



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
2-0002024

(51)⁷ **B22F 9/00, 9/24**

(13) **Y**

(21) 2-2018-00343

(22) 10.02.2015

(67) 1-2015-00491

(45) 27.05.2019 374

(43) 25.11.2015 332

(73) **VIỆN VẬT LÝ, VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
(VN)**

Tòa nhà 2H, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội.

(72) **Nghiêm Thị Hà Liên (VN)**

(54) **QUY TRÌNH CHẾ TẠO CÁC HẠT NANO VÀNG PHÂN TÁN TRONG DUNG
DỊCH NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP NUÔI MẦM**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chế tạo các hạt nano vàng phân tán trong dung dịch nước bằng phương pháp nuôi mầm, quy trình này bao gồm các bước sau:

(a) tạo ra các mầm nano vàng;

(b) tạo ra dung dịch tiền chất HAuCl_4 có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,0001M đến 0,01M và điều chỉnh độ pH của dung dịch này bằng dung dịch kali cacbonat đến độ pH nằm trong khoảng từ 8,5 đến 9,5 để tạo ra dung dịch vàng hydroxit;

(c) bổ sung dung dịch chứa các mầm nano vàng vào dung dịch vàng hydroxit sao cho nồng độ của mầm trong dung dịch sau bổ sung nằm trong khoảng từ 1×10^{10} đến 2×10^{14} hạt/ml, sau đó bổ sung từ từ HCHO đến vừa đủ để khử hoàn toàn vàng hydroxit trên bề mặt mầm nano vàng, nhờ thế tạo ra dung dịch chứa các hạt nano vàng; và

(d) tùy ý, sử dụng dung dịch chứa các hạt nano vàng thu được ở bước (c) thay cho dung dịch mầm nano vàng và lặp lại nhiều lần bước (c) đến khi thu được hạt nano vàng có kích thước cần thiết.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập tới quy trình chế tạo hạt nano kim loại quý, đặc biệt là kim loại vàng bằng phương pháp nuôi mầm để tạo ra các hạt nano có kích thước lớn hơn và kiểm soát được hình dạng, kích thước một cách dễ dàng.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hạt nano vàng là một trong những loại hạt nano được sử dụng rộng rãi nhất, ứng dụng trong hóa học, phân tích sinh học, y sinh, quang học và công nghệ nano. Đã biết nhiều phương pháp để tổng hợp các hạt nano vàng. Khả năng kiểm soát kích thước, hình dạng và độ đơn phân tán của các hạt nano vàng là một trong những yêu cầu quan trọng để hướng được tới các ứng dụng nêu trên. Bởi vì các tính chất điện, quang và hóa/sinh được khai thác trong những ứng dụng này là phụ thuộc mạnh vào kích thước, hình dạng và độ đơn phân tán của các hạt nano. Hiện nay, chỉ có một số ít quy trình chuẩn đã được thiết lập cho phép việc chế tạo các hạt nano vàng với kích thước, hình dạng mong muốn và có độ đơn phân tán cao.

Quy trình chế tạo các hạt nano vàng bằng phương pháp nuôi mầm là phát triển các mầm vàng kích thước nhỏ hơn thành các hạt có kích thước lớn hơn bằng cách dùng tiền chất HAuCl_4 . Các hạt mầm vàng có vai trò như các trung tâm hạt nhân và bằng cách kiểm soát điều kiện nuôi như: thay đổi cả nồng độ mầm và nồng độ của tiền chất, kích thước các hạt nano mong muốn có thể được tạo thành. Các hạt nano vàng có kích thước trung bình mong muốn, được tách khỏi các tác nhân khử/bảo vệ dư thừa bằng cách ly tâm hoặc quá trình phù hợp khác.

Một quy trình phát triển hạt nano vàng có đường kính tới 200nm sử dụng tiền chất là HAuCl_4 và sử dụng tri natri xitrat vừa là tác nhân khử vừa là

tác nhân bảo vệ và được nuôi ở nhiệt độ cao từ 90°C đến 100°C với nhiều bước phát triển liên tiếp sử dụng mầm vàng đường kính nhỏ từ 10 nm được mô tả trong bài báo của Neus G. Bastus, Joan Comenge và Victor Punters, “Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening”, *Langmuir* 2011, volume 27, pages 11098–11105. Quy trình này cho phép điều chỉnh kích thước trong khoảng rộng, nhưng kích thước hạt nano vàng nhận được không nhỏ hơn 10 nm và yêu cầu nhiệt độ chế tạo trong khoảng 90 đến 100°C.

Quy trình này cũng được mô tả trong bài báo của Jana, N.R.; Gearheart, L.; Murphy, C.J., “Seeding Growth for Size Control of 5-40 nm Diameter Gold Nanoparticles”, *Langmuir* 2001, Volume 17, No. 22, pages 6782-6786. Quy trình chế tạo các hạt nano vàng như được mô tả bởi Jana và cộng sự cũng sử dụng tri natri xitrat làm tác nhân bảo vệ và HAuCl_4 được khử bằng tác nhân tetrahydroborat natri. Chất xetyltrimetylamonium bromua (CTAB) cũng được sử dụng làm tác nhân ổn định. Trong quy trình của Jana và cộng sự, trước tiên các hạt mầm có đường kính khoảng $3,5 \pm 0,7 \text{ nm}$ được chuẩn bị. Các hạt này sau đó được tổng hợp thành hạt lớn hơn với đường kính xấp xỉ $5,5 \pm 0,6 \text{ nm}$ và $8,0 \pm 0,8 \text{ nm}$ bằng cách thay đổi CTAB và lượng mầm. Khi sử dụng các hạt $8,0 \pm 0,8 \text{ nm}$ làm mầm, các hạt có đường kính xấp xỉ $17,0 \pm 2,5 \text{ nm}$ được tạo thành. Cuối cùng, sử dụng hạt 17 nm làm mầm, các hạt lớn hơn xấp xỉ $35 \pm 5 \text{ nm}$ được tạo thành. Quy trình này không yêu cầu điều chỉnh độ pH của dung dịch.

Trong quy trình tổng hợp hạt nano vàng được mô tả bởi Hussain và cộng sự (Hussain, I.; Brust, M.; Papworth, A.J.; Cooper, A.I., “Preparation of Acrylate Stabilized Gold and Silver hydrosols and Gold-Polymer Composite Films”, *Langmuir* 2003, Volume 19, No 11, pages 4831-4835), tác nhân natri acrylat được sử dụng vừa làm tác nhân bảo vệ và vừa làm tác nhân khử. Dung dịch HAuCl_4 được hồi lưu ở 100°C trong vòng 5-10 phút, và dung dịch tác nhân khử natri acrylat ở nhiệt độ 50 đến 60°C được đưa vào bình phản ứng.

Quá trình hồi lưu được tiếp tục thêm 30 phút nữa cho tới khi quan sát thấy dung dịch có màu đỏ đậm. Sự phát triển tạo hạt được báo cáo không sử dụng mầm. Tuy nhiên, các quy trình này cho phép điều chỉnh kích thước trong khoảng hẹp từ 5 đến 40 nm, và yêu cầu nhiệt độ chế tạo cao 100°C. Quy trình này không yêu cầu điều chỉnh độ pH của dung dịch.

