TẠP CHÍ KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ ĐẠI HỌC DUY TÂN
DTU Journal of Science and Technology 02(57) (2023) 90-95
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DUY TÂN
DUYTAN UNIVERSITY

Tổng hợp nano đồng trên thủy tinh Aluminosilicate

Synthesis of Cu nanoparticles on Aluminosilicate glass surface

Nguyễn Thị Thái An[a,b*], Nguyễn Hạ Vi[a,b] , Nguyễn Minh Tâm[c]
Nguyen Thi Thai An[a,b*], Nguyen Ha Vi[a,b] , Nguyen Minh Tam[c]

[a]*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*
[a]*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam*
[b]*Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*
[b]*Faculty of Environmental and Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam*
[c]*Khoa Cơ bản, Trường Đại học Phan Thiết, 225 Nguyễn Thông, Thành phố Phan Thiết, Bình Thuận, Việt Nam*
[c]*Faculty of Basic Sciences, University of Phan Thiet, 225 Nguyen Thong, Phan Thiet City, Binh Thuan, Vietnam*

(Ngày nhận bài: 10/01/2023, ngày phản biện xong: 02/3/2023, ngày chấp nhận đăng: 30/3/2023)

Tóm tắt

Thủy tinh aluminosilicate với thành phần $5Al_2O_3$ - $95SiO_2$ + 1wt% CuO được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Sau khi chế tạo, ion Cu^{2+} trong mẫu thủy tinh được khử thành kim loại Cu bằng cách ủ mẫu thủy tinh ở trong môi trường 100% khí H_2 tại nhiệt độ 400^{o}C. So sánh kết quả nhiễu xạ tia X và ảnh SEM của mẫu trước và sau khi ủ nhiệt đã cho thấy Cu nano hình thành trên bề mặt thủy tinh với kích thước vào khoảng 50-60 nm. Bên cạnh đó, hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) đã được quan sát thấy đối với mẫu thủy tinh hình thành nano Cu.

Từ khóa: Al_2O_3; nano kim loại; Raman; SERS.

Abstract

Aluminosilicate glass with $5Al_2O_3$ - $95SiO_2$ + 1wt% CuO in composition was prepared by the sol-gel method. After fabrication, Cu^{2+} ions in glass samples were reduced to Cu metal by annealing these glass samples in an environment of 100% H_2 gas at 400^{o}C. The comparison of X-ray diffraction results and SEM images of samples before and after annealing showed that Cu nanoparticles were formed on glass surfaces with a size of around 50-60 nm. Besides, a Surface Enhance Raman Scattering (SERS) effect was observed on Cu nanoparticle glass samples.

Keywords: Al_2O_3; metal nanoparticles; Raman; SERS.

1. Mở đầu

Hiện nay, vật liệu thủy tinh đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng nhờ các đặc tính ưu việt như độ truyền qua cao, độ bền hóa học tốt, có thể hòa tan lượng lớn các ion tạp chất và dễ sản xuất hàng loạt với nhiều hình dạng khác nhau. Trong đó, thủy tinh pha tạp ion đất hiếm được ứng dụng nhiều trong các thiết bị quang học như khuếch đại quang, thiết bị chiếu sáng, laser [1-4]. Ngoài các ion đất hiếm, một số ion kim loại chuyển tiếp như Cu, Au cũng đã được pha tạp vào thủy tinh để tạo

**Tác giả liên hệ:* Nguyễn Thị Thái An, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam; Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam
Email: nguyentthaian@dtu.edu.vn, thaiannguyen212@gmail.com

