

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT HẠT NANO VÀNG HÌNH SAO PHỦ TRÊN NỀN POLYMER POLYDIMETHYLSILOXANE

Nguyễn Thị Bích Duyên^{1,2*}, Nguyễn Thị Lệ Huyền¹, Lê Hồng Phúc¹

¹Viện Vật Lý TP. HCM, Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam

²Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia TP. HCM

*Email: ntbichduyen@hcmip.vast.vn

TÓM TẮT

Polymer Polydimethylsiloxane (PDMS) là một vật liệu tiềm năng trong khoa học về microdevices. Bên cạnh đó nano vàng hình sao (AuNSs) là một dạng khá mới của hạt nano vàng với những tính chất rất thích hợp cho ứng dụng trong cảm biến sinh học. Trong nghiên cứu này, chúng tôi điều chế hạt nano vàng hình sao và nghiên cứu khả năng dính trên nền PDMS. Kết quả SEM cho thấy, hạt nano vàng có dạng hình sao với những nhánh dài và nhọn, mật độ nhánh trên mỗi lõi lớn. Kích thước hạt khoảng 220 nm, độ dài nhánh khoảng 100 nm. Kết quả chụp ảnh mặt trước và mặt sau của PDMS cho thấy AuNSs đi sâu vào trong PDMS. Sự hiện diện của AuNSs tăng cường độ nhạy của vật liệu.

Từ khóa: Cảm biến sinh học, Độ phân cực của dung môi, Hạt nano vàng, hạt nano vàng hình sao, Polydimethylsiloxane.

1. MỞ ĐẦU

Polymer Polydimethylsiloxane (PDMS) có công thức $\text{CH}_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, n là số lần lặp lại của các monomer. Nếu n nhỏ thì PDMS ở dạng lỏng và chúng ở dạng bán rắn nếu như n lớn. Những năm gần đây, chúng đã thu hút được sự quan tâm đáng kể của các nhà khoa học bởi quy trình điều chế đơn giản, độ trong suốt tốt ở vùng UV-Vis, khả năng bền nhiệt và bền oxi hóa, tương thích sinh học, không độc đối với tế bào, độ phân cực thấp, độ dẫn điện thấp và khả năng đàn hồi cao [1-5]. Ngoài ra, chi phí điều chế thấp hơn so với nhiều vật liệu khác được dùng trong microdevices.

Bên cạnh đó, nano vàng có cộng hưởng Plasmon bề mặt mạnh trong vùng hồng ngoại nên chúng rất thích hợp cho những ứng dụng trong cảm biến sinh học [1]. Khi đó những hạt nano vàng đóng vai trò như một đầu dò để chuyển đổi những thay đổi trong chỉ số khúc xạ thành độ dịch chuyển phổ của dây phổ [1]. Cho đến nay, hầu hết các thí nghiệm cảm biến đều sử dụng nano vàng hình cầu. Tuy nhiên, những hạt nano vàng dạng hình sao (AuNSs) với sự hiện diện của những nhánh sắc nhọn sẽ giúp tăng độ nhạy của cảm biến. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng, AuNSs giúp tăng độ nhạy hơn gấp 10 lần so với hạt nano vàng hình cầu. Chúng còn có khả năng điều chỉnh cộng hưởng Plasmon từ vùng phổ khả kiến đến vùng phổ hồng ngoại gần.

Trong những phương pháp điều chế hạt nano vàng thì phương pháp khử hóa học là phổ biến nhất. Tuy nhiên, hầu hết các quy trình đều sử dụng các dung môi hữu cơ, tác nhân khử, chất hoạt động bề mặt có độc tính cao. Điển hình, Brust và Schiffrin sử dụng toluene làm dung môi, kết hợp xúc tác chuyển pha Tetraoctylammonium bromide (TOAB) và chất khử natri borohydrid (NaBH_4) để khử Au (III) thành Au (0). Thêm vào đó, các chất hoạt động bề mặt có độc tính như poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) cũng hiện diện trong quy trình điều chế. Chính vì thế, chúng đã giới hạn khả năng ứng dụng trong sinh học của AuNSs và ảnh hưởng đến môi trường. Một nhược điểm quan trọng nữa là chúng còn đòi hỏi phải có quy trình rửa lọc nhiều lần để loại bỏ chất có độc tính ra khỏi sản phẩm và thời gian tiến hành phản ứng kéo dài hàng giờ, thậm chí lên đến vài ngày.

