Tạp chí Hóa học, T. 47 (2), Tr. 174 - 179, 2009

CHẾ TẠO VÀNG NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾU XẠ

Đến Tòa soạn 28-8-2008

NGUYỄN QUỐC HIẾN[1*], ĐẶNG VĂN PHÚ[1], NGUYỄN THỊ KIM LAN[1], NGUYỄN TUỆ ANH[1], NGUYỄN XUÂN DUNG[1], BÙI DUY DU[2], NGUYỄN THỊ PHƯƠNG PHONG[3], BÙI DUY CAM[4]

[1]*Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ, Viện NLNT Việt Nam*

[2]*Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

[3]*Phòng Thí nghiệm Công nghệ Nano, ĐH QG Tp. HCM*

[4]*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội*

SUMMARY

Gold nanoparticles were prepared by γ-irradiation of $HAuCl_4$ aqueous solution using chitosan as stabilizer. The particles have a Plasmon absorption band with maximum wavelength in the range of 520 - 534 nm. The average size of gold nanoparticles observed by transmission electron microscope (TEM) was of 25.3; 23.4 and 16.4 nm for 0.5; 1.0 and 2.0% chitosan respectively. The effect of Au^{3+} concentration on the particle size and the stability of gold colloidal nanoparticles with storage time were also studied.

I - MỞ ĐẦU

Trong các công trình trước đây chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo bạc nano bằng phương pháp chiếu xạ gamma Co-60 sử dụng các chất ổn định khác nhau (PVA, PVP, chitosan) và khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Ag^+, chất ổn định đến kích thước và phân bố kích thước hạt bạc nano [1 - 4]. Phương pháp chiếu xạ, ngoài một số thuận lợi và ưu điểm như quá trình phản ứng tiến hành ở nhiệt độ thường, sản phẩm có độ tinh khiết cao,.. [2] còn có một ưu điểm đặc thù đó là khả năng chế tạo hạt kim loại nano có kích thước nhỏ hơn so với phương pháp khử hóa học. Ví dụ ở cùng nồng độ Au^{3+} là 1 mM, kích thước hạt Au nano nhận được là 10±3 nm và 35±7 nm tương ứng đối với phương pháp chiếu xạ gamma Co-60 và khử hóa học dùng citrat [5]. Về cơ chế tạo hạt kim loại nano đã trình bày trong các công trình trước đây là do sản phẩm phân ly bức xạ nước chủ yếu là electron solvat (e_{aq}^-) khử ion kim loại [4 - 6]. Đối với Au^{3+}, cơ chế quá trình khử bằng phương pháp chiếu xạ chưa được nghiên cứu nhiều nhưng theo đề xuất của các tác giả [6, 7] có các giai đoạn trung gian như sau:

$$e_{aq}^- + Au^{3+} \rightarrow Au^{2+} \quad (1)$$

$$2Au^{2+} \rightarrow Au^{3+} + Au^{1+} \quad (2)$$

$$e_{aq}^- + Au^{1+} \rightarrow Au^{o} \quad (3)$$

$$nAu^{o} \rightarrow Au_n \quad (4)$$

Au^{1+} tích tụ ở dạng $AuCl_2^-$ sẽ không bị khử cho đến khi Au^{3+} hoàn toàn bị khử hết.

Vàng nano được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác hiệu năng cao oxihóa khí CO ở nhiệt độ thấp và oxi hóa chọn lọc hyđrocacbon [8], chẩn đoán và điều trị ung thư [9 - 11], xác định pháp y dấu vân tay [12], cảm biến xác định hàm lượng glucose [13], khí CO [14], kim loại nặng [15], chế tạo mỹ phẩm và vi mạch trong các thiết bị điện tử,.. .

Vàng nano được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học dùng natri citrat đã được Turkevich xây dựng thành qui trình chuẩn (standard protocol), còn gọi là phương pháp Turkevich

[16,17]. Mặc dù vậy nhiều chất khử khác cũng được nghiên cứu để chế tạo vàng nano như dimethylformamit [18], polyacrylat [19], chitosan [20], glucose [21],.. . Phương pháp chiếu xạ chế tạo vàng nano cũng đã được nghiên cứu [5 - 7], tuy nhiên việc chọn chất ổn định, tác nhân bắt gốc tự do, nồng độ của Au^{3+},.. để đạt yêu cầu về kích thước, độ phân bố và độ ổn định của hệ keo vàng nano vẫn cần phải được tiếp tục khảo sát.

