

CHẾ TẠO HẠT NANO KIM LOẠI Ag, Au TRÊN THANH NANO Si BẰNG PHƯƠNG PHÁP BỐC BAY LASER (PLD) NHẪM NÂNG CAO HIỆU SUẤT QUANG XÚC TÁC CỦA CHÚNG

Ngô Tuấn Cường¹, Nguyễn Thị Minh Huệ¹, Nguyễn Cao Khang^{2,*}

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày quy trình chế tạo các cluster Ag, cluster Au trên thanh nano Si theo phương pháp bốc bay laser. Bằng cách thay đổi số lượng xung laser bắn vào bia, các cluster Ag, Au có kích thước khác nhau được hình thành và bám dính trên thanh nano Si. Hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể, tính chất quang của vật liệu được khảo sát thông qua các phép đo kính hiển vi điện tử quét (SEM), giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ hấp thụ UV-Vis, và phổ FT-IR. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng các cluster Ag, Au không những bám dính trên bề mặt thanh Si, mà chúng còn có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng trong vùng nhìn thấy. Tính chất quang xúc tác của mẫu được khảo sát thông qua phản ứng phân hủy xanh metylene (MB) dưới ánh sáng đèn sợi đốt. Kết quả cho thấy các mẫu chế tạo đều có khả năng phân hủy tốt MB, dung dịch MB nồng độ 10 ppm đã gần như bị phân hủy hoàn toàn sau 8 giờ chiếu sáng.

Từ khóa: Cluster Ag; Cluster Au; TiO₂; Quang xúc tác.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu nano kim loại nói chung và nano Ag, nano Au nói riêng đang nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học bởi những tính chất quang, điện, từ đặc biệt của chúng. Các hạt nano Ag, Au đã được tích hợp vào đa dạng các sản phẩm từ các loại pin quang điện, các sản phẩm điện tử, các chi tiết cần độ dẫn nhiệt cao, tới các sản phẩm cảm biến sinh học và hóa học. Sự có mặt của nano Ag, Au giúp cho các sản phẩm này có độ dẫn điện, dẫn nhiệt cao, ổn định và có độ bền cao. Bên cạnh đó, các hạt Ag và Au ở kích thước từ vài trăm nm tới vài μm đã trở thành một trong những vật liệu xúc tác tốt, có nhiều ứng dụng trong nghiên cứu cơ bản và công nghệ bởi hiệu ứng plasmon bề mặt mạnh của chúng [1-3]. Khi chiếu một chùm sáng lên các hạt Ag, Au, điện trường của sóng điện từ tác động lên các electron tự do trên bề mặt hạt kim loại, làm electron bị phân cực và dao động theo điện trường [4-6]. Sự dao động này được gọi là “plasmon”. Khi tần số dao động của đám mây electron trùng với tần số của một bức xạ điện từ nào đó, nó sẽ gây ra sự dao động mạnh của hàng loạt các electron tự do, tạo nên hiện tượng gọi là “cộng hưởng plasmon bề mặt” (SPR) [7, 8]. Hiện tượng này là nguyên nhân dẫn tới khả năng hấp thụ ánh sáng của các hạt nano kim loại, từ đó làm cho chúng có khả năng quang xúc tác.

Mục đích của nghiên cứu này là chế tạo các cluster Ag, Au có khả năng cộng hưởng plasmon bề mặt với ánh sáng trong vùng nhìn thấy bằng phương pháp bốc bay laser, từ đó, ứng dụng tính chất quang xúc tác của chúng để xử lý MB. Không những vậy, các cluster Ag, Au này còn được dính trên bề mặt các thanh nano Si. Sự định hướng chuyển động của các điện tử bởi các thanh nano Si được cho là sẽ làm tăng cường đáng kể tính chất quang xúc tác của các cluster Ag, Au.

