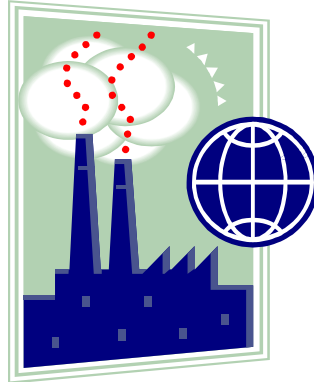


ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC



TRẦN THỊ LÝ

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CÁC CẤU TRÚC NANO BẠC DI
HƯỚNG NHẪM ỨNG DỤNG TRONG TÁN XẠ RAMAN
TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

THÁI NGUYÊN - 2018

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

TRẦN THỊ LÝ

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CÁC CẤU TRÚC NANO BẠC
DỊ HƯỚNG NHẪM ỨNG DỤNG TRONG TÁN XẠ
RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

Ngành: QUANG HỌC

Mã số: 8440110

Cán bộ hướng dẫn: PGS.TS. Trần Hồng Nhung

THÁI NGUYÊN - 2018

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CÁC CẤU TRÚC NANO BẠC ĐỊNH HƯỚNG NHẪM ỨNG DỤNG TRONG TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

Trần Thị Lý

Khóa 10, lớp D1, ngành Quang học

Tóm tắt : Trong khóa luận này, chúng tôi nghiên cứu phương pháp chế tạo các hạt meso bạc và phương pháp chiếu xạ đèn LED để chế tạo nano bạc dạng đĩa và. Đầu tiên, phương pháp chế tạo cũng như sự phụ thuộc của cấu trúc meso bạc vào lượng ion bạc, lượng chất khử và tốc độ khuấy từ. Đồng thời khóa luận cũng trình bày cách chế tạo dung dịch Ag mầm từ dung dịch AgNO_3 phản ứng với NaBH_4 dẫn đến sự hình thành của các hạt nano bạc (Ag) cầu, sự có mặt của citrate giữ sự phát triển kích thước hạt ở khoảng 3nm và dung dịch có màu vàng nhạt, với đỉnh hấp thụ ở bước sóng 405nm. Sau đó, dung dịch keo Ag (mầm) này được chiếu sáng bằng LED xanh, bước sóng đỉnh ~530nm; dưới tác dụng của ánh sáng LED, các hạt mầm bạc dạng cầu dần biến đổi thành các đĩa tam giác nano bạc; tốc độ phản ứng (biến đổi), hình dạng và kích thước của các đĩa nano bạc phụ thuộc vào mật độ chiếu sáng, thời gian chiếu, nhiệt độ và lượng citrate thêm vào.

Từ khóa: dung dịch keo nano bạc, đĩa tam giác nano bạc, cảm ứng quang, plasmon định xứ trường gần, SERS, meso bạc trong tán xạ Raman tăng cường bề mặt.

LỜI CẢM ƠN

Khóa luận tốt nghiệp này sẽ không bao giờ ra đời nếu thiếu sự tận tình hướng dẫn của PGS.TS. Trần Hồng Nhung. Em tha thiết thể hiện lòng biết ơn sâu sắc vì những nhận xét quý giá, những sửa chữa, những lời động viên của cô khi em gặp khó khăn trong từng bước làm khóa luận. Cảm ơn cô đã tận tình chỉ bảo để giúp em hoàn thành khóa luận này.

Em xin gửi lời cảm ơn đến các thầy, các cô trường Đại học khoa học - Đại học Thái Nguyên, trong suốt hai năm qua, đã truyền đạt những kiến thức quý báu để em hoàn thành tốt khóa luận này.

Em xin bày tỏ lòng biết ơn ThS. Nguyễn Thị Bích Ngọc đã quan tâm, giúp đỡ em trong suốt quá trình làm khóa luận.

Cuối cùng em xin được cảm ơn tới gia đình và bạn bè. Những người luôn ở bên cạnh và ủng hộ em, đã cho em những lời khuyên và động viên em hoàn thành khóa luận. Một lần nữa em xin được chân thành cảm ơn tất cả mọi người.

Hà Nội, ngày 15 tháng 5 năm 2018

Học viên thực hiện khóa luận

Trần Thị Lý

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan rằng đây là công trình nghiên cứu của tôi và các anh chị trong nhóm Bionanophotonic, với sự hướng dẫn của PGS.TS Trần Hồng Nhung. Kết quả khóa luận là trung thực và không sao chép bất cứ tài liệu nào. Những nội dung khóa luận có tham khảo và sử dụng các tài liệu, thông tin được đăng tải trên các tác phẩm, tạp chí và các trang web được liệt kê trong danh mục tài liệu tham khảo của khóa luận.

