

KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH ĐIỀU KHIỂN KÍCH THƯỚC NANO VÀNG DẠNG CẦU GAI

Nguyễn Thị Nhật Hằng^(1,2), Trần Thảo Tiên⁽¹⁾, Lê Thị Phương Trang⁽¹⁾,
Lê Thị Hồng Mai⁽¹⁾, Nguyễn Thị Phương Phong⁽²⁾

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một, (2) Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên (VNU-HCM)

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, hạt nano vàng dạng cầu gai được tổng hợp với hệ chất khử trisodium citrate/ hydroquinone bằng phương pháp mầm trung gian (khử 2 giai đoạn). Khi thay đổi điều kiện phản ứng và thêm vào một lượng chất bảo vệ nhất định sẽ dẫn tới sự thay đổi kích thước hạt nano vàng dạng cầu gai. Hạt nano vàng tạo thành được khảo sát với các phương pháp phân tích khác nhau như TEM, XRD, UV-Vis; các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt gồm: nồng độ tiền chất H_2AuCl_4 , tỷ lệ mầm trung gian. Kết quả cho thấy các hạt nano vàng dạng cầu gai có kích thước thay đổi từ 56 đến 80 nm, giãn đồ XRD cho thấy các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc tinh thể vàng.

Từ khóa: nano vàng, cầu gai, tổng hợp

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, việc tổng hợp hạt nano vàng (GNPs) đã trở thành một lĩnh vực nghiên cứu mạnh mẽ bởi vì những ứng dụng tiềm năng của chúng trong đời sống, trong đó nano vàng dạng cầu gai được biết đến với nhiều ứng dụng quan trọng trong y sinh, làm tác nhân gắn kết DNA trong các cảm biến sinh học [1-6] do nano vàng dạng cầu gai có diện tích bề mặt lớn hơn nhiều so với các dạng khác.

Năm 2013, Li cùng cộng sự [2] đã tổng hợp thành công các hạt nano vàng dạng sao bằng phương pháp tạo mầm trung gian, sử dụng chất bảo vệ là poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). Số lượng và chiều dài nhánh của nano dạng sao có thể được điều khiển bằng cách thay đổi lượng bạc nitrate thêm vào. Ngoài ra, nano vàng sao cũng được tổng hợp bằng cách sử dụng chất khử hydroxylamine, trong đó pH của dung dịch là thông số quyết định để tạo được hệ keo nano vàng dạng sao ổn định trong nước.

Cho đến nay, đã có rất nhiều phương pháp chế tạo hạt nano vàng: phương pháp polyol, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp điện hoá, phương pháp sử dụng khuôn và phương pháp mầm trung gian [1-12]. Trong nghiên cứu này, hạt nano vàng được tổng hợp bằng phương pháp tạo mầm trung gian với tiền chất $HAuCl_4$, trisodium citrate (TSC), hydroquinone (HQ). Sự thay đổi về hình dạng của nhánh và kích thước của nano vàng dạng cầu gai đã được khảo sát bằng cách thay đổi các thông số thực nghiệm (tỷ lệ mầm, nồng độ tiền chất ban đầu).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Tetrachloroauric (III) acid trihydrate ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$), 99,5%, Merck; trisodium citrate (C_4), 96%, Merck; bạc nitrate ($AgNO_3$), Merck; hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB, $C_{19}H_{42}BrN$), 98%, Ấn Độ; Trisodium citrate (TSC) và acid ascorbic (AA) ($\geq 99,7\%$), Prolabo. Tất

cả các hoá chất đều được sử dụng mà không cần tinh chế.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phổ UV-vis được xác định trên máy quang phổ UV-Vis-NIR-V670, JACCO, Nhật tại Phòng Hóa phân tích, Trường Đại học Thủ Dầu Một (tỉnh Bình Dương). Cấu trúc của nano vàng được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ XRD được thực hiện trên máy D8 Advance-Bruker, Đức tại Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng (TP. Hồ Chí Minh). Kích thước và sự phân bố hạt nano Au được xác định từ ảnh TEM thực hiện trên máy JEM-1400, Nhật Bản tại Trường Đại học Bách Khoa (VNU-HCM), kết hợp phần mềm đếm hạt ImageJ và Origin.

