



Ảnh hưởng của TSC đến chế tạo vật liệu nano bạc bất đẳng hướng bằng phương pháp quang hóa với sự chiếu LED xanh lá

The effect of TSC on photochemical synthesis of anisotropic silver nanoparticles under green LED irradiation

Mai Ngọc Tuấn Anh^{1,2*}, Nguyễn Công Danh¹, Võ Nhị Kiều¹, Ngô Võ Kế Thành¹, Nguyễn Thị Phương Phong² và Nguyễn Đại Hải³

¹Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu Công nghệ cao, Thành phố Thủ Đức, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường Đại Học Khoa học Tự nhiên Thành phố Hồ Chí Minh, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Quận 12, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

*Email: annhmnt.shtplabs@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 25/3/2021

Accepted: 25/6/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

anisotropic silver nanoparticles, LED, photochemical synthesis, trisodium citrate

ABSTRACT

In this study, anisotropic silver nanoparticles (ASNPs) were fabricated by photochemical method under green LED irradiation. The formation of ASNPs at various trisodium citrate (TSC) amounts was investigated by employing different characterization methods such as ultraviolet–visible spectroscopy (UV–Vis), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffractometer (XRD). It was found that ASNPs could not form without TSC. However, TSC served capping of (111) faces of nanoparticles and also reduced the Ag^+ ions to Ag^0 under LED irradiation, thus promoting shape transformation of ASNPs.

Giới thiệu chung

Vật liệu nano bạc bất đẳng hướng (ASNPs) như nano bạc dạng phiến (AgNPTs), nano bạc dạng thanh (AgNRs), nano bạc dạng lưỡng tháp tam giác (AgNPRs), nano bạc dạng khối mười mặt (AgNDs)... ngày càng được nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới quan tâm bởi có khả năng ứng dụng trong cảm biến quang học, đặc biệt là tán xạ Raman tăng cường bề mặt [1]. Hình dạng của ASNPs phụ thuộc vào sự tương tác giữa chất bảo vệ và ion Ag^+ , phương pháp chế tạo, tỉ lệ của các chất tham gia phản ứng, vai trò của chất khử ion Ag^+ thành Ag^0 . Cơ chế tạo thành ASNPs trong dung dịch trải qua ba giai đoạn: chuyển pha, tạo mầm và phát triển mầm, trong đó giai đoạn phát triển mầm

thường xảy ra chậm nhất và quyết định tốc độ phản ứng [2]. Ở giai đoạn phát triển mầm, các hạt mầm nano bạc có thể kết hợp với nhau để tạo thành vật liệu nano bạc đa chiều bằng phương pháp khử hóa học với H_2O_2 là chất định hướng hình dạng, được gọi là phương pháp Mirkin [1,2,3]. Gần đây, phương pháp quang hóa với các tác nhân vật lý như tia laser [4] hay đèn LED [5,6,7,8,9] được tập trung nghiên cứu bởi kiểm soát không gian và thời gian tốt, có thể chế tạo mẫu ở qui mô lớn, tránh sử dụng chất khử không thân thiện với môi trường [5,6]. Trisodium citrate (TSC) là chất bảo vệ bề mặt (111) trong cấu trúc tinh thể nano bạc, có vai trò quan trọng trong hình thành ASNPs [7,10,11]. Trong phương pháp Mirkin, bên cạnh vai trò là chất bảo vệ, TSC còn đóng vai trò là chất liên kết, định

hướng ion Ag^+ gắn lên mầm nano bạc [3,10], vai trò này cần thiết phải được tìm hiểu ở phương pháp quang hóa. Các nhóm nghiên cứu ASNPs bằng phương pháp chiếu LED cũng đã tìm hiểu ảnh hưởng của TSC nhưng hầu hết thực hiện ở nồng độ AgNO_3 0,1 mM, chưa nghiên cứu ở nồng độ cao hơn cũng như sự phù hợp giữa TSC và bước sóng LED kích thích [5,6,7,11]. Trong nghiên cứu này, ASNPs được chế tạo bằng phương pháp chiếu LED xanh lá, mầm được chế tạo ở nồng độ AgNO_3 1mM và được bảo vệ bởi tỉ lệ mol TSC: AgNO_3 (tỉ lệ R) khác nhau. Kết quả phân tích hóa lý cho thấy tỉ lệ R ảnh hưởng quyết định đến hình thái và độ chuyển hóa mầm thành ASNPs.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Silver nitrate (AgNO_3 , >99%), trisodium citrate tribasic dihydrate (TSC, >99%), polyvinylpyrrolidone (PVP K30, Mw = 40.000) từ nhà sản xuất Sigma-Aldrich; L-arginine (L-A, 99%), sodium borohydride (NaBH_4 , 98%), nước DI (chuẩn HPLC) được mua từ hãng Merck.

