

CHẾ TẠO HẠT NANO ĐỒNG SỬ DỤNG TÁC NHÂN KHỬ ACID ASCORBIC

Nguyễn Tiến An^{1*}, Vũ Thị Huệ¹,
Lê Công Huân¹, Trần Thị Hào¹

TÓM TẮT

Mục tiêu: Chế tạo được hạt nano đồng sử dụng tác nhân khử acid ascorbic.

Đối tượng và phương pháp: Thực hiện phản ứng khử ion đồng trong dung dịch bằng tác nhân khử acid ascorbic ở các điều kiện khác nhau về nồng độ ion đồng, nồng độ chất khử và chất ổn định polyethylene glycol. Sự hình thành hạt nano được chứng minh bằng phương pháp phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis) và chụp ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

Kết quả: Hạt nano đồng tồn tại ở hai dạng là đồng (I) oxyd và kim loại đồng; dạng hình cầu, phân tán tốt, kích thước hạt nhỏ hơn 20nm. Điều kiện thích hợp để chế tạo hạt nano đồng kích thước nhỏ hơn 20nm (chiếm trên 90%) là sử dụng dung dịch Cu^{2+} 1 | 5mM, dung dịch acid ascorbic 1 | 3mM, chất ổn định PEG 5% (v/v) và thực hiện phản ứng ở 100°C.

Từ khóa: Hạt nano đồng, Hạt nano, Acid ascorbic

ABSTRACT

PREPARATION OF COPPER NANOPARTICLES USING ASCORBIC ACID AS REDUCING AGENT

Objectives: Preparation of copper nanoparticles using ascorbic acid as a reducing agent.

Methods: The reducing reaction of copper ion in aqueous solution by ascorbic acid was done with different concentrations of copper ion, ascorbic acid and stabilizers. The obtained copper nanoparticles were characterized by UltraViolet - Visible Spectroscopy (UV-Vis) and Transmission Electron Microscopy (TEM). **R**

results: Copper nanoparticles of copper/cuprous oxide with size smaller than 20 nm were successfully synthesized through chemical reduction of copper (II) ion by ascorbic acid in aqueous solutions. The optimized conditions for the copper nanoparticles synthesis were a temperature of 100°C, 1 |

5mM Cu^{2+} , 1 | 3mM ascorbic acid and 5% (v/v) polyethylene glycol.

Keywords: Copper nanoparticles, Nanoparticles, Ascorbic acid

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Công nghệ nano là công nghệ liên quan đến việc nghiên cứu chế tạo, ứng dụng các vật liệu có kích thước nanomet (nm) đặc biệt là nano kim loại đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong nước và quốc tế. Ở kích thước nano, vật liệu có nhiều tính chất ưu việt như diện tích bề mặt lớn, khả năng bám dính tốt và có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khoa học và đời sống. Cho đến nay đã có nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để chế tạo hạt nano kim loại và đánh giá khả năng ứng dụng của loại vật liệu này trong các lĩnh vực như điện tử, quang học, xúc tác, y sinh và gần đây là trong lĩnh vực y dược học, lâm ngư nghiệp và trồng trọt [1], [2]. Hiện nay, các nghiên cứu về hạt nano kim loại đồng cho thấy đây là loại vật liệu có tính kháng khuẩn, chống nấm mốc hiệu quả. Do đó, hạt nano đồng đã được nghiên cứu ứng dụng trong lĩnh vực dệt may, chất xúc tác, bán dẫn, tế bào quang điện, chất phụ gia tăng cường trong các loại vật liệu polymer [2]. Bên cạnh đó, hạt nano đồng cũng được sử dụng để chế tạo ra các chế phẩm ứng dụng trên cây công nghiệp, nông nghiệp và đã đem lại hiệu quả khác biệt vượt trội so với các loại thuốc bảo vệ thực vật hóa học truyền thống.