Trong công trình này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ chất ổn định chitosan và nồng độ Au^{3+} đến kích thước và phân bố kích thước hạt vàng nano chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ gamma Co-60.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu, hóa chất

$HAuCl_4$ và nước là sản phẩm tinh khiết của Merck, Đức. NaOH, axit lactic loại tinh khiết của Trung Quốc. Chitosan độ đề axetyl ~70%, Mw = 130.000 là sản phẩm Trung tâm VINAGAMMA, Tp. HCM.

2. Phương pháp

a) Chuẩn bị mẫu và chiếu xạ

Hòa tan chitosan vào axit lactic 2%, trung hòa bằng dung dịch NaOH 2 M cho đến pH = 5,0 - 5,5. Hòa một lượng thích hợp $HAuCl_4$ vào dung dịch đã chuẩn bị ở trên. Đưa dung dịch Au^{3+} vào lọ thủy tinh có nút vặn kín và sục khí Nitơ khoảng 15 phút. Chiếu xạ được tiến hành trên nguồn gamma SVST/Co-60/B tại Trung tâm VINAGAMMA với liều xạ 8 kGy.

b) Đo phổ UV-Vis

Mẫu sau khi chiếu xạ để ổn định qua đêm. Pha loãng dung dịch keo vàng nano bằng nước đến nồng độ 0,1 mM (tính theo nồng độ Au^{3+} ban đầu). Đo phổ UV-Vis trên máy UV-2401PC, Shimadzu, Nhật Bản, dùng cuvet thạch anh 1cm. Theo dõi độ ổn định (phổ UV-Vis) của dung dịch keo Au nano theo thời gian lưu giữ tại nhiệt độ phòng.

c) Chụp ảnh TEM

Chụp ảnh TEM các mẫu vàng nano được thực hiện trên máy JEM 1010, JEOL, Nhật Bản. Kích thước và phân bố kích thước hạt được xác định bằng phương pháp đếm hạt từ ảnh TEM với tổng số ~ 500 hạt/mẫu.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các loại polyme như polyvinyl pyrolidon, polyvinyl ancol, poly natri acrylat, chitosan,.. được sử dụng khá phổ biến làm chất ổn định chế tạo hạt kim loại nano do khả năng liên kết phối trí với ion kim loại và giữ độ ổn định hệ keo (colloidal nanoparticles) sau khi ion kim loại bị khử thành nguyên tử và kết tụ thành hạt kích thước cỡ nanomet (10^{-9} m). Tùy thuộc vào loại polyme và khối lượng phân tử mà nồng độ phải được lựa chọn sao cho phù hợp đối với một nồng độ ion kim loại để đạt được kích thước hạt nano theo yêu cầu. Đối với một nồng độ của ion kim loại thì khi tăng nồng độ chất ổn định kích thước hạt kim loại nano giảm và sẽ đạt giá trị tới hạn mà tại nồng độ đó kích thước hầu như không thay đổi hay giảm không đáng kể khi tiếp tục tăng nồng độ chất ổn định, ví dụ 20mM Ag^+/2% PVA [2]. Về ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại, xu hướng chung là khi tăng nồng độ kích thước hạt sẽ tăng lên [2 - 5].

