

ẢNH HƯỞNG CỦA TRISODIUM CITRATE LÊN PHỔ HẤP THỤ PLASMON CỦA CÁC HẠT NANO BẠC ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾU LED XANH

Phạm Thị Thu Hà¹, Vũ Xuân Hòa^{2*}

Tóm tắt: Trong bài báo này trình bày kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của lượng trisodium citrate (TSC) lên phổ hấp thụ plasmon của các hạt nano bạc (AgNPs) dưới kích thích của đèn LED. Các AgNPs được chế tạo từ phát triển mầm dạng cầu sang dạng đĩa tam giác khi có kích thích của LED. Kích thước, hình dạng và tính chất quang của AgNPs được khảo sát bằng phổ hấp thụ plasmon UV-Vis, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả chỉ ra rằng, các hạt AgNPs mầm có kích thước trung bình 11 nm, khi được kích thích của LED ở bước sóng 532 nm có mật độ công suất 0,6 mW/cm² các hạt nano bạc biến đổi từ dạng cầu sang dạng tam giác và phụ thuộc vào thời gian chiếu và lượng TSC sử dụng. Phổ hấp thụ plasmon thay đổi tương ứng từ 1 đỉnh cực đại ở bước sóng 401 nm sang 2 đỉnh cực đại. Kết quả nhận được có nhiều hứa hẹn ứng dụng trong cảm biến sinh học, tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS).

Từ khóa: Nano bạc; Hấp thụ plasmon; TEM; SEM.

1. GIỚI THIỆU

Các hạt nano kim loại phân tán tốt trong các môi trường điện môi hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng khả kiến do cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR). Các đặc tính hấp thụ ánh sáng của các hạt nano kim loại bởi LSPR có ý nghĩa quan trọng đối với nhiều trường plasmonic, như pin mặt trời [1], quang xúc tác [2], tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) [3] và trong chẩn đoán sinh học. Bước sóng của ánh sáng dùng để kích thích LSPR không chỉ phụ thuộc vào bản chất của vật liệu kim loại mà còn phụ thuộc vào hình dạng và kích thước của các hạt nano. Trong số các vật liệu nano kim loại, các hạt nano bạc là ứng cử viên tốt nhất cho các ứng dụng plasmonic vì điện trở suất thấp hơn dẫn đến kích thích LSPR mạnh hơn và do bước sóng kích thích LSPR của AgNPs bao phủ gần như toàn bộ trong vùng nhìn thấy bằng cách điều khiển kích thước và hình dạng hạt nano. Ngoài các AgNPs hình cầu, còn có các loại AgNPs dạng khác, như các tấm nano [4], dạng thanh [4, 5], dạng decahedron [5, 6], dạng lập phương [3, 5], dạng dây [7], và dạng bipyramids [8] cũng đã được nghiên cứu trước đó. Một trong những nhóm đầu tiên và tạo ra các đĩa phẳng nano là nhóm Mirkin năm 2001 [9]. Phương pháp chế tạo của họ được tiến hành theo hai bước chính: tạo mầm và phát triển mầm dưới sự chiếu sáng trong vùng nhìn thấy. Sau này, phương pháp chế tạo các hạt nano bạc bất đẳng hướng được cải tiến nhiều bằng cách dùng đèn LED và laser, như nhóm nghiên cứu của PGS Trần Hồng Nhung dùng LED xanh lá để tạo các AgNPs đa hình dạng [10], nhóm của PGS Nguyễn Thế Bình và PGS Phạm Văn Hội đã bắt đầu dùng laser để tạo các AgNPs bất đẳng hướng. Tuy nhiên, để điều khiển được kích thước và hình dạng của AgNPs theo mong muốn còn gặp nhiều khó khăn trong quy trình chế tạo. Một số công bố trước đã khảo sát các tham số ảnh hưởng trực tiếp lên cấu trúc và hình thái của chúng như: nhiệt độ [11], thời gian chiếu LED, công suất chiếu LED,... nhưng chưa đầy đủ. Nghiên cứu của chúng tôi tìm thấy các tham số ảnh hưởng trực tiếp trong giai đoạn tạo mầm, như nồng độ chất khử và chất ổn định TSC. Từ đó dẫn đến kết quả tạo đĩa tam giác AgNPs bị ảnh hưởng. Các nghiên cứu về hình thái và kích thước hạt được đo bằng TEM và SEM. Lượng chất TSC thay đổi làm ảnh hưởng trực tiếp lên phổ hấp thụ plasmon được nghiên cứu chi tiết trong bài báo này.

