

## RESEARCH FOR THE FORMING PROCESS OF AuR@Ag CORE-SHELL STRUCTURE NANORODS USING ANISOTROPIC DEVELOPMENT OF Ag SHELL

Do Thi Hue<sup>1</sup>, Tran Khac Khoi<sup>1</sup>, Nguyen Thi Minh Nguyet<sup>1</sup>, Luu Thi Anh<sup>1</sup>, Le Anh Trung,  
Tran Thi Thuc, Panhya Chanhthalangsy<sup>1</sup>, Luong Ba Son, Le Tien Ha<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>TNU - University of Education, <sup>2</sup>TNU – University of Sciences

| THÔNG TIN BÀI BÁO             | TÓM TẮT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ngày nhận bài: 11/02/2022     | Core-shell structure nanorods AuR@Ag with the core of gold nanorods and Ag shell were synthesized using the seed method in CTAC medium. The anisotropic growth of the Ag shell was controlled by investigating the dependence of the shell growth on the concentration of Ag <sup>+</sup> ions and the temperature of the reduction reaction. The optical properties of the particles were investigated through UV-VIS absorption spectroscopy and the morphology and size of the particles were observed through TEM and SEM images. The results show that the core-shell structure nanorods AuR@Ag have been synthesized with high efficiency, the generated particles are relatively uniform in shape and size. The higher the concentration of Ag <sup>+</sup> ions, the thicker the crust, and the most suitable temperature for controlled crust development is 65°C. |
| Ngày hoàn thiện: 25/4/2022    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Ngày đăng: 26/4/2022          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>TỪ KHÓA</b>                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Core-shell structure nanorods |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| AuR@Ag                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| CTAC                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Seed method                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Temperature                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Ag shell                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

## NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HÌNH THÀNH CỦA CÁC CẤU TRÚC LỖI VỎ AuR@Ag DƯỚI SỰ PHÁT TRIỂN BẤT ĐẲNG HƯỚNG CỦA LỚP VỎ Ag

Đỗ Thị Huệ<sup>1</sup>, Trần Khắc Khôi<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Minh Nguyệt<sup>1</sup>, Lưu Thị Ánh<sup>1</sup>, Lê Anh Trung<sup>1</sup>,  
Trần Thị Thực<sup>1</sup>, Panhya Chanhthalangsy<sup>1</sup>, Lương Bá Sơn<sup>1</sup>, Lê Tiến Hà<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên

| ARTICLE INFO           | ABSTRACT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Received: 11/02/2022   | Các hạt cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag với lõi là các thanh nano vàng và lớp vỏ Ag đã được tổng hợp theo phương pháp nuôi mầm trong môi trường CTAC. Quá trình phát triển bất đẳng hướng của lớp vỏ Ag được kiểm soát bằng cách khảo sát sự phụ thuộc của quá trình phát triển lớp vỏ vào nồng độ ion Ag <sup>+</sup> và nhiệt độ của phản ứng khử. Tính chất quang của các hạt được khảo sát thông qua phổ hấp thụ UV-VIS và hình thái, kích thước của các hạt được quan sát thông qua ảnh TEM và SEM. Các kết quả cho thấy rằng các cấu trúc lõi vỏ đã được tổng hợp với hiệu suất cao, các hạt tạo ra tương đối đồng đều về hình dạng và kích thước. Nồng độ ion Ag <sup>+</sup> càng lớn thì lớp vỏ càng dày và nhiệt độ thích hợp nhất cho quá trình phát triển lớp vỏ có kiểm soát là 65°C. |
| Revised: 25/4/2022     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Published: 26/4/2022   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>KEYWORDS</b>        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| CTAC                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Phương pháp nuôi mầm   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Nhiệt độ               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Vỏ Ag                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5528>

\* Corresponding author. Email: [letienha@tnu.edu.vn](mailto:letienha@tnu.edu.vn)

## 1. Giới thiệu

Các cấu trúc lõi vỏ với lõi các hạt nano kim loại quý và vỏ là lớp các kim loại khác đang thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trong nước và trên thế giới bởi các tính chất đặc thù của nó như tính chất điện, tính xúc tác và đặc tính quang. Vàng và bạc là các kim loại điển hình được sử dụng để làm vật liệu lõi và vỏ cho các loại cấu trúc này vì sự hình thành lớp vỏ của các vật liệu này cho phép điều khiển đặc tính quang của hạt. Đặc tính cộng hưởng plasmon của nano vàng và nano bạc phụ thuộc mạnh vào hình dạng và kích thước của chúng tạo nên sự tăng cường đặc tính quang của vật liệu cấu trúc lõi@vỏ [1]-[4]. Các hạt nano vàng là vật liệu phân tán tốt nhất trong nước và chúng thường được sử dụng làm đầu dò cho các ứng dụng phân tích hoặc các ứng dụng sinh hóa vì tính ổn định cấu trúc và có tần số cộng hưởng plasmon nằm trong vùng ánh sáng khả kiến và hồng ngoại gần [5]-[7]. Đã có rất nhiều các công trình nghiên cứu tổng hợp các hạt nano vàng với các hình dạng và kích thước khác nhau như dạng cầu [3], [8], [9], dạng thanh [10], [11], dạng tam giác [12], [13] hay dạng dây nano [14], [15]. Các hạt nano vàng đồng dạng và phân tán tốt đã được chuẩn bị bằng các phương pháp khác nhau để làm vật liệu lõi cho các cấu trúc lõi @ vỏ [16]-[18]. Các hạt nano bạc với khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng từ vùng tử ngoại gần đến hồng ngoại gần nên mang lại nhiều ứng dụng [19], [20]. Các hạt nano bạc thường được sử dụng như các vật liệu đánh dấu nhờ vào khả năng tán xạ Raman tăng cường bề mặt [21]-[24], đặc tính hấp thụ hồng ngoại [25] và tăng cường huỳnh quang của các phân tử chất màu [26]. Các hạt nano bạc với các hình dạng và kích thước khác nhau như dạng cầu, dạng thanh, dạng tam giác, dạng đĩa,... có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau. Tuy nhiên, để tổng hợp các thanh nano bạc luôn là một thách thức lớn đối với các nhà khoa học bởi hiệu suất tổng hợp không lớn, có rất nhiều sản phẩm phụ và rất khó kiểm soát quá trình tạo thanh bạc [27], [28].

