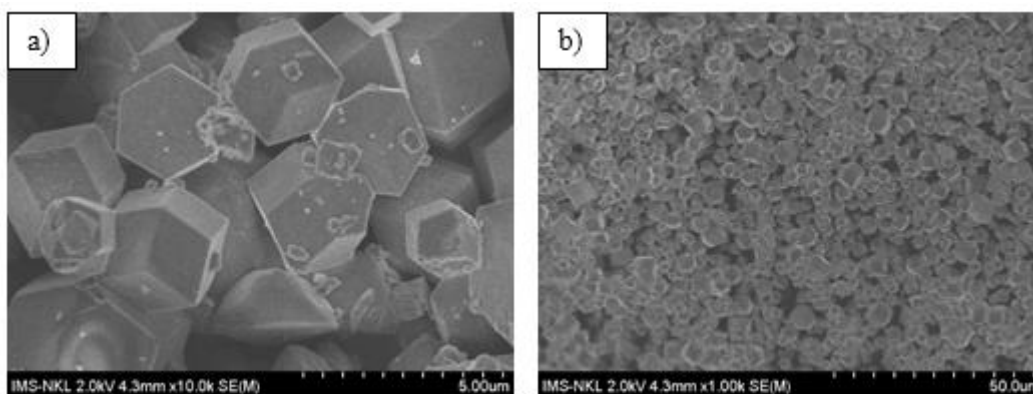
Tên nguyên tố	Điểm 1 (% nguyên tử)	Điểm 2 (% nguyên tử)	Điểm 3 (% nguyên tử)
C	93.84	94.33	94.50
Zn	6.16	5.67	5.50



Hình 4. Phổ EDX (a) mẫu ZIF-11 và (b) ảnh SEM tại vị trí đo của điểm 1

Kết quả phổ EDX trong mẫu chỉ xuất hiện peak của C và Zn, ngoài ra không xuất hiện peak của nguyên tố khác thể hiện trong Bảng 2. Thành phần các nguyên tố tại 3 vị trí khác nhau có giá trị gần giống nhau cho thấy các nguyên tố phân bố đồng đều trong phạm vi kích thước micromet.

Ảnh SEM trong Hình 5 cho thấy hình thái và phân bố kích thước các hạt tinh thể ZIF-11.



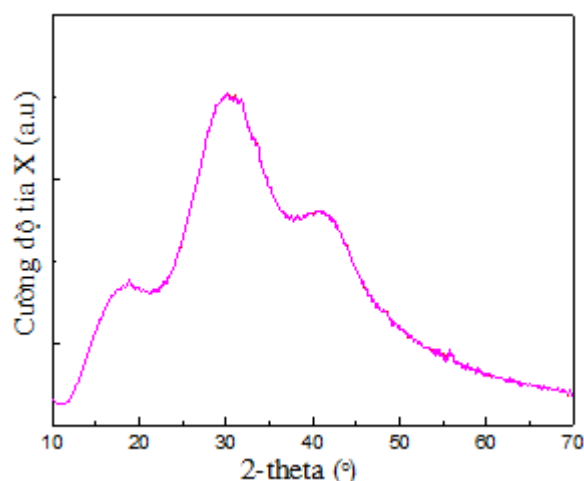
Hình 5. Ảnh SEM mẫu ZIF-11

Hình 5a-b xuất hiện với hình thái xác định, phân bố chủ yếu 2 – 3 micromet với cấu trúc khối đa diện lồi 12 mặt hình thoi đồng dạng. Kích thước hạt đồng đều và các mặt đa diện quan sát rõ ràng.

3.3. Tổng hợp vật liệu CdSe/ZIF-11

Dựa trên cơ sở quy trình đã tổng hợp thành công các loại vật liệu riêng lẻ, trong báo cáo này tiến hành thiết kế quy trình tổng hợp vật liệu CdSe/ZIF-11 với các điều kiện phản ứng ở phần thực nghiệm.

Giản đồ XRD trong Hình 6 chứng minh cấu trúc tinh thể vật liệu CdSe/ZIF-11.