Cho đến nay, để chế tạo hạt nano đồng có thể sử dụng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp chiếu xạ điện tử, khử hóa học, khử điện hóa, khử bằng sóng siêu âm. Phương pháp khử hóa học được sử dụng khá phổ biến vì dễ thực hiện và cho hiệu suất cao. Để giảm sự tụ hợp của các hạt nano đồng, nhiều chất ổn định được sử dụng ethylene glycol, glycerol, polyethylene glycol, polyvinyl acetate, polyvinylpyrrolidone ...[3], [4]. Mặc dù đã có một số nghiên cứu về nano đồng được thực hiện, việc khám phá và hiểu biết hơn, cũng như góp phần mở rộng khả năng và phạm vi ứng dụng của loại vật liệu nano đồng thì các nghiên cứu về chế tạo các hệ nano đồng vẫn rất cần thiết. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, phản ứng khử

1. Trường Đại học Y Dược Thái Bình

* Chịu trách nhiệm chính: Nguyễn Tiến An

Email: annt@tbump.edu.vn

Ngày nhận bài: 10/6/2022

Ngày phản biện: 28/6/2022

Ngày duyệt bài: 01/7/2022

hóa học ion đồng trong dung dịch sử dụng tác nhân khử acid ascorbic tiếp tục được khảo sát với mục tiêu chế tạo được hạt nano đồng có kích thước hạt nhỏ hơn 20nm, phân bố đều và ổn định.

II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu, hoá chất và trang thiết bị

Nguyên liệu và hoá chất chính được dùng trong nghiên cứu gồm đồng nitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; acid ascorbic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$); polyethylene glycol (PEG), ...vv thuộc dạng hóa chất phân tích và tinh khiết phân tích, của hãng Merck - Đức.

Các thiết bị phân tích chính được sử dụng trong quá trình nghiên cứu gồm: Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) được ghi trên thiết bị U-2900 Spectrophotometer, vùng bước sóng 200-800 nm (tại Khoa Dược, Trường Đại học Y Dược Thái Bình). Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được ghi trên thiết bị JOEL-2000EX (tại Viện Vệ sinh Dịch tễ TW – Hà Nội).

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Chế tạo hạt nano đồng

Hỗn hợp 100ml trong đó chứa 10 ml dung dịch muối đồng (II) 10mM; 5ml chất ổn định PEG; 1ml

dung dịch acid ascorbic 0,1M và nước cất được cho vào cốc thủy tinh, khuấy đều trên máy khuấy từ. Gia nhiệt để nhiệt độ của hệ đạt 100°C , duy trì trong khoảng thời gian 10 phút để thực hiện phản ứng khử ion đồng thu được hạt nano đồng. Tiến hành ghi phổ UV-Vis và chụp ảnh TEM của các mẫu nghiên cứu để chứng minh sự hình thành hạt nano đồng.

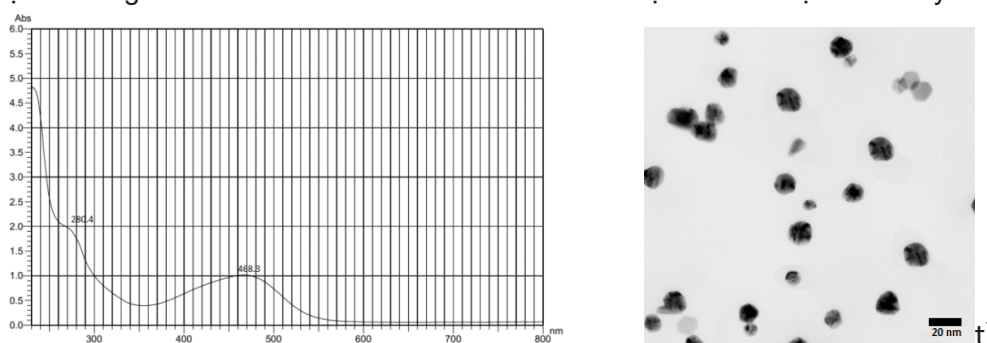
2.2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến chế tạo hạt nano đồng

Các yếu tố được khảo sát gồm nồng độ ion đồng (1; 2; 5; 10 và 20mM), nồng độ tác nhân khử acid ascorbic (1; 2; 3; 5 và 10mM), nồng độ chất ổn định polyethylene glycol (1, 5, 10, 15 và 20%). Quy trình chế tạo hạt nano đồng được thực hiện như mục 2.2.1. Các mẫu sản phẩm được ghi phổ UV-Vis và chụp ảnh TEM để chứng minh và đánh giá mức độ ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến sự hình thành hạt nano đồng.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.1. Chế tạo hạt nano đồng

Kết quả phân tích phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến và chụp ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của mẫu nano đồng tạo ra bằng tác nhân khử acid ascorbic với chất ổn định PEG được trình bày trên hình 3.1.