Trong khi đó, việc tổng hợp và điều khiển tính chất quang của các thanh nano vàng thông qua việc thay đổi tỉ lệ các cạnh của thanh đã được kiểm soát với hiệu suất tổng hợp tương đối cao. Do đó, một phương pháp có thể sử dụng để khắc phục hạn chế trong việc tổng hợp các hạt nano bạc dạng bất đối xứng đặc biệt là các thanh nano bạc đó là để các hạt nano bạc phát triển bất đẳng hướng trên các khuôn cứng có sẵn trong dung dịch. Vì vậy, một lớp vỏ nano bạc có thể phát triển trên các thanh nano vàng để hình thành nên cấu trúc lõi vỏ dạng thanh. Đã có một số nghiên cứu tổng hợp cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag, tuy nhiên hiệu suất tổng hợp chưa cao [29], [30].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi phân tán các thanh nano vàng trong dung dịch CTAC loãng thay vì trong dung dịch CTAB để cải thiện quá trình hình thành lớp vỏ Ag một cách đồng đều và hiệu suất tốt hơn. Lý do là các phân tử CTAB bao quanh các thanh nano vàng sẽ tạo thành các liên kết AgBr rất khó tan, trong khi nếu thay các phân tử CTAB bằng các phân tử CTAC thì sự hình thành liên kết Ag<sup>+</sup> với nhóm Cl<sup>-</sup> dễ tan hơn nhiều. Đồng thời, độ dài tế bào mạng tinh thể AgCl ngắn hơn so với AgBr. Do đó, việc thay gốc Cl<sup>-</sup> cho gốc Br<sup>-</sup> trong nhóm CTA<sup>+</sup> làm tăng sự di chuyển đồng đều của các ion Ag<sup>+</sup> vào thanh nano vàng, hình thành nên các cấu trúc lõi vỏ với hiệu suất tổng hợp cao [31]. Để tìm được điều kiện thích hợp tổng hợp các cấu trúc thanh nano vàng bọc bạc, chúng tôi đã khảo sát các điều kiện của phản ứng như nồng độ Ag<sup>+</sup>, nhiệt độ phản ứng để hình thành lớp vỏ Ag.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Nguyên liệu hóa chất

Axit Chloroauric (HAuCl<sub>4</sub>) 99% và bạc nitrate AgNO<sub>3</sub> 99% được mua của Merck, Natri borohydride (NaBH<sub>4</sub>) 99% và chất màu RhB được mua từ Nhật Bản, Axit ascorbic - AA (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) 99% được mua từ Trung Quốc, Cetyl trimethylammonium bromide - CTAB (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br) 90%, Cetyl trimethylammonium chloride - CTAC (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl) 90% và Benzyl dimethylhexadecyl ammonium chloride - BDAC (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(Cl)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) được cung cấp bởi Sigma-Aldrich. Nước khử ion được sản xuất từ máy Mini - Q tại phòng thí nghiệm. Tất cả các hóa chất được sử dụng luôn mà không cần thêm bất kì quá trình làm sạch nào.