Một quy trình nuôi mầm ở nhiệt độ phòng được thực hiện bởi ZHONG, Chuan-jain; NJOKI, Peter, N và LUO, Jin trong US7524354 B2 “Controlled Synthesis of of Highly Monodispersed Gold Nanoparticles”. Quy trình này cho phép tổng hợp các hạt nano vàng trong khoảng 30 đến 100 nm sử dụng AuCl_4^- làm tiền chất tạo hạt và sử dụng acrylat làm chất khử và tác nhân bảo vệ, độ pH của dung dịch được điều chỉnh đến 7,0 trước khi đưa acrylat vào. Các hạt nano vàng tạo ra có độ đơn phân tán cao, điều chỉnh bằng nồng độ tiền chất, nồng độ hạt mầm và thời gian phản ứng. Tuy nhiên quy trình này yêu cầu thời gian chế tạo dài, từ 2 đến 10 ngày và khoảng điều chỉnh đường kính hạt chỉ trong khoảng từ 30 đến 100 nm.

Các kỹ thuật chế tạo trước đây đã cung cấp các hạt nano vàng phân bố kích thước trong khoảng 5 đến 200 nm về đường kính có độ đơn phân tán về kích thước tốt nhất gần 5 đến 10%. Các kỹ thuật này được biết đến đều phức tạp, hoặc yêu cầu nhiệt độ cao hoặc yêu cầu thời gian phản ứng kéo dài và chưa có phương pháp nào cho phép điều chỉnh kích thước hạt trong khoảng từ 3 đến 100 nm.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích nhằm mục đích đề xuất quy trình tạo ra các hạt nano vàng dạng hình cầu đơn phân tán trong môi trường nước, có thể điều khiển kích thước đường kính trong khoảng 3 đến 100 nm. Giải pháp hữu ích đề cập đến việc sử dụng hạt mầm nano vàng kích thước đường kính nhỏ 3 nm, được chế tạo bằng cách sử dụng quy trình mô tả bởi Daniel G. Duff và Alfons Baiker, để có thể tạo ra khoảng điều chỉnh kích thước rộng hơn.

Trong phạm vi của giải pháp hữu ích, các sản phẩm hạt nano vàng của lần nuôi trước có thể trở thành mầm cho lần nuôi sau cho việc tạo hạt kích thước lớn hơn bằng cách sử dụng HAuCl_4 làm tiền chất tạo hạt nano vàng, độ pH của dung dịch được kiểm soát trong khoảng 8,5 đến 9,5 bằng cách sử dụng K_2CO_3 , sử dụng andehyt formic làm tác nhân khử. Quá trình phát triển hạt nano vàng được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Quá trình phát triển hạt xảy ra trong thời gian ngắn trong khoảng 5 đến 20 phút tương đương với thời gian diễn ra khi sử dụng phương pháp hồi lưu thực hiện phản ứng trong điều kiện nhiệt độ cao (90 đến 100°C). Cụ thể, quy trình tạo hạt nano vàng phân tán trong dung dịch nước, điều chỉnh được kích thước trong khoảng 3 đến 100 nm, bằng phương pháp nuôi mầm; quy trình này bao gồm các bước sau:

(a) tạo ra các mầm nano vàng bằng cách:

- tạo ra dung dịch tri natri xitrat trong nước khử ion, bổ sung tetrakis(hydroxymetyl) phosphoni clorua (THPC), kết hợp khuấy;
- bổ sung dung dịch natri hydroxit đến khi độ pH của dung dịch là 12; và
- bổ sung dung dịch HAuCl_4 vào hỗn hợp dung dịch ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 18 đến 30°C để tạo ra dung dịch chứa mầm nano vàng, các mầm có đường kính trung bình từ 2 đến 4nm và mật độ thể tích nằm trong khoảng từ $2,5 \times 10^{15}$ đến 3×10^{14} hạt/ml;

(b) tạo ra dung dịch tiền chất HAuCl_4 có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,0001M đến 0,01M và điều chỉnh độ pH của dung dịch này bằng dung dịch kali cacbonat đến độ pH nằm trong khoảng từ 8,5 đến 9,5 để tạo ra dung dịch vàng hydroxit;

(c) bổ sung dung dịch chứa các mầm nano vàng vào dung dịch vàng hydroxit sao cho nồng độ của mầm trong dung dịch sau bổ sung nằm trong khoảng từ 1×10^{10} đến 2×10^{14} hạt/ml, sau đó bổ sung từ từ HCHO đến vừa đủ để khử hoàn toàn vàng hydroxit trên bề mặt mầm nano vàng, nhờ thế tạo ra dung dịch chứa các hạt nano vàng; và

(d) tùy ý, sử dụng dung dịch chứa các hạt nano vàng thu được ở bước (c) thay cho dung dịch mầm nano vàng và lặp lại nhiều lần bước (c) đến khi thu được hạt nano vàng có kích thước cần thiết.

Trong giải pháp hữu ích này, các hạt mầm nano vàng được tạo ra bằng các phương pháp khác cũng có thể được sử dụng.

Mục tiêu của giải pháp hữu ích là cung cấp quy trình tạo hạt nano vàng có kích thước đơn phân tán cao và có kích thước xác định trước được phát triển từ hạt mầm vàng có kích thước đường kính ban đầu xấp xỉ 3 nm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ tổng quát quy trình chế tạo hạt nano vàng từ mầm vàng.

Hình 2 là sơ đồ tiết diện cắt ngang của hạt nano vàng tạo ra từ quy trình của giải pháp hữu ích.

Hình 3 là ảnh chụp TEM của các hạt mầm nano vàng kích thước trung bình 3 nm chế tạo theo phương pháp Duff-Baiker, các hạt này được sử dụng làm mầm ban đầu cho việc phát triển thành hạt vàng/mầm vàng kích thước lớn hơn theo quy trình của giải pháp hữu ích.

Hình 4 là ảnh chụp TEM của các hạt nano vàng kích thước trung bình 5 nm, sản phẩm của lần nuôi đầu tiên được phát triển từ hạt mầm vàng trên Hình 3.

Hình 5 là ảnh chụp TEM của các hạt nano vàng đường kính trung bình 40nm, là sản phẩm nhận được sau khi phát triển các mầm là các hạt trình bày trên Hình 4.

Hình 6 là ảnh chụp TEM của các hạt nano vàng đường kính trung bình 55 nm, là sản phẩm nhận được sau khi phát triển các mầm là các hạt trình bày trên Hình 4.

Hình 7 là ảnh chụp TEM của các hạt nano vàng đường kính trung bình 70 nm, là sản phẩm nhận được sau khi phát triển các mầm là các hạt trình bày trên Hình 4.

Hình 8 là ảnh chụp TEM của các dung dịch nano vàng đường kính trung bình 85 nm, là sản phẩm nhận được sau khi phát triển các mầm là các hạt trình bày trên Hình 4.

Hình 9 là ảnh chụp TEM của các dung dịch nano vàng đường kính trung bình 95 nm, là sản phẩm nhận được sau khi phát triển các mầm là các hạt trình bày trên Hình 4.

Hình 10 là đồ thị thể hiện tập hợp của các phổ Plasmon cộng hưởng của các dung dịch nano vàng có kích thước thay đổi từ 15 nm đến 100 nm được chế tạo theo quy trình của giải pháp hữu ích.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chế tạo các hạt nano vàng dạng cầu đơn phân tán kích thước với đường kính mong muốn bất kỳ nằm trong khoảng từ 3 đến 100nm. Quy trình này có thể mở rộng để chế tạo các hạt nano có kích thước đường kính nằm ngoài khoảng 3-100 nm. Vì vậy, phương pháp của giải pháp hữu ích không giới hạn khoảng kích thước đặc biệt nào của các hạt nano dành cho mục đích riêng nào đó. Phương pháp giải pháp hữu ích có thể được áp dụng cho những hạt nano có thành phần kim loại quý khác.