Do đó, từ phương pháp khử hóa học chúng tôi đã xây dựng một quy trình thân thiện môi trường với phương châm 3 không: không mầm, không chất khử độc hại, không sử dụng dung môi độc để điều chế AuNSs là mục tiêu hàng đầu trong nghiên cứu này. Đồng thời, bước thêm một bước tiến mới là rút ngắn thời gian tổng hợp xuống còn vài phút. Đó là tất cả những lý do tại sao chúng tôi đã chọn quy trình này và kết hợp giữa AuNSs với PDMS. Chúng tôi hy vọng sau khi nhận được những kết quả ban đầu, nhóm sẽ nghiên cứu những ưu nhược điểm của sản phẩm. Từ đó, cải tiến quy trình để thu được kết quả tốt đẹp hơn.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất cho quá trình thực nghiệm bao gồm: axit chloroauric ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, độ tinh khiết 99,99%), axit clohydric (HCl , độ tinh khiết 37%), muối bạc nitrat (AgNO_3 , độ tinh khiết 99%), axit L-ascorbic hay Vitamin C 99% ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, độ tinh khiết 99%) được mua từ hãng Merck. Polymer polydimethyl-siloxane (PDMS) được cung cấp bởi đại học Concordia (Canada).

2.2. Quy trình tổng hợp

❖ Điều chế hạt nano vàng hình sao

10 mL dung dịch HAuCl_4 0.25 mM được khuấy trộn với 10 μL dung dịch axit clohydric 1.0 M. Hỗn hợp dung dịch thu được có màu vàng rom. Sau đó, cho dung dịch bạc nitrat và dung dịch axit L-ascorbic (vitamin C) vào hỗn hợp dung dịch trên rồi khuấy. Dung dịch tiếp tục được khuấy và nhanh chóng chuyển từ màu vàng sang không màu, xanh dương cuối cùng là màu chàm. Sau đó, dung dịch được lọc rửa nhiều lần bằng nước khử ion để tạo hợp chất nano vàng hình sao - PDMS.

❖ Phủ nano vàng hình sao lên PDMS

PDMS được điều chế và cung cấp bởi đại học Concordia. Chúng được đặt vào trong cốc đựng dung dịch nano vàng trong vòng 1 giờ để các hạt AuNSs phủ đầy bề mặt PDMS. Sau đó

AuNSs-PDMS được lấy ra khỏi dung dịch và tiến hành đo phổ hồng ngoại; đo ảnh mặt trước và mặt sau của PDMS để nghiên cứu khả năng phân phối vào polymer. Cuối cùng chúng tôi tiến hành đo phổ Raman để xác định khả năng tăng cường độ nhạy của AuNSs đối với chất nền PDMS.

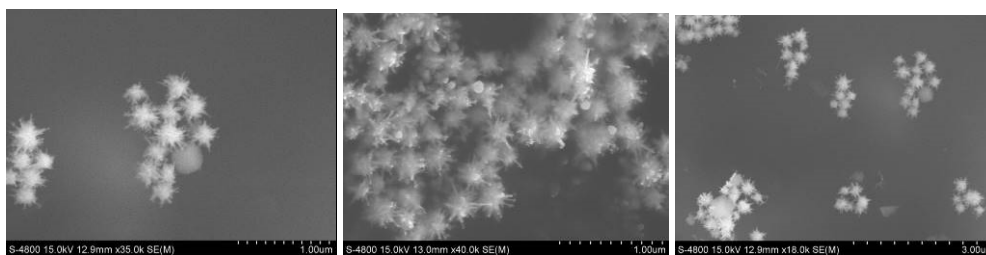
2.3. Các kỹ thuật phân tích

Hình thái bề mặt của AuNSs được xác định bằng việc đo kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscope), phổ hồng ngoại (Infrared spectroscopy, IR) được đo tại Viện khoa học Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 01 Mạc Đĩnh Chi, Quận 1, Tp.HCM. Phổ Raman, ảnh TEM được đo tại đại học Concordia (Canada).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

