

Tổng hợp và khảo sát khả năng dẫn điện của màng nano bạc trên đế giấy

Huỳnh Trọng Kha, Nguyễn Hải Đăng, Nguyễn Hoàng Long, Văng Thị Diễm Hương, Nguyễn Thị Cẩm Tiên, Vũ Đức Lâm, Vũ Năng An*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Bài báo trình bày việc điều chế các hạt nano bạc (Ag NPs) bằng phương pháp khử–bảo vệ hóa học. Quá trình này được thực hiện trong pha nước với hỗn hợp bao gồm silver nitrate (AgNO_3), hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), sodium borohydride (NaBH_4) và hydrazine ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$). Ag NPs sau khi tổng hợp được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và quang phổ tử ngoại–khả kiến (UV–Vis). Kết quả ảnh TEM cho thấy Ag NPs có độ tinh khiết cao với kích thước 20–50 nm. Dung dịch Ag NPs hấp thụ UV–Vis mạnh trong vùng bước sóng 420 nm và có màu nâu đen dưới ánh sáng khả kiến. Độ ổn định của dung dịch Ag NPs được duy trì sau thời gian bảo quản 60 ngày. Độ dẫn của dung dịch Ag NPs phụ thuộc vào nồng độ ion Ag^+ ban đầu của AgNO_3 , hàm lượng chất bảo vệ HPMC, loại chất khử, môi trường và cả thứ tự sử dụng chất khử trong quá trình tổng hợp. Tiếp đến, dung dịch Ag NPs được phủ tạo màng trên đế giấy. Độ dày của màng thu được khoảng 49,2 μm theo kết quả phân tích từ kính hiển vi Leica 2500 DM và độ dẫn điện được khảo sát bằng phương pháp bốn mũi dò. Màng có khả năng dẫn điện và làm sáng đèn LED khi sử dụng nguồn điện một chiều 9 V. Các kết quả trên cho thấy Ag NPs được chế tạo có tiềm năng ứng dụng làm mực dẫn điện trong các thiết bị điện tử dẻo.

Từ khoá: Hạt nano Ag, khử hóa học, vật liệu dẫn điện, phương pháp bốn mũi dò

MỞ ĐẦU

Công nghệ in phun (Inkjet printing) hiện nay đang được nghiên cứu rộng rãi để chế tạo các linh kiện cùng các thiết bị trong lĩnh vực điện tử. Nguyên lý của kỹ thuật này dựa trên quá trình lắng đọng các hạt vật liệu với các tính chất điện mong muốn trên một đế nền, tiếp đến là chế tạo đế nền thành các linh kiện dẫn điện trong các thiết bị như pin quang điện (photovoltaic cells), diod phát quang (LEDs), màng bán dẫn hữu cơ, màn hình hiển thị...^{1,2} Những ưu điểm của công nghệ in phun có thể kể đến như quy trình chế tạo đơn giản, chi phí thấp, lượng vật liệu dư thừa thải ra ít và có khả năng tương thích với khá nhiều đế nền³⁻⁵. Đặc điểm của quá trình là mực lưu trữ trong hộp mực sẽ được phun ra một lượng chính xác qua các đầu phun⁶. Điều này giúp cho kỹ thuật này rất hữu hiệu cho quá trình chế tạo các mạch thiết bị linh kiện điện tử, cảm biến và các vật liệu in khác so với các phương pháp thông dụng trước đây, thí dụ như phủ giọt (drop casting) hoặc dập khuôn (stamping). Một trong những thành phần quan trọng nhất trong công nghệ in phun điện tử là vật liệu dẫn điện. Một số loại vật liệu dẫn điện đã được nghiên cứu, như polymer dẫn điện^{7,8}, carbon⁹⁻¹¹, graphene^{12,13}, các hợp chất cơ kim¹⁴, tiền chất kim loại^{2,15} và các hạt