Như thể hiện trên Hình 1, mầm nano vàng 13 được tổng hợp bằng phương pháp Duff Baiker bằng cách sử dụng hỗn hợp dung dịch 11 bao gồm tetrakis(hydroxymetyl) phosphoni clorua (THPC), natri hydroxit và citrate tri natri trong đó THPC đóng vai trò vừa làm tác nhân khử vừa là tác nhân bảo vệ. HAuCl_4 12 là tiền chất tạo vàng. Trong quá trình này, pH của dung dịch 11 được điều chỉnh tới 12 trước khi đưa HAuCl_4 12 vào bình phản ứng 11. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng tạo dung dịch các hạt vàng kích thước nhỏ 13. Quá trình tạo hạt mầm nano vàng kích thước nhỏ 13 không thuộc giải pháp hữu ích này. Các hạt mầm vàng kích thước nhỏ 13 được sử dụng như mầm ban đầu để phát triển thành hạt nano vàng hoặc các mầm vàng có kích thước lớn hơn 17. Sự phát triển hạt này đạt được bằng cách đưa một lượng có kiểm soát của các hạt mầm 13 với hỗn hợp dung dịch vàng hydroxit

14 (vàng hydroxit 14 được tạo ra từ tiền chất HAuCl_4 và kali cacbonat (K_2CO_3)) và tác nhân khử alđêhyt formic (HCHO) 16. Các thông số nồng độ, nhiệt độ và độ pH của dung dịch vàng hydroxit 14 được kiểm soát trước khi bổ sung HCHO 16.

Các mầm nano vàng được tạo ra bằng cách:

- tạo ra dung dịch tri natri xitrat trong nước khử ion, bổ sung tetrakis(hydroxymetyl) phosphoni clorua (THPC), kết hợp khuấy;
- bổ sung dung dịch natri hydroxit đến khi độ pH của dung dịch là 12; và
- bổ sung dung dịch HAuCl_4 vào hỗn hợp dung dịch ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 18 đến 30°C để tạo ra dung dịch chứa mầm nano vàng.

Các mầm thu được có đường kính trung bình từ 2 đến 4nm, thường là 3nm và mật độ thể tích tương ứng nằm trong khoảng từ $2,5 \times 10^{15}$ đến 3×10^{14} hạt/ml. Các mầm này được bảo quản để sử dụng cho quá trình nuôi phía sau, để tạo ra các hạt nano vàng có đường kính lớn hơn.

Tốt hơn, mầm nano vàng được tạo ra theo các bước nêu trên với tỷ lệ định lượng như sau: chuẩn bị 25 ml dung dịch nước khử ion chứa tri natri xitrat có nồng độ 4mM, sau đó bổ sung dung dịch NaOH đến nồng độ 8mM (độ pH dung dịch sau bổ sung là 12), sau đó, bổ sung kết hợp khuấy từ dung dịch HAuCl_4 với lượng 1mM ở nhiệt độ phòng. Sau phản ứng, thu được dung dịch chứa các mầm nano vàng có kích thước 3nm.

Các hạt mầm nano vàng này được sử dụng để phát triển thành hạt nano vàng hoặc mầm vàng lớn hơn cho lần nuôi tiếp theo.

Hạt nano vàng có thể được nuôi một bước từ hạt vàng kích thước nhỏ 3 nm đến các hạt kích thước khác nhau hoặc nhiều bước lần lượt từ hạt nano vàng nhỏ đến các hạt nano vàng có kích thước lớn hơn, trong đó sử dụng các hạt này làm mầm nuôi tiếp theo. Các mầm nano vàng này được bổ sung vào dung dịch vàng hydroxit, sau đó bổ sung từ từ chất khử là HCHO vào với lượng vừa đủ để khử vàng hydroxit thành vàng. Quá trình khử diễn ra trên bề

mặt mầm nano vàng nên các mầm này có kích thước tăng dần theo sự bổ sung HCHO.

Dung dịch vàng hydroxyt được tạo ra bằng cách chuẩn bị dung dịch tiền chất HAuCl_4 có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,0001M đến 0,01M và điều chỉnh độ pH của dung dịch này bằng dung dịch kali cacbonat đến độ pH nằm trong khoảng từ 8,5 đến 9,5 để tạo ra dung dịch vàng hydroxit. Tốt nhất, độ pH của dung dịch này là 9.

Dung dịch chứa các mầm nano vàng được bổ sung một lượng nhỏ vào dung dịch vàng hydroxit thu được ở trên, sao cho nồng độ của mầm trong dung dịch sau bổ sung nằm trong khoảng từ 1×10^{10} đến 2×10^{14} hạt/ml, sau đó bổ sung từ từ HCHO đến vừa đủ để khử hoàn toàn vàng hydroxit trên bề mặt mầm nano vàng, nhờ thế tạo ra dung dịch chứa các hạt nano vàng. Do phản ứng khử là phản ứng xảy ra dễ dàng ở nhiệt độ phòng nên dễ dàng tính được lượng HCHO bổ sung sao cho lượng này đủ để khử hoàn toàn vàng hydroxit và không còn dư tác nhân khử.

Trong một phương án minh họa của giải pháp hữu ích, các hạt mầm nano vàng kích thước 3 nm sẽ được sử dụng cho việc tạo ra các hạt kích thước 5 nm bằng cách sử dụng các hạt mầm được đưa vào dung dịch vàng hydroxit 14 được chuẩn bị trước đó. Dung dịch vàng hydroxit được chuẩn bị như sau: 30 mg K_2CO_3 hòa tan trong 100 mL nước khử ion, khuấy từ 10 phút. Sau đó, 1,5 mL dung dịch HAuCl_4 25 mM được đưa vào dung dịch K_2CO_3 đến độ pH bằng 9 và tiếp tục được khuấy từ trong 2 giờ. Dung dịch không màu nhận được là dung dịch vàng hydroxit. Nồng độ của vàng được tạo ra từ dung dịch vàng hydroxit tương ứng với nồng độ tiền chất vàng HAuCl_4 là $3,75 \cdot 10^{-4}$ M. Ngay sau khi chuẩn bị, tốt nhất nếu dung dịch vàng hydroxit được bảo quản trong điều kiện lạnh và tối hai ngày trước khi sử dụng.