Chế tạo vật liệu nano bạc bất đẳng hướng

Vật liệu nano bạc bất đẳng hướng được chế tạo theo nghiên cứu của nhóm tác giả đã công bố trước đây [9]. Quá trình chế tạo qua hai bước: (i) chế tạo hạt nano bạc hình cầu (AgNPs) đóng vai trò là mầm và (ii) chiếu LED vào mầm tạo ASNPs.

+ Chế tạo mầm

Cho dung dịch TSC 0,05 M với thể tích khác nhau, 300 μL PVP 0,05 M, 20 mL AgNO_3 5 mM và 500 μL dung dịch L-arginine 0,005 M vào cốc. Thêm nước DI vào 500 vòng/phút trong 5 phút. Thành phần các mẫu được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1: Thành sao cho tổng thể tích của mẫu là 100 mL và khuấy từ ở phần các mẫu nano bạc

Mẫu	TSC 0,05M (mL)	PVP 0,05M (mL)	L-A 0,005M (mL)	AgNO_3 0,005M (mL)	NaBH_4 0,1M (mL)
A	0	2	0,5	20	1,6
B	10	0,3			
C	25				
D	50				
E	65				

Dùng micropipette cho nhanh 1,6 mL dung dịch chất khử NaBH_4 100 mM lạnh vào hệ và tiếp tục khuấy

trong 30 phút, dung dịch chuyển từ không màu sang vàng nhạt. Mẫu A (R=0) được chế tạo ở 2 mL PVP 0,05 M để bảo vệ mầm nano bạc. Tất cả dụng cụ thủy tinh và cá từ được xử lý dung dịch cường thủy trước khi sử dụng.

+ Chiếu LED xanh lá vào mầm tạo vật liệu nano bạc bất đẳng hướng

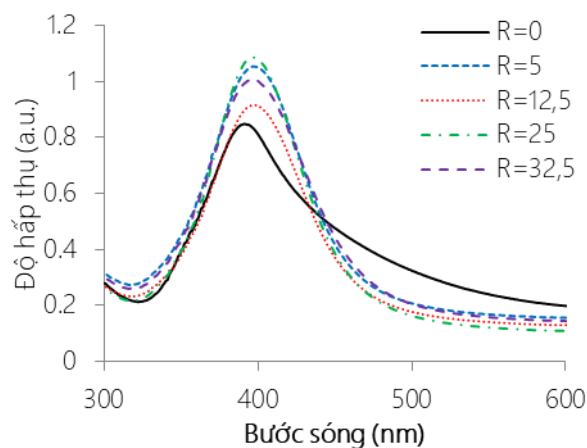
20 mL mầm ở các mẫu thí nghiệm được cho vào lọ thủy tinh loại 25 mL (Wheaton-Đức), đặt theo chiều thẳng đứng, cách đèn LED 8 cm trong hộp carton được phủ giấy nhôm. Đèn được đặt chiếu vuông góc với lọ thủy tinh, sao cho lọ thủy tinh nằm cố định ở vị trí giữa chùm sáng tới trong tất cả thí nghiệm. Chiếu đèn LED xanh lá (520 ± 20 nm) với chip có công suất 20W hãng Epistar, Taiwan trong 48 giờ tạo ASNPs.

Các phương pháp phân tích

Các mẫu thí nghiệm được phân tích bằng các phương pháp quang phổ UV-Vis (Jacco V-670), bước sóng quét từ 800 nm – 200 nm, tốc độ quét 100 nm/phút. Hình thái học được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEM – 1400, Japan). Cấu trúc mẫu nano bạc được phân tích bởi phương pháp XRD với thiết bị D8 Advance-Bruker, nguồn phát Cu-K (40 kV, 40 mA), tốc độ quét 4° /phút.