nano kim loại¹⁶. Đối với polymer dẫn điện, carbon và graphene thì độ dẫn điện (thường là 10 đến 10^2 S.cm^{-1}) nhỏ hơn rất nhiều so với độ dẫn của kim loại (thường là 10^4 đến 10^5 S.cm^{-1})¹⁷. Khi sử dụng các hợp chất cơ kim hoặc tiền chất kim loại có nhược điểm là phải xử lý nhiệt ($> 250^\circ\text{C}$) để khử các tiền chất kim loại, nên không thích hợp để in trên chất nền là các loại polymer có khả năng chịu nhiệt thấp. Hiện nay các hệ huyền phù của các hạt nano kim loại được xem là ứng cử viên triển vọng nhất. Human và cộng sự¹⁸ đã thực hiện việc tổng hợp mực dẫn nano đồng có độ dẫn điện gần bằng với kim loại đồng (Cu) ở dạng khối. Đường kính nano Cu phân tán trong mực khoảng 10,5 nm và độ đa phân tán có giá trị thấp. Hai yếu tố cơ bản để tổng hợp thành công mực in loại này là hạt nano kim loại phải có kích thước nhỏ, khoảng 10 nm và ổn định trong môi trường oxy hóa. Trong số các hạt nano kim loại, bạc (Ag) vẫn là một trong những lựa chọn tốt nhất để ứng dụng làm mực dẫn điện so với các vật liệu khác, do tính dẫn điện và nhiệt của Ag cao, bền hóa học, giá thành tương đối thấp (so với vàng hoặc graphene) cùng khả năng dẫn điện của cả dạng oxide³. Ngoài ra, các hạt nano bạc (Ag NPs) có nhiệt độ nóng chảy thấp, điều này thuận lợi cho việc tạo ra các màng mỏng dẫn điện trên các

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Liên hệ

Vũ Năng An, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: vnana@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 21-5-2022
- Ngày chấp nhận: 17-7-2023
- Ngày đăng: 30-9-2023

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i3.1192>



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: Kha H T, Đăng N H, Long N H, Hương V T D, Tiên N T C, Lâm V D, An V N. Tổng hợp và khảo sát khả năng dẫn điện của màng nano bạc trên đế giấy. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2023; 7(3):2686-2698.

để nền, thí dụ như polymer và các loại giấy^{5,19,20}, vốn có khả năng chịu nhiệt thấp. Trong lĩnh vực chế tạo mực in trên nền Ag NPs, hai yếu tố rất quan trọng quyết định đến chất lượng mực in là độ bền phân tán cao cùng khả năng dẫn điện tốt ở nhiệt độ thấp⁴. Có nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp và ổn định Ag NPs nhằm ứng dụng trong lĩnh vực mực dẫn điện. Ag NPs có thể được chế tạo với các nồng độ, hình thái, kích thước và hình dạng khác nhau tùy vào phương pháp tổng hợp²¹. Trong số đó phổ biến nhất là các phương pháp khử hóa học, khử điện hóa, khử quang hóa, bốc bay nhiệt và kỹ thuật polyol²²⁻²⁶. Các phương pháp trên được sử dụng rộng rãi nhờ các ưu điểm là giá thành rẻ, thuận tiện và có thể chế tạo ở quy mô lớn. Tuy nhiên nhược điểm của các quy trình này là sử dụng các chất khử hữu cơ và vô cơ không thân thiện với môi trường và gây độc hại cho con người^{19,27}. Ngoài ra, một khó khăn nữa là quá trình kiểm soát sự phân bố kích thước của Ag NPs, đặc biệt là ở nồng độ cao. Hơn nữa, sự kết tụ của Ag NPs trong mực dẫn điện sẽ làm giảm chất lượng của mực một cách đáng kể. Để kiểm soát kích thước của Ag NPs và cải thiện độ phân tán tốt hơn, một lượng tương đối lớn hợp chất bảo vệ, thường được thêm vào phản ứng trong quá trình tổng hợp. Điều này cản trở đáng kể tính linh động của các điện tử giữa Ag NPs và làm tăng chi phí sản xuất.

Xuất phát từ ý tưởng tổng hợp một loại vật liệu có tính chất tương tự như mực viết đồng thời khi khô có khả năng dẫn điện, Ag NPs được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học, sử dụng hợp chất bảo vệ Ag NPs là hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). Tiếp đến, vật liệu Ag NPs được khảo sát khả năng dẫn điện trên đế giấy, với định hướng sử dụng để vẽ mạch điện hoặc làm lớp phủ để đo các vật liệu bán dẫn. Ag NPs được tổng hợp ở các nồng độ tiền chất Ag và hợp chất khử khác nhau. Hình thái và kích thước hạt thông qua ảnh TEM, phổ hấp thụ UV-Vis, độ dẫn dạng dung dịch, điện trở của vật liệu sau khi tạo màng được khảo sát bằng phương pháp bốn mũi dò và lấp mạch đèn LED.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC, Hi90SH) được cung cấp bởi hãng Shin-etsu (Nhật Bản), với các thông số kỹ thuật như sau: Độ nhớt của dung dịch 2% (khối lượng) là 100.000 mPa·s (cps), đo tại 20°C, cùng độ thay thế của thành phần methoxy là 1,4 và hydroxypropyl là 0,2. Hydrazine (dung dịch 50%) cùng tiền chất của Ag là AgNO₃ đều là dạng thương mại, có xuất xứ từ Trung Quốc. Sodium borohydride

(NaBH₄) là hóa chất tinh khiết được mua từ hãng Merck (Đức). Polyvinyl alcohol (PVA, M_w 13.000–23.000 amu, độ thủy phân 87–89%) và trisodium citrate (TSC) là hóa chất thương mại của Trung Quốc. Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) và polyvinyl pyrrolidone (PVP-K30, M_n 40.000 amu) được mua từ hãng Himedia, Ấn Độ. Tất cả các hóa chất đều được sử dụng trực tiếp và pha trong nước cất 2 lần mà không cần qua bất kỳ quá trình tinh chế nào.