thành tâm phát quang hoặc tạo ra cấu trúc nano với các tính chất đặc biệt. Khi các hạt kim loại có kích thước nano, các hiệu ứng kích thước xuất hiện, vật liệu có những tính chất vật lý hoàn toàn khác so với cũng kim loại đó khi ở dạng khối. Trong số các kim loại pha tạp vào nền thủy tinh, nano đồng (Cu NPs) đặc biệt hấp dẫn do nguyên tố đồng rất dồi dào trong tự nhiên và giá thành rẻ, bên cạnh đó Cu NPs còn là sự thay thế cho các nano kim loại quý khác như vàng, bạc và platinum vì Cu NPs có tính chất quang, độ dẫn điện tốt [5] và độc tính thấp [6]. Do đó, trong phạm vi nghiên cứu này, thủy tinh Al_2O_3-SiO_2 pha tạp ion Cu^{2+} được chế tạo thông qua phương pháp sol-gel nhằm thu được thủy tinh chứa ion Cu^{2+}, sau đó được xử lý nhiệt để thu được Cu NPs thông qua quá trình khử Cu^{2+} hiệu quả trong môi trường khí H_2. Cu NPs tạo thành trên bề mặt thủy tinh sau khi chế tạo được kiểm tra bằng phép đo nhiễu xạ tia X cũng như ảnh SEM. Hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman (SERS) cũng được khảo sát bằng phép đo phổ tán xạ Raman.

2. Thực nghiệm

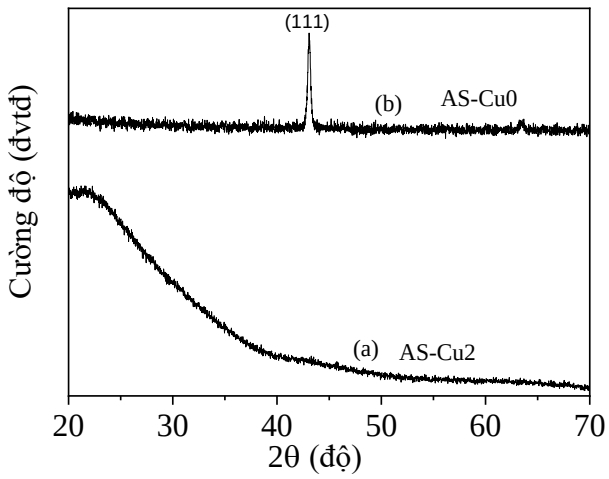
Mẫu thủy tinh pha tạp Cu^{2+} chế tạo theo hợp thức $5Al_2O_3$ - $95SiO_2$ + 1wt% CuO được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và kí hiệu mẫu AS-Cu2. Các tiền chất sử dụng gồm có $Si(OC_2H_5)_4$, $Al(OC_4H_9)_3$ và $Cu(NO_3)_2$ (Sigma-Aldrich), tất cả đều tinh khiết và không có bất kì can thiệp hóa học nào trước đó. Đầu tiên, sử dụng dung dịch gồm C_2H_5OH, HCl và H_2O để thủy phân $Si(OC_2H_5)_4$ bằng cách khuấy trộn đều với máy khuấy từ trong thời gian 1 giờ. Bước tiếp theo, hỗn hợp $Al(OC_4H_9)_3$ và C_2H_5OH được thêm vào dung dịch $Si(OC_2H_5)_4$ ở nhiệt độ 70^{o}C và tiếp tục thêm hỗn hợp chứa $Cu(NO_3)_2$ và C_2H_5OH vào dung dịch đã được khuấy đều. Sau đó để cho hỗn hợp này tự trở về đến nhiệt độ phòng và thực hiện bước thủy phân lần hai với dung dịch C_2H_5OH:H_2O theo tỉ lệ 1:4. Sản phẩm sau quá trình thủy phân được cho vào đĩa petri, giữ ở nhiệt độ phòng và ổn định trong 2 tuần để thu được gel khô. Tiếp theo ta xử lý hơi nước của gel khô bằng cách ủ ở 150^{o}C trong 12 giờ. Ở bước cuối cùng, nung gel đã xử lý ở 700^{o}C trong thời gian 1 giờ để thu được mẫu thủy tinh AS-Cu2.

Để thu được Cu NPs, thủy tinh sau khi chế tạo AS-Cu2 được xử lý nhiệt ở 400^{o}C trong môi trường 100% H_2 với thời gian 1 giờ, để nguội ta thu được thủy tinh sau khi xử lý nhiệt-kí hiệu là AS-Cu0. Cuối cùng chúng ta ngâm cả 2 mẫu thủy tinh trong dung dịch 3,7-bis (dimethylamino)-5-phenothiazinium chloride hydrate (methylene blue; MB) (5×10^{-6}M) trong thời gian 24 giờ nhằm khảo sát hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman SERS của Cu NPs.