2. THỰC NGHIỆM

Đầu tiên, các thanh nano Si được chế tạo bằng cách ăn mòn hóa học Si trong dung dịch gồm 50ml H₂O, 1 mlH₂O₂ và 0,3g AgNO₃ trước khi được rửa sạch và sấy khô ở 200 °C trong 2 giờ. Tiếp đó, tiến hành phủ một lớp màng Ag hoặc Au lên các thanh Si bằng hệ bốc bay laser ASX-750. Năng lượng của tia laser chiếu vào các bia Ag, Au sẽ làm chúng bay hơi, bám dính trên đế là các thanh nano Si. Bề dày lớp màng kim loại phụ thuộc vào số lượng xung laser bắn vào bia. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo 3 mẫu Ag trên

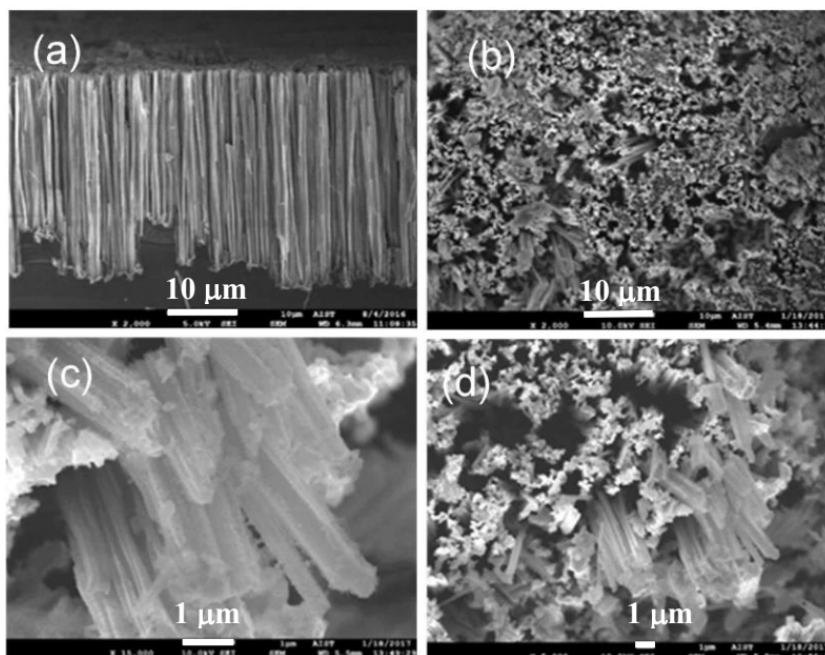
thanh Si và 3 mẫu Au trên thanh Si bằng cách lần lượt bắn 10000, 20000 và 30000 xung laser lên mỗi bia Ag, Au. Tần số của nguồn laser là 8Hz, điện áp cao tần là 29kV, áp suất trong buồng chân không là 10^{-6} torr. Sau quá trình bốc bay laser, một lớp màng kim loại đồng đều sẽ được phủ lên bề mặt Si. Các mẫu màng sẽ được đem nung ở nhiệt độ 400°C trong 1 giờ để tạo các cluster Ag, Au bám trên thanh nano Si.

Phép đo kính hiển vi điện tử quét (SEM) được thực hiện trên hệ S-4800 Hitachi, giải độ nhiễu xạ tia X được đo trên hệ D5005 Siemens, phép đo phổ hấp thụ thực hiện trên hệ UV-Vis Jasco V670, phép đo FT-IR được thực hiện trên hệ Jasco FT-IR 4200.