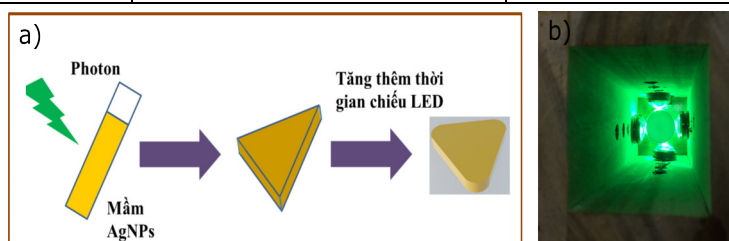
2. THỰC NGHIỆM

Quy trình chế tạo

Các hạt AgNPs dạng tam giác dẹt được chế tạo bằng phương pháp phát triển trung gian plasmon dưới kích thích của LED xanh thông qua 2 giai đoạn chính [12]: Giai đoạn đầu mầm AgNPs dạng cầu nhỏ được tạo bằng phương pháp hóa khử với tác nhân là NaBH_4 với sự có mặt của citrate. Lấy 50ml H_2O cho vào bình cầu đã được làm sạch. Thêm 2ml AgNO_3 (2,5 mM) và 4 ml TSC (2,5 mM) khuấy từ mạnh trong thời gian 3h để đảm bảo phản ứng xảy ra hoàn toàn và các hạt AgNPs có độ đồng đều cao. Giai đoạn phát triển mầm, đèn LED xanh (bước sóng quãng 520 nm và mật độ công suất $0,6 \text{ mW/cm}^2$) được sử dụng chiếu trực tiếp vào dung dịch mầm sau khi chế tạo. Sơ đồ thí nghiệm được trình bày trong hình 1. Hình 1a thể hiện quá trình tạo thành AgNPs dạng tam giác dẹt. Hình 1b là ảnh chụp thí nghiệm khi dùng LED xanh để phát triển mầm. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của lượng TSC lên quá trình tạo mầm được thực hiện như trong bảng 1.

Bảng 1. Thí nghiệm với lượng TSC thay đổi.

Stt	Mẫu	Tỷ lệ nồng độ mol [NaBH ₄]/[AgNO ₃]	TSC (2,5mM) (μl)
1	E1	5:4	50
2	E2		100
3	E3		500
4	E4		1000
5	E5		2500
6	E6		4000

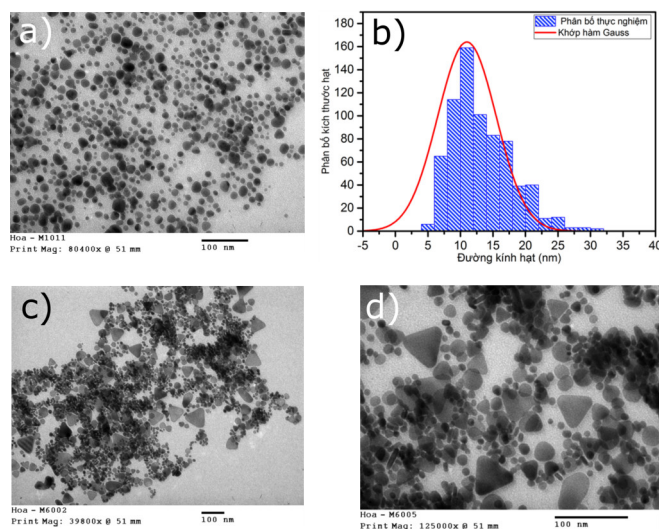


Hình 1. Thí nghiệm chế tạo AgNPs. a) Sơ đồ mô tả 2 giai đoạn chế tạo AgNPs dạng tam giác dẹt. b) Ảnh chụp kỹ thuật số các hạt mầm AgNPs được chiếu LED xanh là ở mật độ công suất $0,6 \text{ mW/cm}^2$.