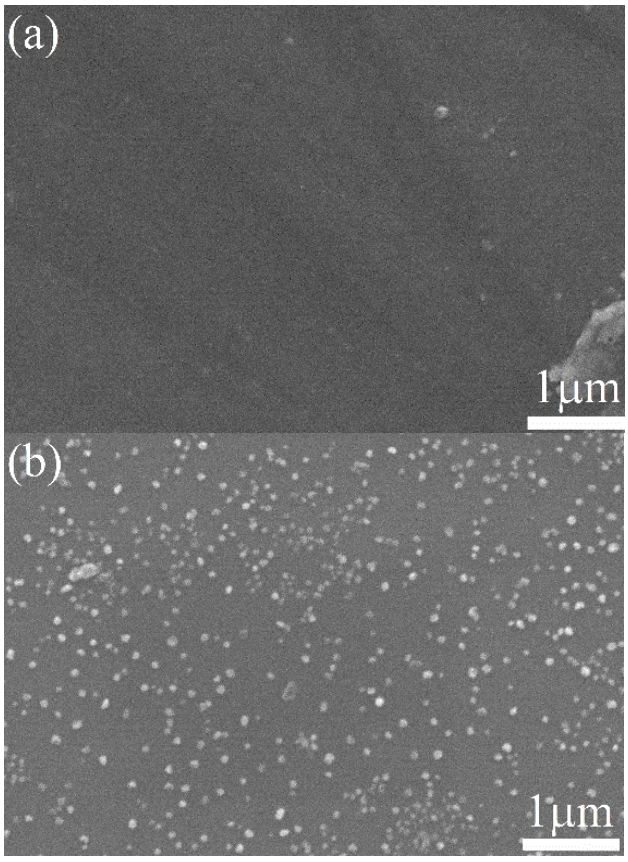
Cấu trúc và hình thái của thủy tinh sau chế tạo được khảo sát thông qua phép phân tích nhiễu xạ tia X (D8-Advance; Bruker, Germany) và ảnh hiển vi điện tử quét SEM (SEM-Jeol 6490, JED 2300; Japan). Tín hiệu Raman được thu bằng thiết bị Xplora-Plus (Horiba Jobin-Yvon) sử dụng laser 532 nm.

3. Kết quả và thảo luận

Nhằm khảo sát đặc trưng cấu trúc của thủy tinh sau khi chế tạo và xác định sự tồn tại của Cu NPs, hai mẫu thủy tinh AS-Cu2 và AS-Cu0 đã được tiến hành đo nhiễu xạ tia X để so sánh và đánh giá, kết quả trình bày trên Hình 1. Có thể thấy thủy tinh AS-Cu2 sau khi chế tạo (a) có giản đồ nhiễu xạ dạng dải rộng đặc trưng cho cấu trúc vô định hình của thủy tinh. Trong khi đó, mẫu AS-Cu0 sau khi nung trong khí H_2 ở 400^{o}C thì xuất hiện đỉnh nhiễu xạ mạnh tại 43,3^o đặc trưng cho kim loại Cu [7]. Ngoài ra, không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ khác đặc trưng cho CuO (35,84^o) hay Cu_2O (36,8^o; 38,63^o) [8]. Điều này chứng tỏ rằng, việc nung mẫu AS-Cu2 trong môi trường 100% H_2 đã khử ion Cu^{2+} thành kim loại Cu^0.

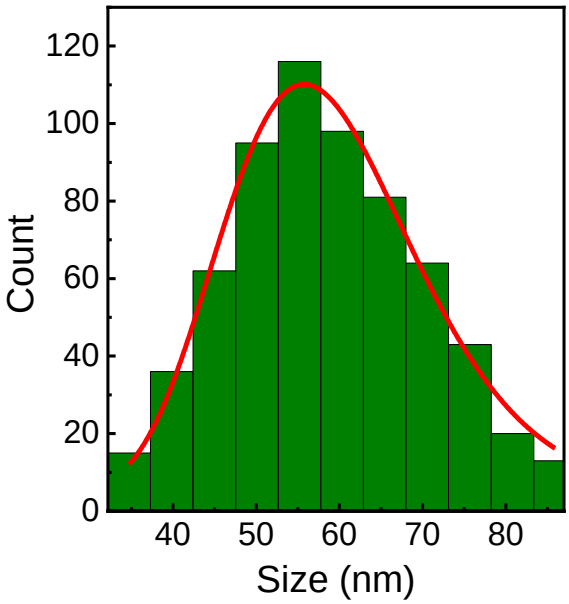


Hình 1. Kết quả XRD của (a) AS-Cu2 sau khi chế tạo và (b) và AS-Cu0 sau khi nung ở 400°C trong môi trường khí H_2.