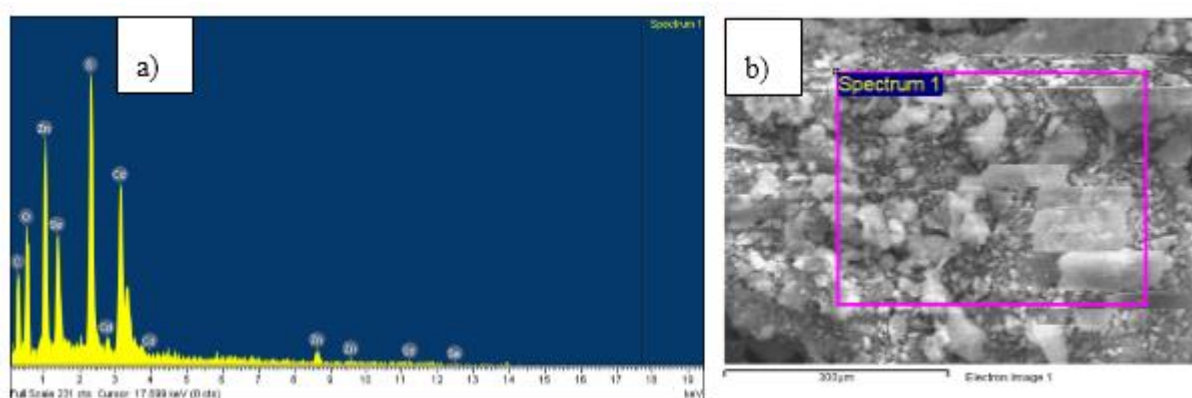
Hình 6. Giản đồ XRD mẫu CdSe/ZIF-11

Giản đồ không thể hiện các peak đặc trưng đã xuất hiện trên giản đồ XRD của vật liệu ZIF-11. Một giả thuyết có thể đưa ra trong quá trình các khung hữu cơ và kim loại sắp xếp với nhau, các hạt nano CdSe đã len lỏi vào trong mạng lưới cấu trúc của vật liệu ZIF-11. Điều này làm cho mạng lưới sắp xếp của khung bị bóp méo và mất đi tính tuần tự, dẫn đến giản đồ XRD có các peak tù và trải dài giống các loại vật liệu có cấu trúc vô định hình.

Thành phần nguyên tố có trong mẫu CdSe/ZIF-11 phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ tia X thể hiện trong Bảng 3 và Hình 7.

Bảng 3. Bảng phần trăm nguyên tố tại các điểm của vật liệu CdSe/ZIF-11

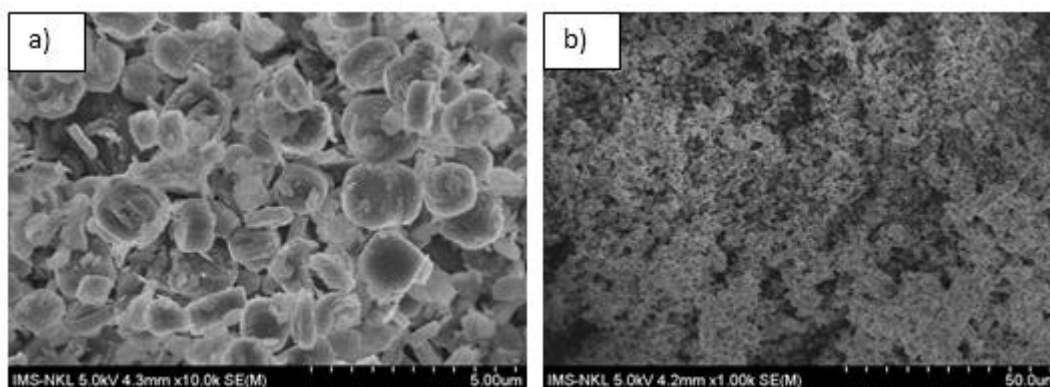
Tên nguyên tố	Điểm 1 (% nguyên tử)	Điểm 2 (% nguyên tử)	Điểm 3 (% nguyên tử)
C	43.50	44.98	38.20
O	33.26	32.67	38.86
S	9.03	8.72	8.36
Zn	6.29	5.37	6.80
Se	2.61	2.10	2.69
Cd	5.32	6.16	5.09



Hình 7. Phổ EDX (a) mẫu CdSe/ ZIF-11 và (b) ảnh SEM tại vị trí đo của điểm 1

Kết quả phổ EDX cho thấy trong vật liệu CdSe/ZIF-11 xuất hiện đầy đủ và rõ ràng peak của các nguyên tố Cd, Se, C, Zn đây là những nguyên tố chính phải có trong vật liệu CdSe/ZIF-11. Ngoài ra, xuất hiện peak của nguyên tố S và O, đây là 2 nguyên tố của chất hoạt động bề mặt thioglycolic acid trong quá trình tổng hợp. Thành phần nguyên tố tại 3 vị trí khác nhau có giá trị gần giống nhau cho thấy các nguyên tố phân bố đồng đều trong phạm vi kích thước liên kết hóa học trong nguyên tử của vật liệu. Điều này chứng tỏ trong quá trình phân tán hỗn hợp dưới hỗ trợ của sóng siêu âm, vật liệu CdSe/ZIF-11 đã được tạo thành.