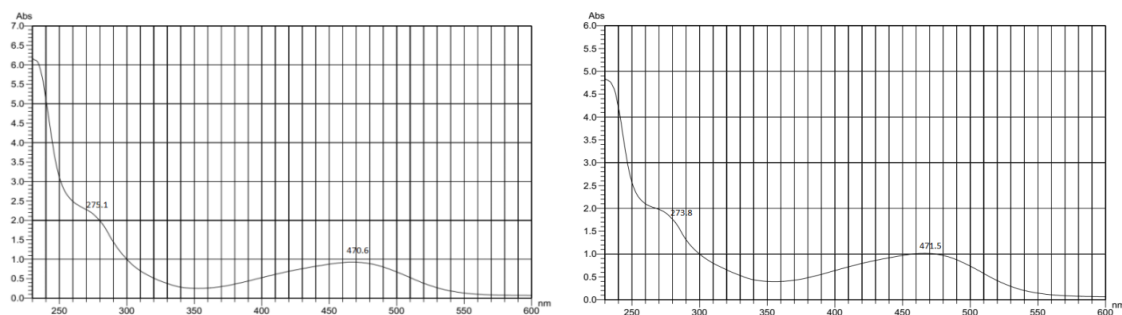
Hình 3.1. Phổ UV-Vis và ảnh TEM của nano đồng

Kết quả cho thấy, trên phổ tử ngoại khả kiến có hai peak ứng với hai bước sóng cực đại hấp thụ là $\lambda_{\text{max}} = 280,4 \text{ nm}$ và $\lambda_{\text{max}} = 468,3 \text{ nm}$ đặc trưng cho tính chất hấp thụ của hạt nano đồng; ảnh cho thấy có sự hình thành hạt nano đồng, kích thước hạt tương đối đồng đều từ 7-20nm, dạng hình cầu, không xuất hiện hiện tượng tụ hợp làm tăng kích thước hạt.

3.2. Khảo sát điều kiện phản ứng chế tạo hạt nano đồng

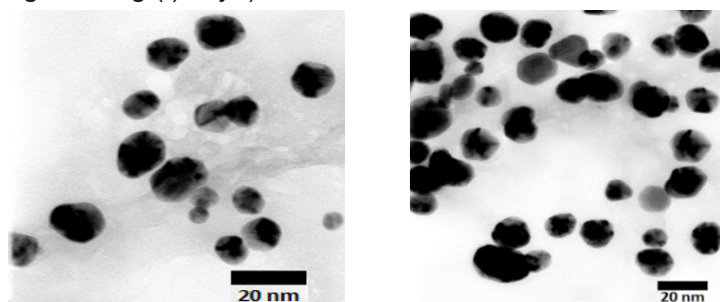
3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch ion Cu^{2+}

Kết quả phân tích phổ UV-Vis và ảnh TEM của mẫu nano đồng sử dụng nồng độ ion Cu^{2+} khác nhau được trình bày trên hình 3.2 và hình 3.3.



Hình 3.2. Phổ UV-Vis của nano đồng Cu^{2+} 1mM (trái) và Cu^{2+} 20mM (phải)

Kết quả phân tích ghi phổ UV-Vis (hình 3.2) cho thấy có sự xuất hiện của các peak đặc trưng cho hạt nano đồng (kim loại đồng và đồng (I) oxyd).



Hình 3.3. Ảnh TEM của nano đồng (Cu^{2+} 1mM – trái; Cu^{2+} 20mM – phải)

Kết quả chụp ảnh TEM (hình 3.3) cho thấy, hạt nano đồng tạo ra chủ yếu có dạng hình cầu; khi nồng độ ion đồng tăng lên, kích thước hạt tăng, và bắt đầu xuất hiện sự tụ hợp các hạt làm tăng kích thước.