Bảng 1: Thông số cụ thể của quy trình tổng hợp các hạt vàng 5 nm từ mầm kích thước $3 \pm 1,0$ nm

Điều kiện cho việc tạo hạt mầm nano 5 nm trong dung dịch nước						
Mầm	H _{AuCl} ₄ (mM)	HCHO (mM)	Thể tích mầm : thể tích tổng (mL)	Nồng độ mầm trong dung dịch sau bổ sung (hạt/mL)	Khuấy từ	Kích thước hạt (nm)
Tạo mầm 5 nm	0,375	0,5625	1: 11	$7,445 \times 10^{13}$	có	$5 \pm 2,0$

Tương tự như trên, hạt nano vàng 5 nm thu được có thể đem đi sử dụng hoặc tiếp tục lặp lại việc nuôi mầm từ chính dung dịch các hạt 5 nm. Điều kiện cụ thể được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2: Thông số cụ thể của quy trình tổng hợp các hạt vàng có kích thước khác nhau

Phát triển các hạt nano vàng/mầm vàng trong dung dịch nước						
Mầm	H _{AuCl} ₄ (mM)	HCHO (mM)	Thể tích mầm (μ L) : thể tích tổng (mL)	Nồng độ mầm (hạt/mL)	Khuấy từ	Kích thước hạt (nm)
Tạo mầm 5 nm	0,375	0,5625	362:100	$2,94 \times 10^{12}$	có	15 ± 5
Sử dụng mầm 5 nm	0,375	0,5625	300:100	$1,15 \times 10^{11}$	có	40 ± 2
Sử dụng mầm 5 nm	0,375	0,5625	110:100	$8,3 \times 10^{10}$	có	45 ± 3
Sử dụng mầm 5 nm	0,375	0,5625	60:100	$4,5 \times 10^{10}$	có	55 ± 5
Sử dụng mầm 5 nm	0,375	0,5625	30:100	$2,1 \times 10^{10}$	có	70 ± 5
Sử dụng mầm 5 nm	0,375	0,5625	20:100	$1,4 \times 10^{10}$	có	85 ± 5
Sử dụng mầm 5 nm	0,375	0,5625	10:100	$7,6 \times 10^9$	có	95 ± 5

Như thể hiện trên hình 2, thiết diện nhìn của hạt nano 20 có phần hạt mầm 21 và phần phát triển 24 tương ứng. Hạt nano mầm 21 có bán kính r 22. Hạt nano 20 có phần phát triển lên của 24 với độ dày Δr 23.

Độ dày lý thuyết phát triển Δr 23 có thể được tính toán dựa trên mô hình dạng cầu đối với bán kính r bán kính của mầm và tỷ trọng của vàng khối. Phương trình 1 dự đoán chiều dày phát triển Δr như một hàm của nồng độ mầm(n). Đối với quá trình phát triển mầm đầu tiên, chiều dày phát triển (Δr_1) có thể được biểu diễn bởi công thức 1.

$$n_i = \frac{V_{Au}}{v_{hạt}} = 3 \frac{C_{mM.V} + V_{S_1}.M_{Au_1}}{4.\pi.(r+\Delta r_1)^3.d} = \frac{3(M_{Au_2} + V_{S_1}.M_{Au_1})}{4.\pi.(r+\Delta r_1)^3.d} \quad (1)$$

Nếu coi thể tích tăng thêm của một hạt vàng bán kính (r) của một dung dịch vàng có mật độ thể tích là N hạt/ml độ dày biết trước Δr_1 là thể tích vàng dung cho một hạt $\Delta v_{hạt} = v_{r+\Delta r_1} - v_r = \frac{4\pi}{3} ((r + \Delta r_1)^3 - r^3)$. Tương ứng với khối lượng vàng M_{Au_2} , thì số hạt (n_i) sẽ được phát triển từ bán kính (r) thành bán kính ($r+\Delta r_1$) sẽ là được biểu diễn qua phương trình sau:

$$n_i = \frac{3M_{Au_2}}{4.\pi.((r+\Delta r_1)^3 - r^3)d} \quad (2)$$

Thể tích mầm V_{S_1} cần dùng để tạo hạt với bán kính mong muốn ($r_1=r+\Delta r_1$) nên $V_{S_1} = \frac{n_i}{N}$;

$$V_{S_1} = \frac{n_i}{N} = \frac{3M_{Au_2}}{N.4.\pi.((r+\Delta r_1)^3 - r^3)d} \quad (3)$$

Thay các giá trị khối lượng riêng của vàng d , M_{Au_2} đã biết, phương trình 3 có thể đơn giản thành:

$$V_{S_1} = \frac{9.10^{15}}{N.((r+\Delta r_1)^3 - r^3)} \quad (4)$$

Trong đó:

Δr_1 = Chiều dày (nm) phát triển thêm đối với lần nuôi mầm đầu tiên

d = khối lượng riêng của vàng khối.

r = bán kính của các hạt nano mầm vàng (tương ứng 1,5 nm)

V_{S_1} = thể tích được lấy ra từ dung dịch mầm dự trữ (mL)

M_{Au_1} = khối lượng vàng tương ứng mới một mililit mầm (5 nm) dùng là ($1.97.10^{-4}$ g);

M_{Au_2} = khối lượng vàng sử dụng để phát triển lượng mầm ứng với 10 ml dung dịch vàng hydroxit ($7,4.10^{-4}$ g);

C_{mM} = Nồng độ của $HAuCl_4$ trong dung dịch nuôi ($3,75 \times 10^{-4}$ mM).

N = mật độ thể tích của mầm vàng sử dụng (hạt/ml).

Đối với lần nuôi mầm lần tiếp theo, phát triển thêm độ dày Δr_2 với dung dịch vàng hydroxit trên thể tích mầm mới V_{S_2} với mật độ hạt N_2 được trình bày tương tự qua biểu thức sau:

$$V_{S_2} = \frac{9.10^{15}}{N_2 \cdot ((r_1 + \Delta r_2)^3 - (r_1)^3)} \quad (5)$$

Trong đó:

Δr_2 = Chiều dày (nm) phát triển thêm đối với lần nuôi mầm thứ hai

r_1 bán kính của các hạt nano mầm vàng (2,5 nm)

V_{S_2} = thể tích mầm được sử dụng cho lần 2 (mL)

N_2 = mật độ thể tích của mầm vàng sử dụng cho lần 2 (hạt/mL)

Mô hình dạng cầu được sử dụng để dẫn ra phương trình 1 tới 5, giả sử hiệu suất chuyển đổi từ muối vàng thành nano vàng là 100%.

Đối với lần nuôi mầm lần thứ i phát triển từ mầm là hạt nhận được lần thứ $i-1$, phát triển thêm độ dày Δr_i với dung dịch vàng hydroxit trên thể tích mầm mới V_{S_i} với mật độ hạt N_i được trình bày tương tự qua biểu thức sau:

$$V_{S_i} = \frac{9.10^{15}}{N_i \cdot ((r_{i-1} + \Delta r_i)^3 - (r_{i-1})^3)} \quad (6)$$

Trong đó:

Δr_i = Chiều dày (nm) phát triển thêm đối với lần nuôi mầm thứ i

r_{i-1} bán kính của các hạt nano mầm vàng (nm) là hạt nhận được sau lần nuôi $i-1$

$V_{S_{2i}}$ = thể tích mầm được sử dụng cho lần phát triển thứ i (mL)

N_i = mật độ thể tích của mầm vàng sử dụng cho lần phát triển thứ i (hạt/mL)

Mô hình dạng cầu được sử dụng để dẫn ra phương trình 1 tới 6, giả sử hiệu suất chuyển đổi từ muối vàng thành nano vàng là 100%.

Về nguyên tắc, đường kính các hạt có kích thước trong khoảng từ 5 nm tới 100 nm có thể được tạo thành một cách định lượng bằng kiểm soát nồng độ HAuCl_4 và kích thước của mầm và thể tích mầm sử dụng.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Một vài ví dụ cung cấp ở đây để chứng minh sự đơn giản và hiệu quả của quy trình theo giải pháp hữu ích. Trong các ví dụ này, các hạt nano vàng đường kính 5,0 nm được sử dụng làm mầm để tổng hợp các hạt nano vàng kích thước 40 nm, 55nm, 70 nm, 85nm và 100 nm mà có độ đơn phân tán cao. Hình dạng và kích thước của các hạt nano vàng được kiểm tra bằng sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

Ví dụ 1: Phát triển hạt nano vàng/mầm vàng kích thước 40 nm từ hạt mầm vàng 5 nm

Từ dung dịch chứa các hạt nano vàng 5 nm có mật độ hạt ban đầu khoảng $5 \cdot 10^{14}$ hạt/mL được tạo ra theo các mô tả ở trên, tiến hành tổng hợp hạt nano vàng có kích thước 40 nm theo các điều kiện cụ thể như sau.