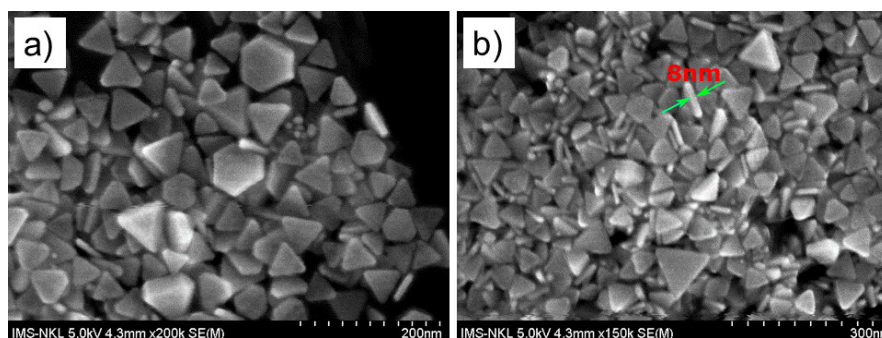
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình dạng và kích thước hạt AgNPs

Để quan sát hình dạng và kích thước của các hạt nano sau khi chế tạo, các dung dịch hạt keo nano này được đo đạc bằng TEM và SEM. Hình 2 là hình ảnh của các hạt nano bạc mầm và nano bạc dạng tam giác dẹt sau khi phát triển bằng chiếu LED xanh dưới TEM. Kết quả hình 2a cho thấy các hạt AgNPs mầm có dạng tựa cầu, đơn phân tán. Kích thước tập trung chủ yếu khoảng 11 nm như trong hình 2b. Điều này cho thấy citrate đóng vai trò tốt là tác nhân ổn định các hạt nano bạc. Khi các hạt mầm AgNPs được chiếu sáng, tùy theo thời gian chiếu, công suất chiếu,... mà các dạng AgNPs được hình thành. Theo tài liệu tham khảo [13], các hạt nano bạc được hình thành trong giai đoạn đầu bởi vì các ion citrate có thể gắn kết ưu tiên với các mặt (111), do đó hạt nhân bạc có dạng tấm và có độ ổn định tương đối cao. Hình 2c và d biểu diễn các hạt nano dạng đĩa (tấm) tam giác với các độ phóng đại khác nhau của mẫu E5 được chiếu LED ở công suất $0,6 \text{ mW/cm}^2$ trong 2h.



Hình 2. Ảnh TEM của các hạt nano bạc sau khi chế tạo. (a)-các mầm nano bạc. (b)- phân bố kích thước hạt tương ứng với ảnh a. (c) và (d) là ảnh TEM ở các độ phóng đại khác nhau của các nano bạc dạng đĩa tam giác đẹt được chế tạo bằng cách chiếu LED.



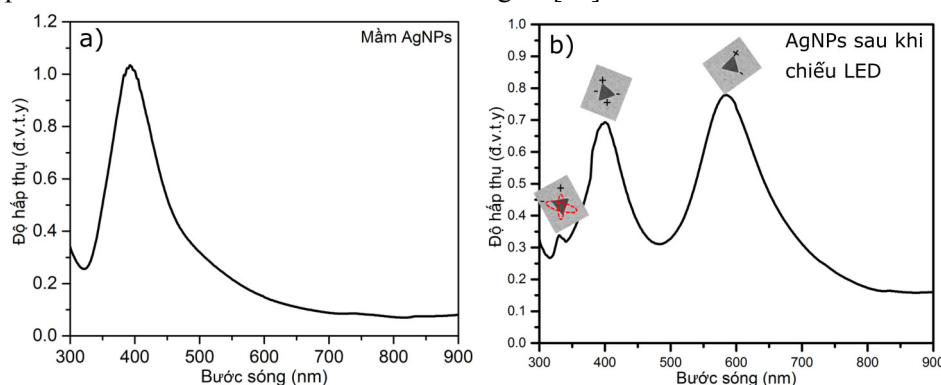
Hình 3. Ảnh SEM của các AgNPs với các độ phóng đại khác nhau.

