

ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỆN ÁP ĐẾN SỰ HÌNH THÀNH HẠT VÀ ĐẶC TÍNH QUANG CỦA NANO VÀNG ĐIỀU CHẾ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

Vũ Quang Khuê¹, Hoàng Long², Vũ Thị Lanh²,
Nguyễn Thị Luyến², Phạm Thế Tân³, Trần Quang Huy^{3,4*}

¹Viện tiên tiến Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

³Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

⁴Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương

TÓM TẮT

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm khảo sát ảnh hưởng của điện áp đến sự hình thành hạt và các đặc tính quang của nano vàng điều chế bằng phương pháp điện hóa. Hai thanh vàng đóng vai trò là điện cực anot và catot, một đầu được nối nguồn 1 chiều với điện áp 0-15V, phần điện cực còn lại được nhúng trong nước cất hai lần. Tăng điện áp 3V mỗi lần điều chế và tiến hành khảo sát các đặc trưng nhờ quan sát sự thay đổi màu sắc bằng mắt thường, đo phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả cho thấy nano vàng được tạo thành với điện áp 6-15V, màu sắc dung dịch thay đổi từ hồng nhạt tới đỏ thẫm theo chiều tăng của điện áp. Đỉnh phổ UV-vis của dung dịch nằm trong dải bước sóng 528 nm – 538 nm tùy theo mức điện áp sử dụng, hạt nano vàng hình cầu, phân bố ở dải kích thước hẹp dưới 20 nm. Nghiên cứu này đã đưa ra một phần của bức tranh tổng thể trong quá trình tìm các điều kiện tối ưu để điều chế nano vàng từ vàng khối để có hình dạng và kích thước phù hợp cho những mục đích ứng dụng khác nhau.

Từ khóa: nano vàng; vàng khối; chế tạo điện hóa; đặc tính quang; nano y sinh

ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong hơn hai thập kỷ vừa qua, vật liệu nano nói chung và nano vàng nói riêng được các nhà khoa học, nhà công nghệ đặc biệt quan tâm và phát triển [1]. Nano vàng được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau, nhất là trong tiêu diệt tế bào ung thư, dẫn thuốc hướng đích, chụp chiếu sinh học hay chẩn đoán... [2]. Phương pháp khử hóa học được sử dụng phổ biến nhất chế tạo nano vàng [3, 4]. Phương pháp này sử dụng một chất thích hợp để khử muối vàng HAuCl₄ tinh sạch thành nano vàng. Do vậy, tính sẵn có của nguồn nguyên liệu cũng như việc kiểm soát hóa chất tồn dư sau phản ứng là vấn đề cần quan tâm. Gần đây, một phương pháp mới trên cơ sở điện hóa đã được phát triển thành công để điều chế nano bạc trực tiếp từ bạc khối chỉ thông qua một bước [5, 6]. Đây là phương pháp đơn giản, chi phí thấp, chủ động được nguyên liệu đầu vào và có khả năng kiểm soát được độ sạch của sản phẩm.

Nghiên cứu được thực hiện nhằm áp dụng phương pháp trên để điều chế nano vàng từ vàng khối. Cũng giống như các phương pháp điều chế khác, khó khăn lớn nhất của phương pháp này là tìm được các điều kiện điều chế thích hợp, đặc biệt là điện áp đầu vào để tạo ra hạt nano vàng theo ý muốn. Bài báo trình bày những kết quả ban đầu nhằm khảo sát ảnh hưởng của điện áp tới sự hình thành hạt và đặc tính quang của nano vàng điều chế bằng phương pháp điện hóa.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Vật liệu, hóa chất

Hai thanh vàng (Au), độ sạch 99,99%, mua từ Công ty Vàng bạc đá quý Bảo Tín Minh Châu, Hà Nội, có kích thước 70 mm x 5 mm x 0,2 mm (dài x rộng x dày). Natri citrate Na₃C₆H₅O₇ được mua từ Sigma Aldrich. Các nguyên vật liệu liên quan khác đảm bảo điều kiện phân tích.