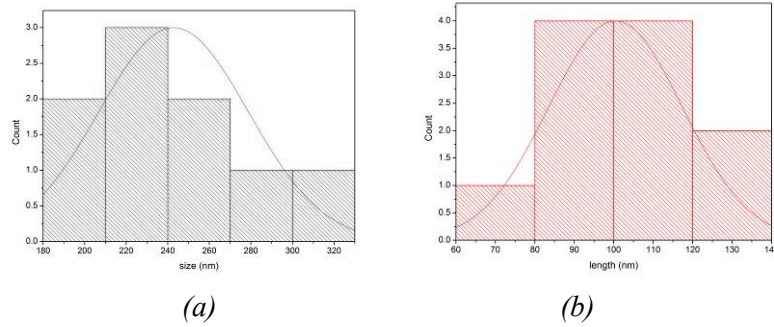
3.1. Hình dạng và kích thước AuNSs

Ảnh SEM cho thấy AuNSs đã được điều chế thành công (hình 1), các hạt có lõi hình cầu, xung quanh có rất nhiều nhánh dài và sắc. Trên cùng một hạt, mật độ nhánh rất lớn, nhưng độ dài và nhọn chưa hoàn toàn đồng nhất. Đồng thời, giữa các hạt có sự kết tụ lại với nhau. Điều này có thể được giải thích như sau: ở kích thước nano các hạt có tỉ lệ số nguyên tử trên bề mặt và tổng số nguyên tử lớn ($f = n_s/n = 4r_0/r$) nên có năng lượng bề mặt cao, có khuynh hướng co cụm lại với nhau để cực tiểu hóa năng lượng cũng như đạt trạng thái bền. Đặc biệt với những hạt nano vàng hình sao, do sự xuất hiện bất đẳng hướng của những nhánh và những điểm ‘hot spot’ làm cho diện tích bề mặt lớn, càng làm cho chúng có khuynh hướng co cụm lại với nhau nhiều hơn.



Hình 1. Ảnh SEM của hạt nano vàng hình sao ở những độ phân giải khác nhau

Vì kích thước và độ dài nhánh là một trong những yếu tố rất quan trọng ảnh hưởng đến những tính chất của AuNSs. Từ giản đồ phân bố kích thước, và độ dài nhánh (hình 2), ta thấy kích thước hạt khá đồng nhất và phân bố trong khoảng từ 220 nm. Đồng thời độ dài nhánh trong khoảng 100 nm.

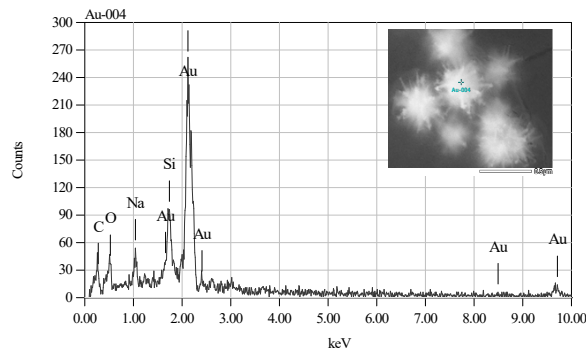


Hình 2. Sự phân bố kích thước hạt và độ dài nhánh của hạt nano vàng hình sao

Độ dài nhánh gần bằng $\frac{1}{2}$ kích thước hạt. Chính điều này sẽ giúp cho độ nhạy của nano vàng tăng một cách đáng kể, đặc biệt trong những ứng dụng về microdevices. Từ hình 2b ta có thể thấy rằng mặc dù trong nội tại một hạt, độ dài nhánh không đồng nhất, nhưng có sự đồng nhất tương đối về độ dài các nhánh giữa các hạt với nhau.

3.2 Phổ EDX

Để phân tích thành phần hóa học của AuNSs ta đo phổ EDX. Ở vị trí 1.6; 2.1; 2.4; 8.5; 9.8 keV có đỉnh hấp thụ của Au. Trong đó, đỉnh hấp thụ ở 2.1 keV là mạnh nhất. Ở khoảng 0-1.8 keV có sự hiện diện của mũi Si, Na, C, O đây là những mũi hấp thụ của đế tấm lam ta dùng để chứa mẫu khi chụp EDX, những mũi này không thể tránh khỏi khi dùng để để đo mẫu.