Để thấy rõ hơn hình dạng của các AgNPs sau chế tạo, hình 3 thể hiện hình thái và kích thước của mẫu E5 ở các độ phóng đại khác nhau sau khi li tâm 12000 vòng/phút. Kết quả cho thấy các AgNPs khá đồng đều và cho quan sát rõ hơn độ dày của tấm nano khoảng 8 nm và chiều dài cạnh 52 nm.

3.2. Phổ hấp thụ của AgNPs

Kết quả đo phổ hấp thụ plasmon cho thấy, đối với các mầm AgNPs phổ hấp thụ có một đỉnh duy nhất ở bước sóng 412 nm (hình 4 a), chứng tỏ các mầm chế tạo được có dạng cầu [12]. Dung dịch chứa các hạt nano mầm có màu vàng nhạt có kích thước khoảng 11 nm. Hình 4 b chỉ ra rằng, phổ hấp thụ plasmon tăng số đỉnh hấp thụ theo thời gian chiếu LED. Điều này chứng tỏ, ở cùng một công suất LED chiếu các hạt AgNPs có số bậc đối xứng giảm khi số đỉnh phổ hấp thụ tăng [14]. Điều này được giải thích rằng: trong quá trình chế tạo mầm, citrate đóng vai trò rất quan trọng trong sự phát triển và ổn định của nano bạc. Khi chiếu sáng bằng LED, các hạt mầm AgNPs hấp thụ ánh sáng tạo ra dao động plasmon bề mặt kích thích phản ứng hóa học của citrate. Từ đó dẫn đến các phân tử citrate trên bề mặt hạt nano bạc bị oxy hóa thành acetonedicarboxylate và nhường lại 2 điện tử trên bề mặt hạt AgNPs mầm. Các ion Ag^+ sẽ bị khử trên bề mặt của các hạt AgNPs mầm. Do đó, hạt mầm sẽ được phát triển có kích thước lớn hơn [15]. Khi có năng lượng photon chiếu đến, các hạt mầm hình cầu hấp thụ ánh sáng đẳng hướng tạo nên các dao động plasmon lưỡng

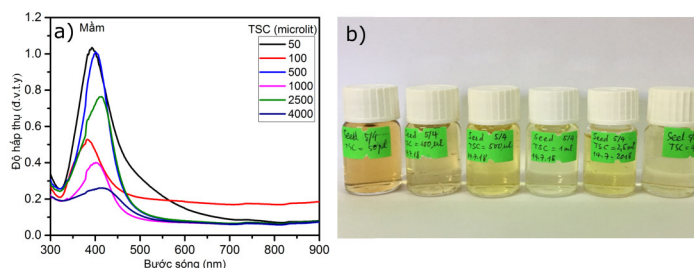
cực. Nếu tiếp tục chiếu sáng, khi đó ánh sáng kích thích sẽ ưu tiên kích thích plasmon dao động lưỡng cực dọc. Dao động lưỡng cực dọc ưu tiên phát triển theo những góc. Do đó, các hạt hình cầu phát triển dị hướng dẫn đến sự hình thành các đĩa nano dạng tam giác dẹt [15]. Mặt khác, so với phổ hấp thụ của các hạt nano mầm chỉ có một đỉnh duy nhất thì đối với các hạt nano dạng đĩa dẹt tam giác xuất hiện thêm một đỉnh hấp thụ có cường độ nhỏ ở bước sóng ngắn hơn (~329 nm). Đây chính là đỉnh đặc trưng cho sự hấp thụ của bề dày của đĩa nano (Hình 4 b). Trong Hình 4b, các chế độ kích thích plasmon tương ứng cho mỗi đỉnh hấp thụ của dung dịch cũng được cung cấp. Ba đỉnh đặc trưng tương ứng với các chế độ kích thích plasmon khác nhau của các nano hình tam giác [14].



Hình 4. Phổ hấp thụ của AgNPs mầm (a) và AgNPs dạng đĩa tam giác dẹt của mẫu E5 với thời gian chiếu 3h (b).