Đồng hồ vạn năng đo cường độ dòng điện và hiệu điện thế; bộ nguồn cung cấp điện áp một chiều có thể thay đổi giá trị từ 0 đến 15V (bước thay đổi 1V).

* Tel: 0978 960658, Email: tqh@nihe.org.vn

Tổng hợp nano vàng bằng phương pháp điện hóa

Hai thanh vàng (Au) được rửa sạch bằng nước cất hai lần rồi cho vào máy rung siêu âm 15 phút để loại bỏ hoàn toàn bụi bẩn bám trên bề mặt. Sau đó, nối hai thanh với hệ điện hóa đặt trên máy khuấy từ. Một thanh đóng vai trò làm anốt và thanh còn lại là catốt. Khoảng cách giữa hai điện cực: 2 cm. Thêm 50 ml nước cất hai lần vào bình điện hóa sao cho 2 điện cực ngập trong nước 50 mm, rồi thêm vào bình một lượng natri citrate 0,1%. Hệ điện hóa đã thiết lập được cấp nguồn điện một chiều có thể thay đổi điện áp từ 3-15V, với bước thay đổi 3V.

Sự hình thành nano vàng được khảo sát bằng mắt thường và phổ hấp thụ UV-vis (Halo DB-20/DB-20S, Dynamica), kích thước hạt được xác định bởi kính hiển vi điện tử truyền qua - TEM (JEM1010, JEOL).

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Sự hình thành nano vàng quan sát bằng mắt thường

Phương pháp điện hóa đã được áp dụng thành công để điều chế nano vàng từ vàng khối trong nước cất 2 lần chỉ thông qua 1 bước, cùng với sự hỗ trợ của nồng độ natri citrate nhỏ cỡ 0,1%. Kết quả quan sát bằng mắt thường cho thấy sau 2 giờ, không có sự thay đổi màu sắc của dung dịch điều chế ở điện áp 3V. Nhưng ở các giá trị điện áp lớn hơn, dung dịch điện hóa có hiện tượng đổi màu theo thời gian điều chế

Với điện áp 3V, mẫu đo bằng phổ UV-vis không thấy xuất hiện đỉnh hấp thụ. Do vậy, quá trình khảo sát tiếp theo chỉ thực hiện với các mẫu ở điện áp 6V- 15V, với bước thay đổi 3V. Kết quả cho thấy màu sắc của dung dịch trong bình điện hóa thay đổi từ trắng trong sang lần lượt sang hồng nhạt và hồng đậm, dung dịch ở bình điều chế với điện áp 15V đậm nhất, màu dung dịch điều chế ở 9V và 12V không khác biệt đáng kể, trong khi ở mẫu 6V nhạt hơn (Hình 1).



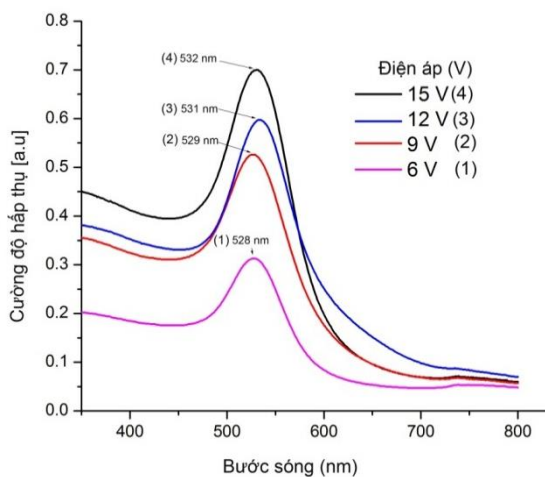
Hình 1. Sự thay đổi màu sắc của dung dịch nano vàng theo điện áp điều chế