Kết quả và thảo luận

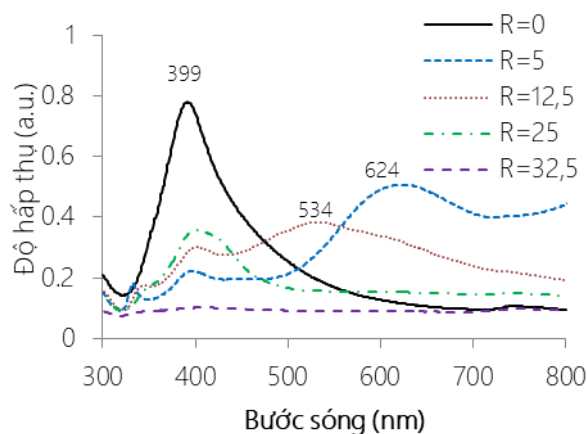
Kết quả UV-Vis



Hình 1: Phổ UV-Vis của mầm A (R=0), B (R=5), C (R=12,5), D (R=25) và E (R=32,5)

Phổ UV-Vis của mẫu A có đỉnh hấp thụ ở bước sóng 397 nm trong khi các mẫu còn lại có đỉnh hấp thụ bước sóng khoảng 402 nm (hình 1), chứng tỏ trong các mẫu có sự hiện diện của vật liệu nano bạc dạng hạt cầu (AgNPs) [6,7,11]. Mặt khác, phổ UV-Vis của

mẫu A ($R=0$) có độ dẫn rộng (FWHM – full width at half maximum) lớn hơn các mẫu còn lại cho thấy AgNPs có kích thước không đồng đều. Nguyên nhân là do mẫu này chỉ được bảo vệ bởi PVP, không được bảo vệ bởi cả TSC và PVP như các mẫu còn lại. Mặt khác, từ mẫu B đến mẫu E với lượng TSC tăng, vị trí bước sóng hấp thụ và FWHM thay đổi không đáng kể.

