

## ĐIỀU CHẾ NANO VÀNG TRÊN NỀN DEXTRAN VÀ ỨNG DỤNG XÚC TÁC TRONG PHẢN ỨNG KHỬ 4-NITROPHENOL

Trần Văn Quang, Phan Hà Nữ Diễm, Tôn Nữ Mỹ Phương\*, Trần Thái Hòa

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

\* Tác giả liên hệ Tôn Nữ Mỹ Phương <myphuong1705@gmail.com>  
(Ngày nhận bài: 12-7-2019; Ngày chấp nhận đăng: 23-7-2019)

**Tóm tắt.** Trong bài báo này, vật liệu nano vàng (AuNPs) được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học sử dụng dextran với vai trò vừa là chất khử vừa là chất bảo vệ. Một số thông số ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp nano vàng như: nồng độ axit cloroauric, nồng độ dextran, nhiệt độ, thời gian và pH của hệ phản ứng đã được nghiên cứu. Sự hình thành các hạt AuNPs, cấu trúc, hình thái của vật liệu sau khi tổng hợp được phân tích bằng các phương pháp gồm phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ hồng ngoại (FT-IR). Hoạt tính xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol thành 4-aminophenol sử dụng chất khử là natri bohydrua cũng đã được khảo sát. AuNPs/dextran có độ phân tán và kích thước hạt khá đồng đều; vật liệu có hoạt tính xúc tác tốt.

**Từ khóa:** dextran, nano vàng, phương pháp khử hóa học, 4-nitrophenol

## Synthesis of gold nanoparticles on dextran for catalytic reduction of 4-nitrophenol

Tran Van Quang, Phan Ha Nu Diem, Ton Nu My Phuong\*, Tran Thai Hoa

University of Science, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

\* Correspondence to Ton Nu My Phuong <myphuong1705@gmail.com>  
(Received: 12 July 2019; Accepted: 23 July 2019)

**Abstract.** In this paper, gold nanoparticles (AuNps) were synthesized using the chemical reduction method with dextran as a reducing agent and protecting agent to form the AuNps/dextran material. The parameters affecting the synthesis of gold nanoparticles, such as chloroauric acid concentration, dextran concentration, temperature, time, and pH of the reaction system, were studied. The formation of Au nanoparticles and their morphology and structure were analyzed using UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The catalytic activity of AuNPs for 4-nitrophenol reduction to 4-aminophenol with sodium borohydride as a reducing agent was also investigated.

**Keywords:** dextran, gold nanoparticles, chemical reduction method, 4-nitrophenol

## 1 Đặt vấn đề

Ngày nay, khoa học và công nghệ nano được xem là một lĩnh vực công nghệ mới nhằm chế tạo ra vật liệu có kích thước rất bé (trong khoảng từ 0,1 đến 100 nm) với nhiều tính chất đặc biệt và khả năng ứng dụng rộng rãi trong khoa học và đời sống con người. Vàng nano là một trong những vật liệu kích thước nano đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước nhờ những tính chất độc đáo của chúng như: hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt (surface plasmon resonance, SPR) [1] và những ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như xúc tác [2, 3], cảm biến sinh học điện hóa [4, 5], cảm biến sinh học [6], khuếch đại tán xạ Raman bề mặt (surface enhanced Raman scattering, SERS) [7]; đặc biệt là trong y học để chẩn đoán và điều trị ung thư [8].

Cho đến nay, đã có nhiều phương pháp khác nhau được nghiên cứu để tổng hợp vàng nano như phương pháp chiếu xạ [9, 10], phương pháp khử hóa học [1, 11], khử bằng chiết xuất có nguồn gốc tự nhiên [12], phương pháp điện hóa [13], phương pháp quang hóa [14], phương pháp khử hóa học [15, 16]. Mỗi phương pháp đều tạo ra các hạt vàng nano với hình dạng và kích thước khác nhau như dạng cầu, dạng thanh, dạng sợi, hình tam giác, hình lăng trụ, hình tứ diện, hình lập phương, v.v. Chẳng hạn, để tổng hợp ra vàng nano dạng cầu thì phương pháp phổ biến nhất là sử dụng tác nhân khử hóa học như natri bohydrua hay natri citrat [1, 11]. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là sử dụng các tác nhân độc hại, gây ảnh hưởng đối với môi trường. Gần đây, các nhà khoa học đã sử dụng "phương pháp xanh" (green method) với việc sử dụng tác nhân khử là các chất có nguồn gốc từ thiên nhiên [12] để tổng hợp vàng nano dạng cầu với mục đích khắc phục hạn chế nói trên.

Hiện nay, nhiều công trình nghiên cứu điều chế vàng nano với các chất khử thân thiện với môi

trường như: Điều chế vàng nano với chất khử là nước ép chanh, tổng hợp vàng nano từ các dịch chiết quả nho, hoa hướng dương, trà, v.v. [12], sử dụng chitosan tan trong nước (WSC) vừa làm chất khử vừa làm chất ổn định. Bên cạnh đó, một trong những hoá chất được quan tâm nhiều là dextran. Dextran là hỗn hợp của các polyme của các đơn vị D-glucosơ liên kết bằng các liên kết glycosid  $\alpha$ -(1→4) hoặc  $\alpha$ -(1→6) nên rất thân thiện với môi trường. Vì vậy, trong bài báo này, chúng tôi tiến hành sử dụng dextran vừa làm chất khử vừa làm chất ổn định khi điều chế vàng nano để đảm bảo an toàn cho môi trường.

Ngoài ra, phản ứng xúc tác khử 4-nitrophenol (4-NP) thành 4-aminophenol (4-AP) bằng natri bohydrua ( $\text{NaBH}_4$ ) là một phản ứng xúc tác điển hình phù hợp để nghiên cứu vì chỉ xảy ra khi có kim loại quý cấu trúc nano làm xúc tác. p-Nitrophenol là một trong các chất phenol thường được phát hiện trong môi trường nước do sự ô nhiễm nguồn nước bởi thuốc bảo vệ thực vật như parathion, dinoseb vì các chất này khi phân hủy sẽ tạo ra nitrophenol. Với tình hình sử dụng thuốc trừ sâu tùy tiện và tồn tại một lượng lớn các loại thuốc trừ sâu quá hạn sử dụng như parathion luôn là nguồn nguy cơ lớn gây ra ô nhiễm nitrophenol cho môi trường nước ở nước ta. Do đó, hoạt tính xúc tác của AuNPs hình cầu được đánh giá bằng cách nghiên cứu hoạt tính xúc tác trong phản ứng khử 4-NP. Giải quyết được vấn đề nan giải đó là làm sao giảm được hàm lượng 4-nitrophenol nhanh và an toàn với một số chất khử thông dụng như natri bohydrua.

Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu tổng hợp AuNPs bằng phương pháp khử hóa học. Quá trình được thực hiện bằng phản ứng khử  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  trong dung môi nước, sử dụng dextran làm chất khử đồng thời là chất bảo vệ. Kích thước hạt được điều chỉnh bởi các thông

số như hàm lượng chất tham gia, hàm lượng chất khử, nhiệt độ, thời gian và pH của hệ phản ứng. Sử dụng vật liệu AuNPs thu được làm chất xúc tác cho quá trình khử 4-NP.

## 2 Phương pháp

### 2.1 Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng bao gồm axit cloroauric ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Merck), ammoni hydrat ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25–28%, Merck), natri hydroxit ( $\text{NaOH}$ , >98%, Merck), dextran (Canada), natri hydroxit ( $\text{NaOH}$ , Merck), 4-nitrophenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , Merck), natri bohydrua ( $\text{NaBH}_4$ , Merck), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 98%, Merck)

### 2.2 Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Phổ UV-Vis của các dung dịch keo AuNPs/dextran được đo trên máy quang phổ UV-Vis Jasco-V630, Nhật Bản. Nhiễu xạ tia X (XRD) được đo trên hệ thống D8 ADVANCE (Bruker, Đức); bức xạ  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) là nguồn sáng có điện áp 35 kV và dòng điện 40 mA. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được chụp bằng máy JEOL JEM-2100F và ảnh hiển vi điện tử quét được chụp bằng máy JMS, 5300LV. Phổ FT-IR của các mẫu được đo trên máy FT-IR 8400S, Shimadzu, Nhật Bản. Thành phần nguyên tố được xác định bằng phương pháp phân tích tia X tán sắc điện tử (EDX).

### 2.3 Phương pháp tổng hợp vật liệu [2,9,14,25]

**Tổng hợp nano vàng:** Dung dịch  $\text{Au}^{3+}$  được chuẩn bị như sau: Cân 0,98458 gam  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 393,83$  đvC), hòa tan trong nước cất 2 lần và định mức đến 50 mL, thu được dung dịch  $\text{Au}^{3+}$  nồng độ 50 mM. Lấy 1 mL dung dịch này pha thành 50 mL dung dịch  $\text{Au}^{3+}$  có nồng độ 1 mM, thêm vài mL dextran ở 90 °C và thu được dung dịch AuNPs. Dung dịch được kết tủa bằng ethanol, ly tâm lấy phần rắn, nung ở 350 °C trong 4 giờ, thu được vật

liệu rắn AuNPs. Sản phẩm được đặc trưng bằng các phương pháp gồm XRD, SEM, TEM, FT-IR và EDX.

### Ứng dụng xúc tác của nano vàng trong phản ứng

**khử 4-nitrophenol:** Pha dung dịch 4-nitrophenol 100 mM bằng cách cân 0,139 g 4-NP ( $M = 139,11$  đvC) hòa tan trong nước cất và định mức đến 100 mL. Lấy 1 mL dung dịch 4-NP 100 mL pha trong nước cất và định mức đến 10 mL, thu được 10 mL dung dịch 4-NP 10 mM

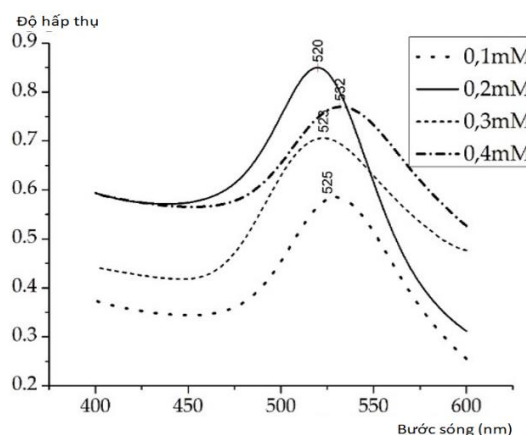
Cân 0,38 g  $\text{NaBH}_4$  ( $M = 37,83$  đvC), hòa tan trong nước cất, định mức đến 10 mL, thu được dung dịch  $\text{NaBH}_4$  1 M. Lấy 1 mL dung dịch này pha trong nước cất và định mức đến 10 mL, thu được 10 mL dung dịch  $\text{NaBH}_4$  100 mM.

Lấy 1 mL dung dịch 4-NP 10 mM pha trong 87 mL nước cất 2 lần và 10 mL dung dịch  $\text{NaBH}_4$  100 mM. Thêm từ từ 2 mL dung dịch AuNPs và khuấy đều. Cho dung dịch vào cuvet thạch anh để đo quang phổ UV-Vis.

## 3 Kết quả và thảo luận

### 3.1 Ảnh hưởng của nồng độ axit cloroauric

Tổng hợp AuNPs với nồng độ dextran là 0,5%, phản ứng ở 90 °C trong 30 phút. Thay đổi nồng độ của  $\text{Au}^{3+}$  lần lượt là 0,1; 0,2; 0,3 và 0,4 mM.



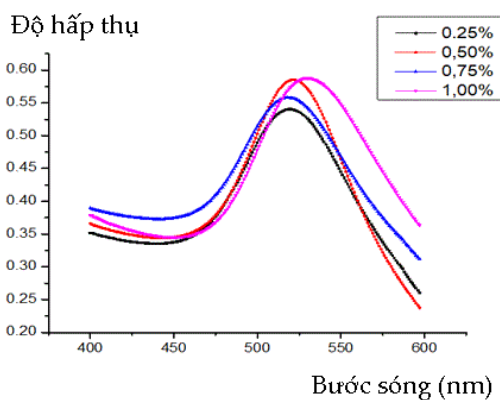
Hình 1. Phổ UV-Vis của dung dịch keo AuNPs tại các nồng độ  $\text{Au}^{3+}$  khác nhau

Kết quả ghi phổ UV-Vis cho thấy: khi tăng nồng độ Au<sup>3+</sup> thì có sự dịch chuyển đỏ của bước sóng hấp thụ cực đại, tức là bước sóng hấp thụ cực đại của dung dịch AuNPs dịch chuyển dần về phía bước sóng dài hơn, đồng thời đỉnh hấp thụ cực đại càng tù hơn, đặc biệt là mẫu ứng với nồng độ Au<sup>3+</sup> 0,4 mM.