Sự thay đổi màu sắc dung dịch bằng mắt thường trước và sau khi chế tạo có thể xác nhận sơ bộ sự hình thành hạt nano trong dung dịch. Điều này có thể giải thích rằng do các hạt nano vàng hình thành ngày càng nhiều trong dung dịch, khoảng cách giữa các hạt nano giảm thiểu, nên khi ánh sáng chiếu vào gây ra sự cộng hưởng plasmon bề mặt [8, 10]. Tuy nhiên, để có những bằng chứng khoa học chính xác để khẳng định sự hình thành hạt nano vàng điều chế bằng phương pháp này cần sử dụng những phép phân tích hiện đại hơn như UV-vis hay TEM.

Sự hình thành nano vàng khảo sát bằng UV-vis

Tương ứng với kết quả quan sát bằng mắt thường, các mẫu được khảo sát bằng UV-vis để khẳng định sự hình thành hạt nano. Phân tích phổ hấp thụ đối với mẫu điều chế được bằng cách thay đổi điện áp và giữ nguyên nồng độ natri citrate 0,1% và thời gian điều chế 2 giờ. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu khảo sát đều có đỉnh hấp thụ ở bước sóng trong dải 528 nm – 538 nm, điều này đã khẳng định sự hình thành hạt nano vàng trong dung dịch (Hình 2). Hay phổ UV-vis đã xác nhận rằng nano vàng hoàn toàn có thể được điều chế trong nước cất từ vàng khối mà chỉ thông qua 1 bước [11-13]. Cụ thể, mẫu điều chế với điện áp 6V cho đỉnh hấp thụ tại bước sóng 528 nm; 9V tại bước sóng 529 nm; 12V tại bước sóng 531 nm và 15V tại bước sóng 532 nm. Trong cùng một điều kiện thí nghiệm và đo đạc, các đỉnh phổ hấp thụ có cường độ thay đổi phụ thuộc vào giá trị điện áp sử dụng, điện áp càng cao thì cường độ đỉnh

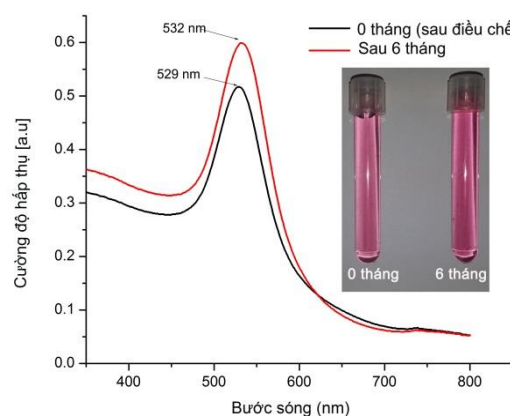
càng cao, đỉnh có xu hướng lệch về phía bước sóng dài. Đó là do khi tăng điện thế sẽ làm tăng sự bứt phá của các ion vàng ra khỏi anốt để đi đến catốt nhận electron để hình thành nguyên tử vàng. Ngoài ra, một lượng ion vàng khi bứt phá ra khỏi anốt không đi đến catốt mà chuyển động xoay vòng do động năng quay của dung dịch (khuấy từ) sẽ tương tác với các phân tử natri citrate và nhận electron từ muối này hình thành các nguyên tử vàng. Điều này dẫn đến nồng độ nguyên tử vàng hình thành trong dung dịch sẽ tăng lên và cơ hội kết tụ thành nano vàng nhiều hơn, kích thước hạt vàng tăng nhanh và lớn hơn so với mẫu khi chế tạo sử dụng điện áp thấp. Tuy nhiên, sự dịch chuyển đỉnh phổ này không đáng kể, điều này đồng nghĩa với việc kích thước của các hạt nano vàng có sự khác biệt, nhưng không đáng kể trong dải điện áp khảo sát. Hơn nữa, đỉnh phổ hấp thụ nhọn và không xuất hiện đỉnh phụ, điều này chứng tỏ kích thước hạt rất tập trung ở một dải kích thước hẹp xác định nào đó [11], [13].