2.3. Tổng hợp hạt nano vàng

– Mầm vàng được tổng hợp theo phương pháp khử citrate. Cho 100 μ l HAuCl₄ 0,025 M và TSC 1% vào 10ml nước dưới nhiệt độ 60°C và khuấy từ 800

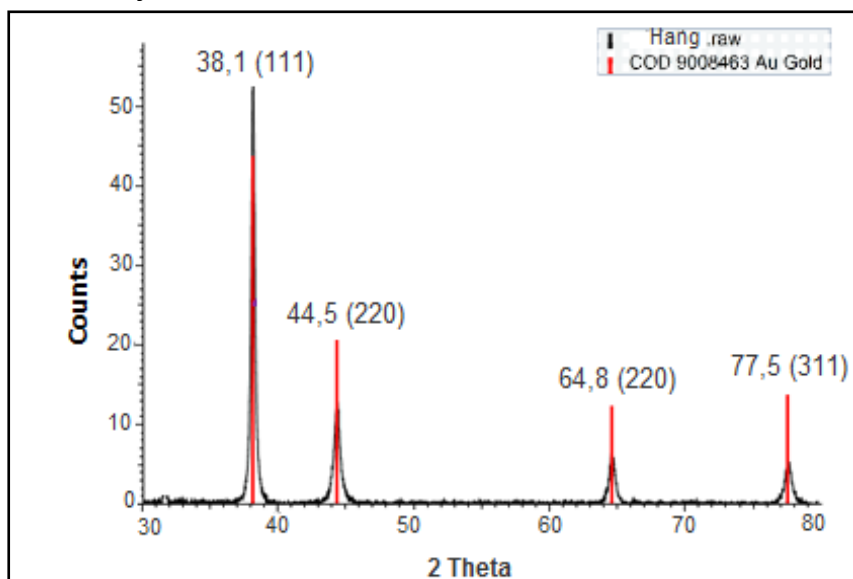
vòng/phút. Lúc đầu dung dịch trong suốt, dần dần chuyển sang màu xám đen, sau 30 phút dung dịch có màu tím, và sau 1 giờ dung dịch mầm ổn định có màu hồng đậm. Dung dịch tiếp tục được khuấy không gia nhiệt để có được hạt mầm vàng. Dung dịch mầm này được sử dụng trong vòng 1 ngày.

– Hạt nano vàng dạng cầu gai được tổng hợp bằng cách cho vào lọ 5 ml H₂O Millipore, 100 μ l HAuCl₄ 25 mM và một lượng dung dịch mầm vàng. Sau đó dung dịch được khuấy 500 vòng/phút tại nhiệt độ phòng, rồi thêm TSC 1 % với thể tích khác nhau làm chất bảo vệ, ngay sau đó thêm HQ 0,1 M vào hỗn hợp trên. Dung dịch được để ổn định trong 2 giờ và sản phẩm cuối cùng có màu xanh đặc trưng được kiểm tra bằng phổ UV-Vis, nhiễu xạ XRD và ảnh TEM.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả chụp XRD

Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu nano vàng



Kết quả từ giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu nano vàng (hình 1) cho thấy các peak đặc trưng của nano vàng tại góc nhiễu xạ 38,1°; 44,5°, 64,8°, 77,5° tương ứng với các mặt (111), (220), (220), (311) của tinh thể nano Au. Từ giản đồ XRD chứng tỏ tinh

thể Au đã được tạo thành có độ tinh khiết cao do không xuất hiện thêm đỉnh lạ.

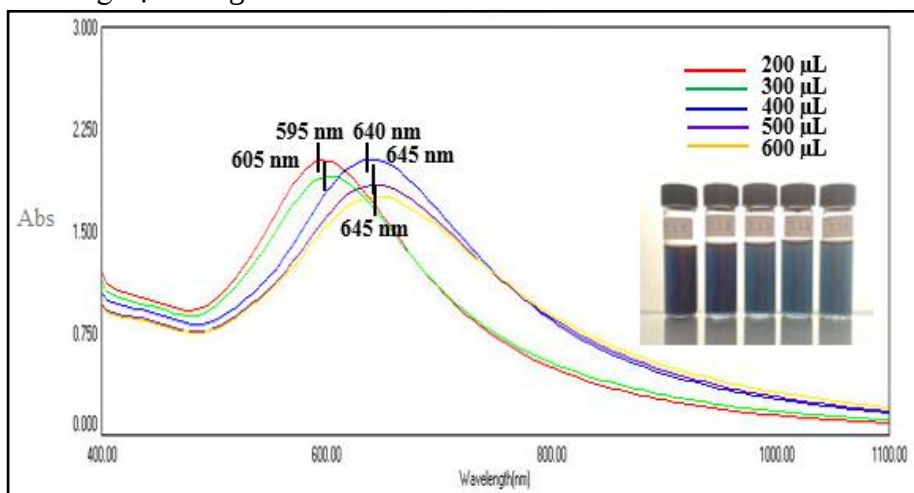
3.2. Khảo sát ảnh hưởng của hidro-quinone (HQ)