### 3.2 Ảnh hưởng của nồng độ dextran

Chúng tôi cố định nồng độ Au<sup>3+</sup> là 0,2 mM và thay đổi nồng độ dextran lần lượt là 0,25; 0,50; 0,75 và 1,00%, nhiệt độ được cố định ở 90 °C và thời gian phản ứng khử là 30 phút.

Phổ UV-Vis cho thấy bước sóng hấp thụ cực đại ( $\lambda_{max}$ ) của dung dịch keo vàng nano ứng với nồng độ dextran 0,25; 0,50; 0,75 và 1,00% lần lượt là 520; 522; 519 và 530 nm. Tức là, khi tăng nồng độ dextran thì bước sóng hấp thụ cực đại có sự dịch chuyển nhẹ về vùng có bước sóng dài hơn, cực đại hấp thụ cũng tăng nhẹ. Ngược lại, nếu giảm nồng độ dextran thì khả năng bảo vệ của chúng cũng sẽ kém hơn và cực đại hấp thụ sẽ giảm. Trên cơ sở đó, chúng tôi chọn nồng độ dextran là 0,5% cho các khảo sát tiếp theo.



**Hình 2.** Phổ UV-Vis của dung dịch keo AuNPs tại các nồng độ dextran khác nhau

### 3.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

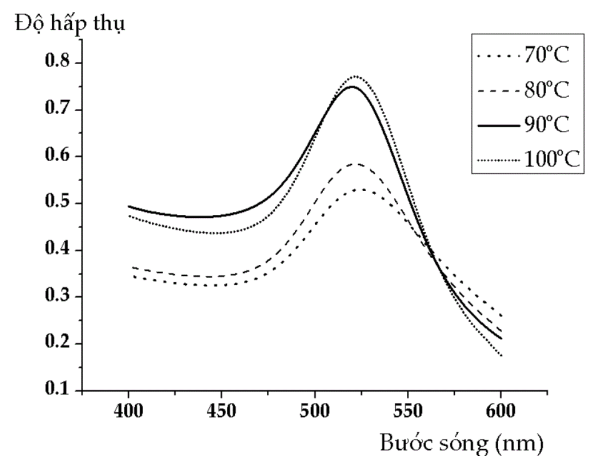
Nồng độ dextran và Au<sup>3+</sup> được cố định là 0,5% và 0,2 mM, thời gian phản ứng là 30 phút. Chúng tôi thay đổi nhiệt độ khử với các giá trị lần lượt là: 70, 80, 90 và 100 °C (Bảng 1).

Phổ UV-Vis Hình 3 cho thấy khi tăng nhiệt độ phản ứng thì đỉnh hấp thụ cực đại của dung dịch vàng nano cũng tăng theo.

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ khử đến độ ổn định của dung dịch vàng nano, chúng tôi tiến hành lưu mẫu và nhận thấy ở 70 °C và 80 °C, giá trị cực đại hấp thụ của các mẫu giảm dần theo thời gian lưu trữ và mẫu bị keo tụ sau 4 tháng.

**Bảng 1.** Giá trị độ hấp thụ cực đại ( $A_{max}$ ) của các mẫu sau thời gian lưu trữ

TN	Ký hiệu	$t$ , °C	Ban đầu	1 tháng	2 tháng	4 tháng
1	AuNPs-70	70	0,530	0,514	0,464	Keo tụ
2	AuNPs-80	80	0,585	0,543	0,493	Keo tụ
3	AuNPs-90	90	0,750	0,750	0,750	0,750
4	AuNPs-100	100	0,772	0,765	0,752	0,741



**Hình 3.** Phổ UV-Vis của AuNPs tại các nhiệt độ khác nhau

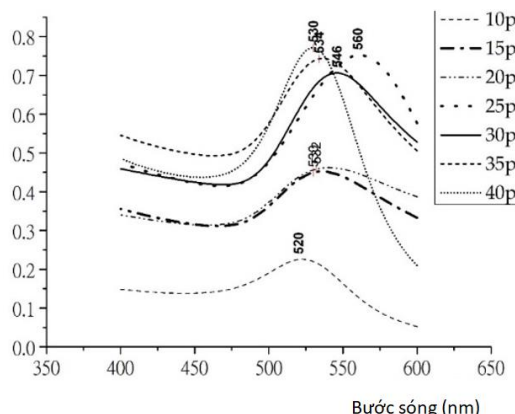
Mẫu vàng nano tổng hợp ở 90 °C bền hơn so với các mẫu tổng hợp ở 70 °C và 80 °C. Có thể ở nhiệt độ cao, tốc độ phản ứng tăng, do đó tạo ra hàng loạt mầm cùng một lúc làm cho kích thước hạt nhỏ và độ phân tán hẹp hơn. Đặc biệt, có sự tương tác tốt hơn giữa dextran với bề mặt vàng nano nên hệ bền hơn. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nhiệt độ khử thì kết quả lưu mẫu cho thấy mặc dù mẫu vàng nano ở nhiệt độ 100 °C không bị keo tụ sau 4 tháng, nhưng cực đại hấp thụ sau 4 tháng lưu trữ ( $A = 0,741$ ) giảm đáng kể so với cực đại hấp thụ tại thời điểm ban đầu, 1 tháng và 2 tháng, chứng tỏ kém bền hơn so với mẫu ở 90 °C. Nguyên nhân có thể là do ở nhiệt độ cao hơn, dextran bị cắt mạch thành hợp chất có khối lượng phân tử nhỏ hơn và do đó khả năng bảo vệ kém hơn. Như vậy, trong khoảng nhiệt độ khảo sát, vàng nano bền nhất khi khử ở 90 °C.