Hình 2. Ảnh SEM của (a) AS-Cu2 sau khi chế tạo và (b) và AS-Cu0 sau khi nung ở 400°C trong môi trường khí

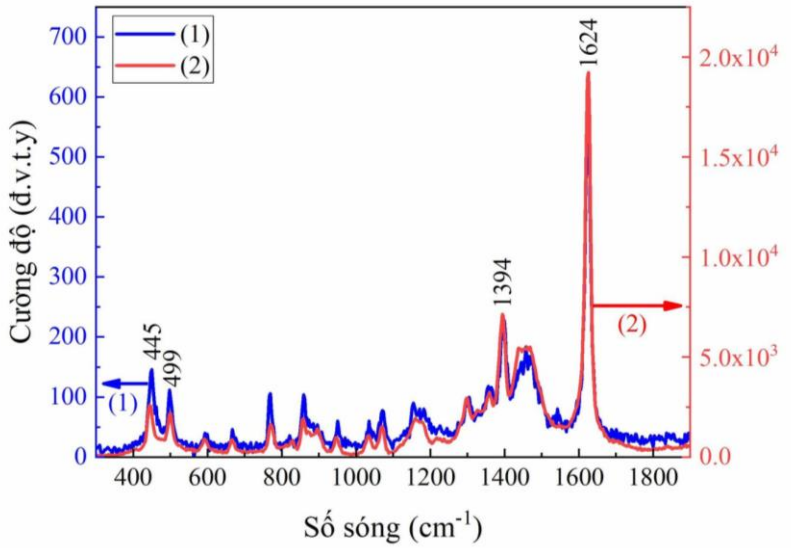
Trên Hình 2 là ảnh SEM của mẫu thủy tinh trước và sau khi ủ trong môi trường khí H_2 ở 400°C. Kết quả cho thấy mẫu thủy tinh AS-Cu2 có bề mặt phẳng không xuất hiện các tinh thể, trong khi đó thủy tinh sau khi ủ AS-Cu0 xuất hiện rất rõ các hạt tinh thể kích thước nano ở trên bề mặt. Kích thước các hạt nano Cu trong bề mặt mẫu AS-Cu0 được ước lượng vào khoảng từ 50-60 nm như được trình bày trên Hình 3.



Hình 3. Phân bố kích thước hạt của thủy tinh sau khi xử lý nhiệt 400°C ở môi trường khí H_2 trong 1 giờ (AS-Cu0).

Một trong những hiệu ứng được sử dụng để đánh giá hiệu quả của Cu NPs chính là hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman (SERS). Dung dịch 3,7-bis (dimethylamino)-5-phenothiazinium chloride hydrate (methylene blue; MB) được sử dụng làm chất phân tích trong quá trình đánh giá. Tương tự với nghiên cứu trước đây [9], trong trường hợp này, các mẫu thủy tinh được ngâm trong dung dịch MB 5×10^{-6} M trong 24 giờ. Phổ tán xạ Raman được thu dưới kích thích của laser 532 nm với công suất < 1mW trong 30 s. Hình 4 trình bày kết quả Raman của MB hấp phụ trên thủy tinh của mẫu AS-Cu2 và mẫu sau khi khử trong môi trường khí H_2 ở 400°C - mẫu AS-Cu0. Các đỉnh đặc trưng của MB ở 445 cm^{-1} và 1624 cm^{-1} được thể hiện rõ trên phổ Raman, điều này chứng tỏ rằng đã có sự có mặt của các phân tử MB trên bề mặt của đế thủy tinh. Chúng tôi đã đo phổ Raman tại các điểm khác nhau để kiểm

tra tín hiệu SERS của MB, kết quả cho thấy cường độ và vị trí các đỉnh thu được hoàn toàn tương tự nhau. Các dao động chính của MB quan sát được trên phổ Raman được liệt kê ở Bảng 1, những kết quả này phù hợp với các dao động đã công bố trong các công trình trước đây [10-12].



