

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NATRI CITRAT VÀ HÀM LƯỢNG AgNO_3 LÊN KÍCH THƯỚC HẠT NANO BẠC TRONG PVA

Đến Tòa soạn 15-7-2009

NGUYỄN CỬU KHOA¹, CAO VĂN DƯ²

¹Viện Công nghệ Hóa học, Tp. Hồ Chí Minh

²Khoa Công nghệ Hóa học & Thực phẩm Trường Đại học Lạc Hồng, Đồng Nai

ABSTRACT

Silver/polyvinylalcohol nanocomposites are prepared via in situ reduction of silver salt by reducing agent □ hydrazine hydrate (HH) and sodium citrate was used as supportive distribution agent. The solutions and the films are characterized by using UV-Vis, XRD and TEM. XRD patterns are consistent with that for cubic silver. TEM of the nanocomposite film shows particles distribution and size within the film.

I - MỞ ĐẦU

Nano bạc (Ag) được nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như y học, sinh học, môi trường, công nghệ hóa học, điện tử, công nghệ thực phẩm và bao bì [6]. Theo các báo cáo khoa học đã công bố, kích thước và sự phân bố của nano Ag trong PVA ảnh hưởng nhiều đến tính chất sinh học, hóa lý của vật liệu. Vì vậy, nghiên cứu tổng hợp các hạt nano Ag với những kích thước xác định và độ phân bố đồng đều của nano Ag trong composit là vấn đề rất được quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới.

Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi đề cập đến việc nghiên cứu ảnh hưởng của natri xitrat như tác nhân trợ phân bố và ảnh hưởng của hàm lượng AgNO_3 tới kích thước và độ phân bố của hạt nano Ag trong nanocomposit. Các phương pháp phân tích hiện đại như phổ UV — vis, XRD và TEM đã được sử dụng để xác định các tính chất, cấu trúc, kích thước và sự phân bố của hạt nano Ag được tạo thành trong nền PVA. Kết quả thu được là cơ sở khoa học cho các nghiên cứu ứng dụng nanocomposit tiếp theo.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu tổng hợp và các phương pháp nghiên cứu

Polyvinylalcol (MW60.000), bạc nitrat (AgNO_3), hydrazin hydrat (HH), natri xitrat và các hóa chất khác đạt tiêu chuẩn phân tích được mua của hãng Merck.

Tính chất quang học của nanocomposit được xác định bằng phổ UV—vis đo trên máy UV—2450—Shimadzu, cấu trúc của nano Ag được xác định bằng phổ XRD đo trên máy Bruker D8 Advance, ảnh TEM được chụp trên máy JEM 1400.

2. Tổng hợp nanocomposit Ag/PVA

Theo tài liệu [1].

3. Tổng hợp nanocomposit Ag/PVA với sự có mặt của natri xitrat

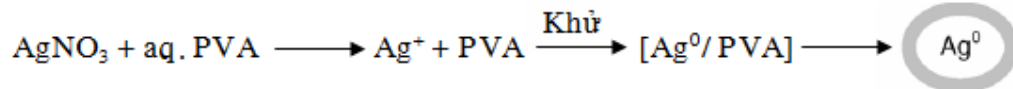
Cho 0,2 g PVA, một lượng natri citrat và một lượng nước cất định trước vào bình phản ứng trên máy khuấy từ và gia nhiệt tới 80°C đến khi đồng nhất, sau đó thêm dung dịch AgNO_3 0,02 M theo một lượng đã định trước. Dung dịch hydrazin

hydrat 0,02 M được thêm vào bằng kim tiêm theo tỉ lệ mol hydrazin/ $\text{AgNO}_3 = 1/1$, thời gian phản ứng được thực hiện 20 phút trong môi trường khí nitơ. Sản phẩm là dung dịch có màu vàng đặc trưng và được kiểm tra bằng phổ UV—vis. Cho bay hơi dung dịch phản ứng thu được màng nanocompozit. Xác định cấu trúc của nano Ag trong PVA bằng XRD, kích thước và sự phân bố của hạt nano Ag trong PVA bằng TEM.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Phản ứng tạo hạt nano Ag trong môi trường PVA

PVA chứa nhóm OH hoạt động có thể tạo phức với ion Ag^+ của dung dịch AgNO_3 . Dưới tác dụng của chất khử hydrazin hydrat, Ag^+ chuyển hóa thành Ag^0 [4].