Hình 3: Phổ EDX của hạt nano vàng hình sao

Theo như kết quả EDX thu được thì không có sự hiện diện của Ag hay AgCl. Điều này có thể được hiểu rõ hơn ở phần cơ chế của phản ứng.

3.3 Giải thích về cơ chế phản ứng

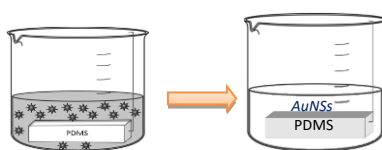
Axit L-ascorbic là một chất khử yếu, trong phân tử có hệ liên hợp ρ - π và π - π trải dài từ O của nhóm -OH đến O của nhóm C=O. Điều đó làm cho H của 2 nhóm -OH gắn trên C có nối đôi trở nên rất linh động, dễ dàng tách ra khỏi phân tử và giải phóng hai electron. Quá trình này có thể khử tiêu chuẩn là 0.066V, trong khi để khử Au^{3+} về Au^0 cần thế là 1.40V. Do đó, cấu trúc của axit L-ascorbic đủ khả năng để khử Au^{3+} thành Au^0 .

Một trong những yếu tố quyết định sự thành công của quá trình tổng hợp AuNSs là sự hiện diện của ion Cl⁻. Bởi vì, trong những năm gần đây, các nhà khoa học đã phát hiện rằng ion

halide ảnh hưởng đến hình dạng của hạt nano vàng. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng : ion I^- sẽ tạo AuNPs hình tam giác, ion Br^- tạo hình gần giống sao, Cl^- tạo hình sao. Một số công trình nghiên cứu đã chứng minh rằng HCl không phải đóng vai trò tạo pH cho dung dịch. Vì khi dùng cùng nồng độ của HNO_3 thì không hình thành AuNSs. Như vậy có thể thấy rằng ion Cl^- đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển bất đẳng hướng của nano vàng [1, 11, 12, 14]. Khi các hạt vàng cơ bản được hình thành, chúng sẽ bám lên bề mặt để tạo sự phát triển bất đẳng hướng. Tuy nhiên, kết tủa $AgCl$ sẽ khó hình thành. Do trong quy trình, HCl đã được thêm trước để tạo điều kiện cho ion Cl^- hoàn thành vai trò của mình. Sau đó mới thêm bạc nitrat, ion Ag^+ cũng bị AA khử thành Ag^0 . Các Ag^0 không tạo thành nhánh mà đóng vai trò như chất xúc tác cho sự hình thành nhánh. Do đó hàm lượng Ag sẽ chiếm từ 2 – 4.5% nhánh [18], hay nói cách khác sẽ chiếm dưới 3% tổng hàm lượng AuNSs. Nhưng do phổ EDX chỉ ghi nhận được hàm lượng từ 3 – 5 % nên không thể ghi nhận sự xuất hiện của Ag.

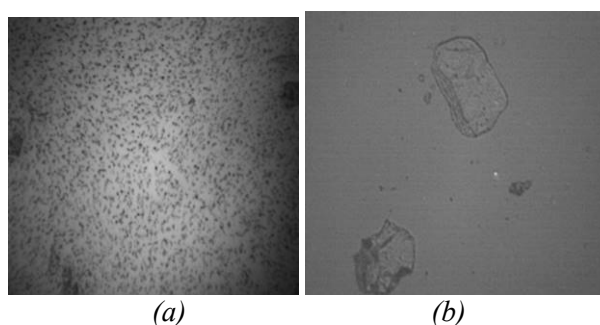
3.3 Phủ AuNSs trên PDMS

Sau khi điều chế thành công AuNSs, chúng tôi tiến hành đính AuNSs lên trên nền PDMS (minh họa hình 3). Để biết được sự phân bố của AuNSs lên trên polymer PDMS ta chụp ảnh mặt trước và mặt sau của miếng polymer. Kết quả mặt trước (mặt để các AuNSs lắng) cho thấy các hạt phân bố khá tốt trong nền PDMS (hình 4a). Ở ảnh mặt sau (hình 4b) ta cũng thấy có một số vị trí có sự xuất hiện của AuNSs nhưng một số lại không.