Hình 4. Phổ Raman của MB hấp phụ trên thủy tinh AS-Cu2 (1) và thủy tinh sau khi xử lý nhiệt 400°C ở môi trường khí H_2 trong 1 giờ/SERS –mẫu AS-Cu0 (2).

Như có thể thấy trên Hình 4, hiệu ứng SERS cường độ rất thấp xuất hiện khi đo phổ Raman của MB hấp phụ trên đế thủy tinh sau khi chế tạo. Trong khi đó, cường độ SERS tăng mạnh với thủy tinh xử lý nhiệt 400°C trong môi trường H_2, thể hiện rõ ở các đỉnh 1624 cm^{-1}, 1394 cm^{-1}, 445 cm^{-1} và 499 cm^{-1}, chúng tương ứng với dao động kéo giãn C-C, biến dạng của mặt phẳng C-H, dao động biến dạng khung của C-N-C và C-S-C của phân tử MB [13]. Sự tăng cường của các đỉnh hoạt động SERS được cho là do sự tạo thành Cu NPs trên bề mặt đế thủy tinh sau quá trình ủ nhiệt trong môi trường khí H_2 như đã thấy trên ảnh SEM ở Hình 2. Có thể nhận được hiệu ứng SERS do sự đóng góp của hiện tượng cộng hưởng Plasmon bề mặt khi các phân tử của chất phân tích MB được hấp phụ lên đế kim loại Cu NPs [9]. Những kết quả này đã thu được hiệu quả tăng cường Raman, tuy nhiên để tối ưu hóa phương pháp này vẫn cần phải tiến hành thêm một số nghiên cứu trong tương lai.

Bảng 1. Vị trí các đỉnh Raman của methylene blue (MB) và các dao động tương ứng

MB powders (cm^{-1})	MB + glass (cm^{-1})	MB + Cu NPs (cm^{-1})	Reported results [a] (cm^{-1})	Band assignments [b]
449.151	447.086	445.408	449	δ (C-N-C)
498.888	500.675	499.476	502	δ (C-N-C)
595.983	-	593.632	612	δ (C–S–C)
673.327	-	667.025	670	γ(C–H)
770.85	771.517	771.142	761	δ(C-N-C), δ(C-S-C), ν(N-CH3)
-	-	825.745	807	δ (C-H)

858.892	860.49	857.516	-	
874.713	-	873.52	-	
898.761	-	896.572	901	ν (C-C)
952.169	949.395	948.124	947 Int. J. Mol. Sci.	γ(C-H)
1036.41	1037.5	1033.58	1030	β(C-H); δ(C–S-C)
1071.87	1069.99	1069.62	1070	β(C-H)
1153.33	-	1159.25	1121; 1154; 1168	δ(C-H)
1182.96	-	1180	1184	γ(C-N)
1299.62	1300.06	1297.25	1301; 1299	α(C-H)
1363.15	1360.3	1358.06	1368	ν (Ccenter – C)
1393.31	1397.67	1394.41	1396; 1393	α(C-H)
1430.8	1442.93	1435.96	1442	νasym(C–N)
1466.17	1470.48	1465.34	1464	νasym(C–N)
1544.5	-	-	1530; 1563	νasym(C–C)
1625.01	1625.31	1624.51	1619;	ν(C-C) ring

Note: ν - stretching; α - in-plane ring deformation; β - in-plane bending; γ - out-of-plane bending; δ – skeletal deformation.
a Reference [10-12]
b Reference [14, 15]