Hà Nội, ngày 15 tháng 5 năm 2018

Học viên

Trần Thị Lý

Mục lục

	Trang
Tóm tắt luận văn	i
LỜI CẢM ƠN	ii
LỜI CAM ĐOAN	iii
Mục lục	iv
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ	vi
DANH SÁCH CÁC BẢNG	vii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	4
1.1. Giới thiệu về nano Ag.....	4
1.1.1 Giới thiệu chung về nano kim loại.....	4
1.1.2 Tính chất quang học đặc trưng của nano kim loại.....	5
1.2. Phương pháp chế tạo dung dịch keo nano kim loại.....	12
1.2.1. Nguyên tắc chung tổng hợp hạt nano kim loại.....	12
1.2.2. Phương pháp khử hóa học[9].....	13
1.2.3. Phương pháp quang.....	17
1.2.4. Phương pháp nuôi mầm.....	22
1.3. Một số ứng dụng điển hình của nano Ag.....	28
1.3.1. Ứng dụng kháng khuẩn của nano Ag.....	28
1.3.2. Ứng dụng nano Ag trong tăng cường tán xạ Raman[1].....	29
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	31
2.1. Hóa chất và dụng cụ.....	31
2.2. Chế tạo các hạt nano keo bạc có hình thù khác nhau.....	31
2.2.1. Thay đổi lượng ion bạc.....	32
2.2.2. Thay đổi lượng chất khử.....	32
2.2.3. Thay đổi tốc độ khuấy.....	33
2.3. Chế tạo các đĩa nano bạc bằng phương pháp cảm ứng quang sử dụng LED làm nguồn sáng.....	33
2.3.1. Chuẩn bị dung dịch mầm.....	34
2.3.2. Thay đổi thời gian chiếu sáng.....	35

2.3.3.	Thay đổi công suất đèn LED	35
2.3.4.	Thay đổi lượng citrate	36
2.4.	Các kỹ thuật thực nghiệm	36
2.4.1	Phép đo phổ hấp thụ	36
2.4.2	Kính hiển vi điện tử quét (SEM)	38
2.4.3	Kính hiển vi điện tử truyền qua TEM	39
2.4.4.	Nhiều xạ tia X	41
2.4.5	Phổ tán xạ Raman	42
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN		44
3.1.	Kết quả chế tạo các hạt keo bạc	44
3.1.1.	Hình dạng hạt phụ thuộc vào lượng ion bạc	45
3.1.2.	Hình dạng phụ thuộc vào lượng chất khử L-AA	47
3.1.3.	Hình dạng hạt phụ thuộc vào tốc độ khuấy	49
3.2.	Tính chất quang và tăng cường tán xạ Raman của các cấu trúc meso bạc ..	51
3.2.1.	Phổ hấp thụ	51
3.2.2.	Phổ SERS với để tăng cường sử dụng các hạt cấu trúc meso Ag	52
3.3.	Chế tạo đĩa nano bạc bằng phương pháp cảm ứng quang	54
3.3.1	Kết quả chế tạo hạt mầm	54
3.3.2	Kết quả khảo sát tổng hợp đĩa nano Ag theo thời gian chiếu xạ LED	56
3.3.3	Kết quả khảo sát quá trình tổng hợp đĩa nano Ag theo công suất chiếu sáng LED	57
3.3.4	Kết quả khảo sát sự hình thành đĩa nano Ag theo lượng citrate	59
3.4.	Phổ SERS với để tăng cường sử dụng các hạt cấu trúc đĩa nano Ag	60
KẾT LUẬN		61
TÀI LIỆU THAM KHẢO		62

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Hình 1. 1 Sự tạo thành dao động plasmon bề mặt trên các hạt nano kim loại.....	6
Hình 1. 2 Một vài dạng đĩa nano Ag.....	7
Hình 1. 3 Phổ hấp thụ của đĩa nano Ag dạng tam giác.....	7
Hình 1. 4 Phổ hấp thụ cộng hưởng Plasmon của các hạt nano vàng kích thước 9, 22, 48 và 99 nm	9
Hình 1. 5 Sự phụ thuộc phổ hấp thụ plasmon bề mặt vào kích thước của thanh nano vàng với các tỷ lệ tương quan: $R = 2,7$; $R = 3,3$	10
Hình 1. 6 Minh họa khái niệm về các phương pháp từ dưới lên và từ trên xuống. 13	
Hình 1. 7 Cơ chế tạo hạt và tăng trưởng của hạt nano Ag thu được bằng phương pháp khử bằng citrate theo Ref [11]	14
Hình 1. 8 Minh họa cơ chế tăng trưởng cho AgNP tổng hợp bằng cách sử dụng NaBH_4 đề xuất bởi Polte et al. [12]	16
Hình 1. 9 a) Quá trình khử ion Ag^+ bằng Ethylene glycol (EG) dẫn đến sự hình thành của các hạt nhân dễ bay hơi. Khi các hạt nhân này phát triển, ngừng sự thăng giáng, cấu trúc của chúng ổn định và chứa đa tinh thể sai hỏng biên, đơn tinh thể sai hỏng biên hoặc đơn tinh thể không có sai hỏng. Các hạt này sau đó được phát triển thành các dạng nano khác nhau: dạng cầu (B), khối lập phương (C), truncated cubes (D), (E) right bipryamids, (F) bars, (G) spheroids, (H) triangular plates, (I) and wires [9].	17
Hình 1. 10 Sơ đồ chế tạo hạt nano Ag bằng phương pháp ăn mòn laser	18
Hình 1. 11 Cấu trúc hóa học của citrate.....	19
Hình 1. 12 Phổ hấp thụ của dung dịch tiền chất Ag trước và sau khi thêm NaBH_4 19	
Hình 1. 13 Phổ hấp thụ của dung dịch hỗn hợp gồm AgNO_3 , citrate và BSPP	20
Hình 1. 14 Mô hình oxy hóa citrate theo đề xuất của Redmond, Wu và Brus.....	21
Hình 1. 15 Tổng quát quá trình phát triển nano Ag dạng đĩa tam giác từ Ag dạng cầu [9]	22
Hình 1. 16 Một số hình dạng tiêu biểu của quá trình chuyển đổi hình thái học theo Ref [10].	22
Hình 1. 17 Sơ đồ nguyên lý của phương pháp nuôi mầm	23
Hình 1. 18 Các thay đổi trong các nồng độ nguyên tử của các phần tử phát triển trong dung dịch như một hàm theo thời gian I) giai đoạn sinh ra các nguyên tử II) giai đoạn tạo hạt nhân và III) giai đoạn hình thành và phát triển hạt mầm [115],[116]	24
Hình 1. 19 Sơ đồ minh họa ảnh hưởng của nồng độ Ag^+ lên hình thái của hạt meso bạc Ag. (a) Ảnh hưởng của nồng độ Ag^+ lên sự biến đổi các đường cong Lamer cho sự hình thành các mesoparticle Ag. (b-d) quá trình hình thành các hạt meso Ag khác nhau với nồng độ Ag^+ khác nhau.....	27