## 2.2. Quy trình tổng hợp

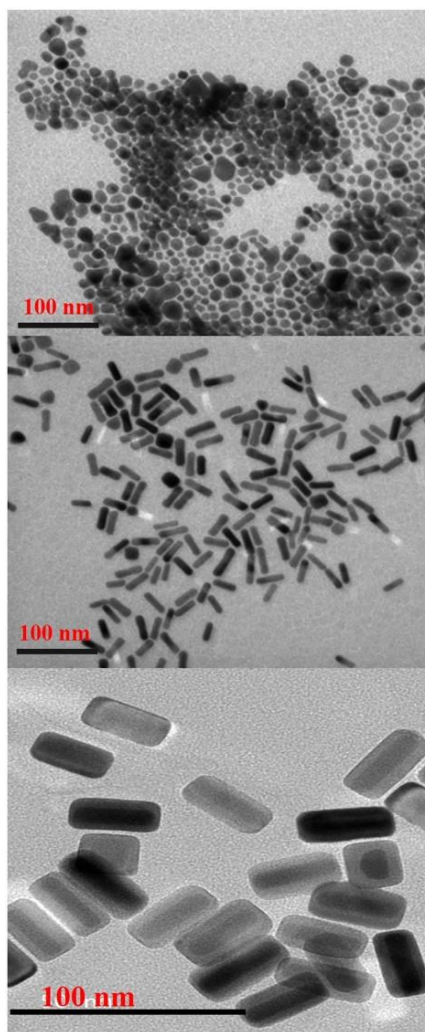
Tổng hợp vật liệu cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag là một quá trình tổng hợp gồm nhiều bước. Trước hết là quá trình tổng hợp thanh nano vàng làm vật liệu lõi theo phương pháp nuôi mầm từ hạt vàng tinh thể. Quá trình tổng hợp này đã được báo cáo chi tiết trong các công bố trước đây và có một sự điều chỉnh nhỏ như sau: Các hạt tinh thể vàng mầm có kích thước khoảng 1-3 nm được hình thành trong dung dịch CTAB 0,2 M. 62,5  $\mu$ l HAuCl<sub>4</sub> 0,02 M được đưa vào dung dịch chứa 5 ml CTAB 0,2 M. Tiếp đó, thêm 0,5 ml NaBH<sub>4</sub> 0,1 M vào khuấy từ nhẹ trong khoảng 2 phút, màu dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu nâu sáng là dấu hiệu của sự hình thành mầm. Dung dịch được giữ yên tại nhiệt độ phòng trong khoảng 30 phút trước khi hình thành thanh nano vàng.

Các thanh nano vàng được tổng hợp trong dung dịch nuôi gồm có 22 ml dung dịch CTAB 0,1 M, 0,75ml dung dịch HAuCl<sub>4</sub> 0,02 M, 1,25 ml dung dịch xúc tác AgNO<sub>3</sub> 0,01 M, 225 $\mu$ l dung dịch chất khử AA 0,1 M. Hỗn hợp dung dịch được khuấy từ chậm ở nhiệt độ phòng khoảng 2 phút. Cuối cùng đưa 0,5 ml dung dịch mầm là các hạt nano vàng tinh thể vào, tiếp tục khuấy từ 30 phút cho đến khi dung dịch có màu nâu thẫm và không đổi màu. Dung dịch chứa các thanh nano vàng được ly tâm rửa sạch CTAB 3 lần trong nước với tốc độ 14000 vòng/phút, 30 phút/lần, sau đó phân tán lại trong 22 ml CTAC 0,08 M. Các thanh này được sử dụng làm mầm cho quá trình nuôi tiếp theo để tạo cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag.

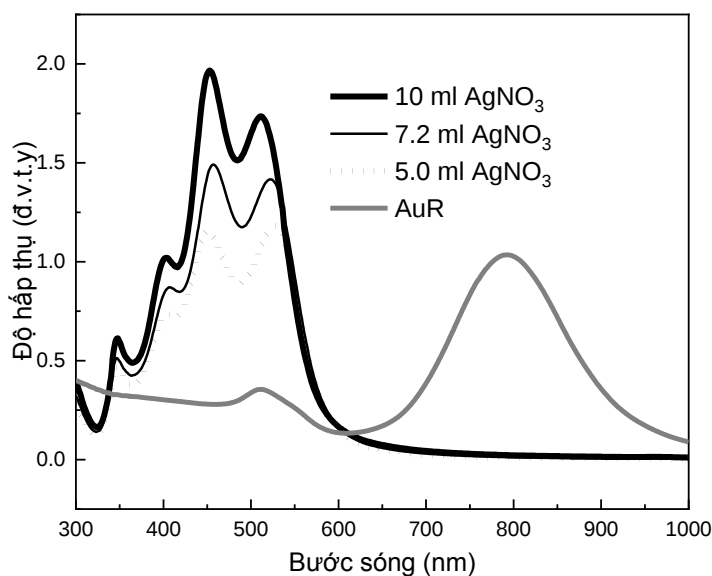
Quá trình tổng hợp các hạt cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag sử dụng chất khử L- AA và tiền chất là AgNO<sub>3</sub> để tạo ra các nguyên tử Ag<sup>0</sup> bám xung quanh các thanh nano vàng. Quá trình này đòi hỏi các nguyên tử Ag<sup>0</sup> sinh ra bám đều trên lõi thanh nano vàng để tạo lớp vỏ đồng nhất hình thành cấu trúc lõi/vỏ, nó phụ thuộc vào nồng độ thanh vàng, nồng độ L-AA, nồng độ AgNO<sub>3</sub>, nhiệt độ và thời gian nuôi. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ ion Ag<sup>+</sup> và nhiệt độ phản ứng đến sự hình thành lớp vỏ Ag. Ở thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion Ag<sup>+</sup>, chúng tôi tiến hành với 3 bình phản ứng. Mỗi bình chứa 20 ml dung dịch thanh nano vàng trong CTAC 0,08 M, lượng AgNO<sub>3</sub> 0,01 M thay đổi tương ứng là 10 ml, 7,2 ml, 5 ml, lượng AA 0,1 M bằng nửa thể tích AgNO<sub>3</sub> trong mỗi bình. Các dung dịch được ủ ở 65°C trong khoảng 4,5 giờ. Ở thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến sự hình thành lớp vỏ Ag, chúng tôi sử dụng 3 bình phản ứng với các thông số giống nhau: 10 ml dung dịch thanh nano vàng trong CTAC, 1 ml dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,01 M và 0,5 ml dung dịch AA 0,1 M. Các bình được ủ ở ba nhiệt độ khác nhau 40°C, 65°C và 80°C trong vòng 4,5 giờ.