Hình 2. Phổ hấp thụ UV-vis của nano vàng điều chế ở các điện áp khác nhau

Dung dịch nano vàng sau khi điều chế được bọc giấy nhôm để tránh ánh sáng và lưu giữ ở 4°C. Hình 3 cho thấy phổ hấp thụ UV-vis của mẫu dung dịch nano vàng ngay sau khi điều chế 2 giờ ở điện áp 9V và nồng độ natri citrate 0,1% và sau khi lưu giữ ở 4°C. Kết quả cho thấy sau 6 tháng đỉnh hấp thụ có sự dịch chuyển nhẹ về phía bước sóng dài, tương ứng

cũng có thể quan sát thấy màu sắc của dung dịch quan sát bằng mắt thường cũng hơi đậm hơn so với mẫu ngay sau khi điều chế (hình chèn thêm bên cạnh). Điều này có thể giải thích rằng, kích thước nhiều hạt nano vàng sau điều chế chưa ổn định nên vẫn có thể lớn lên hoặc tiến tới trạng thái ổn định theo thời gian. Tuy nhiên, các đỉnh phổ hấp thụ hẹp đã cho thấy rằng kích thước của nano vàng tập trung ở một dải nào đó. Những hạt/tinh thể nano vàng sau điều chế tiếp tục nhận thêm các nguyên tử vàng tồn tại trong dung dịch để đạt tới giá trị liên kết bền vững. Trong điều kiện bảo quản ở 4°C và tình trạng bịt kín để tránh ánh sáng, kích thước của các hạt này có lớn lên đến một trạng thái tương đối ổn định dù kích thước chung gia tăng không đáng kể.



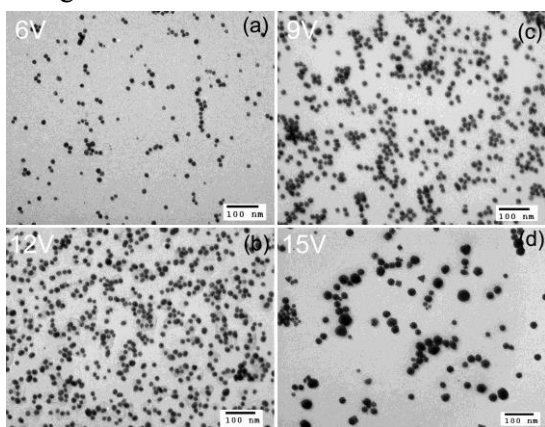
Hình 3. Phổ hấp thụ UV-vis của nano vàng theo thời gian lưu giữ

Kết quả phân tích phổ hấp thụ UV-vis đã xác nhận sự hình thành hạt nano vàng điều chế bằng phương pháp điện hóa. Sự hình thành hạt chủ yếu phụ thuộc vào điện áp một chiều đưa vào và thời gian chế tạo. Với nồng độ natri citrate thay đổi xung quanh giá trị xác định 0,1% không cho thấy nhiều sự khác biệt về kích thước. Mặc dù có thể tính toán tương đối kích thước tương đối thông qua phổ UV-vis [13], tuy nhiên với các phương pháp phân tích hiển vi điện tử sẽ cho biết được chính xác kích thước của nano vàng tạo thành.