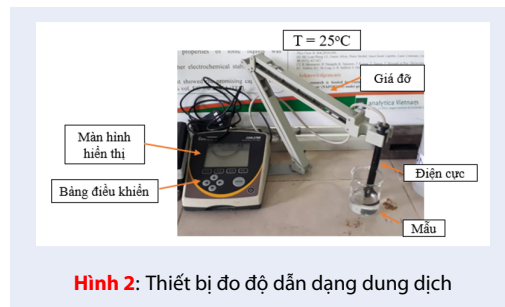
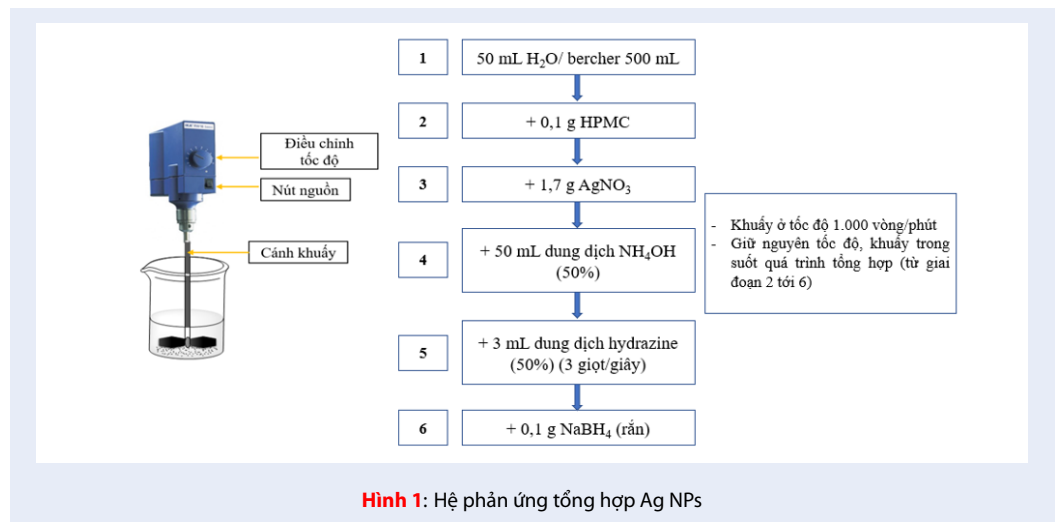
Quy trình tổng hợp nano bạc

Dung dịch nano Ag (Ag NPs) được tổng hợp bằng phương pháp dung dịch, sử dụng tiền chất của Ag là AgNO₃, hợp chất bảo vệ là HPMC cùng các chất khử là hydrazine hoặc/và NaBH₄. Hệ phản ứng được thực hiện đơn giản bằng cách khuấy cơ học hỗn hợp trên trong becher 500 mL. Dung dịch có độ dẫn tốt nhất trong nghiên cứu này được tổng hợp khi sử dụng nồng độ Ag⁺ ban đầu là 10.000 ppm, hàm lượng hợp chất bảo vệ HPMC là 0,1% theo khối lượng với lần lượt hai chất khử là hydrazine và NaBH₄. Dung dịch trên được tổng hợp với các bước được thiết lập tuần tự như trên Hình 1. Đầu tiên, HPMC (0,1 g) được thêm vào 50 mL nước cất. Hỗn hợp được khuấy cho đến khi HPMC tan hoàn toàn, thu được dung dịch trong suốt. Sau đó, AgNO₃ (1,7 g) được thêm vào và dung dịch tiếp tục được khuấy đều trong 30 phút. Tiếp đến, 50 mL dung dịch NH₄OH (50%) được thêm vào hỗn hợp. Quá trình phản ứng xảy ra khi 3 mL chất khử hydrazine (dung dịch 50%) được nhỏ giọt vào hỗn hợp với tốc độ 3 giọt/giây. Cuối cùng, NaBH₄ (0,1 g) được thêm tiếp vào và hỗn hợp được tiếp tục khuấy trong 30 phút. Hệ phản ứng trong các bước trên được khuấy ở tốc độ không đổi trong suốt quá trình tổng hợp. Ngoài ra, nghiên cứu cũng khảo sát ảnh hưởng của các loại chất bảo vệ, chất khử và môi trường đến độ dẫn của dung dịch Ag NPs tạo thành.