Sử dụng kính hiển vi điện tử quét tạo ra ảnh với độ phân giải cao thể hiện trong hình 8.

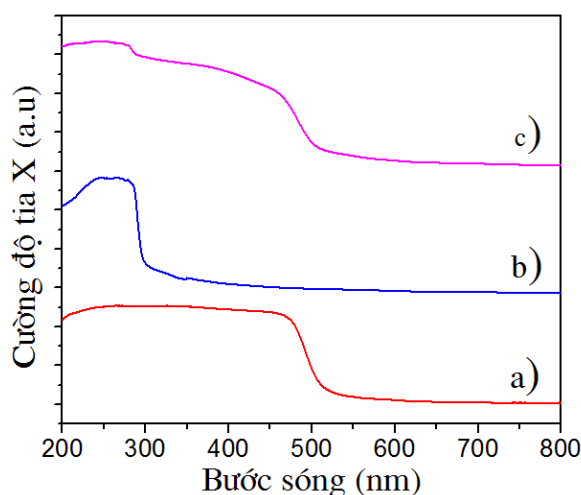


Hình 8. Ảnh SEM mẫu CdSe/ZIF-11

Vật liệu CdSe/ZIF-11 tổng hợp với qui trình tương tự nhưng hình thái khác xa so với vật liệu ZIF-11. So sánh hình ảnh SEM và giản đồ XRD của 2 mẫu vật liệu ZIF-11 và CdSe/ZIF-11 có thể đưa ra giả thuyết các hạt nano CdSe đã len lỏi vào bộ khung mạng lưới ZIF-11 làm cho cấu trúc của ZIF-11 trong quá trình tự sắp xếp các khung hữu cơ và kim loại thay đổi, do đó cấu trúc của vật liệu cuối cùng bị bóp méo và biến dạng, không còn giữ hình dạng nguyên gốc ban đầu.

3.4. Phân tích phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis)

Khả năng hấp thụ quang của ba vật liệu phân tích bằng phương pháp đo quang phổ hấp thụ UV-Vis thể hiện trong Hình 9.



Hình 9. Phổ UV-VIS của vật liệu (a) CdSe, (b) ZIF-11 và (c) CdSe/ZIF-11

Phổ hấp thụ vật liệu CdSe (Hình 9a) bắt đầu hấp thụ quang tại bước sóng 510 nm và cường độ hấp thụ cực đại 272 nm. Dựa theo một số công bố liên quan giữa kích thước hạt và tính chất hấp thụ quang [17] có thể đưa ra một số nhận định sơ bộ về kích thước hạt nano của vật liệu CdSe. Đồ thị có hình dạng dốc cho thấy kích thước hạt nhỏ và phân bố khá đồng đều.

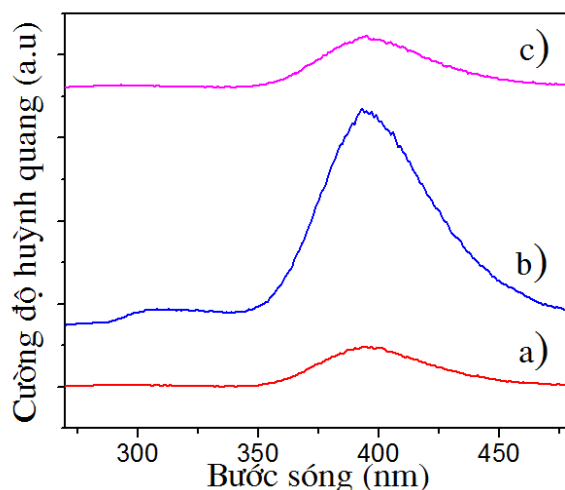
Vật liệu ZIF-11 (Hình 9b) bắt đầu hấp thụ quang tại bước sóng 300 nm và cường độ hấp thụ cực đại 266 nm. Đồ thị có hình dạng dốc thẳng đứng chứng tỏ kích thước hạt phân bố đồng đều.

Vật liệu CdSe/ZIF-11 (Hình 9c) bắt đầu hấp thụ quang ở bước sóng 500 nm và có hình dạng thoải, dải hấp thụ dài. Hình dạng phổ mẫu CdSe/ZIF-11 khác so với mẫu CdSe, điều này có thể đưa ra nhận định các hạt nano CdSe đã len lỏi vào trong bộ khung mạng lưới ZIF-11 hoặc bám lên thành khung dẫn đến lớp vỏ ZIF-11 đã bọc các hạt nano CdSe và chính lớp vỏ này làm ảnh hưởng đến độ hấp thụ quang của CdSe.