### 3.4 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian khử được khảo sát bằng cách cứ sau 5 phút chúng tôi tiến hành lấy mẫu và ghi phổ UV-Vis cho đến khi cực đại hấp thụ không thay đổi.

Khi tăng thời gian khử thì đỉnh hấp thụ cực đại càng tăng (Hình 4), chứng tỏ càng nhiều ion  $Au^{3+}$  bị khử thành vàng kim loại nano. Tuy nhiên, cực đại hấp thụ tăng nhanh trong thời gian đầu của phản ứng nhưng trở nên chậm hơn sau khoảng 20 phút và sau 30 phút thì hầu như không tăng thêm nữa; lúc này phản ứng khử gần như kết thúc. Điều này hoàn toàn phù hợp với quy luật tốc độ phản ứng, tức là khi nồng độ  $Au^{3+}$  lớn thì tốc độ phản ứng tạo thành vàng nano lớn và giảm khi nồng độ  $Au^{3+}$  giảm. Bên cạnh đó, các đỉnh ở 30 phút nhọn hơn, chứng tỏ rằng các hạt tương đối đồng đều hơn. Vì vậy, chúng tôi chọn 30 phút là thời gian tối ưu cho quá trình khử này.

Độ hấp thụ

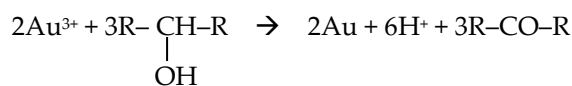


Hình 4. Phổ UV-Vis của dung dịch keo AuNPs tại các thời gian khử khác nhau

### 3.5 Ảnh hưởng của pH

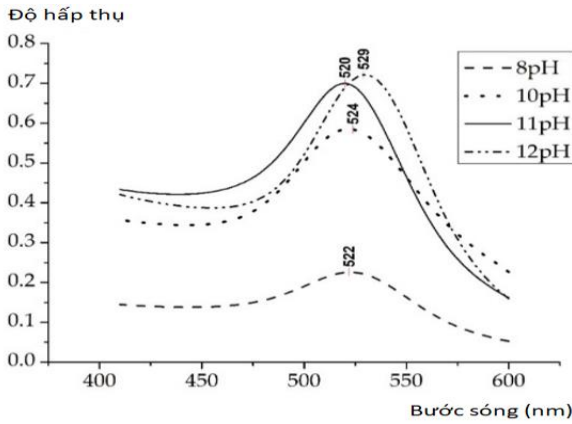
Ở đây, nồng độ dextran và  $Au^{3+}$  được cố định là 0,5% và 0,2 mM, thời gian phản ứng khử được chọn là 30 phút. Nhiệt độ khử là 90 °C. pH được khảo sát tại các giá trị 8, 10, 11, 12. Kết quả ghi phổ UV-Vis của các dung dịch keo vàng nano ứng với các giá trị pH khác nhau được trình bày ở Bảng 2 và thể hiện ở Hình 5.

Kết quả cho thấy ở pH = 8 phản ứng xảy ra rất chậm sau 30 phút. Khi tăng pH thì cực đại hấp thụ cũng tăng dần; khi pH tới 12, đã có sự dịch chuyển bước sóng hấp thụ cực đại của dung dịch vàng nano về phía bước sóng dài hơn. Kết quả này phù hợp với [17, 18] với cơ chế hình thành các hạt AuNPs là



Bảng 2. Bước sóng hấp thụ cực đại ( $\lambda_{max}$ ), cực đại hấp thụ ( $A_{max}$ ) theo giá trị pH khác nhau

TN	Kí hiệu	Giá trị pH	$\lambda_{max}$ , nm	$A_{max}$
1	GNP-8	8	522	0,226
2	GNP-10	10	523	0,585
3	GNP-11	11	520	0,700
4	GNP-12	12	529	0,721



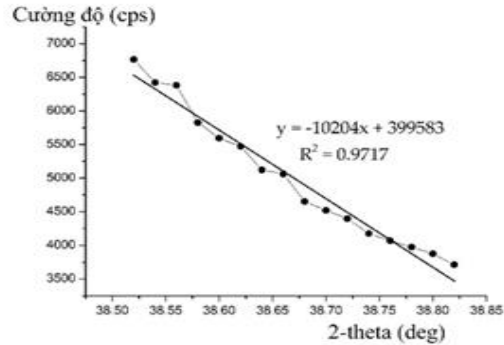
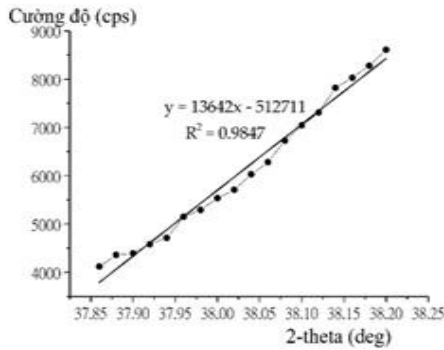
Hình 5. Phổ UV-Vis của GNP tại các giá trị pH khác nhau

Vì vậy, ở đây chúng tôi chọn pH = 11 và các yếu tố khác như trên để tiến hành điều chế vàng nano và khảo sát ứng dụng xúc tác.

### 3.6 Đặc trưng của vật liệu AuNPs

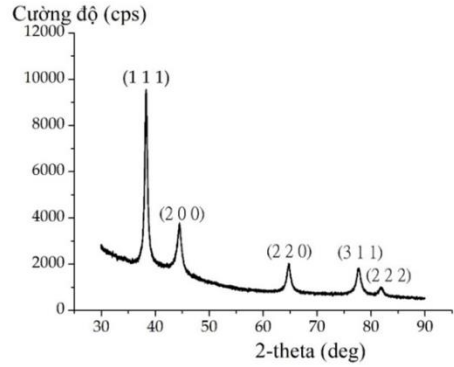
Kết quả đo gián đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu AuNPs được trình bày trên Hình 6. Từ kết quả XRD của Au, chúng tôi nhận thấy khi đo một góc rộng XRD (30÷90°), góc 2θ nằm trong khoảng 38,34; 44,48; 64,76; 78,44 và 81,84°, tương ứng với mặt (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) và (2 2 2) trong cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC) của kim loại Au (JCPDS file No. 04-0784) [7].