4. Kết luận

Thủy tinh aluminosilicate thành phần $5Al_2O_3$ - $95SiO_2$ + 1wt% CuO được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel có cấu trúc vô định hình đặc trưng của thủy tinh. Quá trình khử Cu^{2+} thành kim loại Cu^0 được thực hiện khi nung thủy tinh ở 400^{o}C trong môi trường 100% khí H_2, kết quả làm xuất hiện Cu nano trên bề mặt thủy tinh với kích thước hạt vào khoảng 50-60 nm. Tín hiệu Raman của chất phân tích 3,7-bis (dimethylamino)-5-phenothiazinium chloride hydrate đã được tăng cường theo hiệu ứng SERS khi sử dụng đế mẫu thủy tinh chứa Cu NPs. Kết quả nghiên cứu này cho thấy rằng các đế thủy tinh Al_2O_3 – SiO_2 với các Cu NPs trên bề mặt của chúng được tổng hợp bằng phương pháp đề xuất có ý nghĩa tiềm năng trong các nghiên cứu về SERS và các lĩnh vực khác nhau như cảm biến sinh học, xúc tác sinh học. Ngoài ra, dù kết quả này đã thu được hiệu quả tăng cường Raman, nhưng vẫn cần phải tiến hành các nghiên cứu tiếp theo để tối ưu hóa phương pháp này.

Tài liệu tham khảo

[1] S. Tanabe. (2002). Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication, *Comptes Rendus Chimie, 5*. 815–824.

[2] C. Zhu, Y. Yang, X. Liang, S. Yuan, G. Chen. (2007). Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED, *Journal of Luminescence, 126*. 707-710.

[3] O.M. Efimov, L.B. Glebov, S. Grantham, M. Richardson. (1999). Photoionization of silicate glasses exposed to IR femtosecond pulses, *Journal of Non-Crystalline Solids, 253*. 58–67.

[4] A.J. Kenyon. (2002). Recent developments in rare-earthdoped materials for optoelectronics, *Progress in Quantum Electronics, 26*. 225–284.

[5] O.A. Yeshchenko, I.S. Bondarchuk, M.Y. Losytskyy. (2014). Surface plasmon enhanced photoluminescence from copper nanoparticles: Influence of temperature, *Journal of Applied Physics, 116*. 054309.

[6] A.P. Ingle, N. Duran, M. Rai. (2014). Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: a review, *Applied microbiology and biotechnology, 98*. 1001-1009.

[7] D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C.-J. Zhong. (2007). Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles, *Langmuir, 23*. 5740 - 5745.

[8] L.C. Chen, C.C. Chen, K.C. Liang, S.H. Chang, Z.L. Tseng, S.C. Yeh, C.T. Chen, W.T. Wu, C.G. Wu. (2016). Nano-structured CuO-Cu_2O Complex

Thin Film for Application in $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Solar Cells, *Nanoscale Res Lett, 11*. 402.

[9] M. Nogami, N.T.T. An, V.X. Quang, Y. Kato, Y. Matsuoka. (2018). One-step fabrication of Cu nanoparticles on silicate glass substrates for surface plasmonic sensors, *Journal of Non-Crystalline Solids, 495*. 95-101.

[10] S.H.A. Nicolai, J.C. Rubim. (2003). Surface-Enhanced Resonance Raman (SERR) Spectra of Methylene Blue Adsorbed on a Silver Electrode, *Langmuir, 19*. 4291-4294.

[11] R. Stiufiuc, C. Iacovita, C.M. Lucaciu, G. Stiufiuc, A.G. Dutu, C. Braescu, N. Leopold. (2013). SERS-active silver colloids prepared by reduction of silver nitrate with short-chain polyethylene glycol, *Nanoscale Research Letters, 8*. 47.

[12] P. Rodriguez-Torres Mdel, L.A. Diaz-Torres, S. Romero-Servin. (2014). Heparin assisted photochemical synthesis of gold nanoparticles and their performance as SERS substrates, *Int J Mol Sci, 15*. 19239-19252.

[13] R.R. Naujok, R.V. Duevel, R.M. Corn. (1993). Fluorescence and Fourier Transform surface-enhanced Raman scattering measurements of methylene blue adsorbed onto a sulfur-modified gold electrode, *Langmuir, 9*. 1771-1774.

[14] L. Zhong, Y. Hu, D. Xing. (2009). Adsorption Orientation of Methylene blue (MB+) on the Silver Colloid: SERS and DFT Studies, *Conference on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim 2009 (Optical Society of America, 2009)*. TUP14_11.

[15] G.-N. Xiao, S.-Q. Man. (2007). Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles, *Chemical Physics Letters, 447*. 305-309.