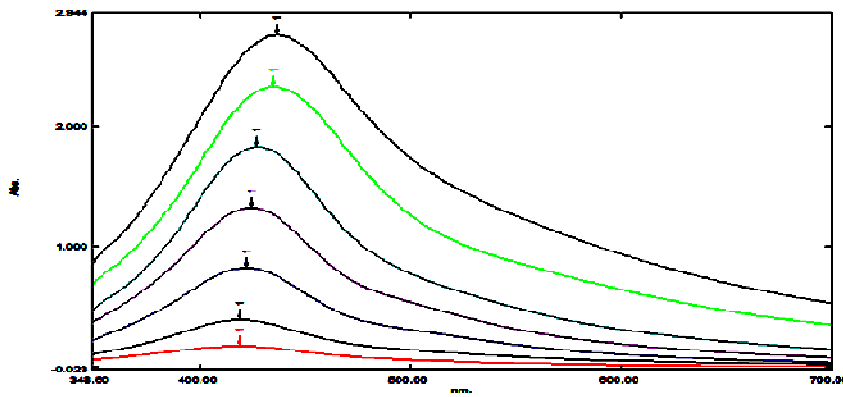


2. Phổ UV—vis của dung dịch nanocompozit theo hàm lượng AgNO_3

Để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng AgNO_3 tới quá trình tổng hợp nanocompozit, các thí nghiệm được tiến hành với hàm lượng AgNO_3 khác nhau (tính theo khối lượng của PVA) từ 1 - 7%.

Các kết quả trên hình 1 chỉ ra rằng khi hàm

lượng AgNO_3 trong hỗn hợp AgNO_3/PVA tăng (từ 1 - 7%) thì độ hấp thụ của nanocompozit Ag/PVA cũng tăng dần và đỉnh hấp thụ của nanocompozit Ag/PVA cũng dịch chuyển dần về phía bước sóng lớn hơn (từ 415,5 - 436,5 nm). Điều đó chứng tỏ rằng, khi hàm lượng AgNO_3 tăng, các hạt Ag tạo thành dễ dàng tụ hợp lại với nhau hơn, dẫn tới kích thước của hạt nano Ag cũng tăng lên [6, 7, 9].

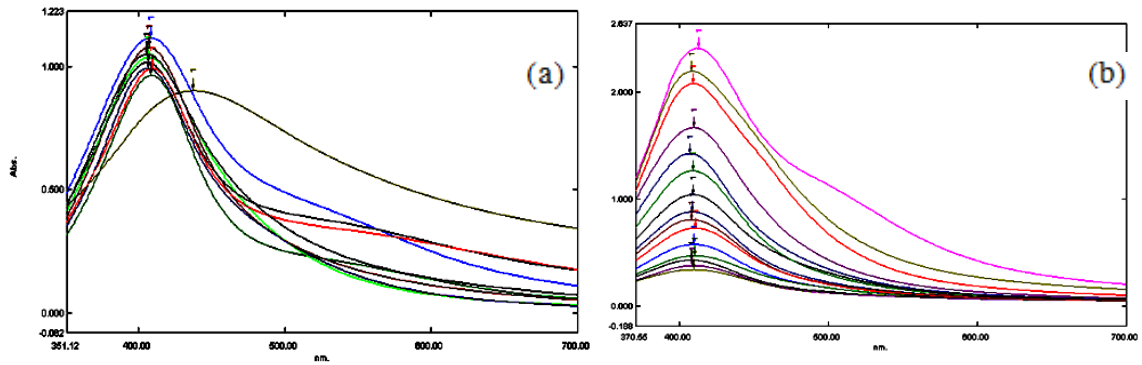


Hình 1: Phổ UV—vis của dung dịch Ag/ PVA tổng hợp từ AgNO_3/PVA với các hàm lượng khác nhau (1 - 7%)

3. Phổ UV—vis của dung dịch nanocompozit theo hàm lượng natri xitrat

Để nghiên cứu ảnh hưởng của natri citrat tới kích thước hạt nano Ag, các thí nghiệm được tiến hành với hỗn hợp cố định $\text{AgNO}_3/\text{PVA} = 7\%$, natri xitrat được định lượng theo tỉ lệ khối lượng natri xitrat/ $\text{AgNO}_3 = 0,0; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5$.