- tạo ra dung dịch tiền chất HAuCl_4 có nồng độ 0,375 mM bằng cách đưa 1.5 mL dung dịch HAuCl_4 25mM vào 100 mL nước khử ion sau đó sử dụng 30 mg K_2CO_3 để chỉnh độ pH của dung dịch vàng hydroxit bằng khoảng 9; dung dịch này được khuấy từ trong 2 giờ.

- đưa 300 μL dung dịch chứa hạt nano vàng 5 nm, mật độ thể tích là $7,445 \cdot 10^{13}$, vào 100 mL dung dịch vàng hydroxit nhận được ở bước trên, sau đó nhỏ từ từ 100 μL dung dịch HCHO nồng độ 0,5625 mM để phản ứng khử Au^{+3} thành Au^0 xảy ra hoàn toàn trên bề mặt hạt nano vàng, nhỏ từ từ kết hợp khuấy từ trong khoảng 10 phút, ở nhiệt độ 25°C ; nhờ đó mà các hạt nano vàng có tăng trưởng về kích thước tới 40 nm.

Hình 5 trình bày ảnh TEM của các hạt tương ứng với các hạt nano vàng nhận được khi sử dụng các hạt trên Hình 4 làm mầm.

Ví dụ 2: Phát triển hạt nano vàng kích thước 55 nm từ hạt mầm vàng 5 nm

Các bước chuẩn bị cho việc tạo hạt 55 nm như sau:

- tạo ra dung dịch tiền chất HAuCl_4 có nồng độ 0,375 mM bằng cách đưa 2 mL dung dịch HAuCl_4 1% vào 100 mL nước khử ion sau đó sử dụng 30 mg K_2CO_3 để chỉnh pH của dung dịch vàng hydroxit bằng khoảng 8,5; dung dịch này được khuấy từ trong 2 giờ.

- đưa 60 μL hạt nano vàng 5 nm, mật độ thể tích là $7,445 \times 10^{13}$, vào 100 mL dung dịch vàng hydroxit nhận được ở bước trên, sau đó nhỏ từ từ 100 μL dung dịch HCHO nồng độ 0,5625 mM để phản ứng khử Au^{+3} thành Au^0 xảy ra hoàn toàn trên bề mặt hạt nano vàng, nhỏ từ từ kết hợp khuấy từ trong khoảng 10 phút, ở nhiệt độ phòng; nhờ đó mà các hạt nano vàng có tăng trưởng về kích thước tới 55 nm.

Hình 6 là hình ảnh chụp TEM của các hạt nano thu được ở trên, các hạt có kích thước là 55 ± 5 nm.

Ví dụ 3: Phát triển hạt nano vàng kích thước 70 nm từ hạt mầm vàng 5 nm

Các bước chuẩn bị cho việc tạo hạt 70 nm như sau:

- tạo ra dung dịch tiền chất HAuCl_4 có nồng độ 0,375 mM bằng cách đưa 2 mL dung dịch HAuCl_4 1% vào 100 mL nước khử ion sau đó sử dụng 40 mg K_2CO_3 để chỉnh pH của dung dịch vàng hydroxit bằng khoảng 9.5; dung dịch này được khuấy từ trong 2 giờ.

- đưa 28 μL hạt nano vàng 5 nm, mật độ thể tích là $7,445 \times 10^{13}$, vào 100 mL dung dịch vàng hydroxit nhận được ở bước trên, sau đó nhỏ từ từ 100 μL dung dịch HCHO nồng độ 0,5625 mM để phản ứng khử Au^{+3} thành Au^0 xảy ra hoàn toàn trên bề mặt hạt nano vàng, nhỏ từ từ kết hợp khuấy từ trong khoảng 10 phút, ở nhiệt độ phòng, nhờ đó mà các hạt nano vàng có tăng trưởng về kích thước tới 70 nm.

Hình 7 là ảnh chụp TEM của các hạt nano vàng thu được ở trên, kích thước trung bình của hạt tạo ra là 70 ± 5 nm.

Ví dụ 4: Phát triển hạt nano vàng kích thước 85 nm từ hạt mầm vàng 5 nm

Các bước chuẩn bị cho việc tạo hạt 85 nm như sau:

- tạo ra dung dịch tiền chất HAuCl_4 có nồng độ 0,375 mM bằng cách đưa 2 mL dung dịch HAuCl_4 1% vào 100 mL nước khử ion sau đó sử dụng 35 mg K_2CO_3 để chỉnh độ pH của dung dịch vàng hydroxit bằng khoảng 9; dung dịch này được khuấy từ trong 2 giờ.

- đưa 20 μL hạt nano vàng 5 nm, mật độ thể tích là $7,445 \times 10^{13}$, vào 100 mL dung dịch vàng hydroxit nhận được ở bước trên, sau đó nhỏ từ từ 100 microlit dung dịch HCHO nồng độ 0,5625 mM để phản ứng khử Au^{+3} thành Au^0 xảy ra hoàn toàn trên bề mặt hạt nano vàng, nhỏ từ từ kết hợp khuấy từ trong khoảng 10 phút, ở nhiệt độ phòng, nhờ đó mà các hạt nano vàng có tăng trưởng về kích thước tới 85 nm

Hình 8 là ảnh chụp TEM của các hạt nano vàng thu được ở trên. Kích thước trung bình của hạt tạo ra là 85 ± 5 nm.

Ví dụ 5: Phát triển hạt nano vàng kích thước 95 nm từ hạt mầm vàng 5 nm

Các bước chuẩn bị cho việc tạo hạt 95 nm như sau:

- tạo ra dung dịch tiền chất HAuCl_4 có nồng độ 0.375 mM bằng cách đưa 2 mL dung dịch HAuCl_4 1% vào 100 mL nước khử ion sau đó sử dụng 30 - 40 mg K_2CO_3 để chỉnh pH của dung dịch vàng hydroxit nằm trong khoảng 8.5-9.5; dung dịch này được khuấy từ trong 2 h.

- đưa 10 μL hạt nano vàng 5 nm, mật độ thể tích là $7,445 \times 10^{13}$ vào 100 mL dung dịch vàng hydroxit nhận được ở bước trên, sau đó nhỏ từ từ 100 μL dung dịch HCHO nồng độ 0,5625 mM để phản ứng khử Au^{+3} thành Au^0 xảy ra hoàn toàn trên bề mặt hạt nano vàng, nhỏ từ từ kết hợp khuấy từ trong khoảng 10 phút, nhờ đó mà các hạt nano vàng có tăng trưởng về kích thước tới 85 nm.

Hình 9 là hình ảnh chụp TEM của các hạt nano vàng thu được ở trên. Kích thước trung bình của hạt tạo ra là 95 ± 5 nm.