## 3. Kết quả và thảo luận

Các thanh nano vàng được hình thành bằng phương pháp nuôi mầm sử dụng CTAB làm khuôn dưỡng mầm dạng thanh đã được tổng hợp một cách đồng nhất về hình dạng và kích thước. Các thanh này lại được sử dụng như các hạt mầm lõi để hình thành cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag trong bước phát triển mầm tiếp theo. Trên hình 1 là ảnh TEM của các hạt mầm vàng tinh thể, các thanh nano vàng trước và sau khi bọc lớp vỏ bạc. Kết quả cho thấy cấu trúc lõi vỏ đã được hình thành một cách rõ ràng với hai lớp lõi và vỏ phân biệt; có thể xác định qua ảnh TEM kích thước chiều dài và chiều rộng của cả lớp lõi và lớp vỏ. Các lớp vỏ được hình thành tương đối đồng đều, độ dày của lớp vỏ Ag cho thấy các nguyên tử Ag bám trên hạt lõi là tương đối đều nhau tạo nên cấu trúc lõi vỏ đồng nhất về hình dạng và kích thước.



**Hình 1.** Ảnh TEM của các hạt mầm tinh thể vàng (A), thanh nano vàng (B) và cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag (C)

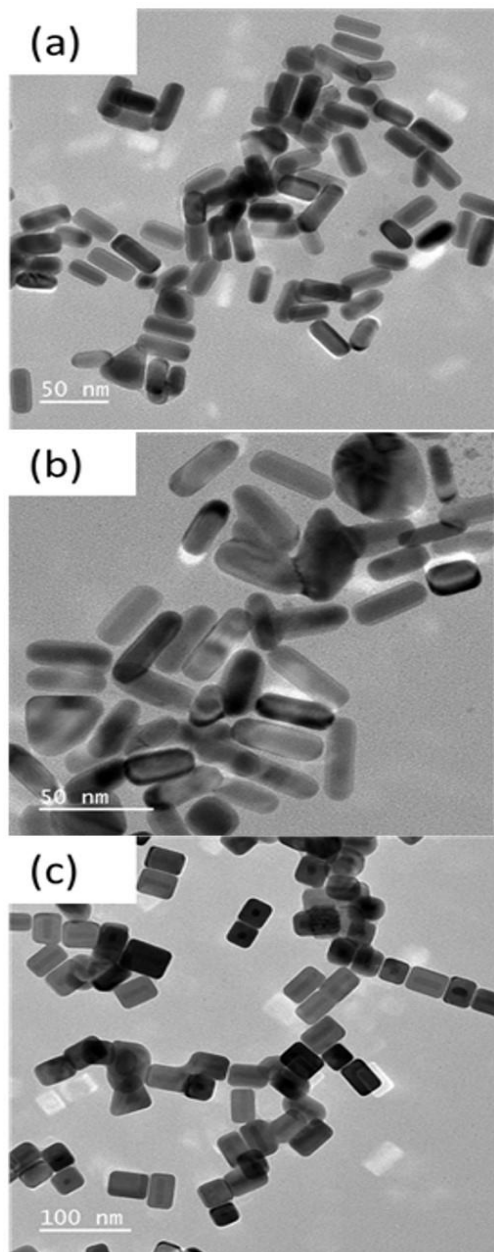


**Hình 2.** Phổ hấp thụ UV – VIS của các thanh nano vàng và các cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag với các lượng  $\text{AgNO}_3$  thay đổi

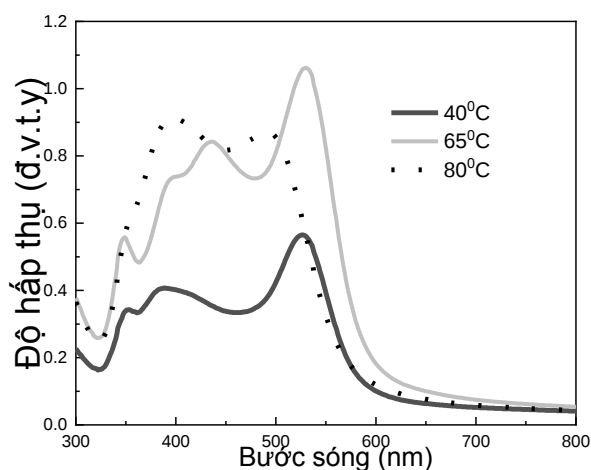
Các thanh nano vàng tương đối đồng nhất về hình dạng và kích thước với chiều dài  $45 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$  và chiều rộng  $10 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ . Các thanh này được bọc một lớp vỏ bạc tương đối đồng nhất với độ dày khoảng  $5 \text{ nm}$  (hình 1c). Trong nghiên cứu của chúng tôi, các thanh nano vàng được phân tán trong dung dịch CTAC thay vì trong dung dịch CTAB như một số báo cáo khác [31]. Sở dĩ như vậy là vì với gốc  $\text{Cl}^-$  trong CTAC làm cho sự hình thành lớp vỏ Ag được thúc đẩy một cách nhanh chóng hơn khi các thanh vàng được phân tán trong CTAB. Tuy nhiên, sự phát triển quá mức của lớp vỏ Ag có thể dẫn tới sự không đồng nhất của lớp vỏ; do đó quá trình này cũng cần được kiểm soát. Trong nghiên cứu này, chúng tôi kiểm soát quá trình hình thành lớp vỏ bằng cách thay đổi nồng độ ion  $\text{Ag}^+$  và nhiệt độ của phản ứng.