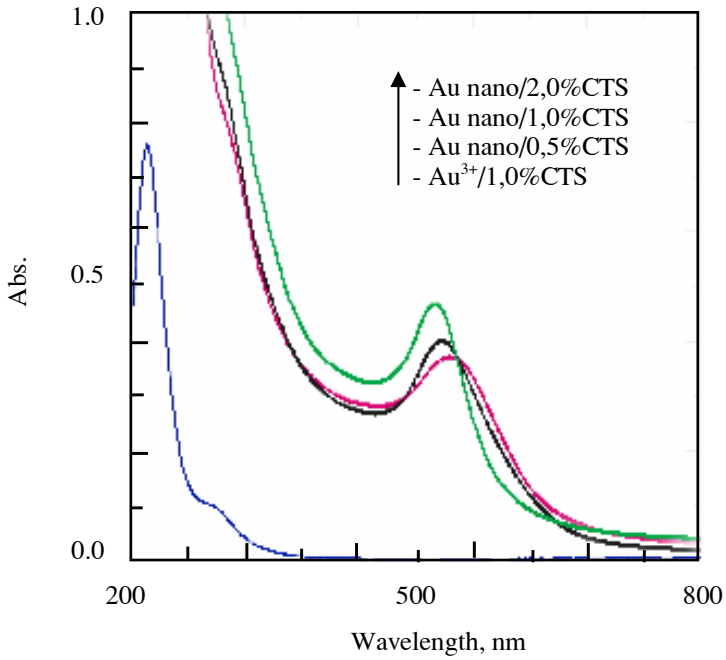
Hiệu suất tạo thành tác nhân khử trong dung dịch nước đối với bức xạ gamma là 6/100 eV (6 reducing spieces/100 eV) tương đương ~0,6 μM/J [22]. Trên cơ sở đó, liều xạ lý thuyết để khử 1 mM Ag^+ là 2 kGy và 1 mM Au^{3+} là 6 kGy. Liều xạ sử dụng 8 kGy là đảm bảo khử hoàn toàn 0,5 — 1,0 mM Au^{3+} thành vàng kim loại. Kết quả kiểm tra bằng phổ UV-Vis không có sự khác biệt về giá trị mật độ quang trong khoảng liều xạ từ 8 - 16 kGy chứng tỏ ion vàng đã được khử hết.

Kết quả bảng 1 cho thấy, khi tăng nồng độ chitosan thì λ_{max}, kích thước hạt vàng nano d (nm) giảm và ngược lại mật độ quang có xu hướng tăng lên. Kết quả về λ_{max} nhận được phù hợp với các công trình trước đây là 522 - 546 nm tương ứng với kích thước hạt 10 — 50 nm, sử dụng PVP làm chất ổn định [5] và 522 nm với kích thước hạt là 10 - 16 nm, sử dụng chitosan vừa là chất khử vừa là chất ổn định [20]. Từ kết quả nhận được (bảng 1) cho thấy để chế tạo vàng nano kích thước hạt nhỏ hơn 16 nm thì phải giảm nồng độ ion vàng xuống nhỏ hơn

0,5 mM và/hoặc là phải tăng nồng độ chitosan lớn hơn 2%.

Bảng 1: Đặc trưng tính chất của vàng nano theo nồng độ chitosan (0,5 mM Au^{3+})

Chitosan, %	λ_{max}, nm	Mật độ quang	D, nm
0,5	534,0	0,376	25,3±1,2
1,0	527,5	0,433	23,4±0,9
2,0	520,5	0,469	16,4±0,8