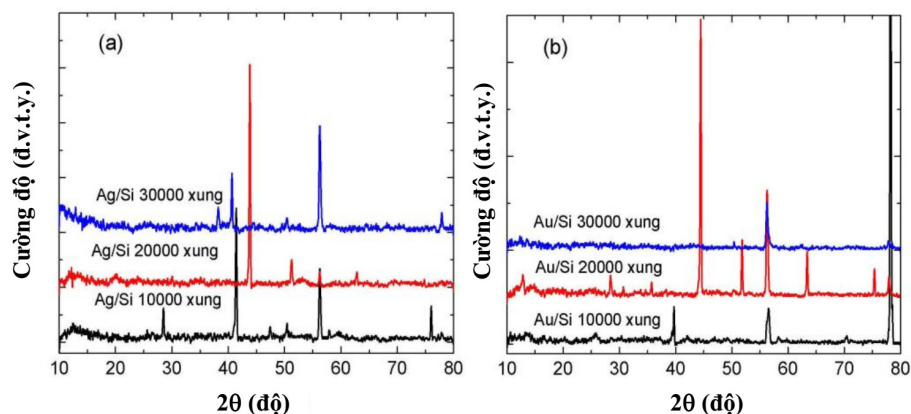
Thí nghiệm quang xúc tác được tiến hành bằng cách cho các mẫu phân hủy MB trong điều kiện chiếu ánh sáng đèn sợi đốt 220V-100W. 30ml dung dịch MB nồng độ 10ppm sẽ được nhỏ giọt lên bề mặt mẫu có diện tích 1cm x 1cm với tốc độ 2 giọt/giây. Bằng cách đo phổ hấp thụ dung dịch MB sau những khoảng thời gian nhất định, nồng độ MB sẽ được tính thông qua việc xác định cường độ của đỉnh hấp thụ đặc trưng của MB tại bước sóng 665nm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1a cho thấy các thanh nano Si được hình thành trên đế Si. Kích thước thanh tương đối đồng đều đường kính từ 100 đến 200nm, chiều dài thanh khoảng 30-40 μ m. Các thanh nano gần như phát triển theo cùng một hướng. Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho việc trải màng Ag, Au lên các đế Si. Hình 1b-c là ảnh SEM của mẫu cluster Ag trên thanh nano Si được tổng hợp bằng cách bắn 20000 xung laser vào bia Ag. Kết quả cho thấy các cluster Ag đã được phủ trên bề mặt các thanh Si nhưng không phủ đều trên toàn bộ bề mặt đế. Tuy nhiên, ảnh chụp cắt ngang của mẫu cho thấy các cluster Ag không những phủ trên bề mặt mà một phần các cluster Ag còn đi vào khe giữa các thanh Si. Tương tự, ảnh SEM của mẫu Au trên thanh nano Si (hình 1d) cho thấy các cluster Au vừa bám dính trên bề mặt mẫu, vừa đi vào khe giữa các thanh nano Si. Như vậy, bằng phương pháp bốc bay laser và xử lý nhiệt, các cluster Ag, Au đã được phủ lên các thanh nano Si.

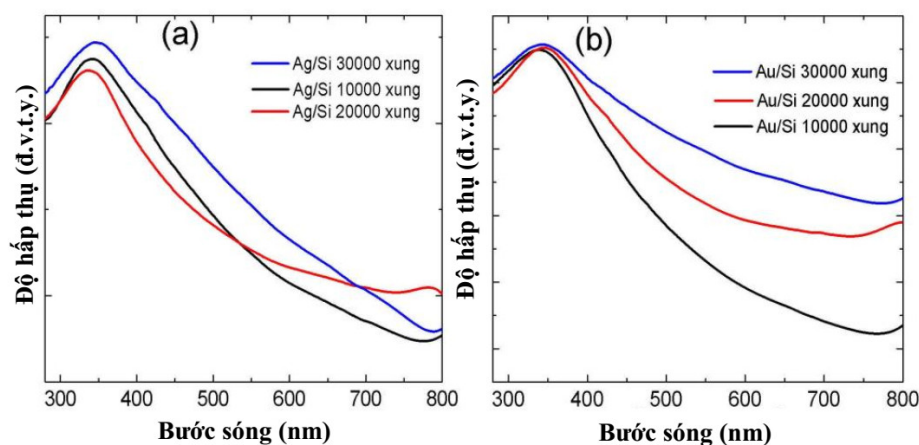


Hình 1. Ảnh SEM các mẫu (a) thanh nano Si, (b, c) các cluster Ag, (d) các cluster Au phủ lên thanh nano Si.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu (a) cluster Ag trên thanh nano Si, (b) cluster Au trên thanh nano Si.