Từ đỉnh cực đại, chúng tôi xác định kích thước hạt dựa vào công thức Sherrer và độ bán rộng cực đại của đỉnh hấp thụ lớn nhất.

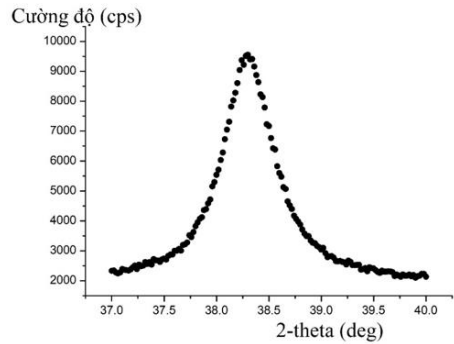


Hình 7. Đỉnh hấp phụ cực đại và đường hồi quy tuyến tính của nó

$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$ , trong đó  $\tau$  là đường kính bình quân của các vi tinh thể, bằng hoặc nhỏ hơn kích thước hạt;  $\beta$  là độ rộng tại một nửa của cường độ cực đại (FWHM) (radians);  $\theta$  là góc Bragg (đơn vị là °);  $\lambda$  là bước sóng của Au ( $\lambda = 1,540596 \text{ \AA}$ );  $k$  là hệ số Scherrer, giá trị mặc định là 0,9.



Hình 6. Giản đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu AuNPs



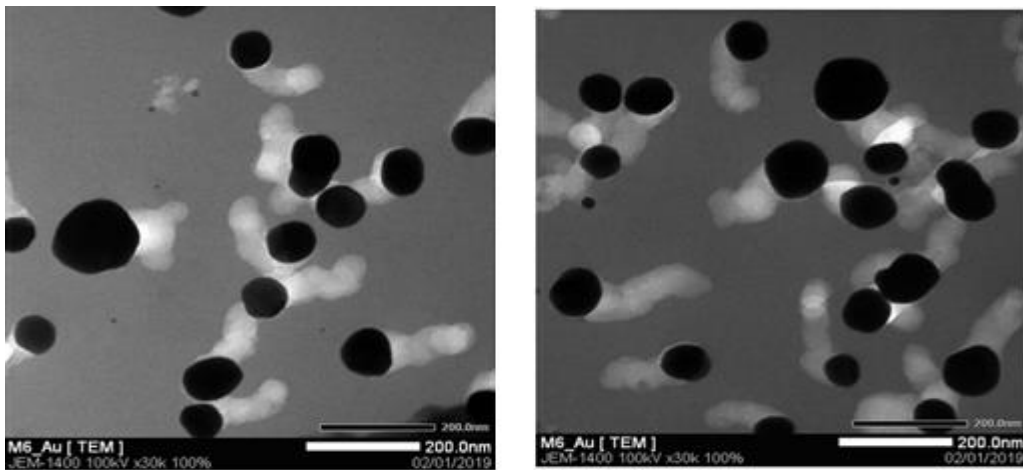
Từ đồ thị trên ta có 2 đường hồi quy tuyến tính như Hình 7:

Như vậy, chúng tôi đã chế tạo được hạt nano vàng với kích thước khoảng 22 nm tính theo công thức Sherrer bằng cách khử muối vàng bằng chất khử dextran.

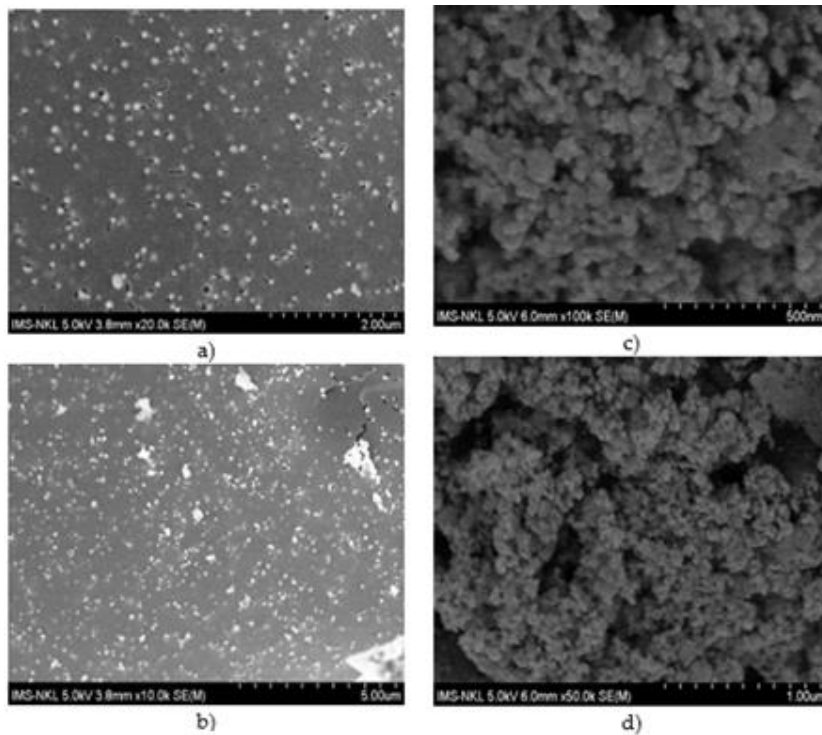
Kết quả hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phân bố kích thước của vật liệu AuNPs được trình bày trên Hình 8.

Ảnh TEM của các mẫu nano vàng ở Hình 8 cho thấy chúng có dạng hình cầu với độ đồng đều cao và kích thước dao động từ 30 đến 70 nm. Phần lớn hạt nano vàng có kích thước khoảng 40 nm.

Kết quả hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu AuNPs được trình bày ở Hình 9.



Hình 8. Ảnh TEM của AuNPs



Hình 9. Ảnh SEM của AuNPs có độ phân giải khác nhau

Các hạt vàng nano ở hình (a), (b) có dạng hình cầu với kích thước trung bình khoảng 50 nm và khá đồng đều.

Các hạt vàng nano ở hình (c), (d) có dạng hình cầu với kích thước trung bình khoảng 50 nm nhưng kết dính lại với nhau tạo thành các mảng.