So sánh phổ UV-VIS của 3 vật liệu CdSe, ZIF-11 và CdSe/ZIF-11, khi kết hợp hai vật liệu CdSe và ZIF-11 thì ZIF-11 làm thay đổi khả năng hấp thụ quang của CdSe nên vật liệu lai CdSe/ZIF-11 có bước sóng hấp thụ và hình dạng phổ khác so với CdSe. Do đó, có thể đưa ra nhận định ZIF-11 đã bọc hoàn toàn chấm lượng tử CdSe nên ảnh hưởng đến độ hấp thụ quang là hoàn toàn xảy ra. Điều này cần được nghiên cứu sâu hơn ở các công trình nghiên cứu phía sau.

3.5. Phân tích phổ phát xạ huỳnh quang (PL)

Sau khi tiến hành đo phổ hấp thụ xác định kích thước hạt, tiếp tục đo phổ phát xạ huỳnh quang PL các mẫu tổng hợp được.



Hình 10. Phổ PL của vật liệu (a) CdSe, (b) ZIF-11 và (c) CdSe/ZIF-11

Phổ PL của vật liệu nano CdSe (Hình 10a) phát quang tại bước sóng 394 nm chứng tỏ vật liệu có tính chất phát quang. Thực tế, dưới ánh đèn tử ngoại tại bước sóng 254 nm hoặc 365 nm khi quan sát bằng mắt thường dung dịch huyền phù nano CdSe có màu tím. Kết quả này cho thấy sự tương thích trong tính chất phát quang.

Vật liệu ZIF-11 (Hình 10b) phát quang tại bước sóng 393 nm chứng tỏ vật liệu có tính chất phát quang. Tuy nhiên, dưới bức xạ đèn tử ngoại tại bước sóng 254 nm hoặc 365 nm dung dịch ZIF-11 không phát quang khi quan sát bằng mắt thường. Kết quả này cho thấy sự không tương thích trong tính chất phát quang của vật liệu ZIF-11. Điều này chưa có nghiên cứu nào giải thích nên cần được nghiên cứu sâu hơn.

Vật liệu CdSe/ZIF-11 (Hình 10c) phát quang tại bước sóng 395 nm chứng tỏ vật liệu này có tính chất phát quang. Dưới bức xạ đèn tử ngoại tại bước sóng 254 nm hoặc 365 nm dung dịch CdSe/ZIF-11 có màu tím. Điều này có thể giải thích màu tím của dung dịch do sự phát quang của vật liệu nano CdSe. Dựa trên hiện tượng quan sát được khi nghiên cứu so sánh với kết quả phổ PL là không tương thích.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này chứng minh sự thành công về phương pháp tổng hợp chấm lượng tử nano CdSe và tinh thể ZIF-11. Nghiên cứu đã phân tích một số đặc trưng tinh thể và tính chất phát quang của vật liệu tổng hợp được. Về sơ bộ, kích thước hạt khá đồng đều và có khả năng hấp thụ quang. Về mặt khả thi đã tổng hợp vật liệu lai