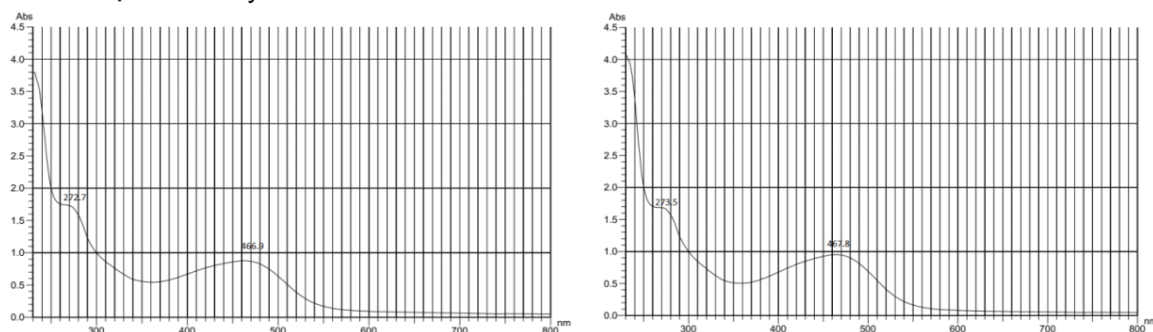
Sự phân bố kích thước hạt đối với các mẫu nghiên cứu khi thay đổi nồng độ ion Cu^{2+} được thống kê trên bảng 3.1.

Bảng 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ muối Cu^{2+} đến kích thước hạt nano

Nồng độ Cu(II) (mM)	Phân bố kích thước hạt (%)		
	< 5nm	5-20nm	> 20nm
1	6,3	90,5	3,2
3	6,1	87,9	6,0
5	5,3	86,2	8,5
10	4,7	84,0	11,3
20	4,2	79,7	17,1

3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân khử acid ascorbic

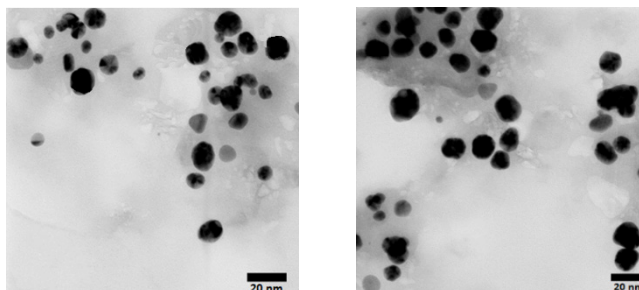
Phổ tử ngoại khả kiến của mẫu nano đồng tạo ra khi sử dụng lượng tác nhân khử acid ascorbic khác nhau được trình bày trên hình 3.4.



Hình 3.4. Phổ UV-Vis của nano đồng (acid ascorbic 1mM - trái và 10mM - phải)

Phổ UV-Vis cho thấy, khi tăng nồng độ chất khử acid ascorbic đã có sự hình thành hạt nano đồng, hình dạng đường cong phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến thay đổi không nhiều.

Kết quả phân tích ảnh TEM của mẫu nano đồng khi sử dụng nồng độ tác nhân khử acid ascorbic khác nhau được trình bày trên hình 3.5.



Hình 3.5. Ảnh TEM của nano đồng (acid ascorbic 1mM – trái và 10mM – phải)

Kết quả phân tích ảnh TEM (hình 3.5) cho thấy, khi nồng độ tác nhân khử acid ascorbic tăng lên, kích thước hạt nano tăng và xuất hiện hiện tượng tụ hợp các hạt.

Kết quả thống kê phân bố kích thước hạt nano của các mẫu nano đồng khi sử dụng lượng tác nhân khử khác nhau được trình bày trong bảng 3.2.

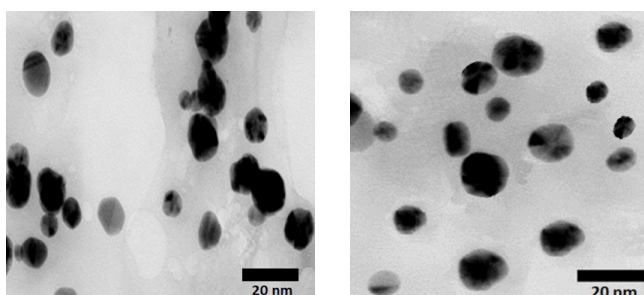
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân khử acid ascorbic đến phân bố kích thước hạt