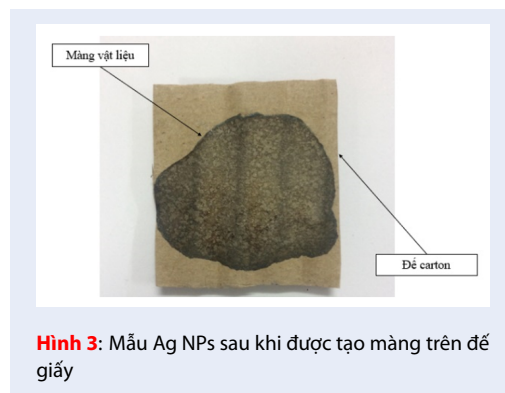
Phương pháp nghiên cứu

Kích thước và hình thái của Ag NPs được xác định qua ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị JEM 1400 (JEOL) với thế gia tốc 100 kV. Mẫu đo TEM được nhỏ lên trên lưới đồng và phủ lên một lớp carbon mỏng, tiếp đến mẫu được sấy khô trước khi phân tích. Phổ hấp thụ UV-Vis của các dung dịch được đo tại nhiệt độ phòng bằng máy quang phổ UV-VIS-NIR-V670 (Jasco), trong vùng 200–800 nm, với tốc độ 400 nm/phút.

Dung dịch được đo điện trở suất trên máy đo độ dẫn dung dịch Oakon 2700 Bechtol Meter (Hình 2). Điện cực được nhúng ngập vào dung dịch cần đo, sau đó chờ cho giá trị ổn định và ghi nhận kết quả, mỗi mẫu được đo 3 lần và lấy giá trị trung bình.



Mẫu dạng màng được tạo ra bằng cách lấy dung dịch nano bạc sau khi tổng hợp (2 mL) phủ lên bia carton (kích thước 3 x 4 cm) để khô tự nhiên trong 10–15 phút, thu được mẫu như Hình 3. Sau đó các màng này được đo điện trở trên thiết bị đo 4 mũi dò với cấu tạo thiết bị được mô tả trên Hình 4.



Khảo sát ảnh hưởng của hợp chất bảo vệ và hợp chất khử

Mục tiêu là tổng hợp dung dịch nano Ag có nồng độ cao, ứng dụng cho vật liệu dẫn điện và đặc biệt là trong dung dịch không có polymer dẫn. Độ dẫn điện trong trường hợp này phụ thuộc vào hàm lượng nano Ag. Do nồng độ của ion Ag^+ ban đầu ảnh hưởng trực tiếp tới quá trình tổng hợp Ag NPs: nếu lượng Ag^+ quá ít, có thể ảnh hưởng đến độ dẫn, còn quá nhiều sẽ gây lãng phí. Trong phương pháp dung dịch, hợp chất bảo vệ đóng một vai trò quan trọng trong việc hình thành Ag NPs. Chọn hợp chất bảo vệ thích hợp giúp duy trì độ bền vững và tránh hiện tượng kết tụ của Ag NPs. Ag NPs được tổng hợp ở nồng độ ion Ag^+ ban đầu là 10.000 ppm với các loại hợp chất bảo vệ khác nhau là PVA, CTAB, TSC, PVP và HPMC. Ảnh hưởng của loại hợp chất bảo vệ ở các nồng độ khác nhau được tổng kết trong Bảng 1. Bảng 1 cho thấy ở nồng độ ion Ag^+ ban đầu là 10.000 ppm, chỉ duy nhất HPMC cho hiệu quả bảo vệ tốt nhất. Dung dịch Ag NPs sau tổng hợp không xảy ra hiện tượng sa lắng, ngay cả khi sử dụng HPMC có hàm lượng nhỏ là 0,1% theo khối lượng. Thành phần thứ hai ảnh hưởng lớn đến

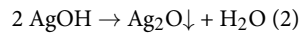
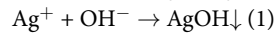
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

chất lượng của Ag NPs là hợp chất khử. Hiện nay một số hợp chất khử ion Ag^+ tạo thành Ag NPs có tính thân thiện với môi trường như glucose, dịch chiết từ thực vật, ascorbic acid... đang được sử dụng phổ biến. Tuy nhiên nhược điểm của những loại hợp chất này thường có hoạt tính khử yếu, không phù hợp cho việc tổng hợp Ag NPs có hàm lượng cao. Trong nghiên cứu này, Ag NPs được tổng hợp và khảo sát độ dẫn điện bằng cách sử dụng hai loại hợp chất khử có hoạt tính khử mạnh là hydrazine và $NaBH_4$. Ảnh hưởng của nồng độ từng loại hợp chất khử đến quá trình tổng hợp Ag NPs khi sử dụng chất bảo vệ là HPMC với hàm lượng 0,1% theo khối lượng được thể hiện trên Bảng 2 và Bảng 3.