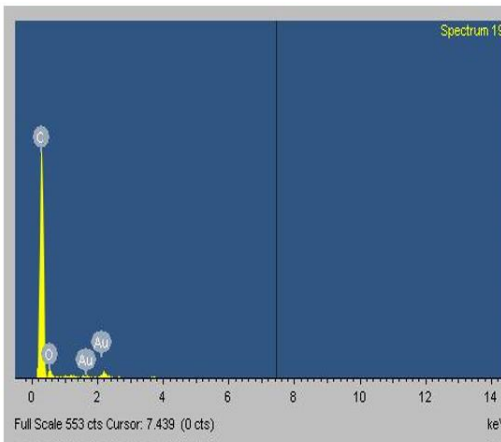
Điều này có nghĩa là đã có các hạt vàng nano bám trên bề mặt dextran và phân bố tương đối đồng đều.

Kết quả EDX của vật liệu AuNPs được trình bày trên Hình 10. Kết quả EDX cho thấy chỉ có các nguyên tố vàng và các nguyên tố trong thành phần của dextran là cacbon và oxy. EDX không hiệu quả với các nguyên tố nhẹ như H nên không xuất hiện trong kết quả. Điều này đã khẳng định vàng nano điều chế được không có tạp chất.

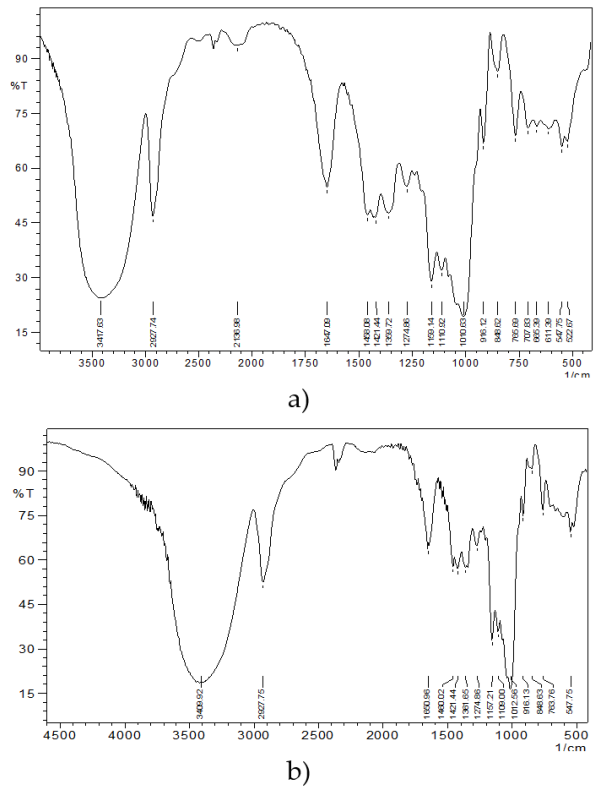
Kết quả ghi phổ FT-IR của vật liệu AuNPs/dextran được trình bày trên Hình 11.

**Bảng 3.** Thành phần nguyên tử

Thành phần	% khối lượng	% số nguyên tử
C	85,22	90,02
O	12,39	9,82
Au	2,39	0,15
Totals	100,00	



**Hình 10.** Kết quả EDX



**Hình 11.** Phổ FT-IR của dextran (a), AuNPs/dextran (b)

Từ phổ FT-IR chúng tôi nhận thấy rõ ràng có một sự không tương đồng nổi bật giữa dextran và AuNPs/denxtran. Cường độ đỉnh tại  $2927\text{ cm}^{-1}$  giảm từ dextran sang AuNPs/denxtran, trong khi đỉnh tại  $2927,74\text{ cm}^{-1}$  tăng lên ở AuNPs/dextran và đỉnh tại  $1355\text{--}1345\text{ cm}^{-1}$  được gán cho các nhóm C–OH cũng có sự thay đổi. Điều này chỉ ra rằng một số nhóm hydroxyl của dextran đã bị oxy hóa thành các nhóm andehit, liên quan đến việc khử Au(III) thành Au(0) [7].

### 3.7 Phản ứng khử 4-nitrophenol thành 4-aminophenol với xúc tác AuNPs/dextran

Phản ứng khử 4-nitrophenol thành 4-aminophenol thuận lợi về mặt nhiệt động học do có sự chênh lệch thế khử lớn giữa 4-NP ( $E_{4\text{-NP}/4\text{-AP}}^{\circ} = -0,76\text{ V}$ ) và  $\text{NaBH}_4$  ( $E_{\text{H}_3\text{BO}_3/\text{BH}_4}^{\circ} = -1,33\text{ V}$ ), nhưng bị hạn chế về mặt động học nếu không có chất xúc tác [19–21].



Khi chưa có AuNPs, độ hấp thụ của ion 4-nitrophenolat hầu như không thay đổi sau 30 phút phản ứng.

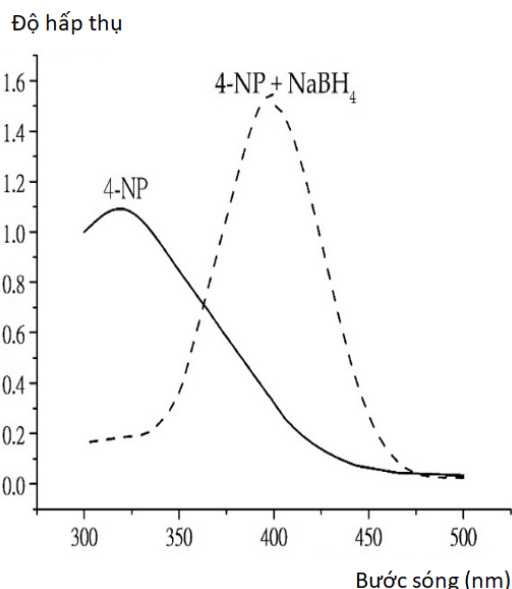
Khi thêm NaBH<sub>4</sub> vào dung dịch 4-NP, màu của dung dịch bị thay đổi từ màu phớt vàng sang màu vàng chanh, đậm. Điều này là do pH của dung dịch bị thay đổi từ môi trường axit yếu đến môi trường bazơ mạnh do sự có mặt của ion nitrophenolat [5]. Do đó, dung dịch 4-NP tinh khiết có đỉnh hấp thụ cực đại tại 318 nm đã chuyển sang 400 nm khi thêm NaBH<sub>4</sub> vào (Hình 11). Quá trình xúc tác của phản ứng này được theo dõi bằng phổ UV-Vis. Trước khi sử dụng chất xúc tác, chúng tôi theo dõi phản ứng trong dung dịch gồm 4-NP và NaBH<sub>4</sub>.