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ TSC

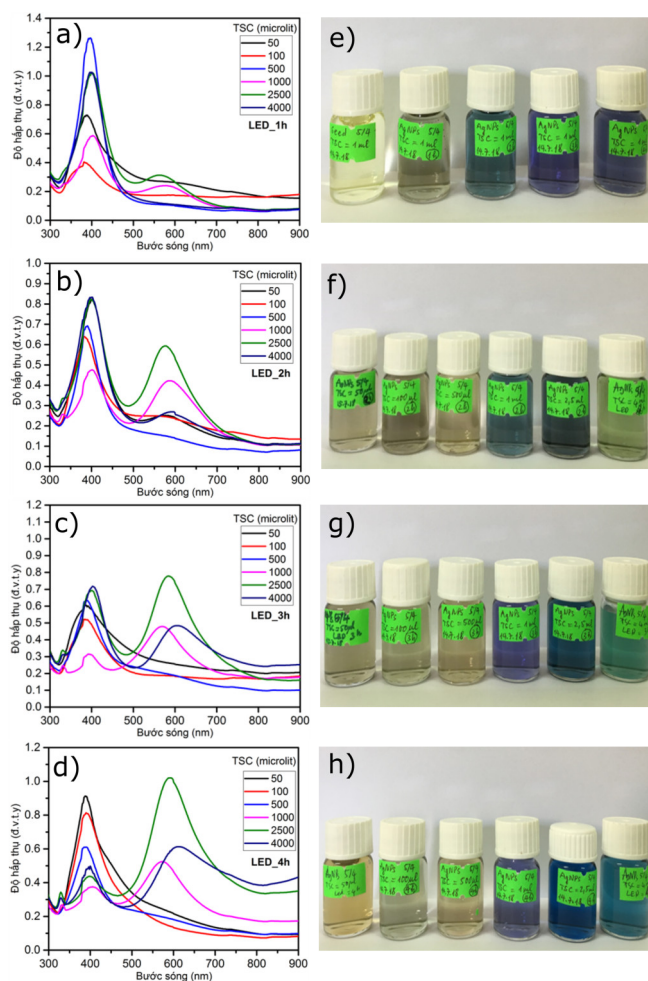
Để nghiên cứu ảnh hưởng của lượng chất TSC lên tính chất quang của AgNPs, phương pháp đo phổ hấp thụ plasmon được lựa chọn. Các mẫu được chế tạo với lượng TSC thay đổi như trình bày trong bảng 1. Lượng TSC được thêm vào ngay trong quá trình tạo mầm, Hình 5 a biểu diễn phổ hấp thụ plasmon của các mầm với lượng chất TSC lần lượt 50, 100, 500, 1000, 2500 và 4000 μl . Kết quả cho thấy, phổ hấp thụ có một đỉnh duy nhất ở các bước sóng lần lượt 393, 383, 401, 401, 413, 419 nm tương ứng với các mẫu có lượng TSC 50, 100, 500, 1000, 2500 và 4000 μl . Điều này chứng tỏ các hạt mầm tạo thành có dạng cầu, kích thước từ vài nm đến 15 nm. Dung dịch chứa các mầm này có màu sắc biến đổi nhẹ từ màu vàng hơi đậm (50 μl TSC) và nhạt dần (4 ml TSC) như Hình 5b. Điều này phù hợp với lý thuyết Mie khi hạt có kích thước lớn thì màu của dung dịch chứa hạt nhạt hơn hạt có kích thước nhỏ và đỉnh phổ plasmon dịch dần về phía sóng dài.



Hình 5. (a)-Phổ hấp thụ plasmon của các mầm AgNPs với lượng chất TSC lần lượt 50, 100, 500, 1000, 2500 và 4000 μl . (b)- Ảnh chụp dung dịch chứa AgNPs mầm tương ứng với các mẫu Hình a.