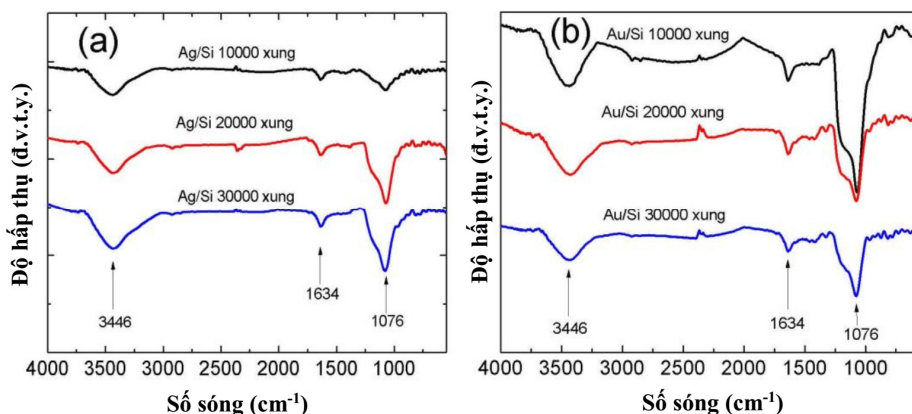
Giản đồ nhiễu xạ tia X được dùng để nghiên cứu cấu trúc của các mẫu. Hình 2 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X tương ứng với hệ vật liệu chế tạo Ag/Si, Au/Si với số xung laser bắn là 10000; 20000 và 30000 xung. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X của các hệ mẫu xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Si (tương ứng với thẻ chuẩn JCPDS số 77-2109) tại các vị trí ứng với góc 2θ là $56,3^\circ$; $76,6^\circ$. Các đỉnh nhiễu xạ này tương ứng với sự phản xạ của chùm tia X trên họ các mặt phẳng (311) và (331). Hình 2a xuất hiện các đỉnh đặc trưng của Ag (tương ứng với thẻ chuẩn JCPDS số 01-1167) tại các góc $28,5^\circ$; $40,7^\circ$ và $50,6^\circ$ tương ứng với sự phản xạ của chùm tia X trên các họ mặt phẳng (220), (400) và (422). Hình 2b xuất hiện các đỉnh đặc trưng của Au (tương ứng với thẻ chuẩn JCPDS số 01-1174) tại các góc $28,5^\circ$; $40,8^\circ$; $44,8^\circ$ và $50,7^\circ$ tương ứng với sự phản xạ của chùm tia X trên các họ mặt phẳng (220), (400), (331) và (422).



Hình 3. Phổ hấp thụ của hệ mẫu (a) cluster Ag trên thanh nano Si, (b) cluster Au trên thanh nano Si.

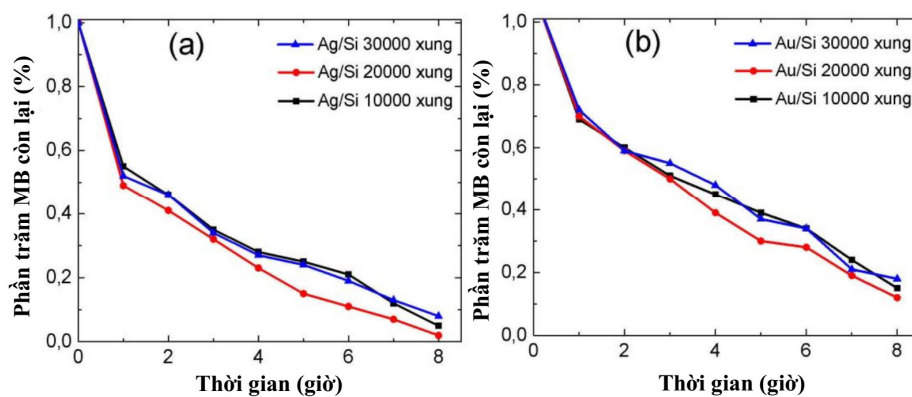
Phổ hấp thụ UV-Vis được dùng để nghiên cứu tính chất quang của vật liệu. Hình 3a trình bày phổ hấp thụ của các cluster Ag trên thanh nano Si được chế tạo với số xung laser lần lượt là 10000, 20000 và 30000 xung. Kết quả cho thấy các mẫu này đều có thể hấp thụ tốt ánh sáng có bước sóng từ 400 tới 600nm. Khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy của các mẫu tăng khi số lượng xung laser tăng, nghĩa là tăng bề dày màng Ag. Đồng thời, cũng có sự dịch chuyển bờ hấp thụ sang vùng ánh sáng đỏ khi bề dày của màng Ag tăng như thấy được trên hình 3a. Tương tự các mẫu cluster Ag, các mẫu cluster Au trên thanh nano Si cũng thể hiện khả năng hấp thụ tốt ánh sáng trong vùng từ 400 đến 600nm. Bờ hấp thụ của