Các kết quả trên hình 2a cho thấy, mẫu không có natri xitrat có đỉnh hấp thụ ở bước sóng 437 nm, các mẫu có natri xitrat có các đỉnh hấp thụ ổn định từ 405,5 - 409 nm. Như vậy kích thước các hạt nano Ag tạo thành khi có mặt natri xitrat sẽ nhỏ hơn so với khi không có natri citrat và kích thước này không thay đổi theo hàm lượng natri xitrat [6 - 9].



Hình 2: Phổ UV — vis của dung dịch Ag/PVA (a) theo hàm lượng natri citrat; (b) tổng hợp từ $\text{AgNO}_3/\text{PVA} = 1 - 15\%$, natri citrat/ $\text{AgNO}_3 = 0,1$

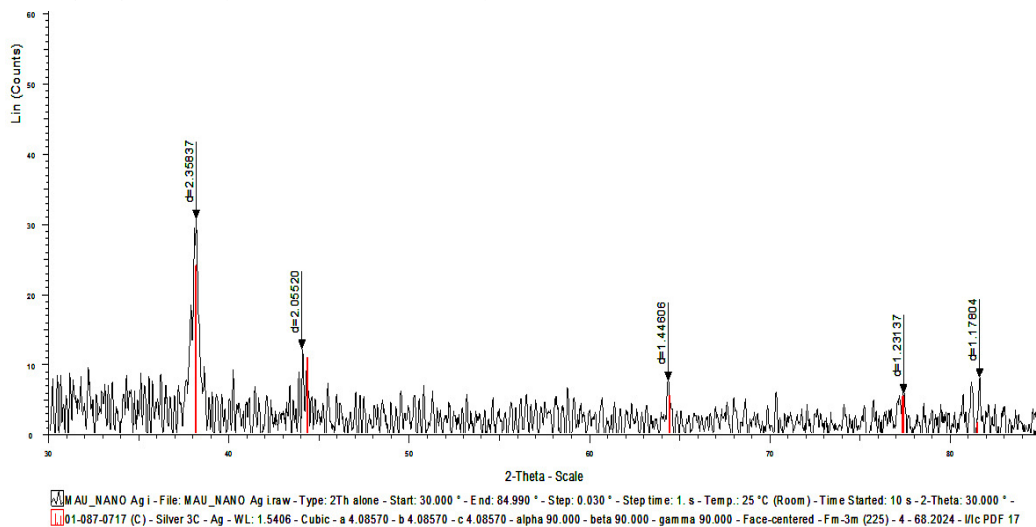
4. Phổ UV — vis của dung dịch nanocompozit theo hàm lượng Ag trong hỗn hợp AgNO_3/PVA khi có mặt natri xitrat

Các thí nghiệm được tiến hành với hàm lượng AgNO_3 (tính theo khối lượng PVA) khác nhau từ 1 - 15%, hàm lượng natri xitrat sử dụng theo tỉ lệ khối lượng natri xitrat/ $\text{AgNO}_3 = 0,1$ trong quá trình tổng hợp nanocompozit Ag/PVA. Kết quả trên hình 2b cho thấy, độ hấp thụ của nanocompozit tăng theo hàm lượng Ag; Giá trị bước sóng các đỉnh hấp thụ với hàm lượng AgNO_3/PVA từ 1 - 14% dao động từ 408 - 410 nm. Như vậy, khi có mặt natri citrat, các hạt nano Ag sinh ra sẽ có kích thước ổn định với hàm lượng AgNO_3 thay đổi từ 1 - 14%. Tuy

nhien, khi hàm lượng AgNO_3 lên tới 15%, đỉnh hấp thụ dịch lên 415 nm, cho thấy có dấu hiệu gia tăng kích thước của nano Ag khi sử dụng hàm lượng AgNO_3 cao tới 15% [2, 3, 5, 9].