Hình 2 cho thấy ảnh hưởng của nồng độ HQ đến quá trình tổng hợp hạt nano

vàng, với việc tăng lượng HQ 0,1 M từ 200 đến 600 μL tương ứng với nồng độ chất khử thay đổi từ 3,5 mM đến 10 mM, dung dịch nano vàng tạo thành có sự thay đổi màu sắc từ màu xanh dương đậm sang màu

xanh dương nhạt và đỉnh hấp thụ dịch chuyển từ 595 đến 645 nm (Hình 2), điều đó cho thấy có sự thay đổi kích thước hạt nano vàng tạo thành.

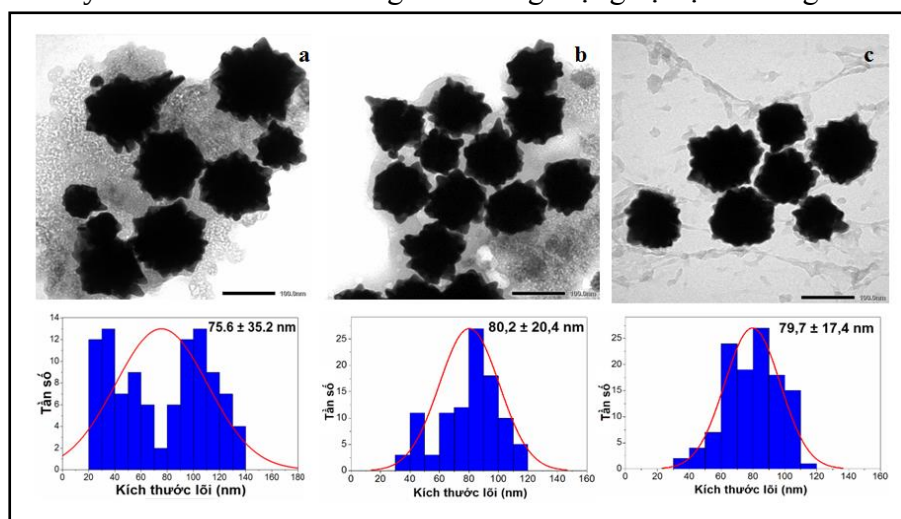
Hình 2. Phổ UV-vis nano vàng khi thay đổi nồng độ HQ



Kết quả TEM (hình 3) chứng minh đã có sự tạo thành nano vàng dạng cầu gai với kích thước khác nhau từ 75,6 đến 80 nm. Khi thêm 200 μL HQ, thì ta thấy số nhánh nhỏ hơn 8, tiếp tục tăng thể tích HQ lên 400 μL , thì số nhánh tăng lên rõ rệt. Tăng thể tích HQ lên 600 μL ta thấy số nhánh trên

mỗi hạt nhiều hơn nhưng độ dài nhánh có xu hướng giảm. Từ kết quả cho thấy nồng độ HQ có ảnh hưởng tới hình dạng và kích thước các hạt nano vàng thu được, nồng độ HQ nhiều thì các hạt nano vàng có dạng peak hấp thụ bị mở rộng, kích thước hạt tăng dần nhưng lượng hạt tạo thành giảm.

Hình 3. Ảnh TEM (thang đo 100 nm) của mẫu nano vàng khi thay đổi thể tích HQ (a) 200 μL , (b) 400 μL và (c) 600 μL .



Nồng độ HQ có ảnh hưởng đến kích thước hạt nano vàng tạo thành. Khi nồng độ chất khử tăng, tốc độ phản ứng diễn ra nhanh, lượng hạt sinh ra nhiều trong thời gian ngắn làm quá trình phát triển hạt dễ