Nồng độ acid ascorbic (mM)	Phân bố kích thước hạt (%)		
	< 5nm	5-20nm	> 20nm
1	26,1	68,2	5,7
2	22,9	69,9	7,2
3	15,4	76,5	8,1
5	11,9	77,5	10,6
10	6,5	77,8	15,7

Kết quả thống kê phân bố kích thước hạt nano cho thấy, khi tăng nồng độ chất khử acid ascorbic, hạt nano có kích thước nhỏ hơn 5nm có xu hướng giảm xuống, trong khi đó, kích thước hạt nano lớn hơn 20nm có xu hướng tăng lên.

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất ổn định polyethylene glycol

Kết quả chụp ảnh TEM mẫu nano đồng sử dụng 1% và 20% PEG làm chất ổn định được trình bày trên hình 3.6.



Hình 3.6. Ảnh TEM của nano đồng (PEG 1% – trái và PEG 20% – phải)

Kết quả chụp ảnh TEM (hình 3.6) cho thấy, đối với mẫu sử dụng 1ml PEG xuất hiện hiện tượng tụ hợp làm tăng kích thước hạt, trong khi đó, đối với mẫu sử dụng 20ml PEG, hạt phân tán đều hơn và ít có hiện tượng tụ hợp hơn.

Thống kê phân bố kích thước hạt nano đồng của các mẫu nghiên cứu được trình bày trên bảng 3.3.

Bảng 3.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất ổn định PEG đến phân bố kích thước hạt nano đồng

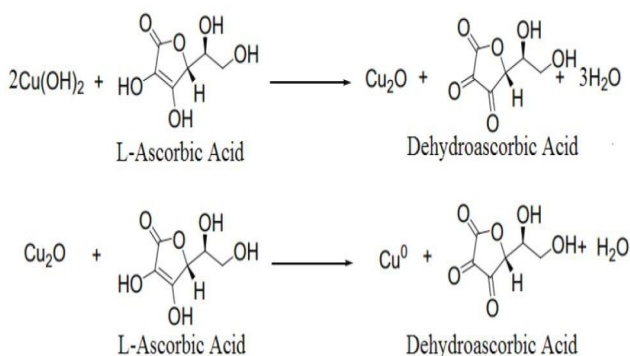
Nồng độ % PEG (v/v)	Phân bố kích thước hạt (%)		
	< 5nm	5-20nm	> 20nm
1	7,7	80,8	11,5
5	10,1	82,3	7,6
10	14,2	81,0	4,8
15	19,5	77,6	2,9
20	23,5	74,4	2,1

Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng chất ổn định PEG, tỷ lệ hạt nano có kích thước nhỏ hơn 20nm tăng; đồng thời, tỉ lệ hạt có kích thước lớn hơn 20 giảm mạnh, từ 11,5% đối với mẫu sử dụng 1% (v/v) PEG xuống 2,1% (v/v) đối với mẫu có hàm lượng PEG bằng 20%.

IV. BÀN LUẬN

4.1. Chế tạo hạt nano đồng

Acid ascorbic được biết đến có khả năng khử ion đồng trong dung dịch thành đồng kim loại (tồn tại ở dạng hạt có kích thước nano), phản ứng xảy ra theo sơ đồ 3.1 như sau:



Sơ đồ 3.1. Phản ứng khử ion Cu^{2+} bằng acid ascorbic

Trong nghiên cứu này, sự hình thành hạt nano đồng được thể hiện qua sự chuyển màu của dung dịch từ xanh sang màu đỏ đồng đặc trưng cho dung dịch nano đồng. Kết quả này tương tự như nghiên cứu đã công bố của K. Tokarek và cộng sự [2].