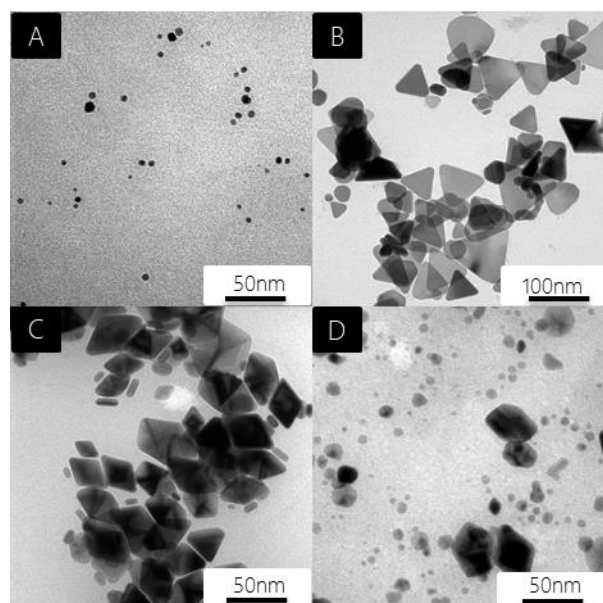


Hình 2: Phổ UV-Vis của các mẫu A,B,C,D và E sau 48 giờ chiếu LED

Phổ UV-Vis của các mẫu nano bạc sau 48 giờ chiếu LED xanh lá được thể hiện ở hình 2. Mẫu A ($R=0$) cho thấy một đỉnh hấp thụ ở bước sóng 399 nm, hình dạng phổ và bước sóng hấp thụ không quá khác biệt so với mẫu mầm, chứng tỏ không có sự chuyển hóa AgNPs thành ASNPs. Phổ UV-Vis của mẫu B ($R=5$) cho thấy ba đỉnh hấp thụ đặc trưng cho vật liệu nano bạc dạng phiến [3,5,7,11]. Cụ thể, đỉnh thứ nhất xuất hiện tại bước sóng 335 nm là do sự cộng hưởng tứ cực mặt ngoài (out-of-plane quadrupole, OPQ), đỉnh thứ hai ở 400 nm là do cộng hưởng tứ cực mặt trong (in-plane quadrupole, IPQ) và đỉnh thứ ba ở 624 nm là do cộng hưởng lưỡng cực trong (in-plane dipole, IPD), phù hợp với nhiều nghiên cứu đã công bố [3,5,6]. Khi hàm lượng TSC tăng, phổ UV-Vis của mẫu C với $R=12,5$ cũng cho thấy ba đỉnh hấp thụ chứng tỏ có sự hình thành ASNPs [5,7,11]. Tuy nhiên, đỉnh IPD dịch chuyển xanh về bước sóng 534 nm với FWHM lớn, hình dạng đỉnh IPD không rõ ràng, chứng tỏ ASNPs không đồng đều và có kích thước nhỏ hơn so với mẫu B. Khi tiếp tục tăng hàm lượng TSC, phổ UV-Vis ở mẫu D ($R=25$) cho thấy một đỉnh hấp thụ ở 400 nm, gần với đỉnh hấp thụ của mầm D nhưng FWHM lớn hơn. Với hàm lượng TSC cao nhất trong dãy thí nghiệm ở mẫu E ($R=32,5$), mẫu cho thấy có hiện tượng kết tụ, dung dịch xuất hiện phần rắn màu đen, chứng tỏ vật liệu bạc đã không còn ở kích thước nano. Có thể nhận thấy hàm lượng TSC thay đổi sẽ ảnh hưởng đến hình dạng và

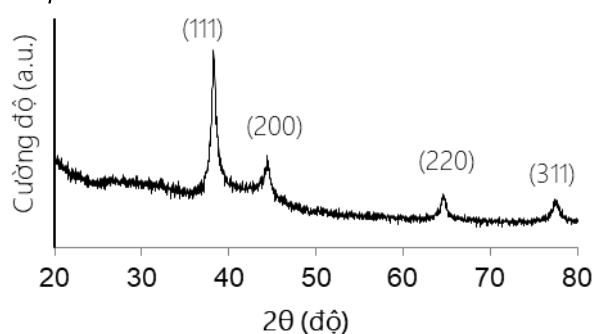
kích thước ASNPs tạo thành sau 48 giờ chiếu LED xanh lá.

Kết quả TEM



Hình 3: Ảnh TEM của các mẫu A,B,C và D sau 48 giờ chiếu LED

Ảnh TEM của các mẫu A, B, C và D sau 48 giờ chiếu LED xanh lá được thể hiện ở hình 3. Mẫu A cho thấy hầu hết là các hạt nano bạc hình cầu. Khi không có TSC, sẽ không có sự chuyển hóa AgNPs thành ASNPs trong phương pháp chiếu LED xanh lá. Ảnh TEM ở mẫu B cho thấy phần lớn là phiến nano bạc (AgNPTs) có hình dạng tam giác với kích thước khác nhau, tập trung nhiều ở kích thước khoảng 40 nm và 80 nm do cơ chế phát triển mầm thành AgNPTs, ghép cặp bốn AgNPTs thành AgNPTs có kích thước lớn hơn gấp đôi, đã được nhóm nghiên cứu báo cáo trước đó [9]. Ảnh TEM ở mẫu D ($R=12,5$) cho thấy sự tồn tại của nano bạc dạng lưỡng kim tự tháp (AgNPRs) và dạng khối mười mặt (AgNDs) với kích thước khoảng 50 nm, một số ít AgNPTs với kích thước khoảng 20 nm. Điều này tương đồng với phổ UV-Vis với đỉnh IPD có FWHM lớn ở hình 2, ASNPs tạo thành không đồng đều về hình dạng và kích thước. Ảnh TEM ở mẫu D cho thấy số lượng ít ASNPs, trong mẫu phần lớn là AgNPs với kích thước nhỏ, chứng tỏ với tỉ lệ $R=25$ không thuận lợi để mầm phát triển thành ASNPs. Kết quả ảnh TEM cho thấy sự tương đồng với kết quả UV-Vis, TSC đóng vai trò quyết định trong sự chuyển hóa mầm thành ASNPs trong phương pháp chiếu LED xanh lá. Tỉ lệ R khác nhau sẽ ảnh hưởng đến ASNPs tạo thành.