Như vậy, có thể thấy rõ từ các ví dụ trên, một sự biến đổi của các hạt nano vàng độ có độ đơn phân tán cao của các kích thước khác nhau giữa 5

đến 100 nm về đường kính được tạo ra bằng việc tạo ra các nồng độ tương đối của các mầm vàng, tiền chất tạo vàng dưới các điều kiện được kiểm soát.

Các hạt dưới 80 nm được lơ lửng tốt trong dung dịch nước trong vòng vài tháng mà không có hiện tượng tủa lắng, trong khi đó dung dịch các hạt trên 80 nm ổn định tối thiểu 3 ngày trước khi tủa lắng xảy ra. Các hạt tủa lắng có thể dễ dàng phân tán lại trong dung dịch bằng lắc nhẹ hoặc siêu âm với thời gian rất ngắn.

Cần nhớ rằng việc nuôi mầm của các hạt nano vàng có thể dễ dàng được kiểm tra bằng máy quang phổ UV/VIS. Xem xét Hình 10, sự dịch đỉnh phổ hấp thụ Plasmon cộng hưởng của các dung dịch từ 515 nm đến 550 nm khi kích thước hạt tăng từ 15 nm đến 100 nm trùng hợp với việc nuôi các hạt nano vàng quan sát được trong các ảnh TEM.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Bằng quy trình theo phương pháp giải pháp hữu ích, các hạt nano vàng được chế tạo với kích thước có thể điều chỉnh được trong khoảng 3 đến 100 nm. Quy trình này cho phép chế tạo các hạt nano vàng đơn phân tán cao ở bất kỳ kích thước đường kính nào trong khoảng 3 đến 100 nm. Độ đơn phân tán kích thước cao có thể so sánh với các hạt vàng thương phẩm. Ví dụ, các hạt nano khoảng 90 nm đạt được theo giải pháp hữu ích được so với các hạt biết rõ của các nguồn cung cấp trong thương mại. Các hạt vàng thương phẩm 80 nm cho thấy kích thước trung bình là $85 \pm 4,6$ nm và có dải hấp thụ Plasmon cộng hưởng tại đỉnh 550 nm. Các hạt vàng được tạo ra theo giải pháp hữu ích cho thấy đường kính trung bình là 90 ± 5 nm và bước chuyển điện tử SP tại 550 nm. Các nồng độ hạt của các dung dịch nano vàng được chế tạo theo giải pháp hữu ích có bậc từ 10^{14} tới 10^{10} hạt/mL, có thể so sánh với các sản phẩm hạt vàng thương phẩm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chế tạo các hạt nano vàng phân tán trong dung dịch nước bằng phương pháp nuôi mầm, quy trình này bao gồm các bước sau:

(a) tạo ra các mầm nano vàng bằng cách:

- tạo ra dung dịch tri natri xitrat trong nước khử ion, bổ sung tetrakis(hydroxymetyl) phosphoni clorua (THPC), kết hợp khuấy;

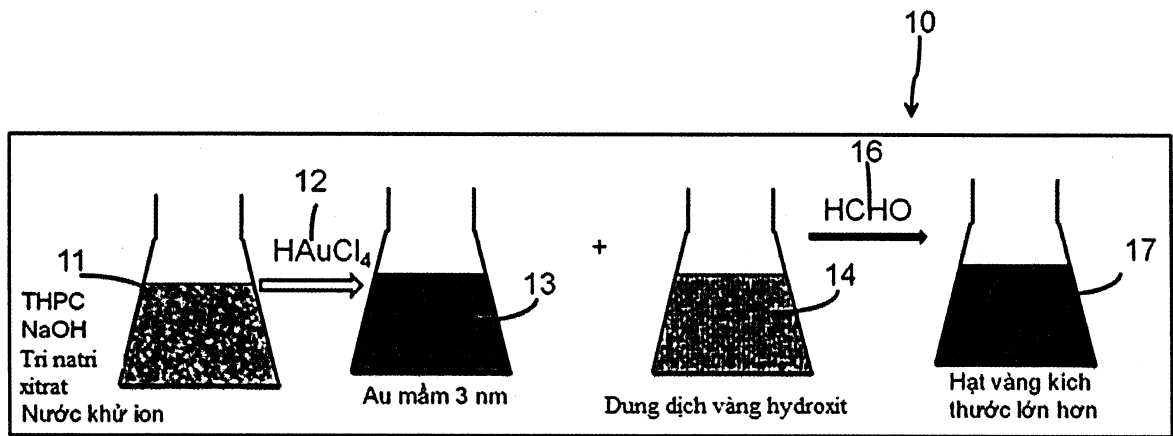
- bổ sung dung dịch natri hydroxit đến khi độ pH của dung dịch là 12; và

- bổ sung dung dịch HAuCl_4 vào hỗn hợp dung dịch ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 18 đến 30°C để tạo ra dung dịch chứa mầm nano vàng, các mầm có đường kính trung bình từ 2 đến 4nm và mật độ thể tích nằm trong khoảng từ $2,5 \times 10^{15}$ đến 3×10^{14} hạt/ml;

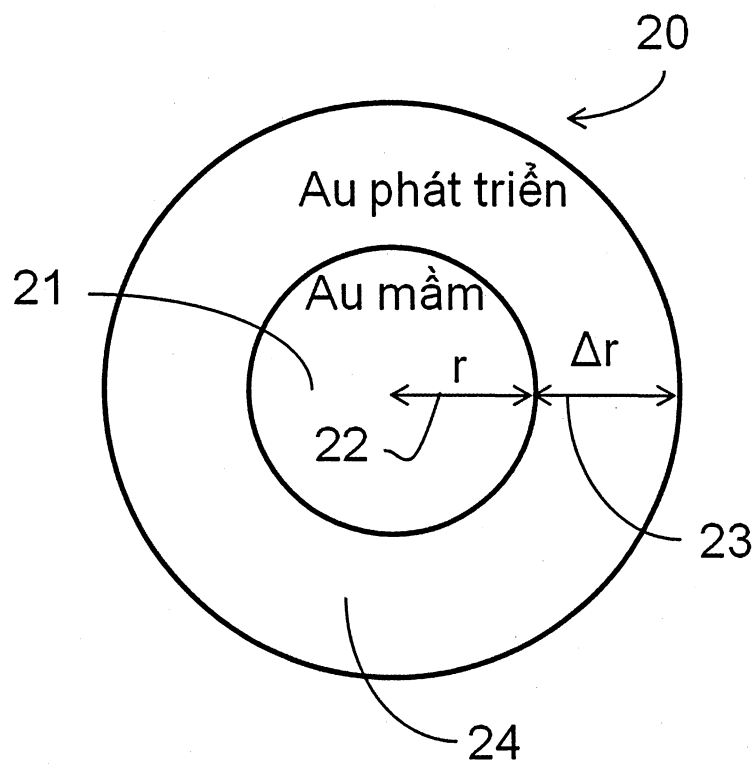
(b) tạo ra dung dịch tiền chất HAuCl_4 có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,0001M đến 0,01M và điều chỉnh độ pH của dung dịch này bằng dung dịch kali cacbonat đến độ pH nằm trong khoảng từ 8,5 đến 9,5 để tạo ra dung dịch vàng hydroxit;

(c) bổ sung dung dịch chứa các mầm nano vàng vào dung dịch vàng hydroxit sao cho nồng độ của mầm trong dung dịch sau bổ sung nằm trong khoảng từ 1×10^{10} đến 2×10^{14} hạt/ml, sau đó bổ sung từ từ HCHO đến vừa đủ để khử hoàn toàn vàng hydroxit trên bề mặt mầm nano vàng, nhờ thế tạo ra dung dịch chứa các hạt nano vàng; và