Quá trình khử đã không xảy ra, mặc dù NaBH<sub>4</sub> là chất khử mạnh. Cường độ hấp thụ ở 400 nm của ion nitrophenolat đã không thay đổi sau 30 phút (Hình 12). Khi thêm AuNPs vào dung dịch, 4-NP nhận electron từ bohiđrua và quá trình khử xúc tác của 4-NP thành 4-AP diễn ra nhanh chóng trên bề mặt hạt AuNPs [22, 23]. Hình 13 biểu diễn quá trình phản ứng khử 4-NP ở những khoảng thời gian khác nhau. Khi có mặt AuNPs và NaBH<sub>4</sub> thì 4-NP đã bị khử. Cường độ của các đỉnh hấp thụ tại 400 nm giảm dần theo thời gian và sau 18 phút đã hoàn toàn biến mất. Trong khi đó, một đỉnh hấp thụ mới xuất hiện ở 300 nm với cường độ tăng dần (Hình 13). Đỉnh mới này được cho là sự hấp thụ điển hình của 4-AP. Kết quả này chứng minh được quá trình khử xúc tác của 4-NP chỉ tạo ra duy nhất 4-AP và không có bất kỳ sản phẩm phụ nào [23].

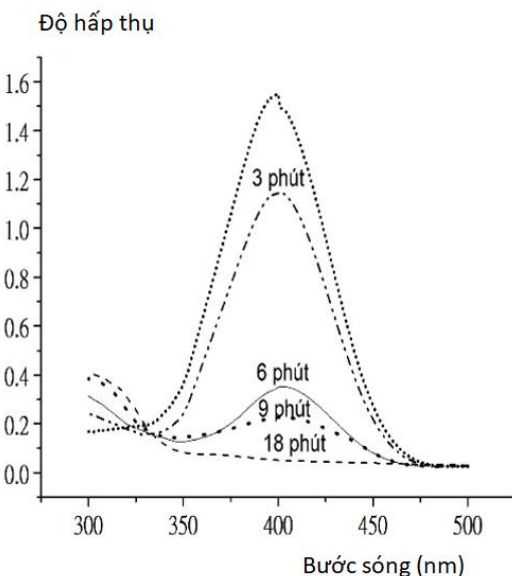
Khi nồng độ NaBH<sub>4</sub> lớn hơn nhiều so với nồng độ 4-NP, phản ứng khử 4-NP thành 4-AP tuân theo động học bậc 1 biểu kiến [24], nghĩa là tuân theo phương trình động học:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad \text{hay} \quad \ln \frac{A_0}{A_t} = kt \quad \text{vì:} \quad \frac{C_0}{C_t} = \frac{A_0}{A_t}$$

trong đó C<sub>0</sub> và C<sub>t</sub> là nồng độ của dung dịch 4-NP ở thời điểm ban đầu và ở thời điểm t; A<sub>0</sub> và A<sub>t</sub> là độ hấp thụ của dung dịch 4-NP ở thời điểm ban đầu và ở thời điểm t.



**Hình 12.** (a) Phổ UV-Vis của dung dịch 4-NP, (b) Hỗn hợp dung dịch 4-NP và NaBH<sub>4</sub>



**Hình 13.** Hoạt tính xúc tác của AuNPs đa nhánh được theo dõi bằng phổ UV-Vis ở các khoảng thời gian khác nhau

Mối quan hệ tuyến tính giữa  $\ln \frac{A_0}{A_t}$  và  $t$  (phút) ở 298 K và 308 K được trình bày trên Hình 14.

Dựa vào Hình 14a, xác định được hằng số tốc độ bậc một biểu kiến ở 298 K,  $k_{298} = 0,0659$  phút<sup>-1</sup> và ở Hình 14b, xác định được hằng số tốc độ bậc một biểu kiến ở 308 K,  $k_{308} = 0,0988$  phút<sup>-1</sup>. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng được tính theo biểu thức Arrhenius:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$$

trong đó  $E$  là năng lượng hoạt hóa (kJ/mol);  $A$  là hằng số đặc trưng cho phản ứng;  $R = 8,314$  J/mol.K;  $T$  là nhiệt độ phản ứng (K).

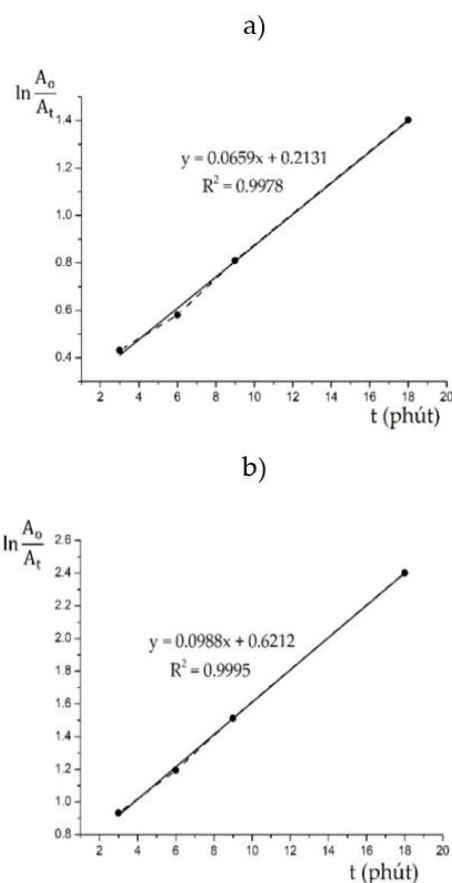
Kết quả tính được năng lượng hoạt hóa của phản ứng khử 4-NP thành 4-MP là  $E = 30.902$  J.mol<sup>-1</sup> = 30,9 kJ.mol<sup>-1</sup>. Giá trị này khá tương đồng với các nghiên cứu [14] là 31 kJ.mol<sup>-1</sup> và [25] là 38 kJ.mol<sup>-1</sup>.