Phổ UV-Vis (hình 3.1) cho thấy có hai peak ứng với hai bước sóng cực đại hấp thụ là $\lambda_{\text{max}} = 280,4$ nm và $\lambda_{\text{max}} = 468,3$ nm. Đây là bước sóng hấp thụ cực đại đặc trưng của dung dịch nano đồng: bước sóng tại $\lambda_{\text{max}} = 280,4$ nm đặc trưng cho nano đồng ở dạng đồng (I) oxyd; bước sóng tại $\lambda_{\text{max}} = 468,3$ nm đặc trưng cho nano đồng ở dạng kim loại đồng. Ảnh TEM (hình 3.1) cho thấy có sự hình thành hạt nano đồng, kích thước hạt tương đối đồng đều từ 7-20nm, dạng hình cầu, không xuất hiện hiện tượng tụ hợp làm tăng kích thước hạt. Như vậy, có

thể kết luận rằng, dùng acid ascorbic làm tác nhân khử có thể chế tạo thành công hạt nano đồng.

4.2. Khảo sát điều kiện phản ứng chế tạo hạt nano đồng

4.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch ion Cu^{2+}

Phổ UV-Vis (hình 3.2) cho thấy có sự xuất hiện của các peak đặc trưng cho hạt nano đồng (kim loại đồng và đồng (I) oxyd). Cụ thể, đối với mẫu sử dụng dung dịch ion Cu^{2+} 1mM, xuất hiện các peak ứng với bước sóng cực đại hấp thụ tại $\lambda_{\text{max}} = 275,1$ nm (hạt nano dạng đồng (I) oxyd) và $\lambda_{\text{max}} = 470,6$ nm (hạt nano dạng kim loại đồng); trong khi đó, mẫu sử dụng dung dịch ion Cu^{2+} 20mM, các giá trị này lần lượt là $\lambda_{\text{max}} = 273,8$ nm và $\lambda_{\text{max}} = 471,5$ nm. Kết quả phân tích cũng cho thấy, khi nồng độ muối đồng tăng, cường độ hấp thụ ứng với bước sóng hấp thụ đặc trưng cho hạt nano đồng cũng tăng, nhưng mức độ tăng không nhiều. Như vậy, có thể nhận thấy rằng, nồng độ ion đồng ít ảnh hưởng đến tính chất hấp thụ UV-Vis của hệ nano.

Kết quả chụp ảnh TEM (hình 3.3) cho thấy, tương tự như nghiên cứu của Dash và cộng sự [5], hạt nano đồng tạo ra chủ yếu có dạng hình cầu; khi nồng độ ion đồng tăng lên, kích thước hạt tăng, và bắt đầu xuất hiện sự tụ hợp các hạt làm tăng kích thước. Thống kê sự phân bố kích thước hạt trên bảng 3.1 cho thấy, khi tăng nồng độ muối Cu^{2+} , kích thước hạt nano thu được có xu hướng tăng. Hạt có kích thước 5-20nm chiếm tỷ lệ cao, đạt từ 79,7% trở lên. Đối với mẫu sử dụng nồng độ Cu^{2+} lớn hơn 10mM, hạt có kích thước lớn hơn 20nm chiếm trên 10% tổng số hạt. Kết quả này có thể được giải

thích là do khi nồng độ Cu^{2+} tăng lên, mật độ hạt nano trong một đơn vị thể tích tăng, thuận lợi cho sự va chạm giữa các hạt dẫn tới sự tụ hợp tạo hạt có kích thước lớn hơn.

4.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân khử acid ascorbic

Tác nhân khử acid ascorbic có khả năng khử ion đồng thành nguyên tử đồng [6]. Về mặt lý thuyết, khi lượng tác nhân khử tăng lên, thì lượng ion đồng bị khử thành nguyên tử đồng tăng lên. Trong nghiên cứu này, kết quả ghi phổ UV-Vis (hình 3.4) cho thấy, khi tăng nồng độ chất khử acid ascorbic, hình dạng đường cong của phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến thay đổi không nhiều. Các peak xuất hiện trên phổ đồ cho thấy đã có sự hình thành hạt nano đồng với các đặc trưng: mẫu sử dụng acid ascorbic 1mM, xuất hiện bước các peak hấp thụ cực đại ứng với bước sóng $\lambda_{\text{max}} = 272,7 \text{ nm}$ và $\lambda_{\text{max}} = 466,9 \text{ nm}$; trong khi đó đối với mẫu sử dụng acid ascorbic 10mM, giá trị này là $\lambda_{\text{max}} = 273,5 \text{ nm}$ và $\lambda_{\text{max}} = 467,8 \text{ nm}$. Tuy nhiên, nồng độ tác nhân khử acid ascorbic tăng lên ảnh hưởng đến kích thước hạt nano và xuất hiện hiện tượng tụ hợp các hạt. Sự tăng kích thước và tụ hợp các hạt có thể được giải thích là do khi lượng chất khử lớn, quá trình khử ion Cu^{2+} diễn ra nhanh, hạt nano tạo ra không được nhũ hóa bề mặt nên dễ tiếp xúc và tương tác với nhau do hiệu ứng bề mặt lớn để tạo thành hạt có kích thước lớn hơn. Cụ thể, khi tăng nồng độ acid ascorbic, hạt nano có kích thước nhỏ hơn 5nm có xu hướng giảm xuống, trong khi đó, kích thước hạt nano lớn hơn 20nm có xu hướng tăng lên. Hạt có kích thước 5-20nm chiếm tỉ lệ cao nhất từ khoảng 68 đến 78%. Như vậy, để tạo ra hạt nano có kích thước nhỏ hơn 20nm có thể dùng nồng độ tác nhân khử acid ascorbic từ 1-3mM.