Hình 4. Quy trình đính AuNSs trên nền PDMS

Hiện tượng này được lý giải như sau: khi đặt polymer vào trong cốc thủy tinh, AuNSs lắng đọng trên mặt trước. Về nguyên tắc, mặt sau đã được giữ cố định và chỉ có thể tiếp xúc với đáy cốc thủy tinh nên không thể tiếp xúc một cách trực tiếp với AuNSs.

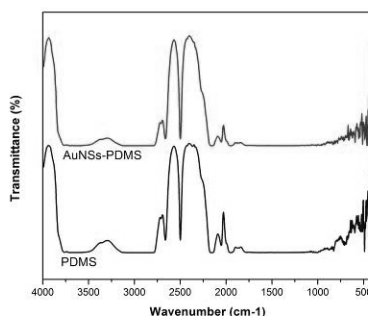


Hình 5. Ảnh mặt trước và mặt sau của một mẫu PDMS được phủ AuNSs

Tuy nhiên, vì PDMS được điều chế có cấu trúc xốp, nên AuNSs đã đi sâu vào trong và dịch chuyển xuống mặt sau. Do thời gian ủ quá ngắn, cũng như độ xốp tại những điểm khác nhau nên khả năng di chuyển của AuNSs cũng khác nhau.

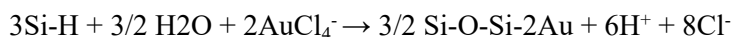
3.4 Phổ IR của PDMS

Hình 6 cho thấy phổ hồng ngoại của PDMS tương tự với AuNSs-PDMS. Điều này đã chứng minh rằng AuNSs đã phân tán vật lý vào nền polymer PDMS. Kết quả này đồng nhất với kết quả của Guanhua và cộng sự [17].

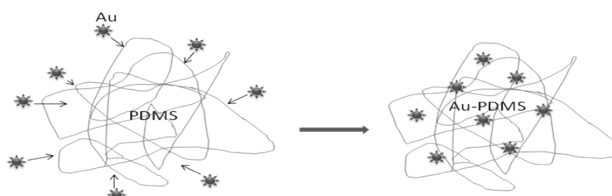


Hình 6: Phổ hồng ngoại của PDMS và AuNSs-PDMS

Điều này có thể được giải thích như sau: hầu hết các quá trình tổng hợp vật liệu các tác giả dùng nhóm Si-H để khử trực tiếp AuCl₄⁻ theo phương trình sau:



Quá trình phân tán nano vàng vào mạng lưới polymer theo quy trình này là phân tán hóa học, nên có sự thay đổi phổ hồng ngoại cũng như tính chất của polymer. Điều đó đã dẫn đến kết quả phổ hồng ngoại của nhóm tác giả có sự giảm peak Si-H và tăng cường độ peak Si-O-Si