Kích thước hạt nano vàng quan sát bằng TEM

Hình 4 cho thấy các ảnh TEM của các hạt nano vàng đã được tạo thành khi điều chế

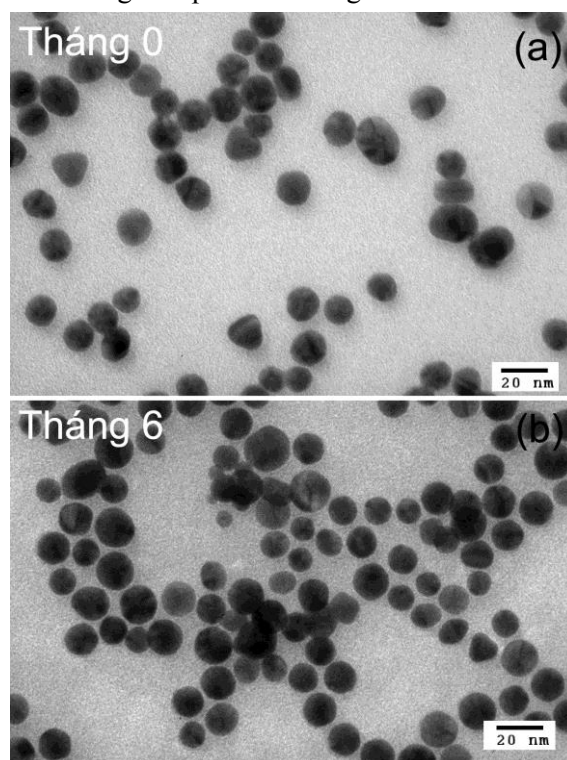
bằng phương pháp điện hóa với điện áp khác nhau (6V-15V, bước thay đổi 3V). Với góc nhìn tổng thể, tất cả các mẫu phân tích đều cho thấy các hạt nano vàng tạo được có hình cầu, phân bố tương đối rời rạc trên vi trường quan sát, kích thước trung bình dưới 20 nm. Phân tích chi tiết hơn khi quan sát dưới TEM, mẫu điều chế tại 6V cho kích thước nằm trong dải 10-13 nm, trong khi mẫu điều chế tại 9-12V cho kích thước hạt nằm trong dải 12 – 15 nm. Mẫu điều chế tại 15V cho hạt nằm trong dải kích thước 12-18 nm. Trên thực tế, khi phân tích với mẫu điều chế ở điện áp càng cao thì trên vi trường quan sát xuất hiện càng nhiều các đám hạt có xu hướng co cụm, và có dải kích thước hạt phân bố rộng hơn, nhưng dải kích thước vẫn dưới 20 nm. Các đám hạt này có sự liên kết không chặt chẽ, các biên hạt vẫn được quan sát rõ ràng, do vậy có thể dễ dàng phân tách hoặc sử dụng các chất bao bọc thích hợp để ngăn cản sự kết dính theo thời gian.



Hình 4. Hình ảnh TEM của các hạt nano vàng điều chế sau 2 giờ tại ở các mức điện áp khác nhau, nồng độ natri citrate 0,1% không đổi

Với các mẫu chế tạo sau 2 giờ ở 9V; 0,1% natri citrate và được lưu giữ tại 4⁰C, kết quả phân tích TEM ngay sau khi chế tạo và sau 6 tháng cho thấy không có sự khác biệt lớn về kích thước, nghĩa là các hạt không có xu hướng lớn lên hay kết tụ. Tuy nhiên, điều thú vị là các hạt nano vàng trở thành “hình cầu” hơn, hoàn thành tách rời (Hình 5). Điều này phù hợp với nhận định phổ UV-vis nhận

được tại Hình 3. Trong trường hợp các hạt hầu như không bị kết tụ hay lắng xuống đáy lọ, đó là nhờ các phần tử citrate. Trong phương pháp này citrate không những đóng vai trò là chất điện ly mà nó còn đóng vai trò như một chất cho điện tử và bao bọc thành một lớp mỏng bên ngoài các hạt nano vàng làm giảm khả năng kết tụ giữa các hạt nano. Hơn nữa, với 4⁰C và tình trạng che phủ tốt cũng góp phần làm giảm thiểu năng lượng liên kết của các hạt nano vàng, giúp các hạt nano vàng đơn phân tán trong nước cất.