Các kết quả ghi nhận về hiện tượng của dung dịch tổng hợp Ag NPs khi thay đổi hàm lượng từng loại hợp chất khử (Bảng 2 và Bảng 3) cho thấy đối với hợp chất khử ở dạng lỏng, như hydrazine, hàm lượng tốt nhất là 3,0% theo thể tích; riêng đối với hợp chất khử ở dạng rắn như $NaBH_4$, hàm lượng tốt là 0,1% theo khối lượng. Nghiên cứu cũng khảo sát hiện tượng của dung dịch Ag NPs trong quá trình tổng hợp khi sử dụng đồng thời hỗn hợp hai loại hợp chất khử gồm hydrazine và $NaBH_4$ với hàm lượng cố định như trên. Hiện tượng của dung dịch Ag NPs trong quá trình tổng hợp khi thay đổi thứ tự chất khử thêm vào được trình bày trong Bảng 4.

Khảo sát ảnh hưởng của pH

Trong quá trình khử ion Ag^+ , pH có vai trò quan trọng đến việc hình thành Ag NPs. Việc sử dụng lượng lớn $AgNO_3$ làm cho pH trong dung dịch giảm, dẫn đến quá trình khử tiếp theo sẽ khó khăn hơn. Thêm vào đó, khi tiến hành tổng hợp nano bạc trong môi trường có pH từ 8 trở lên, phản ứng tạo ra lượng kết tủa lớn [Phương trình (1) và (2)] làm sai lệch nồng độ nano bạc tổng trong dung dịch.



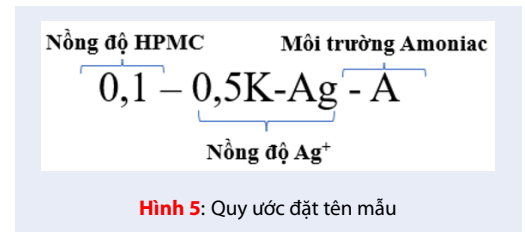
Vì vậy, trong nghiên cứu này, dung dịch được điều chỉnh ở pH 7,0–7,5 qua việc hòa tan muối $AgNO_3$ vào dung dịch NH_4OH (50%) với mục đích để cho quá trình khử diễn ra dễ dàng và không làm ảnh hưởng tới nồng độ bạc tổng trong dung dịch. Các phản ứng xảy ra với ion Ag^+ được liệt kê trong các phương trình (1), (2) và (3).



Theo công bố của Tetsu Yonezawa cùng các cộng sự (2018)²⁷ khi tổng hợp Ag NPs từ $AgNO_3$ và $[Ag(NH_3)_2]^{2+}$, kết quả cho thấy sử dụng tác chất $AgNO_3$ thì việc ion Ag^+ không bị khử hoàn toàn so với sử dụng tác chất $[Ag(NH_3)_2]^{2+}$.

Kết quả độ dẫn điện của các dung dịch nano Ag

Các dung dịch Ag NPs sau khi tổng hợp được đo độ dẫn điện nhằm khảo sát ảnh hưởng của các thông số như môi trường, nồng độ ion Ag^+ ban đầu, tác nhân khử lên độ dẫn điện của dung dịch. Nồng độ ion Ag^+ ban đầu được khảo sát ở 500–40.000 ppm. Các tác nhân khử không những được khảo sát khi sử dụng từng tác nhân riêng lẻ như hydrazine (H_2N-NH_2) hoặc $NaBH_4$ mà còn được khảo sát khi kết hợp cả hai loại chất khử theo trình tự như được trình bày tại Bảng 4. Ngoài ra, độ dẫn điện của dung dịch Ag được tổng hợp trong điều kiện có và không có sự hiện diện của NH_4OH đóng vai trò là môi trường cũng được khảo sát, nhằm đưa ra kết luận chính xác cho việc tổng hợp loại vật liệu dẫn điện này. Để thuận tiện, các dung dịch Ag NPs sẽ được ký hiệu theo trật tự được quy ước trên Hình 5. Kết quả độ dẫn điện của các dung dịch được trình bày trên Hình 6 và Hình 7.