Hình 1. 20 Bảng gạc nano bạc	29
Hình 1. 21 Khẩu trang nano bạc	29
Hình 1. 22 Bình xịt khử mùi nano bạc	29
Hình 2. 1 Sơ đồ các bước tổng hợp dung dịch mầm	34
Hình 2. 2 Thiết kế hệ chiếu sáng bằng LED và cuvet đựng mẫu	34
Hình 2. 3 Mô tả định luật Lambert-Beer	36
Hình 2. 4 Sơ đồ hệ đo hấp thụ quang UV-Vis	38
Hình 2. 5 Sơ đồ cấu trúc hệ đo SEM	39
Hình 2. 6 Sơ đồ khối kính hiển vi điện tử truyền qua TEM	40
Hình 2. 7 Kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010 (JEOL) thuộc Viện Vệ sinh dịch tễ trung ương	40
Hình 2. 8 Sơ đồ khối một hệ đo micro Raman	42
Hình 3. 1 Ảnh đo Xray phát hiện cấu trúc tinh thể Bạc và kết quả chụp SEM sau khi chế tạo các hạt cấu trúc meso Bạc với nồng độ $AgNO_3(1mM)$	44
Hình 3. 2 Ảnh SEM của các hạt cấu trúc meso Ag chế tạo với lượng $AgNO_3$ thay đổi 0.3 mM (a) 0.4mM (b) 0.5mM(c) 0.6mM(d) 0.7mM (e) 0.8mM(g) 0.9 (h)	47
Hình 3. 3 Ảnh SEM của các hạt cấu trúc meso Ag với lượng L-AA thay đổi 250 μ l(a) 500 μ l(b) 1250 μ l(c) 1500 μ l(d) 2000 μ l(e)	48
Hình 3. 4 Ảnh SEM của các hạt cấu trúc meso Ag với tốc độ khuấy thay đổi 300 vòng/phút (a) 500 vòng/phút (b) 700 vòng/phút(c) 900 vòng/phút(d) 1200 vòng/phút (e)	50
Hình 3. 5 Độ hấp phụ Ag khi thay đổi nồng độ ion Ag^+	51
Hình 3. 6 Độ hấp phụ dung dịch hạt meso Ag khi thay đổi lượng chất khử L-AA .	52
Hình 3. 7 Phổ tán xạ Raman của Rh-6G ($10^{-5}M$) sử dụng để SERS đo ở các vị trí khác nhau ở mẫu nồng độ $AgNO_3$ 0.5 mM. Phổ được đo ở hệ đo tán xạ Raman có bước sóng kích thích là 633nm	53
Hình 3. 8 Ảnh tín hiệu SERS của Ag với Ag^+ ở nồng độ khác nhau phát hiện Rh-6G nồng độ $10^{-5}M$	53
Hình 3. 9 Ảnh đo tín hiệu SERS đo giới hạn Rh-6G	54
Hình 3. 10 Phổ hấp thụ của dung dịch mầm	55
Hình 3. 11 Sự chuyển màu dung dịch sau thời gian chiếu sáng LED	55
Hình 3. 12 Phổ hấp thụ của dung dịch Ag mầm được chiếu sáng với công suất 200lux với thời gian chiếu lần lượt 2,3,5,7 giờ	56
Hình 3. 13 Ảnh TEM của dung dịch chiếu xạ công suất 200lux	57