5. Kết quả chụp XRD

Từ kết quả XRD trên hình 3 cho thấy 5 đỉnh có cường độ cao nhất hoàn toàn trùng hợp với phổ chuẩn của kim loại Ag tại vị trí giá trị các góc $2\theta = 38^\circ$ ($d = 2,35837$); $44,2^\circ$ ($d = 2,05520$); $64,4^\circ$ ($d = 1,44606$); $77,6^\circ$ ($d = 1,23137$) và $81,6^\circ$ ($d = 1,17804$) tương ứng với các mặt {111}, {200}, {220}, {311} và {222} thuộc ô mạng Bravais trong cấu trúc Fcc của kim loại Ag [1, 4, 6, 8].



Hình 3: Phổ XRD của nanocompozit Ag/PVA

6. Kết quả chụp TEM

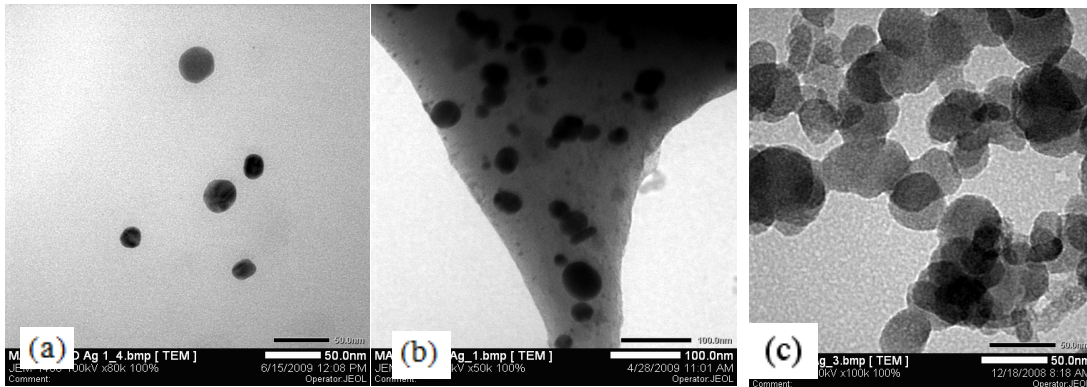
a) Ảnh TEM của nanocompozit tổng hợp từ $AgNO_3/PVA$

Hình 4a cho thấy, với hàm lượng $AgNO_3$ là 1% so với PVA, các hạt nano Ag được tạo thành chủ yếu là hình cầu với kích thước trong khoảng từ 10 — 30 nm và phân bố đều trong PVA. Với hàm lượng $AgNO_3$ là 4% so với PVA (hình 4b), các hạt nano Ag được tạo thành chủ yếu là hình cầu với kích thước từ 10 — 50 nm và phân bố không đều, có hiện tượng kết tụ lại nhau. Với hàm lượng $AgNO_3$ là 6% (hình 4c) so với PVA, các hạt nano Ag được tạo thành chủ yếu là hình cầu với kích thước từ 10 — 50 nm và kết tụ lại với nhau.

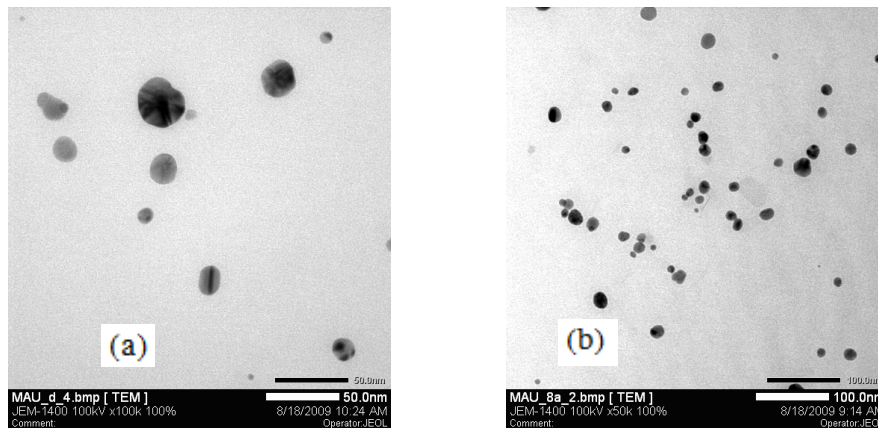
Như vậy, khi hàm lượng $AgNO_3$ tăng, kích thước hạt nano Ag tăng theo, kết quả này phù hợp với kết quả chụp UV—vis. Khi hàm lượng $AgNO_3$ nhỏ (1%), độ phân bố của hạt nano Ag đều, nhưng khi hàm lượng $AgNO_3$ tăng (4%), có hiện tượng kết tụ lại với nhau và khi hàm lượng $AgNO_3$ tăng lên 6%, các hạt nano Ag kết tụ lại với nhau.