các mẫu này có xu hướng dịch về vùng ánh sáng có bước sóng dài khi tăng bề dày lớp màng Au.



Hình 4. Phổ hấp thụ hồng ngoại FT-IR của (a) cluster Ag trên thanh nano Si, (b) cluster Au trên thanh nano Si.

Phổ hấp thụ hồng ngoại FT-IR được dùng để nghiên cứu về liên kết, tính chất dao động của mẫu. Hình 4 lần lượt là phổ FT-IR của các mẫu nano Ag, Au trên thanh nano Si chế tạo với số lượng xung laser khác nhau. Do Ag và Au là những kim loại nặng, chúng dao động trong vùng số sóng thấp, nên không quan sát được các dao động của Ag, Au trên phổ FT-IR trong dải số sóng từ 600 đến 4000 cm^{-1} như trên hình 4. Tuy nhiên, các dao động cũng như các liên kết của Si là khá rõ ràng. Sự xuất hiện của một đỉnh phổ ở số sóng 1634 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Si-H₂. Ngoài ra, sự xuất hiện của đỉnh phổ ở số sóng 1076 cm^{-1} với cả các mẫu chứa Ag, Au đặc trưng cho liên kết Si-O-Si trên bề mặt các thanh nano Si, điều chứng tỏ trong các mẫu, để Si đã bị oxy hóa một phần [9].



Hình 5. Kết quả xử lý xanh metylene của các mẫu (a) cluster Ag trên thanh nano Si, (b) cluster Au trên thanh nano Si.

Tính chất quang xúc tác của các vật liệu được khảo sát thông qua việc xử lý MB. Hình 5 là kết quả xử lý MB của các mẫu Ag/Si, Au/Si. Từ kết quả này cho thấy, tất cả các mẫu chế tạo đều có khả năng xử lý MB trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Nồng độ MB giảm nhanh ngay sau 1 giờ chiếu sáng đầu tiên, lên tới 56% với mẫu 10000 xung Ag trên thanh nano Si. Tiếp tục tăng thời gian chiếu sáng, nồng độ MB tiếp tục giảm theo quy luật hàm số mũ. Khả năng phân hủy MB quan sát được bằng thực nghiệm là khác nhau với các mẫu khác nhau, nó phụ thuộc vào bản chất vật liệu Ag, Au, cũng như phụ thuộc vào bề dày