Để thay đổi nồng độ ion  $\text{Ag}^+$  chúng tôi thay đổi lượng  $\text{AgNO}_3$  trong khi giữ nguyên các thông số còn lại. Kết quả cho thấy khi lượng  $\text{AgNO}_3$  tăng, tính chất quang của các hạt thay đổi. Điều này có thể quan sát được trên phổ hấp thụ UV-VIS của các thanh nano vàng và các cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag với các lượng  $\text{AgNO}_3$  thay đổi (hình 2). Phổ hấp thụ của các thanh nano vàng có hai đỉnh đặc trưng tại bước sóng  $785 \text{ nm}$  và  $530 \text{ nm}$  tương ứng với sự cộng hưởng plasmon theo chiều dọc của thanh (phía bước sóng dài) và theo chiều ngang của thanh (phía bước sóng ngắn).

Khi các thanh nano vàng được nuôi để hình thành lớp vỏ Ag thì tính chất quang của dung dịch hạt thu được đã thay đổi thể hiện ở sự xuất hiện thêm các đỉnh cộng hưởng ở phía sóng ngắn 400 nm và 350 nm. Đây là đóng góp bởi sự dao động của các điện tử trên lớp vỏ Ag. Đồng thời, trên phổ có thể quan sát thấy sự dịch về phía sóng ngắn của plasmon theo chiều dọc của thanh (độ dịch bước sóng từ 785 nm đến 545 nm) cũng như sự tăng về mặt cường độ hấp thụ khi lượng  $\text{Ag}^+$  tăng lên từ 1 đến 1,75.



**Hình 3.** Ảnh TEM của các cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag với các lượng  $\text{AgNO}_3$  thay đổi



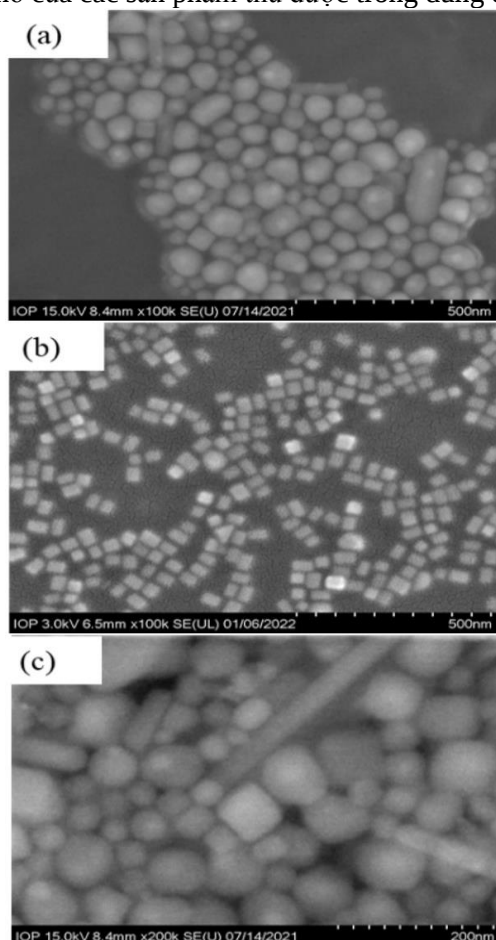
**Hình 4.** Phổ hấp thụ UV – VIS của các thanh nano vàng và các cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau

Sự xuất hiện thêm các đỉnh cộng hưởng plasmon, đồng thời sự dịch đỉnh cộng hưởng plasmon theo chiều dọc của thanh về phía sóng ngắn cho thấy dấu hiệu của sự hình thành cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag. Điều này được khẳng định khi quan sát ảnh TEM của các mẫu hạt trên hình 3. Có thể

nhìn thấy rõ ràng hai lớp lõi và vỏ của cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag ở tất cả các mẫu, các lớp vỏ hình thành tương đối đồng đều trên thanh lõi nano vàng. Khi lượng  $\text{AgNO}_3$  tăng lên, lớp vỏ cũng dày lên đáng kể. Theo phân tích ảnh TEM, độ dày lớp vỏ tăng từ 5 nm đến khoảng 10 nm. Độ dày lớp vỏ tăng làm cho tỉ lệ chiều dài và chiều rộng của thanh giảm, điều này giải thích vì sao khi có lớp vỏ Ag đỉnh cộng hưởng plasmon của các cấu trúc lõi vỏ lại dịch xanh so với đỉnh cộng hưởng plasmon của các thanh nano vàng. Lớp vỏ càng dày, tỉ lệ chiều dài và chiều rộng càng giảm nên có sự dịch về phía sóng ngắn của các đỉnh cộng hưởng plasmon dài (Hình 2).