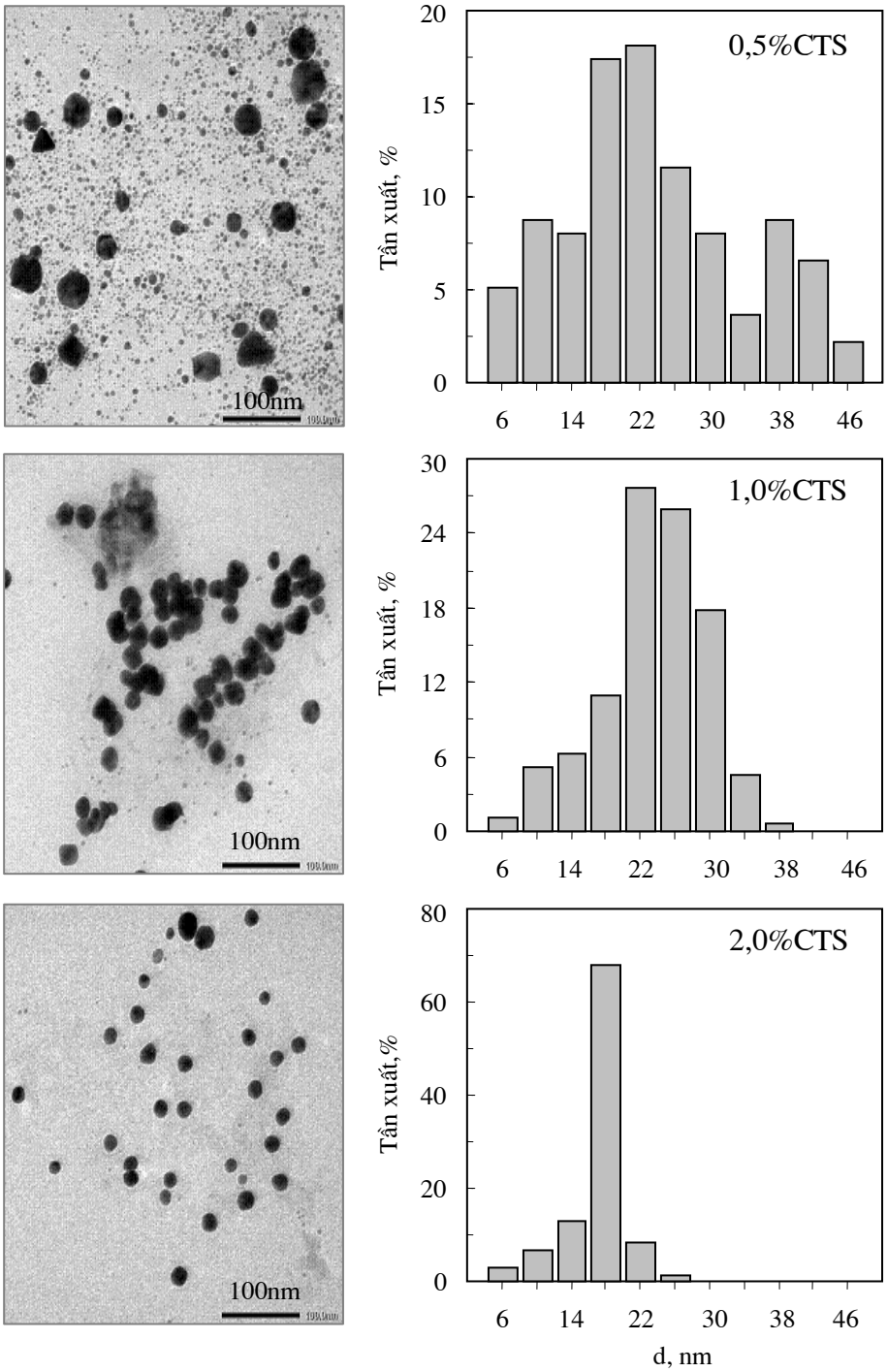
Hình 1: Phổ UV-Vis của mẫu vàng nano/chitosan (0,5; 1,0 và 2,0%)

Mật độ quang của dung dịch keo vàng nano/chitosan hầu như không thay đổi sau 6 tháng bảo quản ở nhiệt độ phòng, chứng tỏ hệ keo vàng chế tạo được có độ ổn định rất tốt. Mặt khác khi pha loãng bằng nước đến nồng độ 0,1 mM sau thời gian 2 tháng hệ keo vẫn ổn định tốt, mật độ quang không thay đổi.Kết quả bảng 2 cho thấy khi tăng nồng độ Au^{3+} từ 0,5 mM lên 1 mM kích thước trung bình hạt vàng nano thay đổi không đáng kể nhưng phân bố kích thước hạt thay đổi rõ rệt.

Hình 3 cho thấy kích thước hạt phân bố thành hai vùng và không theo kiểu hình chuông (Gausian distribution). Ảnh TEM mẫu vàng nano 1 mM/1%chitosan (hình 3) còn cho thấy ngoài hạt hình cầu còn xuất hiện hạt dạng hình đa giác. Như vậy đối với phương pháp chiếu xạ, để đạt được hạt vàng nano dạng hình cầu và phân bố đồng nhất thì việc lựa chọn nồng độ Au^{3+} và nồng độ chất ổn định là rất quan trọng.

Bảng 2: Đặc trưng tính chất của vàng nano theo nồng độ Au^{3+} (1% chitosan)

Au^{3+}, mM	λ_{max}, nm	Mật độ quang	D, nm
0,5	527,5	0,433	23,4±0,9
1,0	535,0	0,400	24,1±3,7