Hình 5. Hạt nano vàng điều chế tại 9V, nồng độ natri citrate 0,1% sau 2 giờ tại thời điểm ngay sau khi điều chế và sau 6 tháng lưu giữ ở 4⁰C.

Hiện nay, có rất nhiều phương pháp đã được công bố để chế tạo nano vàng có khả năng điều khiển được kích thước hạt [14-17]. Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp này đều sử dụng công nghệ hóa học để khử muối vàng H₂AuCl₄, trên thực tế hóa chất này có giá thành cao và khó chủ động được. Do vậy, với kết quả quan sát bằng mắt thường, đo phổ hấp thụ UV-vis và phân tích bằng TEM đã khẳng

định một cách chắc chắn rằng nano vàng hoàn toàn có thể điều chế đơn giản từ lá vàng khối thông qua phương pháp điện hóa. Nano vàng tạo được không những có thể dễ dàng kiểm soát được nguồn nguyên liệu đầu vào mà còn có khả năng kiểm soát được độ sạch ở sản phẩm đầu ra. Theo tìm hiểu của nhóm nghiên cứu, chỉ có rất ít các công trình công bố sự thành công của việc điều chế hạt nano từ vàng khối và phương pháp chế tạo hạt nano sạch bằng phương pháp điện hóa từ chính nguyên liệu để tìm kiếm ở xung quanh cũng chính là điểm độc đáo của nhóm [5,6,18 - 20].

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy nano vàng đã được điều chế thành công bằng phương pháp điện hóa từ vàng khối với điện áp 6V-15V, dung dịch nano vàng chế tạo được chỉ có 1 đỉnh hấp thụ tại bước sóng nằm trong dải bước sóng 428 nm - 438 nm, tùy thuộc vào điện áp. Hạt nano vàng có hình cầu, dải phân bố kích thước hẹp dưới 20 nm, ổn định trong thời gian ít nhất 6 tháng lưu giữ ở 4⁰C.

LỜI CẢM ƠN: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Chương trình Nghị định thư Việt Nam - Italia, mã số nhiệm vụ: NĐT.05.ITA/15

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jha R.K., Jha P.K., Chaudhury K., et al. (2014), "An emerging interface between life science and nanotechnology: present status and prospects of reproductive healthcare aided by nanobiotechnology", *Nano Reviews*, **5(1)**, 22762.
2. Tiwari P., Vig K., Dennis V., et al. (2011). Functionalized Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications. *Nanomaterials*, **1(1)**, 31–63.
3. Kimling J., Maier M., Okenve B., et al. (2006). Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited.pdf. *Journal of Physical Chemistry B*, **110(95 mL)**, 15700–15707.
4. Yeh Y.-C., Creran B., and Rotello V.M. (2012). Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology. *Nanoscale*, **4(6)**, 1871–1880.
5. Thuc D.T., Huy T.Q., Hoang L.H., et al. (2017). Antibacterial Activity of Electrochemically Synthesized Colloidal Silver Nanoparticles Against Hospital-Acquired Infections. *Journal of Electronic Materials*, **46(6)**, 3433–3439.
6. Thuc D.T., Huy T.Q., Hoang L.H., et al. (2016). Green synthesis of colloidal silver nanoparticles through electrochemical method and their antibacterial activity. *Materials Letters*, **181**, 173–177.
7. Nehl C.L. and Hafner J.H. (2008). Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, **18(21)**, 2415–2419.
8. Eustis S. and El-Sayed M.A. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Society Reviews*, **35(3)**, 209–217.
9. Gold colloids. <http://www.tedpella.com/gold_html/gold-colloids-wcopy.jpg>.
10. Hu M., Chen J., Li Z.Y., et al. (2006). Gold nanostructures: Engineering their plasmonic properties for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, **35(11)**, 1084–1094.
11. Haiss W., Thanh N.T.K., Aveyard J., et al. (2007). Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra. *Analytical Chemistry*, **79(11)**, 4215–4221.
12. Martínez J., A. Chequer N., L. González J., et al. (2013). Alternative Methodology for Gold Nanoparticles Diameter Characterization Using PCA Technique and UV-VIS Spectrophotometry. *Nanoscience and Nanotechnology*, **2(6)**, 184–189.
13. Amendola V. and Meneghetti M. (2009). Size evaluation of gold nanoparticles by UV-vis spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, **113(11)**, 4277–4285.
14. Sengani M., Grumezescu A.M., and Rajeswari V.D. (2017). Recent trends and methodologies in gold nanoparticle synthesis – A prospective review on drug delivery aspect. *OpenNano*, **2(January)**, 37–46.
15. Mafune F., Kohno J.Y., Takeda Y., et al. (2002). Full physical preparation of size-selected gold nanoparticles in solution: Laser ablation and laser-induced size control. *Journal of Physical Chemistry B*, **106(31)**, 7575–7577.
16. Song J.Y., Jang H.K., and Kim B.S. (2009). Biological synthesis of gold nanoparticles using *Magnolia kobus* and *Diopyros kaki* leaf extracts. *Process Biochemistry*, **44(10)**, 1133–1138.
17. Dong S.A. and Zhou S.P. (2007). Photochemical synthesis of colloidal gold nanoparticles. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced*