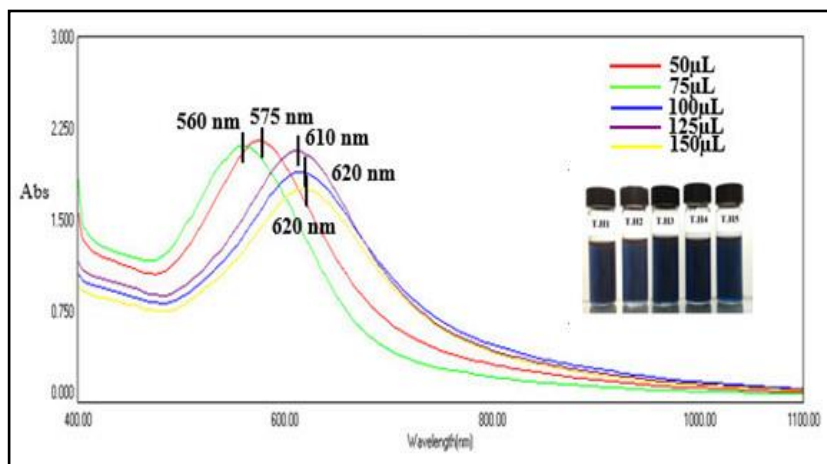
dàng có sự kết tụ để hình thành các hạt có kích thước lớn hơn. Bởi vì việc hình thành nano vàng dạng cầu gai được hoàn thành trong vòng vài phút sau khi thêm lượng HQ vào phản ứng (7).

3.3. Khảo sát sự thay đổi lượng mầm

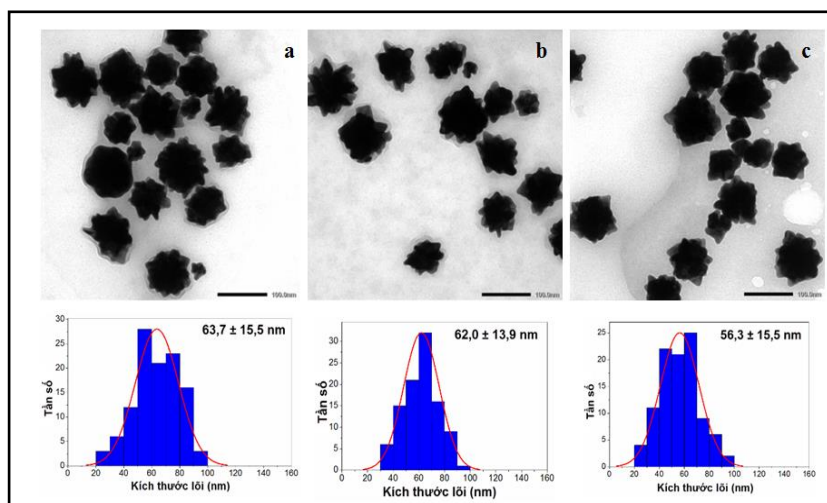
Ảnh hưởng của nồng độ mầm đến tính chất của hạt nano vàng được khảo sát. Thay đổi thể tích mầm từ 50 đến 150 μL , với lượng HAuCl_4 , TSC, mầm và HQ được giữ cố định là 100, 250, 100 và 200 μL . Màu của dung dịch chuyển từ xanh sang tím và đậm dần khi thể tích mầm trong dung dịch

phản ứng tăng lên, điều đó thể hiện trong hình 4, vị trí các đỉnh hấp thụ plasmon bề mặt của các hạt nano vàng cũng có sự thay đổi không theo quy luật với giá trị các bước sóng lần lượt là 575 nm, 560 nm, 620 nm, 610 nm và 620 tương ứng với lượng mầm 50, 75, 100, 125 và 150 μL .

Hình 4. Phổ UV-Vis của dung nano vàng khi thay đổi thể tích mầm



Hình 5. Ảnh TEM (thang đo 100 nm) của mẫu nano vàng khi thay đổi thể tích mầm. (a) 100 μL , (b) 125 μL và (c) 150 μL .



Kết quả TEM cho thấy khi càng tăng tỷ lệ mầm thì hạt nano vàng tạo thành có kích thước càng nhỏ. Điều này có thể giải thích là do khi lượng mầm ít thì tỉ lệ Au^0 /mầm cao hơn, chính điều này đã cung cấp thêm lượng Au^0 cho sự phát triển của hạt mầm dẫn đến hạt tạo thành có kích thước lớn hơn (7). Nói cách khác mầm trung gian đóng một vai trò quan trọng là hình thành các

tâm kết tụ. Các nguyên tử kim loại vừa mới sinh ra sẽ ưu tiên kết tụ trên bề mặt của các tâm kết tụ này. Do vậy, khi thêm lượng mầm khác nhau dẫn đến việc chế tạo được hạt có kích thước khác nhau. Lượng mầm cho vào nhiều tạo nhiều tâm kết tụ, các nguyên tử kim loại hình thành sẽ kết tụ trên nhiều tâm kết tụ và tạo nhiều hạt và ngược lại lượng mầm cho vào ít, tâm kết tụ ít, các

nguyên tử kim loại hình thành kết tụ trên lượng tâm kết tụ ít, kết quả hình thành hạt có kích thước lớn hơn.