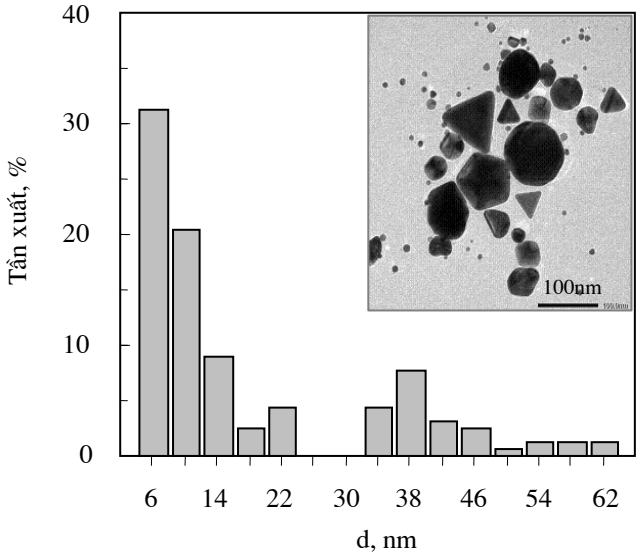


Hình 2: Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt vàng nano/chitosan

IV - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu chế tạo vàng nano kích thước hạt trong khoảng 16 - 25 nm bằng phương pháp chiếu xạ gamma Co-60 sử dụng chitosan làm chất ổn định. Đối với 0,5 mM Au^{3+}, nồng độ chitosan

cần phải lớn hơn 1% thì hạt vàng nano thu được dạng hình cầu và có độ đồng nhất cao. Dung dịch keo vàng nano/chitosan có độ ổn định tốt sau 6 tháng bảo quản ở nhiệt độ phòng.



Hình 3: Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt Au nano 1mM/1% chitosan

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bùi Duy Du, Đặng Văn Phú, Nguyễn Triệu, Nguyễn Quốc Hiến. Tạp chí Hóa học và ứ ng dụng, 3 (63), 40 - 43 (2007).
2. Bùi Duy Du, Đặng Văn Phú, Bùi Duy Cam, Nguyễn Quốc Hiến. Tạp chí Hóa học, T. 45 (ĐB), 136 - 140 (2007).
3. Đặng Văn Phú, Bùi Duy Du, Nguyễn Triệu, Võ Thị Kim Lăng, Nguyễn Quốc Hiến. Tạp chí Khoa học và Công nghệ (2008) (đang in).
4. Bui Duy Du, Dang Van Phu, Nguyen Ngoc Duy, Nguyen Thi Kim Lan, Vo Thi Kim Lang, Ngo Vo Ke Thanh, Nguyen Thi Phuong Phong, Nguyen Quoc Hien. J. Exper. Nanosci., 3(3), 207 - 213 (2008).
5. T. Li, H. G. Park, S. H. Choi. Mater. Chem. Phys., 105, 325 - 330 (2007).
6. J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J. L. Marignier, M. O. Delcourt. New J. Chem., 1239 - 1255 (1998).
7. A. Henglein. Langmuir, 15, 6738 - 6744 (1999).
8. K.C. Wu, Y.L. Tung, C.C. Dai. Nano-gold catalyst and process for preparing the same, US Patent No. 6911413 (2005).
9. http://www.physorg.com/news4023.htlm.
10. G.F. Paciotti, D.G.I. Kingston, L. Tamarkin. Drug Dev. Res., 67, 47 - 54 (2006).
11. S.E. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Lu, X. Li, Y. Xia. Adv. Mater., 19 (20), 3177 - 3184 (2007).
12. A. Becue, C. Champod, P. Margot. Forensic Sci. Inter., 168, 169 - 176 (2007).
13. X. Ren, X. Meng, F. Tang. Sensors and Actuators B, 110, 358 - 363 (2005).
14. C. Chen, J. He, D. Xu, X. Tan, X. Zhou, X. Wang. Sensors and Actuators B, 107, 866 - 871 (2005).
15. A. Sugunan, C. Thanachayanont, J. Dutta, J. G. Hilborn. Sci. Technol. Adv. Mater., 6, 335 - 340 (2005).
16. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier. J. Discuss. Faraday Soc., 11, 55 - 62 (1951).

17. J. Turkevich, G. Kim. Science, 169, 873 - 879 (1970).
18. I. P. Santos, L. M. L. Marzan. Langmuir, 18, 2888 - 2894 (2002).
19. I. Hussain, M. Brust, A. J. Papworth, A. I. Cooper. Langmuir, 19, 4831 - 4835 (2003).
20. H. Huang, X. Yang. Carbohydr. Res., 339, 2627 - 2631 (2004).
21. P. Raveendran, J. Fu, S. L. Wallen. Green Chem., 8, 34 - 38 (2006).
22. S. Remita, P. Fontaine, C. Rochas, F. Muller, M. Goldman. Eur. Phys. J. D 34, 231 - 233 (2003).