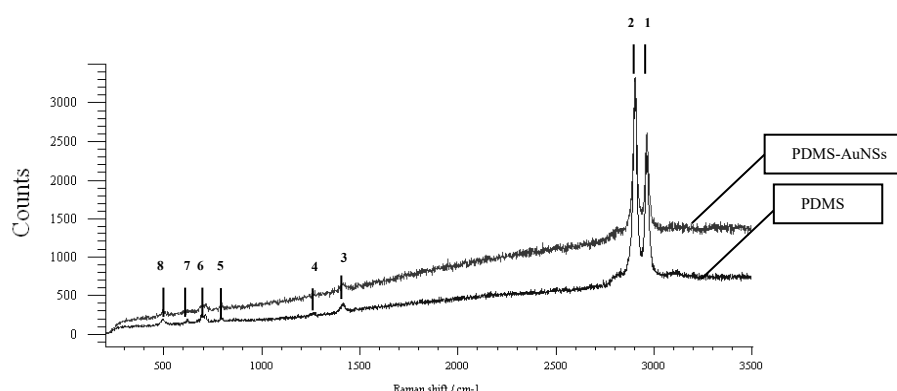


Hình 7: Mô tả quá trình phân tán vật lý của AuNSs vào PDMS

Tuy nhiên để quá trình xảy ra hoàn toàn thì thời gian phản ứng phải kéo dài đến tận 48h giờ. Khi thời gian tiến hành phản ứng quá dài thì kích thước hạt không đồng nhất. Để đảm bảo có thể kiểm soát được kích thước hạt, nhóm chúng tôi đã tiến hành khử trước AuNSs. Sau đó tiến hành phủ AuNSs lên PDMS. Sự phân tán của AuNSs vào PDMS được mô tả trong hình 7.

3.5 Phổ Raman

Để xác định độ nhạy khả năng tăng cường độ nhạy của AuNSs đối với nền polymer PMDS, ta đo phổ Raman. Hình 8 cho thấy phổ Raman của PDMS và AuNSs-PDMS. Các đỉnh có cường độ mạnh ở 2965 cm⁻¹ và 2907cm⁻¹ tương ứng với dao động của nhóm methyl. Ngoài ra, những đỉnh có cường độ yếu ở 1412 và 1262 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động uốn của Si-CH₃. Dao động cùng chiều của Si-CH₃ xuất hiện ở 787 và 687 cm⁻¹. Đỉnh ở 488 cm⁻¹ và 708 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo của liên kết Si-O-Si và dao động kéo đối xứng của Si-C [13-15].



Hình 8. So sánh độ nhạy của PDMS cùng với sự hiện diện của AuNSs

Khi có sự hiện diện của AuNSs, độ nhạy của PDMS tăng lên đáng kể. Nếu tính từ chân đỉnh có độ nhạy cao nhất thì khi phủ AuNSs lên PDMS, độ nhạy tăng lên gấp đôi so với khi không phủ. Ngoài ra, kết quả của Yuwei Pei và cộng sự đã chỉ ra rằng sự kết tụ của AuNSs là một yếu tố quan trọng giúp cho phổ Raman của hạt nano vàng hình sao tăng lên đáng kể so với khi không kết tụ [17].

4. KẾT LUẬN

Hạt nano vàng hình sao có nhiều nhánh nhọn và sắc. Kích thước hạt vào khoảng 220 nm, độ dài nhánh khoảng 100 nm, tỉ lệ độ dài nhánh/kích thước hạt gần bằng $\frac{1}{2}$. Các hạt nano vàng hình sao đi vào PDMS và di chuyển dần xuống mặt sau. Kết quả phổ IR cho thấy AuNSs đã phân tán vật lý vào nền polymer PDMS. Chính sự hiện diện của AuNSs giúp tăng cường độ nhạy của chất nền PDMS. Ưu điểm chính của phương pháp này là đơn giản, thời gian tiến hành phản ứng ngắn và với sự vắng mặt của chất hoạt động bề mặt, chất khử, dung môi độc hại những hạt nano vàng hình sao có thể tương thích sinh học và liên hợp một cách dễ dàng với phân tử sinh học cho những ứng dụng về sau.

Dựa trên những kết quả đạt được, chúng tôi hy vọng sẽ nghiên cứu tính chất của vật liệu AuNSs-PDMS với những dung môi khác nhau và nghiên cứu những yếu tố ảnh hưởng đến hình dạng và kích thước của AuNSs.