CdSe/ZIF-11 nhưng khi so sánh với kết quả phân tích phổ phát xạ huỳnh quang có sự không tương thích. Sự khác thường này cần được nghiên cứu sâu hơn nhằm đề xuất ra cấu trúc của vật liệu lai xác thực hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, "Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals," *Chemistry of Materials*, vol. 15, pp. 2854-2860, 2003.
- [2] S. Neeleshwar, C. Chen, C. Tsai, Y. Chen, C. C. Chen, S. Shyu, *et al.*, "Size-dependent properties of CdSe quantum dots," *Physical Review B*, vol. 71, p. 201307, 2005.
- [3] S. Liu, W. Liu, W. Ji, J. Yu, W. Zhang, L. Zhang, *et al.*, "Top-emitting quantum dots light-emitting devices employing microcontact printing with electricfield-independent emission," *Scientific reports*, vol. 6, p. 22530, 2016.
- [4] M. Bawendi, W. Wilson, L. Rothberg, P. Carroll, T. M. Jedju, M. Steigerwald, *et al.*, "Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters," *Physical Review Letters*, vol. 65, p. 1623, 1990.
- [5] Y. J. Yang and B. J. Xiang, "Wet synthesis of nearly monodisperse CdSe nanoparticles at room temperature," *Journal of crystal growth*, vol. 284, pp. 453-458, 2005.
- [6] J. H. Li, C. L. Ren, X. Liu, and Z. De Hu, "'Green" synthesis of starch capped CdSe nanoparticles at room temperature," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 458, pp. 319-322, 2007.
- [7] K. Asadpour-Zeynali and F. Mollarasouli, "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 and Actuators B: Chemical*, vol. 237, pp. 387-399, 2016.
- [8] B. R. Fisher, "Time resolved fluorescence of CdSe nanocrystals using single molecule spectroscopy," Massachusetts Institute of Technology, 2005.
- [9] P. Kumar and K. Singh, "Synthesis of CdSe nanoparticles at 50 C by wet chemical method," *Current Nanoscience*, vol. 6, pp. 89-93, 2010.
- [10] P. Chowdhury, S. Mekala, F. Dreisbach, and S. Gumma, "Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 152, pp. 246-252, 2012.
- [11] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jordá, H. García, *et al.*, "Metal-organic nanoporous structures with anisotropic photoluminescence and magnetic properties and their use as sensors," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, pp. 1080-1083, 2008.
- [12] B. Seoane, J. M. Zamaro, C. Tellez, and J. Coronas, "Sonocrystallization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 and ZIF-20)," *CrystEngComm*, vol. 14, pp. 3103-3107, 2012.
- [13] B. Assfour, S. Leoni, and G. Seifert, "Hydrogen adsorption sites in zeolite imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-11," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 13381-13384, 2010.

- [14] J. Sánchez-Láinez, B. Zornoza, Á. Mayoral, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, C. Téllez, *et al.*, "Beyond the H₂/CO₂ upper bound: one-step crystallization and separation of nano-sized ZIF-11 by centrifugation and its application in mixed matrix membranes," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 6549-6556, 2015.
- [15] M. He, J. Yao, Q. Liu, Z. Zhong, and H. Wang, "Toluene-assisted synthesis of RHO-type zeolitic imidazolate frameworks: synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12," *Dalton Transactions*, vol. 42, pp. 16608-16613, 2013.
- [16] A. Patterson, "The Scherrer formula for X-ray particle size determination," *Physical review*, vol. 56, p. 978, 1939.
- [17] P. Liao, Z.-Y. Yan, Z.-J. Xu, and X. Sun, "A novel fluorescent assay for edaravone with aqueous functional CdSe quantum dots," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 72, pp. 1066-1070, 2009.

SYNTHESIS OF CdSe/ZIF-11 HYBRID MATERIALS

Tran Thi Bich Hoa*, Dinh Quang Khieu, Bui Quang Thanh

Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

*Email: hoatbtran.chem@gmail.com

ABSTRACT

This paper is to study the combination of CdSe nanomaterials with intensive photoluminescence and ZIF-11 metal-organic framework materials with high surface-area yields to CdSe/ZIF-11 hybrid materials. The hybrid materials were prepared by a combinative procedure designed from "wet method" in the synthesis of CdSe nanomaterials and ultrasound-assisted approach in the synthesis of ZIF-11 metal-organic framework materials. Changes observed from XRD patterns implied that CdSe nanocrystallites were embedded by ZIF-11 matrix, thus distorting the original framework structure. TEM images confirmed the morphological distortion. EDX data provided the demonstration for high distribution of constituent elements in chemical-bonding scales. UV-Vis spectra indicated both the core-shell structure of the obtained materials and the existence of chemical interactions instead of physical mixture. PL spectra were consistent with the light emissions observed by naked eyes. The results proposed a time-effective procedure to prepare CdSe/ZIF-11 hybrid materials based on the combination of the typical synthetic procedure for synthesizing each constituent material.

Keywords: CdSe quantum dots, ZIF-11 metal-organic framework, CdSe/ZIF-11 hybrid materials.



Trần Thị Bích Hoa sinh ngày 06/10/1996 tại Quảng Nam. Năm 2018, bà tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Bà hiện đang là học viên cao học chuyên ngành Hóa lý thuyết và hóa lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu nano.



Đinh Quang Khiếu hiện nay là cán bộ giảng dạy tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế chuyên ngành xúc tác, hấp phụ và điện hóa. Ông là tác giả của hơn 150 bài báo trong và ngoài nước, tham gia bình duyệt cho nhiều tập san chuyên ngành trong và ngoài nước.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa học vật liệu và vật liệu nano.



Bùi Quang Thành sinh ngày 11/03/1989 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 Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa học vật liệu và vật liệu nano.