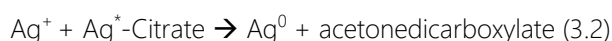
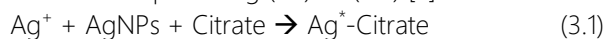
Kết quả XRD

Hình 4: Giản đồ XRD của mẫu B (R=5) sau 48 giờ chiếu LED

Giản đồ XRD của mẫu B sau 48 giờ chiếu LED (hình 4) xuất hiện bốn đỉnh nhiễu xạ rõ nét ở $38,2^\circ$, $44,3^\circ$, $64,5^\circ$ và $77,7^\circ$ có hình dạng đỉnh rộng, tương ứng với bề mặt ô mạng tinh thể (111), (200), (220) và (311), đây là cấu trúc lập phương tâm diện đặc trưng cho vật liệu nano bạc. Cường độ nhiễu xạ tại mặt tinh thể (111) gấp ba lần mặt tinh thể (200), chứng tỏ ưu tiên phát triển theo mặt này, phù hợp với cấu trúc của AgNPTs [4,11]. Mặt khác, giản đồ XRD cũng không thấy xuất hiện đỉnh nhiễu xạ Ag_2O .

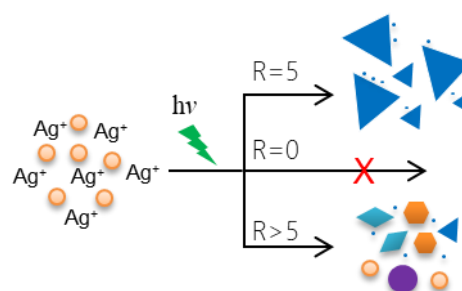
Ảnh hưởng của TSC

TSC đóng vai trò là chất bảo vệ bề mặt (111) của vật liệu nano bạc, làm sự phát triển tinh thể theo các hướng khác nhau tạo thành ASNPs [3,7,10]. Trong phương pháp chiếu LED, TSC còn đóng vai trò là chất khử, giúp phát triển mầm thành ASNPs [4,6,7]. Khi chiếu LED vào mầm với sự hiện diện của O_2 khuếch tán trong dung dịch, AgNPs có xu hướng giải phóng ion Ag^+ tạo nguồn phát triển mầm, lúc này trong mầm tồn tại song song AgNPs và ion Ag^+ , mặt khác năng lượng photon của ánh sáng LED còn làm các nguyên tử Ag^0 trên bề mặt của hạt mầm AgNPs bị kích thích. Tại vị trí này, TSC sẽ khử ion Ag^+ thành Ag^0 mới và gắn kết vào vị trí Ag^0 của mầm. Quá trình này diễn ra theo phản ứng (3.1) và (3.2) [7].



Quá trình gắn kết này là có định hướng do bề mặt (111) đã được bảo vệ bởi TSC nên nguyên tử Ag^0 chỉ gắn lên mặt (100) tạo AgNPTs. Với năng lượng photon lớn hơn (LED có bước sóng nhỏ hơn, ví dụ xanh dương 460 nm) và tốc độ khử Ag^+ thành Ag^0 nhanh hơn, nguyên tử Ag^0 có thể gắn lên mặt (111) tạo thành AgNDs [7,8].

Ảnh hưởng của TSC đến việc chuyển hóa mầm thành ASNPs được thể hiện ở hình 5.



Hình 5: Ảnh hưởng của TSC đối với sự chuyển hóa mầm thành vật liệu nano bạc bất đẳng hướng