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin chân thành cảm ơn ban lãnh đạo Viện Vật Lý Tp.HCM, trường đại học Concordia (Canada) đã hỗ trợ tôi hoàn thành nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Devi, Pooja, et al. "Synthesis of gold-poly (dimethylsiloxane) nanocomposite through a polymer-mediated silver/gold galvanic replacement reaction." *Gold Bulletin* 43.4 (2010): 307-315.
- [2]. Block, Ian D., et al. "High sensitivity plastic-substrate photonic crystal biosensor." *Sensors Journal, IEEE* 8.9 (2008): 1546-1547.
- [3]. Li, Hong, Jia-huan Jang, and Shao-xi Cai. "Fabrication of microfluidic systems in poly (dimethylsiloxane)." *Polym. Bull* 1 (2005).
- [4]. Wu, Hongkai, Bo Huang, and Richard N. Zare. "Construction of microfluidic chips using polydimethylsiloxane for adhesive bonding." *Lab on a Chip* 5.12 (2005): 1393-1398.
- [5]. Lee, Jessamine Ng, Cheolmin Park, and George M. Whitesides. "Solvent compatibility of poly (dimethylsiloxane)-based microfluidic devices." *Analytical chemistry* 75.23 (2003): 6544-6554..
- [6]. Devi, Pooja, et al. "Synthesis of gold-poly (dimethylsiloxane) nanocomposite through a polymer-mediated silver/gold galvanic replacement reaction." *Gold Bulletin* 43.4 (2010): 307-315..
- [7]. Lötters, J. C., et al. "The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 7.3 (1997): 145.
- [8]. Niklaus, Muhamed, et al. "Microstructure of 5keV gold-implanted polydimethylsiloxane." *Scripta Materialia* 59.8 (2008): 893-896.
- [9]. Berry Jr, Keith R., et al. "Gold nanoparticles reduced in situ and dispersed in polymer thin films: optical and thermal properties." *Nanotechnology* 23.37 (2012): 375703.
- [10]. Lu, Gang, Hai Li, and Hua Zhang. "Gold-Nanoparticle-Embedded Polydimethylsiloxane Elastomers for Highly Sensitive Raman Detection." *Small* 8.9 (2012): 1336-1340.
- [11]. Xie, Mengying, et al. "Negative differential resistance of a metal-insulator-metal device with gold nanoparticles embedded in polydimethylsiloxane." *Solid State Communications* 152.10 (2012): 835-838
- [12] Zhang, Qing, et al. "In-situ synthesis of poly (dimethylsiloxane)-gold nanoparticles composite films and its application in microfluidic systems." *Lab Chip* 8.2 (2008): 352-357.
- [13] Alshehri, A. M., et al. "Localized nanoclusters formation in PDMS upon irradiation with femtosecond laser." *Optical Materials Express* 5.4 (2015): 858-869.
- [14] Bae, Sung Chul, et al. "Chemical imaging in a surface forces apparatus: confocal Raman spectroscopy of confined poly (dimethylsiloxane)." *Langmuir* 21.13 (2005): 5685-5688.
- [15] Zhang, Qing, et al. "In-situ synthesis of poly (dimethylsiloxane)-gold nanoparticles composite films and its application in microfluidic systems." *Lab Chip* 8.2 (2008): 352-357.

- [16] Pei, Yuwei, et al. "Highly sensitive SERS-based immunoassay with simultaneous utilization of self-assembled substrates of gold nanostars and aggregates of gold nanostars." *Journal of Materials Chemistry B* 1.32 (2013): 3992-3998.
- [17] Liu, Guanhua, et al. "Enhanced desulfurization performance of PDMS membranes by incorporating silver decorated dopamine nanoparticles." *Journal of Materials Chemistry A* 2.32 (2014): 12907-12917.
- [18] Yuan, Hsiangkuo, et al. "Gold nanostars: surfactant-free synthesis, 3D modelling, and two-photon photoluminescence imaging." *Nanotechnology* 23.7 (2012): 075102.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF COMPOSITE GOLD NANOSTAR AND POLYMER POLYDIMETHYSILOXANE

Nguyen Thi Bich Duyen^{1,2*}, Nguyen Thi Le Huyen¹, Le Hong Phuc¹

¹ HoChiMinh City Institute of Physics

² HoChiMinh City University of Technology

*Email: ntbichduyen@hcmip.vast.vn

ABSTRACT

Polydimethylsiloxane (PDMS) is a potential material for microdevices's science. In addition, gold nanostars (AuNSs) are new class of gold nanoparticles with appropriate properties well adapting for bio-sensor. In this work, we synthesized gold nanoparticles have star-shape which have long branches, sharp tips and large density of branches per core with the grain size is of around 220 nm and the length of branches is of around 100 nm. The photos of front and back sides of PDMS show that AuNSs deeply enter into the matrix of PDMS.

Keywords: *Bio-sensor, Gold nanoparticles, gold nanostars particles, Polydimethylsiloxane, Polarity of solvent.*