màng trên thanh nano Si. Thời gian bán phân huỷ, thời gian để phân huỷ 50% nồng độ dung dịch, của các cluster Ag, và Au lần lượt trong khoảng từ 2 giờ đến 2,2 giờ và từ 2,9 giờ đến 3,2 giờ, tuy thuộc vào kích thước cluster. Sau 8 giờ chiếu sáng, MB gần như đã bị phân huỷ hoàn toàn với các cluster Ag trên thanh Si, và bị phân huỷ tới hơn 90% với các cluster Au trên thanh Si.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công thanh nano Si có chiều dài 30-40 μ m, với đường kính từ 100 đến 200 nm bằng phương pháp ăn mòn hoá học. Các cluster Ag, Au với kích thước khác nhau trên thanh nano Si đã được chế tạo bằng phương pháp bốc bay laser. Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy các đỉnh đặc trưng của Si tại các góc 56,3° và 76,6°; Ag tại các góc 28,5°; 40,7° và 50,6°; và Au tại 28,5°; 40,8°; 44,8° và 50,7°. Kết quả UV-Vis chỉ ra rằng vị trí đỉnh hấp thụ, cường độ hấp thụ của các mẫu chế tạo phụ thuộc vào bản chất vật liệu, kích thước cluster Ag, Au trên thanh nano Si, tuy nhiên, tất cả các mẫu chế tạo đều có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng có bước sóng trong vùng từ 400 đến 600nm. Các mẫu cluster Ag, Au trên thanh nano Si đều có khả năng xử lý tốt MB trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Thời gian bán phân huỷ của các mẫu trong khoảng từ 2 đến 3 giờ, và sau 8 giờ chiếu sáng, MB gần như đã bị phân huỷ hoàn toàn bởi mẫu cluster Ag và bị phân huỷ tới hơn 90% bởi mẫu cluster Au.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được thực hiện dưới sự tài trợ của đề tài cấp Bộ mã số B2015-17-68.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Sharma, R. A. Yngard, and Y. Lin, "Silver nanoparticles: Green Synthesis and their antimicrobial activities", Adv. Colloid Interfac., **Vol. 145**, (2009), pp. 83-96.
- [2]. C. Weibo, G. Ting, H. Hao, and S. Jiangtao, "Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology", Nanotechnol. Sci. Appl., **Vol. 1**, (2008), pp.17-32.
- [3]. Z. Xi-Feng, L. Zhi-Guo, S. Wei, and G. Sangiliyandi, "Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches", Int. J. Mol. Sci., **Vol. 17**, (2016), pp. 1534-1539.
- [4]. H. J. Huang, C. P. Yu, H. C. Chang, K. P. Chiu, H. M. Chen, R. S. Liu, and D. P. Tsai, "Plasmonic optical properties of single gold nano-rod", Optics Express, **Vol. 15**, (2007), pp. 7132-7139.
- [5]. X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy", Nanomedicine, **Vol. 2**, (2007), pp. 681-693.
- [6]. A. Rastar, M. E. Yazdanshenas, A. Rashidi, S. M. Bidoki, "Theoretical Review of Optical Properties of Nanoparticles", J. Eng. Fibrer. Fabr., **Vol. 8**, (2013), pp. 85-97.
- [7]. S. S. Verma, and S. S. Jagmeet, "Influence of aspect ratio and surrounding medium on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) of gold nanorod", Opt. Soc. India, **Vol. 41**, (2012), pp. 89-93.
- [8]. W. Zhen, "Plasmon-resonant gold nanoparticles for cancer optical imaging", Sci. China. Phys. Mech., **Vol. 56**, (2013), pp. 506-513.
- [9]. D. Neiner, and S. M. Kauzlarich. "Hydrogen capped silicon nanoparticles as a potential hydrogen storage material: synthesis, characterization, and hydrogen release", Chem. Mater., **Vol. 22**, (2010), pp. 487-493.

ABSTRACT

**SYNTHESIS OF Ag, Au CLUSTERS ON SI NANOROD WITH ENHANCED
PHOTOCATALYTIC EFFICIENCY BY PULSED LASER DEPOSITION**

In this article, the clusters Ag, Au on the nanorod Si were prepared by pulsed laser deposition (PLD). By controlling the number of laser pulses, the clusters of Ag, Au with different sizes will be synthesis. The properties of the sample are investigated by using scanning electron microscope, x-ray diffraction, FTIR spectroscopy, and UV-Vis spectroscopy. The results show that the clusters Ag, Au not only attach well to the nanorod Si but also high absorb of light in the visible region. The photocatalytic performance was tested by photocatalytic degradation of methylene blue (MB) under visible-light irradiation. The results suggest that the clusters Ag, Au on nanorod Si catalysts exhibit high photocatalytic efficiency, all most MB molecules were degraded after 8 hours.

Keywords: Cluster Ag; Cluster Au; TiO₂; Photocatalytic.

*Nhận bài ngày 28 tháng 02 năm 2018
Hoàn thiện ngày 20 tháng 3 năm 2018
Chấp nhận đăng ngày 02 tháng 4 năm 2018*

Địa chỉ: ¹ Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội;
² Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
*Email: khangnc@hnue.edu.vn.