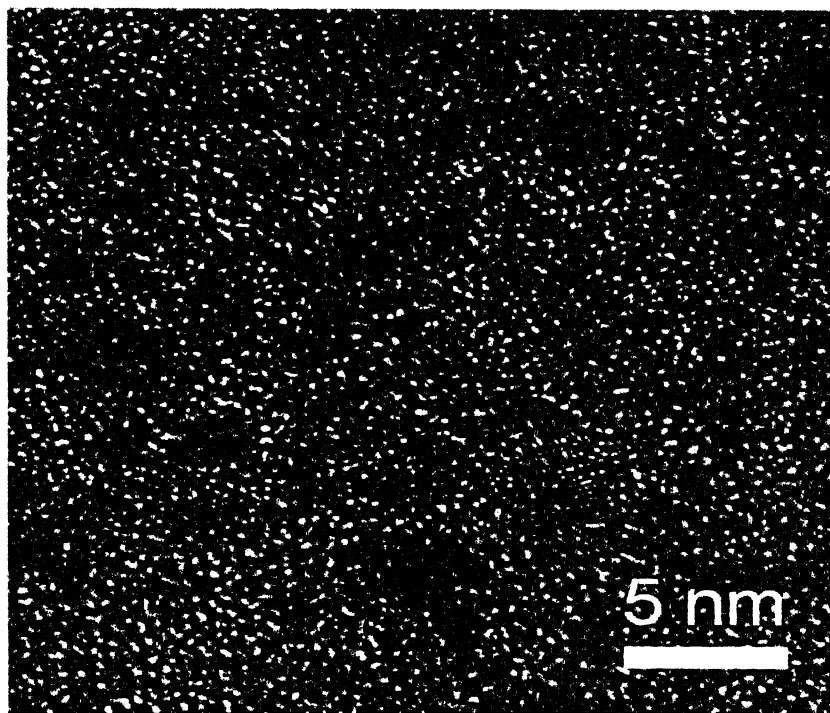
(d) tùy ý, sử dụng dung dịch chứa các hạt nano vàng thu được ở bước (c) thay cho dung dịch mầm nano vàng và lặp lại nhiều lần bước (c) đến khi thu được hạt nano vàng có kích thước cần thiết.