Kết quả độ dẫn điện trên Hình 6 và Hình 7 cho thấy, khi tăng nồng độ ion Ag^+ ban đầu thì độ dẫn của dung dịch thu được sau quá trình tổng hợp có xu hướng tăng. Độ dẫn của dung dịch tổng hợp có NH_4OH cao hơn so với những dung dịch tổng hợp trong môi trường không có NH_4OH . Độ dẫn điện của dung dịch tăng mạnh khi nồng độ Ag^+ sử dụng ban đầu là 10.000 ppm trở lên. Kết quả này cho thấy, khi nồng độ ion Ag^+ ban đầu tăng và môi trường tổng hợp có tính kiềm nhẹ thì hàm lượng Ag NPs tạo thành nhiều, do đó độ dẫn của dung dịch tăng. Ngoài ra, khi nồng độ ion Ag^+ sử dụng ban đầu là 10.000 ppm trở lên thì những dung dịch có sử dụng hỗn hợp hai chất khử là hydrazine và $NaBH_4$ đã có độ dẫn cao hơn so với những dung dịch có cùng nồng độ ion Ag^+ nhưng chỉ sử dụng một chất khử riêng lẻ. Hơn nữa, trong trường hợp này những dung dịch sử dụng chất khử H_2N-NH_2 trước rồi mới đến $NaBH_4$ đã có độ dẫn cao hơn so với dung dịch sử dụng cả hai chất khử nhưng theo thứ tự ngược lại. Khi sử dụng hàm lượng chất bảo vệ HPMC là 0,1 và 0,2% (theo khối lượng) ở cùng nồng độ ion Ag^+ ban đầu là 40.000 ppm thì kết quả cho thấy khi sử dụng nồng độ HPMC là 0,1%, dung dịch được tổng hợp trong môi trường NH_4OH có độ dẫn cao

Bảng 1: Ảnh hưởng của các loại hợp chất bảo vệ khác nhau đến sự bền vững của dung dịch Ag NPs sau tổng hợp

Hợp chất bảo vệ	Hàm lượng (% khối lượng)						
	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10
PVA	X	X	X	X	X	Sa lắng sau 20 phút	Sa lắng sau 40 phút
CTAB	X	X	X	X	X	Sa lắng sau 5 phút	Sa lắng sau 30 phút
TSC	X	X	X	X	X	Sa lắng sau 20 phút	Sa lắng sau 60 phút
PVP	X	X	X	X	X	Sa lắng sau 45 phút đồng thời dung dịch trở nên đặc hơn	Sa lắng sau 12 giờ đồng thời dung dịch trở nên đặc hơn
HPMC	Không sa lắng	Không sa lắng	Không sa lắng	Không sa lắng			

X: sa lắng nhanh

Bảng 2: Khảo sát ảnh hưởng nồng độ của chất khử hydrazine

Hydrazine (% thể tích)	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
Hiện tượng	Dung dịch không màu chuyển từ sang màu xám nhạt.	Dung dịch từ màu nâu chuyển từ sang màu xám đậm.	Màu của dung dịch bắt đầu đậm hơn.	Màu dung dịch trở nên đậm hơn, chuyển từ từ sang màu đen và có thêm bọt khí.	Dung dịch chuyển sang màu đen.	Màu dung dịch không có sự thay đổi đáng kể và không xuất hiện gì thêm.

Bảng 3: Khảo sát ảnh hưởng nồng độ của chất khử NaBH₄.

NaBH ₄ (% khối lượng)	0,05	0,075	0,1	0,2
Hiện tượng	Dung dịch không màu chuyển sang màu vàng đậm và có bọt khí.	Màu của dung dịch đậm hơn và có bọt khí sinh ra.	Màu của dung dịch chuyển sang màu nâu và có sinh ra bọt khí.	Màu của dung dịch không thay đổi đáng kể và chỉ sinh thêm bọt khí nhiều hơn.

Bảng 4: Hiện tượng của dung dịch Ag NPs trong quá trình tổng hợp khi thay đổi thứ tự chất khử thêm vào

Thứ tự chất khử thêm vào	Hiện tượng
1. NaBH ₄ 2. Hydrazine	Dung dịch từ không màu chuyển sang màu nâu, khi cho tiếp hydrazine vào thì màu dung dịch chuyển sang xám và có sinh ra bọt khí.
1. Hydrazine 2. NaBH ₄	Dung dịch từ không màu chuyển sang đen, khi cho tiếp NaBH ₄ vào thì thấy có xuất hiện bọt khí đồng thời độ nhớt của dung dịch tăng.