Hình 6 biểu diễn phổ hấp thụ plasmon của các hạt AgNPs phát triển theo thời gian với các lượng TSC khác nhau. Từ phổ hấp thụ này cho thấy: đối với mẫu chỉ thêm 50, 100 và 500 μl TSC sau 1h chiếu LED thì phổ gần như chưa có sự thay đổi nhiều, chứng

tỏ chưa có sự biến đổi đáng kể về hình dạng hạt. Tiếp tục chiếu LED sau 2 h thì bắt đầu hơi nhú lên đỉnh hấp thụ plasmon thứ 2 (ở 583 nm), chứng tỏ rằng bắt đầu có sự hình thành hạt dị hướng về mặt cấu trúc. Tuy nhiên, dạng phổ này vẫn tiếp tục giữ nguyên cho đến khi chiếu LED đến 4h. Trên ảnh chụp dung dịch chứa các hạt nano này cho thấy màu sắc có sự biến đổi nhẹ từ Hình 5 e-g. Điều này có thể do lượng TSC chưa đủ để cung cấp nhôm citrate bao bọc hạt mầm để quá trình oxi hóa diễn ra khi có photon chiếu tới là thay đổi cấu trúc của hạt.



Hình 6. Phổ hấp thụ plasmon của các hạt AgNPs phát triển theo thời gian với các lượng TSC khác nhau: (a), (b), (c) và (d) được chiếu LED với thời gian tương ứng 1, 2, 3 và 4h. (e), (f), (g) và (h) là ảnh chụp kỹ thuật số các dung dịch chứa các AgNPs tương ứng trong hình a, b, c và d.

Đối với các mẫu được thêm lượng TSC (1000, 2500, 4000 μl) nhiều hơn, nhìn chung phổ hấp thụ biến đổi ngay sau khi chiếu LED 1h và xuất hiện thêm 2 đỉnh plasmon ở 334 nm và 580 nm (mẫu 1000 μl TSC và chiếu 1h). Trong 3 mẫu này, càng tăng thêm lượng TSC và thời gian chiếu LED thì các đỉnh phổ phía sóng dài có xu hướng dịch chuyển đỏ và cường độ phổ hấp thụ tăng. Điều này chứng tỏ các hạt nano lớn dần khi nhận được năng lượng kích thích. Thêm vào đó, nó còn được thể hiện rõ ràng khi quan sát màu sắc của dung dịch chứa các hạt nano này trên hình 6 e-f. Ví dụ như đối với mẫu 4000 μl TSC màu dung dịch biến đổi từ màu ánh tím (LED 1h) sang màu xanh lục đậm (LED 4h). Từ thí nghiệm khảo sát này chứng tỏ rằng, lượng TSC có ảnh hưởng rất lớn đến việc hình