Technology, **140(3)**, 153–159.

18. Suchomel P., Kvittek L., Pucek R., et al. (2018). Simple size-controlled synthesis of Au nanoparticles and their size-dependent catalytic activity. *Scientific Reports*, **8(1)**, 1–11.

19. Liu Y.C., Lin L.H., and Chiu W.H. (2004). Size-controlled synthesis of gold nanoparticles from bulk gold substrates by sonoelectrochemical

methods. *Journal of Physical Chemistry B*, **108(50)**, 19237–19240.

20. Huang C.-J., Chiu P.-H., Wang Y.-H., et al. (2006). Electrochemically Controlling the Size of Gold Nanoparticles. *Journal of The Electrochemical Society*, **153(12)**, D193.

ABSTRACT

EFFECT OF APPLIED VOLTAGE ON FORMATION OF GOLD NANOPARTICLES PREPARED BY ELECTROCHEMICAL METHOD AND THEIR OPTICAL PROPERTIES

Vũ Quang Khuê¹, Hoàng Long², Vũ Thị Lanh²,
Nguyễn Thị Luyen², Phạm Thế Tân³, Trần Quang Huy^{3,4*}

¹Advanced Institute of Science and Technology - Hanoi University of Science and Technology,

²University of Science – TNU,

³Hung Yen University of Technology and Education

⁴National Institute of Hygiene and Epidemiology

This study was conducted to investigate the effect of applied voltage on formation of gold nanoparticles prepared by electrochemical method and their optical properties. Two gold bars were used as anode and cathode electrodes, one head of electrodes were connected to a DC source with a voltage of 0-15V, other heads were dipped in bi-distilled water. The voltage was applied with increment of 3V per experiment, and characteristic properties of formed gold nanoparticles were investigated by observing the color change with naked eye, ultraviolet-visible absorption spectra and transmission electron microscopy. The results showed that gold nanoparticles were formed by using a voltage of 6-15V, the color of solution changed from light pink to dark red by increasing the voltage. UV-vis spectra of gold colloidal solution peaked at 528 nm - 538 nm of wavelength depending on voltage applied. Gold nanoparticles were found as spherical shape, distributed in the narrow size of less than 20 nm. This study has provided a part of the overall picture for optimal conditions to prepare gold nanoparticles from bulk gold for various applications.

Keywords: *gold nanoparticles; bulk gold; electrochemical synthesis; optical properties; nanomedicine*

Ngày nhận bài: 14/11/2018; Ngày hoàn thiện: 26/11/2018; Ngày duyệt đăng: 15/12/2018

* Tel: 0978 960658, Email: tqh@nihe.org.vn