hơn (Hình 8). Ảnh hưởng của môi trường NH_4OH đến độ dẫn điện của dung dịch Ag NPs được tóm tắt trên Hình 9. Kết quả cho thấy môi trường NH_4OH gần như không ảnh hưởng đến độ dẫn điện của dung dịch Ag NPs khi nồng độ ion Ag^+ ban đầu sử dụng dưới 10.000 ppm. Khi nồng độ ion Ag^+ từ 10.000 ppm trở lên, độ dẫn điện của dung dịch có sự khác nhau nhiều khi thực hiện phản ứng trong môi trường có và không có NH_4OH . Nguyên nhân của hiện tượng này có thể là do khi tăng nồng độ ion Ag^+ ban đầu đã làm cho pH trong dung dịch giảm, dẫn đến quá trình khử tiếp theo khó khăn hơn. Việc thực hiện phản ứng trong môi trường NH_4OH giúp môi trường có pH ổn định ở 7,0–7,5, qua đó quá trình khử diễn ra dễ dàng, hàm lượng Ag NPs tạo ra nhiều hơn, dẫn đến dung dịch có độ dẫn điện cao hơn. Như vậy, độ dẫn của dung dịch Ag NPs phụ thuộc vào nồng độ ion Ag^+ ban đầu, hàm lượng hợp chất bảo vệ HPMC, loại hợp chất khử, môi trường và cả thứ tự sử dụng chất khử trong quá trình tổng hợp.

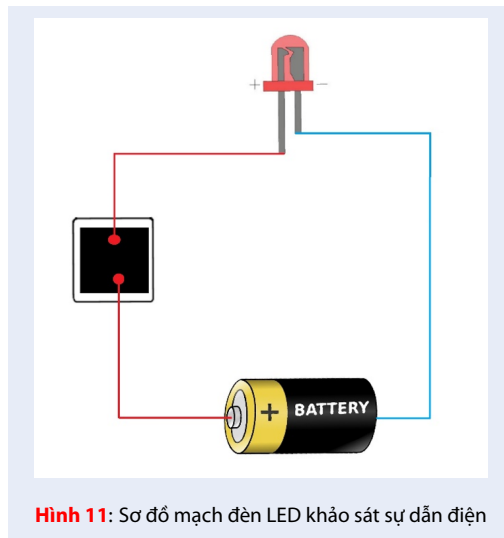
Tổng hợp các kết quả trên cho thấy hầu hết dung dịch Ag NPs sau khi tổng hợp đều có khả năng dẫn điện. Tiếp đến, các dung dịch trên được tạo màng trên đế giấy và tiến hành khảo sát điện trở bằng phương pháp bốn mũi dò để kiểm chứng khả năng dẫn điện của các mẫu màng.

Khảo sát độ dẫn điện của các mẫu màng

Các dung dịch Ag NPs sau khi tổng hợp được tạo màng trên đế giấy (Hình 3) và tiến hành đo độ dày. Nhược điểm của việc tạo màng trên đế giấy là độ dày của màng không thể xác định được bằng kính hiển vi lực điện tử (AFM) hoặc kính hiển vi kim tương. Đây là hai phương pháp phân tích đòi hỏi vật liệu phải được tạo màng trên đế thủy tinh. Vì vậy, trong nghiên cứu này độ dày của màng được đo bằng kính hiển vi Leica 2500 DM và kết quả được hiển thị trên Hình 10, với độ dày của màng thu được khoảng 49,2 μm .

Tiếp đến, tất cả các màng vật liệu được kiểm tra độ dẫn bằng việc lắp mạch đèn LED. Sơ đồ mạch đèn LED khảo sát độ dẫn điện của vật liệu được thể hiện trên Hình 11.

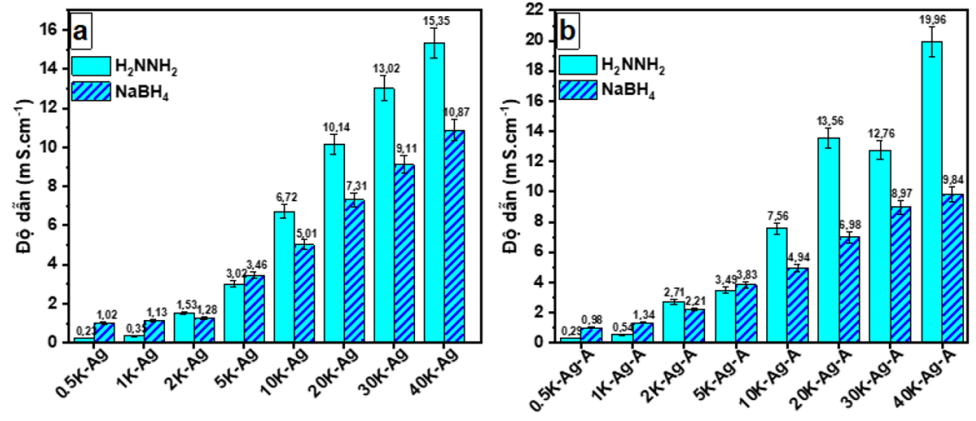
Kết quả khảo sát độ dẫn của các mẫu màng thông qua mạch đèn LED cho thấy đối với những dung dịch Ag NPs sử dụng từng hợp chất khử riêng lẻ trong quá trình tổng hợp thì không làm sáng đèn, nghĩa là không dẫn điện. Khi nồng độ ion Ag^+ ban đầu sử dụng thấp hơn 40.000 ppm, đèn LED chỉ sáng đối với những màng được tạo thành từ dung dịch Ag NPs được khử lần lượt với hỗn hợp chất khử hydrazine và NaBH_4 trong môi trường có amonia. Trong điều kiện này, dung dịch Ag NPs được chế tạo ở nồng độ Ag^+ ban