thành mầm và hình dạng cũng như kích thước của AgNPs. Do đó thông qua các thí nghiệm này có thể lựa chọn được lượng TSC cần để có được các hạt AgNPs hình dạng và kích thước như mong muốn.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra ảnh hưởng của lượng TSC lên sự tạo thành mầm và cấu trúc của các AgNPs thông qua phổ hấp thụ plasmon. Khi các hạt AgNPs mầm dạng cầu với kích thước trung bình 11 nm có duy nhất một cực đại hấp thụ plasmon (ở 401 nm) và số cực đại này tăng khi các AgNPs có dạng tam giác dẹt. Kết quả cũng cho thấy khi tăng dần lượng TSC và thời gian chiếu LED thì cực đại plasmon dịch đỏ, chứng tỏ kích thước của hạt lớn dần, chiều dài cạnh của hạt AgNPs vào khoảng 52 nm. Với cùng một công suất chiếu LED, bằng cách điều khiển thời gian chiếu có thể tạo ra các hạt AgNPs có dạng tam giác với kích thước mong muốn. Các hạt nano bạc dạng tam giác này có nhiều hứa hẹn trong ứng dụng SERS bởi dạng góc nhọn của nó.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài cấp Đại học Thái nguyên, mã số ĐH2018-TN06-02.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. H. Choi et al, “*Multipositional Silica-Coated Silver Nanoparticles for High Performance Polymer Solar Cells*”, Nano Lett., Vol. 13, (2013), pp. 2204-2208.
- [2]. M. Honda et al, “*Plasmon-enhanced UV photocatalysis*”, Appl. Phys. Lett. Vol.104, (2014), pp. 061108.
- [3]. Q. Zhang et al, “*Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30-200 nm and Comparison of Their Optical Properties*”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 132, (2010), pp. 11372-11378.
- [4]. T.C. Deivaraj et al, “*Solvent-induced shape evolution of PVP protected spherical silver nanoparticles into triangular nanoplates and nanorods*”, J. Colloid Interface Sci., Vol. 289, (2005), pp. 402-409.
- [5]. B. Chen et al, “*Size-Controlled and Size-Designed Synthesis of nano/Submicrometer Ag Particles*”, Cryst. Growth Des. Vol. 10, (2010), pp. 3378-3386.
- [6]. L.-C. Yang et al, “*One-Pot Synthesis of Monodispersed Silver Nanodecahedra with Optimal SERS Activities Using Seedless Photo-Assisted Citrate Reduction Method*”, J. Phys. Chem. C, Vol. 116, (2012), pp. 24292-24300.
- [7]. Y. Sun et al, “*Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone)*”, Nano Lett., Vol. 3, (2003), pp. 955-960.
- [8]. J. Zhang et al, “*Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30-200 nm and Comparison of Their Optical Properties*”, J. Am. Chem. Soc. Vol. 132, (2010), pp. 12502-12510.
- [9]. M.R. Langille et al, “*Plasmon-Mediated Syntheses of Metallic Nanostructures*”, Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 52, (2013), pp. 13910-13940.
- [10]. Nguyen Thi Bich Ngoc et al. “*Multi-shape silver nanoparticles synthesized by photoinduced method under the irradiation of green LED*”, Hội nghị vật lý chất rắn toàn quốc, 2017.
- [11]. Shan-Wei Lee et al. “*Effect of Temperature on the Growth of Silver Nanoparticles Using Plasmon-Mediated Method under the Irradiation of Green LEDs*”, Materials, Vol. 7, (2014), pp. 7781-7798

- [12]. Z. Yi et al, "Convenient synthesis of silver nanoplates with adjustable size through seed mediated growth approach", *Trans. Nonferrous, Met. Soc. Chin.* Vol. 22, (2012), pp. 865-872.
- [13]. Q. Zhang et al, "A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: Is citrate a "magic" reagent?", *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 18931–18939.
- [14]. R. Jin et al, "Controlling Anisotropic Nanoparticle Growth Through Plasmon Excitation", *Nature*. Vol. 425, (2003), pp. 487–490.
- [15]. Huiying Jia et al, "A simple method to synthesize triangular silver nanoparticles by light irradiation", *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 64, (2006), pp. 956–960.

ABSTRACT

EFFECTS OF TRISODIUM CITRATE ON SYNTHESIS OF TRIANGULAR SILVER NANOPARTICLE BY GREEN LED IRRADIATION METHOD

In this paper, the results show that the investigation of the effect of trisodium citrate (TSC) on plasmon absorption spectra of silver nanoparticles (AgNPs) under green LED irradiation. The AgNPs were prepared by growing spherical into triangular plate disc forms under green LED irradiation. The size, shape and optical properties of AgNPs were investigated by UV-Vis plasmon absorption spectrum, transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM). The results also show that the AgNPs seeds have an average size of 11 nm and when they stimulated by a green LED at a wavelength of 532 nm with a power density of 0.6 mW/cm^2 , AgNPs changed from the spherical form into a triangle and depended on the irradiation time and the amount of TSC used. The plasmon absorption spectrum changes from a maximum peak of 401 nm to two peaks respectively. These results are promising to apply in biosensors, surface enhances Raman scattering.

Keywords: Silver nanoparticles; Plasmon absorption; TEM; SEM.

*Nhận bài ngày 26 tháng 12 năm 2018
Hoàn thiện ngày 14 tháng 01 năm 2019
Chấp nhận đăng ngày 17 tháng 6 năm 2019*

Địa chỉ: ¹ Khoa Hóa học, Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên;
² Khoa Vật lý và Công nghệ, Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên.
* Email: hoavx@tnus.edu.vn.