#### 4 Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công AuNPs/dextran có kích thước trung bình là 22 nm, trên cơ sở các thông số tối ưu đã được khảo sát như: nồng độ axit cloroauric, nồng độ dextran, nhiệt độ, thời gian và pH phản ứng. Đã đánh giá hoạt tính xúc tác của AuNPs qua phản ứng khử 4-NP thành 4-MP với tác nhân khử NaBH<sub>4</sub>. Đã xác định được năng lượng hoạt hóa của phản ứng này là 30,9 kJ.mol<sup>-1</sup>, khá phù hợp với một số nghiên cứu trước đó.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.06-2017.311.



Hình 14. Mối quan hệ tuyến tính giữa  $\ln \frac{A_0}{A_t}$  và  $t$  (phút) ở (a) 298 K và (b) 308 K

#### Tài liệu tham khảo

- Huang HJ, Yu C, Chang HC, Chiu KP, Ming Chen H, Liu RS, Tsai DP. Plasmonic optical properties of a single gold nano-rod. *Optics Express*. 2007;15(12): 7132-7139.
- Hien NQ, Phu DV, Lan NTK, Anh NT, Dung NX, Du BD, Phong NTP, Cam BD. Chế tạo vàng nano bằng phương pháp chiếu xạ. *Vietnam Journal of Chemistry*. 2009;47(2):174-179.
- Campbell CT, Sharp JC, Yao YX, Karp EM, Silbaugh TL. Insights into catalysis by gold nanoparticles and their support effects through surface science studies of model catalysts. *Faraday Discussions*. 2011; 152:227-239.
- Du J, Yue R, Ren F, Yao Z, Jiang F, Yang P, Du Y. Simultaneous determination of uric acid and dopamine using a carbon fiber electrode modified

- by layer-by-layer assembly of graphene and gold nanoparticles. *Gold Bulletin*. 2013;46(3):137-144.
5. Kannan P, John SA. Determination of nanomolar uric and ascorbic acids using enlarged gold nanoparticles modified electrode. *Analytical Biochemistry*. 2009;386(1):65-72.
  6. Huang X, Neretina S, El-Sayed MA. Gold Nanorods: From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications. *Advanced Materials*. 2009 ;21(48):4880-4910.
  7. Wu H, Luo Y, Huang Y, Dong Q, Hou C, Huo D, Zhao J, Lei Y. A Simple SERS-Based Trace Sensing Platform Enabled by AuNPs-Analyte/AuNPs Double-Decker Structure on Wax-Coated Hydrophobic Surface. *Frontiers in Chemistry*. 2018;6.
  8. Cai W. Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology. *Nanotechnology, Science and Applications*. 2008;1:17-32.
  9. Trung NC, Nguyệt TTM, Huấn NQ, Nghiệm LX, Thi ND, Chân ĐT, Chi TT, Trung NQ. Nghiên cứu công nghệ chế tạo và hoạt tính xúc tác của nano vàng trên chất mang Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Vietnam Journal of Chemistry*. 2007;45(6):671-675.
  10. Choofong S, Suwanmala P, Pasanphan W. Water-soluble chitosan-gold composite nanoparticles: Preparation by radiolysis method. In: ICCM International Conferences on Composite Materials; 2011 August 21-26; Jeju, Korea.
  11. Bai L, Dong C, Zhang Y, Li W, Chen J. Comparative Studies on the Quick Recognition of Melamine Using Unmodified Gold Nanoparticles and p-Nitrobenzenesulfonic Grafted Silver Nanoparticles. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2011; 58(7):846-852.
  12. Banoee M, Mokhtari Nori N, Akhavan Sepahi A, Fesharaki PJ, Ehsanfar Z, Khoshayand M, et al. The green synthesis of gold nanoparticles using the ethanol extract of black tea and its tannin free fraction. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*. 2010;7:48-53.
  13. Long NN, Vu LV, Kiem CD, Doanh SC, Nguyet CT, Hang PT, Thien ND, Quynh LM. Synthesis and optical properties of colloidal gold nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*. 2009; 187:012026.
  14. Kuroda K, Ishida T, Haruta M. Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009;298(1-2):7-11.
  15. Macqueen A. Factors that Affect the Synthesis of Gold Nanorods. *REU Research Accomplishments*. 2007:32-33.
  16. Busbee B, Obare S, Murphy C. An Improved Synthesis of High-Aspect-Ratio Gold Nanorods. *Advanced Materials*. 2003;15(5):414-416.
  17. Holden MS, Nick KE, Hall M, Milligan JR, Chen Q, Perry CC. Synthesis and catalytic activity of pluronic stabilized silver-gold bimetallic nanoparticles. *RSC Adv*. 2014;4(94):52279-52288.
  18. Tang JQ, Zhang N, Man SQ. Green Synthesis of Monodispersity Gold Nanoparticles with Dextran. *Key Engineering Materials*. 2017;727:365-368.
  19. Liu J, Qin G, Raveendran P, Ikushima Y. Facile "Green" Synthesis, Characterization, and Catalytic Function of  $\beta$ -D-Glucose-Stabilized Au Nanocrystals. *Chemistry - A European Journal*. 2006;12(8):2131-2138.
  20. Goia DV. Preparation and formation mechanisms of uniform metallic particles in homogeneous solutions. *Journal of Materials Chemistry*. 2004;14(4):451.
  21. Park K. Synthesis, Characterization, and Self – Assembly of Size Tunable Gold Nanorods. Georgia Institute of Technology; 2006.
  22. Murugadoss A, Chattopadhyay A. Surface Area Controlled Differential Catalytic Activities of One-Dimensional Chain-like Arrays of Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(30):11265-11271.
  23. Baruah B, Gabriel GJ, Akbashev MJ, Booher ME. Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Stabilized by Cationic Polynorbornenes and Their Catalytic Activity in 4-Nitrophenol Reduction. *Langmuir*. 2013;29(13):4225-4234.
  24. Chiu C, Chung P, Lao K, Liao C, Huang MH. Facet-Dependent Catalytic Activity of Gold Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra toward 4-Nitroaniline Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(44):23757-23763.
  25. Panigrahi S, Basu S, Praharaj S, Pande S, Jana S, Pal A, Ghosh SK, Pal T. Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(12):4596-4605.