Bên cạnh nồng độ ion  $\text{Ag}^+$ , nhiệt độ cũng là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành lớp vỏ bạc trên các thanh nano vàng. Như đã đề cập đến ở trên, CTAC có thể thúc đẩy quá trình hình thành lớp vỏ một cách nhanh chóng so với trong môi trường CTAB. Tuy nhiên, nếu quá trình đó diễn ra quá nhanh thì sự phát triển của lớp vỏ không còn được kiểm soát nữa, dẫn đến sự phát triển không đồng nhất trên thanh nano vàng và có thể có các hạt bạc hình thành trong dung dịch. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ được chúng tôi khảo sát tại ba giá trị 40°C, 65°C và 80°C.

Hình 4 là phổ hấp thụ UV-VIS của các cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag tại các nhiệt độ khác nhau với cùng các thông số của phản ứng. Có thể thấy, tính chất quang của sản phẩm thu được phụ thuộc khá nhiều vào nhiệt độ ủ thông qua sự thay đổi hình dạng của các phổ. Tại 40°C, 65°C có thể thấy phổ hấp thụ vẫn có dạng đặc trưng của các cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag, tuy nhiên tại 40°C và tại 80°C phổ có ít đỉnh cộng hưởng và cường độ hấp thụ thấp hơn so với phổ của các hạt được tổng hợp ở 65°C, độ rộng các đỉnh phổ cũng lớn hơn. Điều này có thể phỏng đoán rằng sản phẩm tạo ra có thể có nhiều hình dạng khác nhau song cấu trúc lõi vỏ vẫn chiếm ưu thế hơn. Phổ thu được là sự chồng chập các phổ của các sản phẩm thu được trong dung dịch.



**Hình 5.** Ảnh SEM của các cấu trúc lõi vỏ AuR@Ag với các lượng  $\text{AgNO}_3$  tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau

Hình 5 cho thấy hình thái và cấu trúc của các hạt khi được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy các thanh nano vàng vẫn được bọc bởi lớp vỏ Ag, tuy nhiên sự hình thành lớp vỏ là không đồng đều, tạo nên các hạt có hình dạng khác nhau khi phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ 40°C và tại 80°C. Hơn nữa, ở nhiệt độ cao ngoài việc các nguyên tử Ag tạo lớp vỏ cho cấu trúc lõi vỏ, còn có cả các thanh nano bạc được hình thành. Các thanh này có chiều dài khoảng 200-300 nm. Điều này được giải thích là tại nhiệt độ cao, tốc độ khử phản ứng L-AA và AgNO<sub>3</sub> là rất nhanh làm cho quá trình hình thành lớp vỏ không được kiểm soát tốt. Các nguyên tử Ag bám lên các thanh nano vàng không đồng nhất, đồng thời hình thành các hạt bạc và thanh bạc trong dung dịch. Tại nhiệt độ 65°C, lớp vỏ bạc được hình thành một cách đồng đều, các hạt tạo ra có cấu trúc lõi vỏ có kích thước tương đối bằng nhau. Như vậy, tại nhiệt độ này sự phát triển và hình thành lớp vỏ được kiểm soát. Các kết quả thu được từ ảnh TEM hoàn toàn phù hợp với các kết quả trên phổ hấp thụ UV-VIS.

#### 4. Kết luận

Các cấu trúc nano lõi vỏ AuR@Ag đã được tổng hợp theo phương pháp nuôi mầm kép với quá trình nuôi mầm tạo thanh và quá trình nuôi mầm để hình thành lớp vỏ Ag. Quá trình phát triển và hình thành lớp vỏ Ag đã được khảo sát khi thay đổi nồng độ ion Ag<sup>+</sup> trong dung dịch và nhiệt độ của quá trình hình thành lớp vỏ Ag. Kết quả cho thấy sự phát triển và hình thành lớp vỏ Ag phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ ion Ag<sup>+</sup> trong dung dịch cũng như nhiệt độ của phản ứng. Khi nồng độ ion Ag<sup>+</sup> càng lớn thì lớp vỏ Ag càng dày, tỉ lệ các cạnh của thanh càng giảm và các đỉnh cộng hưởng plasmon càng dịch về phía sóng ngắn. Nhiệt độ phản ứng là 65°C là hợp lý nhất cho quá trình phát triển có kiểm soát của lớp vỏ Ag, các cấu trúc lõi vỏ tạo ra đồng đều về hình dạng và kích thước. Trong khi đó, nhiệt độ cao hơn hoặc thấp hơn đều làm xuất hiện các sản phẩm phụ và các hạt cấu trúc lõi vỏ hình thành có hình dạng khác nhau do sự phát triển của lớp vỏ Ag là không được kiểm soát.