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp tạo mầm trung gian, nano vàng dạng cầu gai đã được thành công với kích thước thay đổi từ 56 đến 80 nm. Ở nồng độ HQ cao (10mM) hạt nano vàng

hình thành với việc phân bố kích thước trong phạm vi hẹp. So với việc thay đổi tỉ lệ mầm, thì thay đổi nồng độ chất khử có ảnh hưởng đáng kể đến việc kiểm soát kích thước hạt nano tạo thành. Đây là tiền đề cho quá trình tổng hợp có kiểm soát các hạt nano kim loại.

SURVEY ON SIZE CONTROL FOR GOLD NANOPARTICLES

Nguyen Thi Nhat Hang, Tran Thao Tien, Le Thi Phuong Trang,

Le Thi Hong Mai, Nguyen Thi Phuong Phong

ABSTRACT

In this research gold nanoparticles are synthesized with trisodium citrate/hydroquinone reductant system by using intermediate stem method (2-phase reduction). Change in reaction conditions and addition of a certain amount of protectants will lead to change in size of gold nanoparticles. Gold nanoparticles formed are surveyed by using such various analytical methods as TEM, XRD, UV-Vis; size-affecting factors including H_2AuCl_4 precursor concentration, rate of intermediate stem. The results show that gold nanoparticles' size varies from 56 to 80 nm; XRD scheme shows characteristic peaks for the crystal structure of gold.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Li, Y., J. Ma, and Z. Ma, *Synthesis of gold nanostars with tunable morphology and their electrochemical application for hydrogen peroxide sensing*. Electrochimica Acta, 2013. **108**: p. 435-440.
- [2] Hsiangkuo, Y., et al., *Gold nanostars: surfactant-free synthesis, 3D modelling, and two-photon photoluminescence imaging*. Nanotechnology, 2012. **23**(7): p. 075102.
- [3] Jana, D., et al., *Capping Agent-Free Gold Nanostars Show Greatly Increased Versatility and Sensitivity for Biosensing*. Analytical Chemistry, 2015. **87**(7): p. 3964-3972.
- [4] Indrasekara, A.S.D.S., et al., *Gold nanostar substrates for SERS-based chemical sensing in the femtomolar regime*. Nanoscale, 2014. **6**(15): p. 8891-8899.
- [5] Li, J., et al., *Controllable Synthesis of Stable Urchin-like Gold Nanoparticles Using Hydroquinone to Tune the Reactivity of Gold Chloride*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(9): p. 3630-3637.
- [6] Guerrero-Martínez, A., et al., *Nanostars shine bright for you: Colloidal synthesis, properties and applications of branched metallic nanoparticles*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2011. **16**(2): p. 118-127.
- [7] Kuo, C.-H. and M.H. Huang, *Synthesis of Branched Gold Nanocrystals by a Seeding Growth Approach*. Langmuir, 2005. **21**(5): p. 2012-2016.
- [8] Sau, T.K. and C.J. Murphy, *Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution*. J Am Chem Soc, 2004. **126**(28): p. 8648-9.
- [9] Hao, E., et al., *Synthesis and Optical Properties of "Branched" Gold Nanocrystals*. Nano Letters, 2004. **4**(2): p. 327-330.

- [10] Yamamoto, M., et al., *Synthesis and Morphology of Star-Shaped Gold Nanoplates Protected by Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(22): p. 5391-5393.
- [11] Xie, J., J.Y. Lee, and D.I.C. Wang, *Seedless, Surfactantless, High-Yield Synthesis of Branched Gold Nanocrystals in HEPES Buffer Solution*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(11): p. 2823-2830.
- [12] Jena, B.K. and C.R. Raj, *Synthesis of Flower-like Gold Nanoparticles and Their Electrocatalytic Activity Towards the Oxidation of Methanol and the Reduction of Oxygen*. Langmuir, 2007. **23**(7): p. 4064-4070.
- [13] De Puig, H., et al., *Extinction Coefficient of Gold Nanostars*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(30): p. 17408-17415.
- [14] Minati, L., et al., *One-step synthesis of star-shaped gold nanoparticles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **441**: p. 623-628.

- Ngày nhận bài: 10/2/2016
- Chấp nhận đăng: 06/04/2016