Trong nghiên cứu này, mầm A chỉ được bảo vệ với PVP, không có tác nhân đóng vai trò là chất khử (TSC) nên không thể tạo thành ASNPs. Năng lượng photon của LED xanh lá với bước sóng 520 ± 20 nm phù hợp tạo thành các mầm hai chiều dạng phiến (planar twinned), không phù hợp chuyển hóa thành mầm AgNDs [6,7]. Mặt khác, tỉ lệ $R=5$ ở mẫu B là phù hợp để Ag^0 mới tạo thành gắn lên mặt tinh thể (100) tạo AgNPTs bởi tốc độ khử [7]. Ở mẫu C ($R=12,5$) hàm lượng TSC tăng dẫn đến Ag^0 có thể gắn lên mặt (111) tạo phần lớn AgNPRs, đây là dạng trung gian để hình thành AgNDs [6,8]. Tuy nhiên ở mẫu D ($R=25$), tốc độ khử Ag^+ thành Ag^0 nhanh, tạo thành phần lớn là AgNPs, không thuận lợi chuyển hóa thành ASNPs. Với mẫu E ($R=32,5$), hàm lượng TSC cao nhất trong dãy thí nghiệm, quá trình hình thành Ag^0 xảy ra nhanh, dẫn đến không sắp xếp tạp thành ASNPs mà kết tụ lại, không còn ở kích thước nano. Bên cạnh đó, nghiên cứu này thực hiện ở nồng độ $AgNO_3$ 1 mM, lớn hơn các tài liệu đã tham khảo [5,6,11] nên dễ xảy ra hiện tượng kết tụ.

Kết luận

Nghiên cứu đã tìm hiểu ảnh hưởng của TSC trong quá trình chế tạo vật liệu nano bạc bất đẳng hướng (ASNPs) bằng phương pháp chiếu LED xanh lá. TSC đóng vai trò quyết định, là chất khử tạo nguyên tử Ag^0 trong phát triển mầm nên khi không có sự hiện diện của TSC, không thể tạo thành ASNPs. Bằng các phân tích UV-Vis, TEM và XRD cho thấy với $R=5$ phù hợp chế tạo AgNPTs. Khi tăng tỉ lệ R, ASNPs tạo thành không đồng đều về hình dạng, kích thước và có hiện tượng kết tụ. Nguyên nhân khác biệt tính chất ASNPs tạo thành cũng đã được đề xuất.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Ủy ban nhân dân Thành phố Hồ Chí Minh, thực hiện nhiệm vụ thường xuyên theo chức năng với sự ủng hộ của Ban Quản lý Khu Công nghệ cao (SHTP) và Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu Công nghệ cao (SHTPLABs).

Tài liệu tham khảo

1. Y. Wang, S. Schlucker, *Analyst* 138(8) (2013) 2224-2238. <https://doi.org/10.1039/C3AN36866A>
2. B. Khodashenas, H.R. Ghorbani, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019) 1823-1838. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.014>
3. G.S. Métraux, C.A. Mirkin, *Advanced Materials* 17 (2005) 412-415. <https://doi.org/10.1002/adma.200401086>
4. S. Verma, B.T. Rao, A.P. Srivastava, D. Srivastava, B. Kaul, R. Singh, *Colloids and Surfaces A* 527 (2017) 23-33. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.003>
5. K.G. Stamplecoskie, J.C. Scaiano, *Journal of the American Chemical Society* 132(6) (2010) 1825-1827. <https://doi.org/10.1021/ja910010b>
6. J. Saade, C.B. Araújo, *Materials Chemistry and Physics* 148 (2014) 1184-1193. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.09.045>
7. H. Wang, X. Cui, W. Guan, X. Zheng, H. Zhao, Z. Wang, Q. Wang, T. Xue, C. Liu, D.J. Singh, W. Zheng, *Nanoscale* 6 (2014) 7295-7302. <https://doi.org/10.1039/C4NR01442A>
8. M.N.T. Anh, D.T.D. Nguyen, N.V.K. Thanh, N.T.P. Phong, D.H. Nguyen, M-T. Nguyen-Le, *Processes* 8(3) (2020) 292-299. <https://doi.org/10.3390/pr8030292>
9. M.N.T. Anh, T.T.L. Khanh, H.T. Phat, T.T. Doanh, N.T.P. KPhong, N.T.T. Uyen, N.V.K. Duyen, *International Journal of Nanotechnology* 15 (2018) 873-886. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2018.099928>
10. Q. Zhang, N. Li, J. Goebel, Z. Lu, Y. Yin, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 18931-18939. <https://doi.org/10.1021/ja2080345>
11. A.A. Ashkarran, *Optical Materials* 58 (2016) 454-460. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.06.037>