#### Lời cảm ơn

Công trình này được tài trợ bởi Đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Bộ thực hiện từ năm 2021 với mã số B2021-TNA-14.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] D. R. Mota, G. A. S. Lima, G. B. Helene, and D. S. Pellosi, "Tailoring Nanoparticle Morphology to Match Application: Growth under Low-Intensity Polychromatic Light Irradiation Governs the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles," *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3, 4893–49032020, DOI: 10.1021/acsanm.0c01078.
- [2] J. A. Badán, E. Navarrete-Astorga, R. Henríquez, F. Martín, R. E. Marotti, J. R. Ramos-Barrado, and E. A. Dalchiele, "Optical properties of silver nanoparticles deposited onto silicon substrates by different soft-solution processing techniques," *Optical Materials*, vol. 100, 2020, Art. no. 109651, doi: 10.1016/j.optmat.2020.109651.
- [3] T. H. Do, T. H. L. Nghien, and V. H. Chu, "Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Controlled Diameters up to 220 nm," *Journal of Electronic Materials*, vol. 50, no. 10, pp. 5514–5521, 2021, doi: 10.1007/s11664-021-09081-6.
- [4] M. O. Stetsenko, S. P. Rudenko, L. S. Maksimenko, B. K. Serdega, O. Pluchery, and S. V. Snegir, "Optical Properties of Gold Nanoparticle Assemblies on a Glass Surface," *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, no. 1, 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2107-8.
- [5] R. Kaminker, M. Lahav, L. Motiei, M. Vartanian, R. Popovitz-Biro, M. A. Iron, and M. E. van der Boom, "Molecular Structure-Function Relations of the Optical Properties and Dimensions of Gold Nanoparticle Assemblies," *Angewandte Chemie*, vol. 122, no. 7, pp. 1240–1243, 2010, doi: 10.1002/ange.200906636
- [6] E. M. Perassi, C. Hrelescu, A. Wisnet, M. Döblinger, C. Scheu, F. Jäckel, and J. Feldmann, "Quantitative Understanding of the Optical Properties of a Single, Complex-Shaped Gold Nanoparticle

- from Experiment and Theory,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 4395-4402, 2014, doi: 10.1021/nn406270z.
- [7] S. I. Sadovnikov and A. A. Rempel, “Synthesis of nanocrystalline silver sulfide,” *Inorganic Materials*, vol. 51, no. 8, pp. 759-766, 2015, doi: 10.1134/s0020168515070134.
- [8] Y. Zheng, X. Zhong, Z. Li, and Y. Xia, “Successive, Seed-Mediated Growth for the Synthesis of Single-Crystal Gold Nanospheres with Uniform Diameters Controlled in the Range of 5-150 nm,” *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 31, no. 2, pp. 266-273, 2013, doi: 10.1002/ppsc.201300256.
- [9] J. H. Yoon, F. Selbach, L. Langolf, and S. Schlücker, “Ideal Dimers of Gold Nanospheres for Precision Plasmonics: Synthesis and Characterization at the Single-Particle Level for Identification of Higher Order Modes,” *Small*, vol. 14, no. 4, 2017, Art. no. 1702754, doi: 10.1002/smll.201702754.
- [10] Hue, D.T., Thu Huong, T. T., Thu Ha, P. T., Trang, T. T., Ha Lien, N. T., & Xuan Hoa, V., “The dependence of medium refractive index on optical properties of gold nanorods and their SERS application,” *AIP Advances*, vol. 11, no. 5, 2021, Art. no. 055319, doi: 10.1063/5.0052882.
- [11] X. Xu, Y. Zhao, X. Xue, S. Huo, F. Chen, G. Zou, and X. -J. Liang, “Seedless synthesis of high aspect ratio gold nanorods with high yield,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 10, 2014, Art. no. 3528, doi: 10.1039/c3ta13905k.
- [12] J. Soto-Cruz, P. Conejo-Valverde, G. Sáenz-Arce, H. Dou, and O. Rojas-Carrillo, “Biofabrication of Gold Nanotriangles Using Liposomes as a Dual Functional Reductant and Stabilizer,” *Langmuir*, vol. 37, no. 11, pp. 3446-3455, 2021, doi:10.1021/acs.langmuir.1c00104.
- [13] R. Das and R. K. Soni, “Synthesis and surface-enhanced Raman scattering of indium nanotriangles and nanowires,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 51, pp. 32255-32263, 2017, doi: 10.1039/c7ra03317f.
- [14] A. Nekahi, S. P. H. Marashi, and D. H. Fatmesari, “High yield polyol synthesis of round- and sharp-end silver nanowires with high aspect ratio,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 184, pp. 130-137, 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.
- [15] M. Wang, R. Salut, H. Lu, M. -A. Suarez, N. Martin, and T. Grosjean, “Subwavelength polarization optics via individual and coupled helical traveling-wave nanoantennas,” *Light: Science & Applications*, vol. 8, no. 1, 2019, doi:10.1038/s41377-019-0186-2.
- [16] Ha Pham, T. T., Vu, X. H., Dien, N. D., Trang, T. T., Van Truong, N., Thanh, T. D., ... Ca, N. X. “The structural transition of bimetallic Ag–Au from core/shell to alloy and SERS application,” *RSC Advances*, vol. 10, no. 41, pp. 24577-24594, 2020, doi: 10.1039/d0ra04132g.
- [17] O. Peña-Rodríguez, P. Díaz-Núñez, G. González-Rubio, V. Manzaneda-González, A. Rivera, J. M. Perlado, and A. Guerrero-Martínez, “Au@Ag Core–Shell Nanorods Support Plasmonic Fano Resonances,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-62852-9.
- [18] Z. Wang, X. Quan, Z. Zhang, and P. Cheng, “Optical absorption of carbon-gold core-shell nanoparticles,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 205, pp. 291-298, 2018, doi: 10.1016/j.jqsrt.2017.08.001.
- [19] R. A. Bapat, T. V. Chaubal, C. P. Joshi, P. R. Bapat, H. Choudhury, M. Pandey, and P. Kesharwani, “An overview of application of silver nanoparticles for biomaterials in dentistry,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 91, pp. 881-898, 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.05.069.
- [20] S. Nakamura, M. Sato, Y. Sato, N. Ando, T. Takayama, M. Fujita, and M. Ishihara, “Synthesis and Application of Silver Nanoparticles (Ag NPs) for the Prevention of Infection in Healthcare Workers,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 20, no. 15, 2019, Art. no. 3620, doi: 10.3390/ijms20153620.
- [21] L. C. S. Belusso, G. F. Lenz, E. E. Fiorini, A. J. Pereira, R. Sequinel, R. A. Bini, and R. Schneider, “Synthesis of silver nanoparticles from bottom up approach on borophosphate glass and their applications as SERS, antibacterial and glass-based catalyst,” *Applied Surface Science*, vol. 473, pp. 303-312, 2019, doi:10.1016/j.apsusc.2018.12.155.
- [22] Hue, D. T., Thao, N. T. P., Khoi, T. K., & Ha, C. V., “Multi-shaped silver meso-particles with tunable morphology for surface enhanced Raman scattering,” *Optics Communications*, vol. 497, 2021, Art. no. 127200, doi: 10.1016/j.optcom.2021.127200.
- [23] T. K. Naqvi, A. K. Srivastava, M. M. Kulkarni, A. M. Siddiqui, and P. K. Dwivedi, “Silver nanoparticles decorated reduced graphene oxide (rGO) SERS sensor for multiple analytes,” *Applied Surface Science*, vol. 478, pp. 887-895, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.026.