b) Ảnh TEM của nanocompozit tổng hợp từ $AgNO_3/PVA$ có natri xitrat

Hình 5a và 5b cho thấy, với hàm lượng $AgNO_3$ là 3% và 7% so với PVA, các hạt nano Ag được tạo ra chủ yếu có dạng hình cầu với kích thước khoảng từ 5 - 30 nm và phân bố đều trong nền PVA.



Hình 4: Ảnh TEM của (a) nanocompozit ($Ag/PVA = 1\%$); (b) nanocompozit ($Ag/PVA = 4\%$); (c) nanocompozit ($Ag/PVA = 6\%$), natri xitrat/PVA = 0,0



Hình 5: Ảnh TEM của (a) nanocompozit ($Ag/PVA = 3\%$); (b) nanocompozit ($Ag/PVA = 7\%$), natri xitrat/ $AgNO_3 = 0,1$

Như vậy, sự có mặt của natri xitrat giúp tăng độ phân ly của dung dịch PVA, làm cho ion Ag^+ phân tán tốt hơn, bền hơn trong dung dịch PVA. Do đó các hạt nano Ag tạo thành có kích thước nhỏ và phân bố đều ngay cả khi hàm lượng AgNO_3 tăng đến 7%. Kết quả này phù hợp với phổ UV—vis.

IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp nanocompozit trên cơ sở Ag/PVA bằng phương pháp hóa học với tác nhân khử là hydrazin hydrat và chất trợ phân bố natri xitrat. Hình thái cấu trúc của nanocompozit Ag/PVA được kiểm tra bằng phổ UV—vis, XRD và TEM.

Khi không có natri xitrat, với hàm lượng AgNO_3 tăng, kích thước nano Ag tăng. Tuy nhiên, khi có mặt natri xitrat, kích thước của nano Ag được ổn định và không thay đổi theo hàm lượng natri xitrat và các hạt nano Ag phân bố đều hơn trong nền PVA.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Cửu Khoa, Cao Văn Dư, Trịnh Thị Thanh Huyền. Tạp chí Hóa học, Vol. 47(4A), 596 - 600 (2009).
2. Jun Ping Zhang, Li Qi Sheng, Ping Chen.

Liên hệ: **Nguyễn Cửu Khoa**

Viện Công nghệ Hóa học

Số 1 Mạc Đĩnh Chi, Quận 1, Tp. Hồ Chí Minh.

Chinese Chemical Letters, Vol. 14(6), 645 - 648 (2003).

3. Cuiying Wang, Jiye Fang, Jibao He, Weilei Zhou, and Kevin L. Stokes. Journal of Colloid and Interface Science, 260 440 - 442 (2003).
4. P. K. Khanna, Narendra Singh, Shobhit Charan, V. V. S. Subbarao, R. Gokhale, U. P. Mulik, Materials Chemistry and Physics, 93, 117 - 121 (2005).
5. N. V. Serebryakova, O. Ya. Uryupina, and V. I. Roldughin. Colloid Journal, Vol. 67(1), 79 - 84 (2005).
6. E. Jiménez, Kamal Abderrafi, Juan Martínez-Pastor, Rafael Abargues, José Luís Valdés, Rafael Ibáñez, Superlattices and Microstructures, 749 - 756 (2007).
7. Szilvia Papp, Rita Patakfalvi, and Imre Dékány. Original Scientific Paper, 80, 493 - 502 (2007).
8. S. Navaladian, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan and R. P. Viswanath. Nanotechnology, 19, 45603 - 45610 (2008).
9. Demberelnyamba Dorjnamjin, Maama Ariunaa and Young Key Shim. International Journal of Molecular Sciences, 9, 807 - 820 (2008).