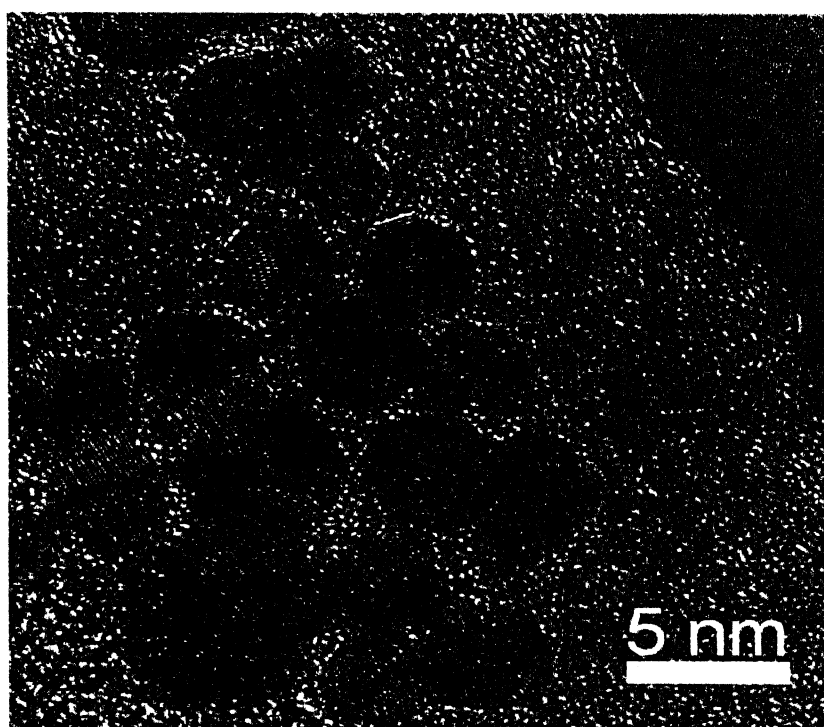
Hình 1



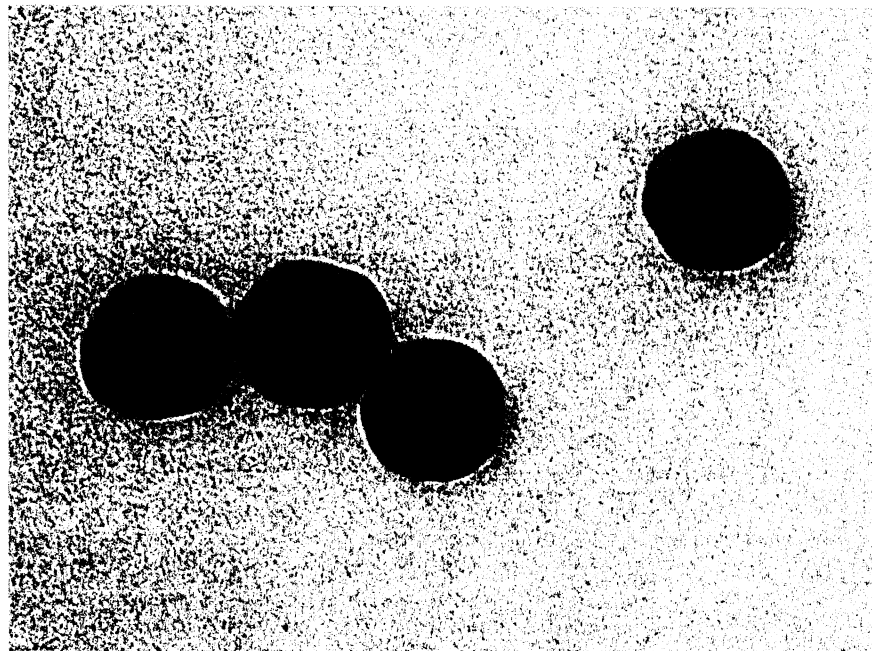
Hình 2



Hình 3



Hình 4



D1 -1.001

Print Mag: 208000x @ 51 mm

20 nm

Hình 5

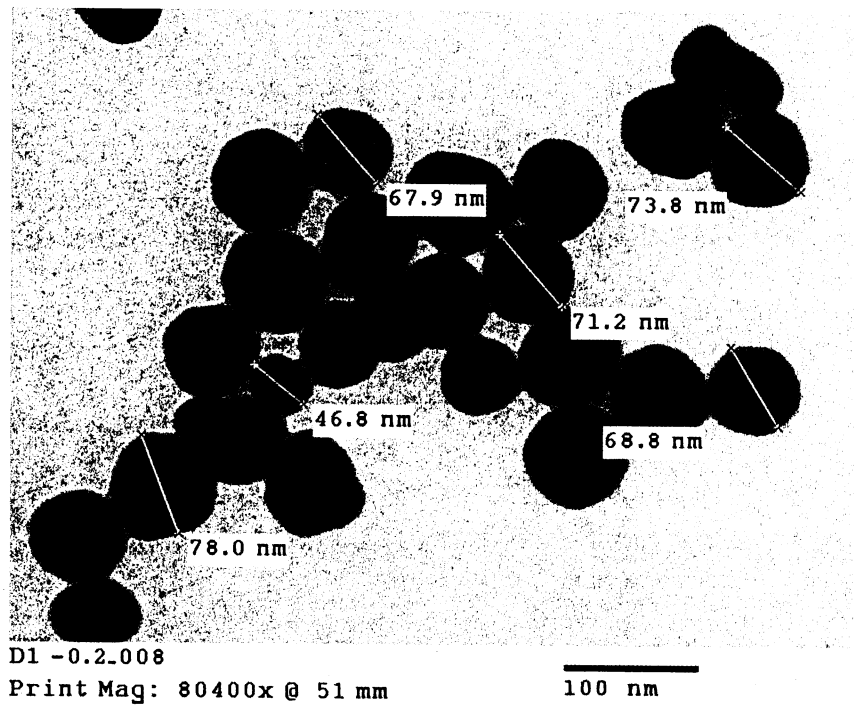


D1 -0.5.004

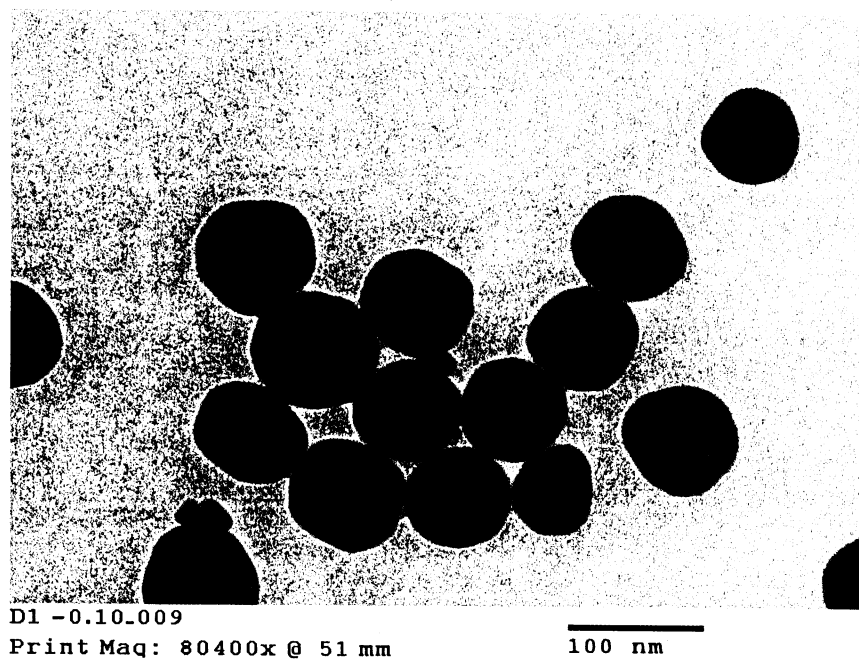
Print Mag: 208000x @ 51 mm

20 nm

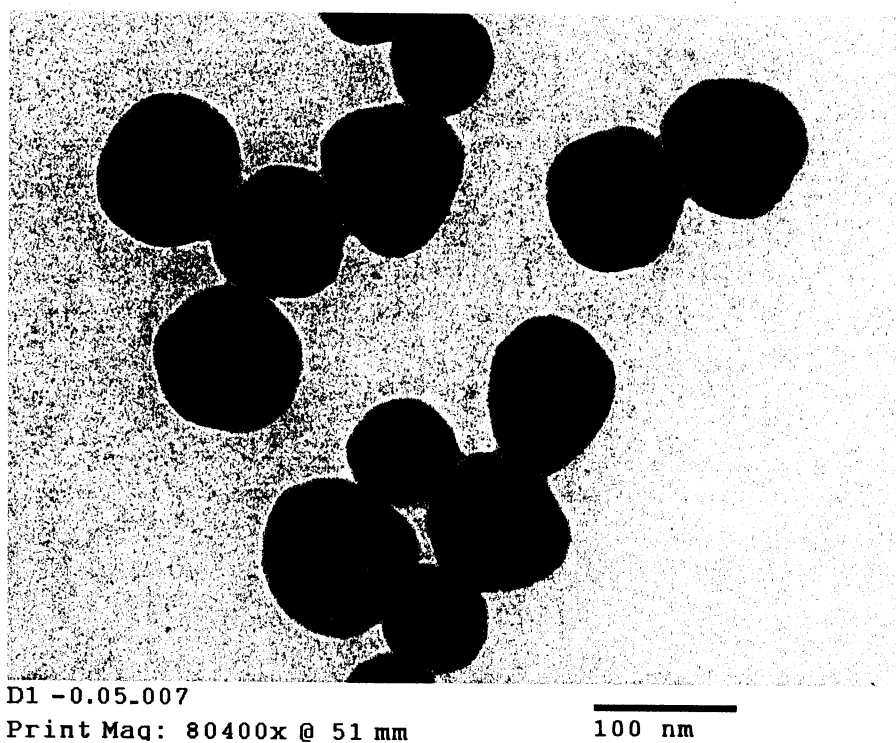
Hình 6



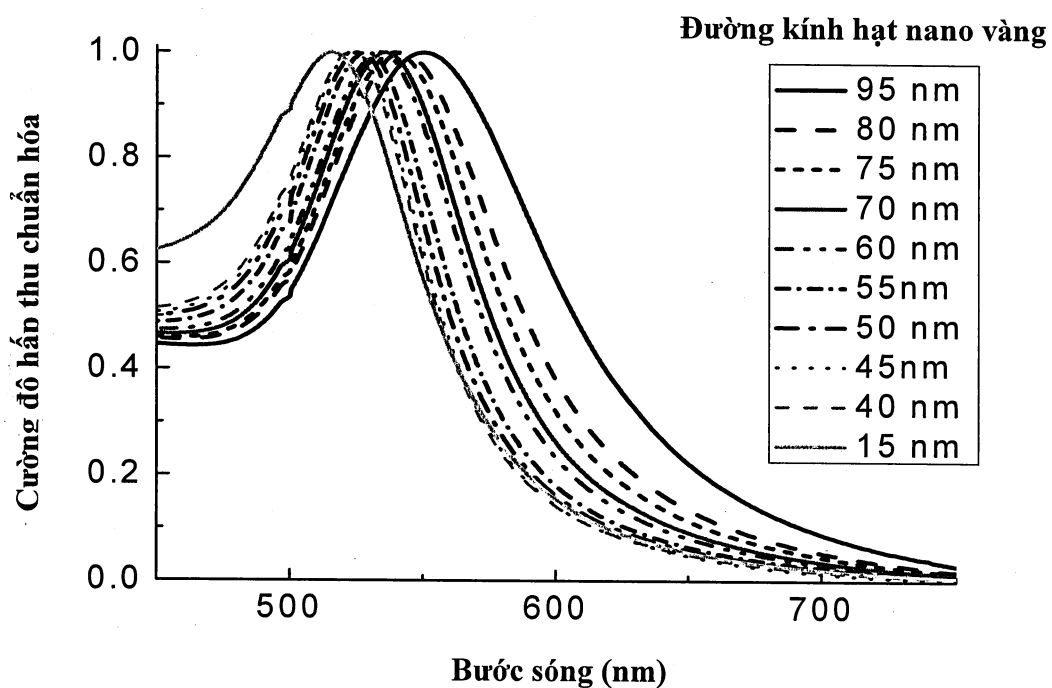
Hình 7



Hình 8



Hình 9



Hình 10