- [24] Y. Li, M. X. Guo, L. He, C. Z. Huang, and Y. F. Li, "Green One-pot Synthesis of Silver Nanoparticles/Metal-Organic Gels Hybrid and Its Promising SERS Application," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7, pp. 5292–5299, 2019, doi:10.1021/acssuschemeng.8b06305.
- [25] K. Chand, D. Cao, D. Eldin Fouad, A. Hussain Shah, A. Qadeer Dayo, K. Zhu, and S. Dong, "Green synthesis, characterization and photocatalytic application of silver nanoparticles synthesized by various plant extracts," *Arabian Journal of Chemistry*, 3, 1-14, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.01.009.
- [26] S. Zong, Z. Wang, J. Yang, C. Wang, S. Xu, and Y. Cui, "A SERS and fluorescence dual mode cancer cell targeting probe based on silica coated Au@Ag core-shell nanorods," *Talanta*, vol. 97, pp. 368-375, 2012, doi: 10.1016/j.talanta.2012.04.047.
- [27] C. R. Rekha, V. U. Nayar, and K. G. Gopchandran, "Synthesis of highly stable silver nanorods and their application as SERS substrates," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 3, no. 2, pp. 196-205, 2018, doi: 10.1016/j.jsamd.2018.03.003.
- [28] H. Xu, C. Kan, C. Miao, C. Wang, J. Wei, Y. Ni, and D. Shi, "Synthesis of high-purity silver nanorods with tunable plasmonic properties and sensor behavior," *Photonics Research*, vol. 5, no. 1, p. 27, 2017, doi: 10.1364/prj.5.000027.
- [29] Y. Ma, J. Zhou, W. Zou, Z. Jia, L. Petti, and P. Mormile, "Localized Surface Plasmon Resonance and Surface Enhanced Raman Scattering Responses of Au@Ag Core-Shell Nanorods with Different Thickness of Ag Shell," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 14, no. 6, pp. 4245-4250, 2014.
- [30] L. Sun, M. Zhang, V. Natarajan, X. Yu, X. Zhang, and J. Zhan, "Au@Ag core-shell nanoparticles with a hidden internal reference promoted quantitative solid phase microextraction-surface enhanced Raman spectroscopy detection," *RSC Advances*, vol. 7, no. 38, pp. 23866-23874, 2017, doi: 10.1039/c7ra03164e.
- [31] R. Jiang, H. Chen, L. Shao, Q. Li, and J. Wang, "Unraveling the Evolution and Nature of the Plasmons in (Au Core)-(Ag Shell) Nanorods," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 35, pp. OP200-OP207, 2012, doi: 10.1002/adma.201201896.