4.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất ổn định polyethylene glycol

Trong chế tạo vật liệu nano kim loại, tác nhân ổn định giữ vai trò quan trọng để tránh hiện tượng tụ hợp các hạt nano tạo thành hạt có kích thước lớn [7]. Kết quả phân tích ảnh TEM (hình 3.6) cho thấy, đối với mẫu sử dụng PEG 1% xuất hiện hiện tượng tụ hợp làm tăng kích thước hạt, trong khi đó, đối với mẫu sử dụng PEG 20%, hạt phân tán đều hơn và ít có hiện tượng tụ hợp hơn. Cụ thể, khi tăng hàm

lượng PEG, tỷ lệ hạt nano có kích thước nhỏ hơn 20nm tăng; đồng thời, tỉ lệ hạt có kích thước lớn hơn 20 giảm mạnh, từ 11,5% đối với mẫu sử dụng 1% (v/v) PEG xuống 2,1% (v/v) đối với mẫu có hàm lượng PEG bằng 20%. Như vậy, có thể nhận thấy, để thu được hệ nano đồng với kích thước hạt nhỏ hơn 20nm (với tỷ lệ trên 90%) có thể sử dụng PEG với hàm lượng từ 5% trở lên.

KẾT LUẬN

Đã chế tạo được hạt nano đồng sử dụng tác nhân khử acid ascorbic với sự có mặt của tác nhân ổn định glycerol và polyethylene glycol. Hạt nano đồng tồn tại ở hai dạng là đồng (I) oxyd và kim loại đồng; dạng hình cầu, phân tán tốt. Sử dụng dung dịch Cu^{2+} 15mM, dung dịch acid ascorbic 13mM, chất ổn định PEG 5% (v/v), phản ứng khử thực hiện ở 100°C có thể thu được hạt nano đồng kích thước nhỏ hơn 20nm (chiếm trên 90%).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **N.S. Powara, et al**, Cu Nanoparticle: Synthesis, Characterization and Application, Chemical Methodologies 3, (2019) p.457-480.
2. **K. Tokarek, J. J. Hueso, P. Kustrowski, et al.**, Green synthesis of chitosan-stabilized copper nanoparticles, Eur. J. Inorg. Chem, (2013) p.4940-4947.
3. **A. A. Ponce, K. J. Klabunde**, Chemical and catalytic activity of copper nanoparticles prepared via metal vapor synthesis, J. Mol. Catal. A Chem, 225(1), (2005) p.1-6.
4. **M. Fallahzadeh, M. Reisie, H. Eisazadeh (2016)**, Preparation of Cu nanoparticles with a chemical reduction method, International Academic Journal, Vol.3, No.2, p.1-10.
5. **N. A. Dash, et al.**, Synthesis, characterization and properties of metallic copper nanoparticles, Chem. Mater. 10, (1998) p.1446.
6. **H. Zhu, C. Zhang, Y. Yin**, Novel synthesis of copper nanoparticles: influence of the synthesis conditions on the particle size, Nanotechnology 16, (2005) p.3079.
7. **D. T. M. Dung, et al**, The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method, Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol, 2(2), (2011) 25004.