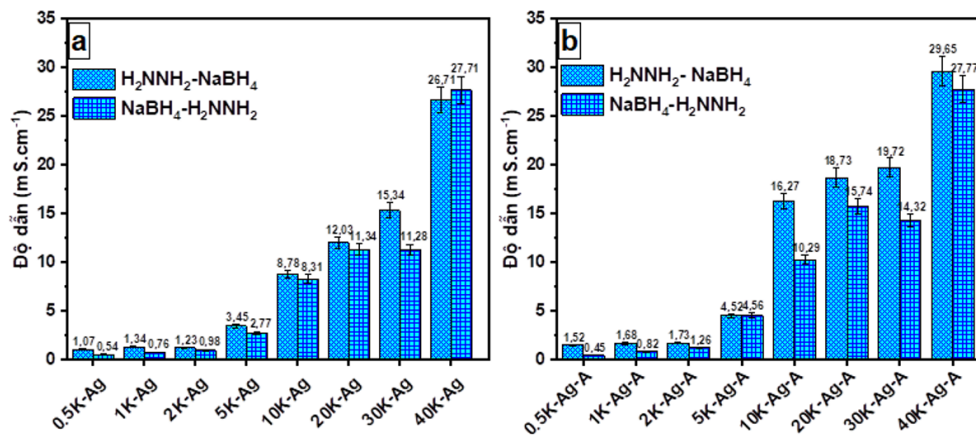
Hình 11: Sơ đồ mạch đèn LED khảo sát sự dẫn điện

đầu là 2.000 ppm đã làm cho đèn LED sáng và độ sáng tăng rõ rệt khi nồng độ Ag^+ tăng từ 2.000 đến 10.000 ppm (Hình 12). Tuy nhiên, khi nồng độ Ag^+ ban đầu từ 20.000 đến 40.000 ppm thì mức độ sáng của LED không thay đổi đáng kể và sáng yếu hơn ở nồng độ 40.000 ppm. Khi nồng độ Ag^+ ban đầu là 40.000 ppm thì dung dịch Ag NPs được tổng hợp cả trong môi trường có và không có amonia đều dẫn điện và đều làm sáng đèn LED. Kết quả cho thấy ngay cả những vật liệu ở dạng dung dịch có độ dẫn điện cao, sau quá trình tạo màng trên đế giấy, hầu hết đều không làm sáng đèn LED. Nguyên nhân là do khả năng dẫn điện của dạng dung dịch chủ yếu là nhờ các ion trong môi trường nước. Sau khi tạo màng, các ion này không còn hiện diện nên khả năng dẫn điện của các mẫu màng thấp, gần như không đáng kể. Kết quả khảo sát độ dẫn thông qua mạch đèn LED cho thấy không chỉ nồng độ ion Ag^+ trong dung dịch mà cách khử, loại hợp chất khử và môi trường cũng có ảnh hưởng lớn đến độ dẫn của vật liệu sau khi tạo màng.

Tiếp đến, tất cả các mẫu màng được phân tích giá trị điện trở bằng phương pháp bốn mũi dò. Mỗi mẫu được đo ba lần và lấy giá trị trung bình. Kết quả giá trị điện trở thu được (Hình 13a) hoàn toàn phù hợp với kết quả lắp mạch đèn LED ở trên. Giá trị điện trở không ghi nhận được đối với những mẫu không làm sáng đèn LED. Đối với những mẫu làm sáng đèn LED, giá trị điện trở đo được thấp nhất là 0,28 Ω đối với mẫu được tổng hợp trong môi trường NH_4OH , với nồng độ chất bảo vệ HPMC là 0,1%, nồng độ Ag^+ sử dụng ban đầu là 10.000 ppm và được khử lần lượt bằng hỗn hợp chất khử là hydrazine và NaBH_4 . Khi nồng độ Ag^+ ban đầu là 40.000 ppm và nồng độ chất bảo vệ HPMC tăng lên 0,2% thì độ dẫn điện của vật



Hình 6: Độ dẫn điện của các dung dịch Ag NPs khi sử dụng từng hợp chất khử riêng lẻ là H₂N-NH₂ và NaBH₄ trong môi trường không có NH₄OH (a) và có NH₄OH(b).



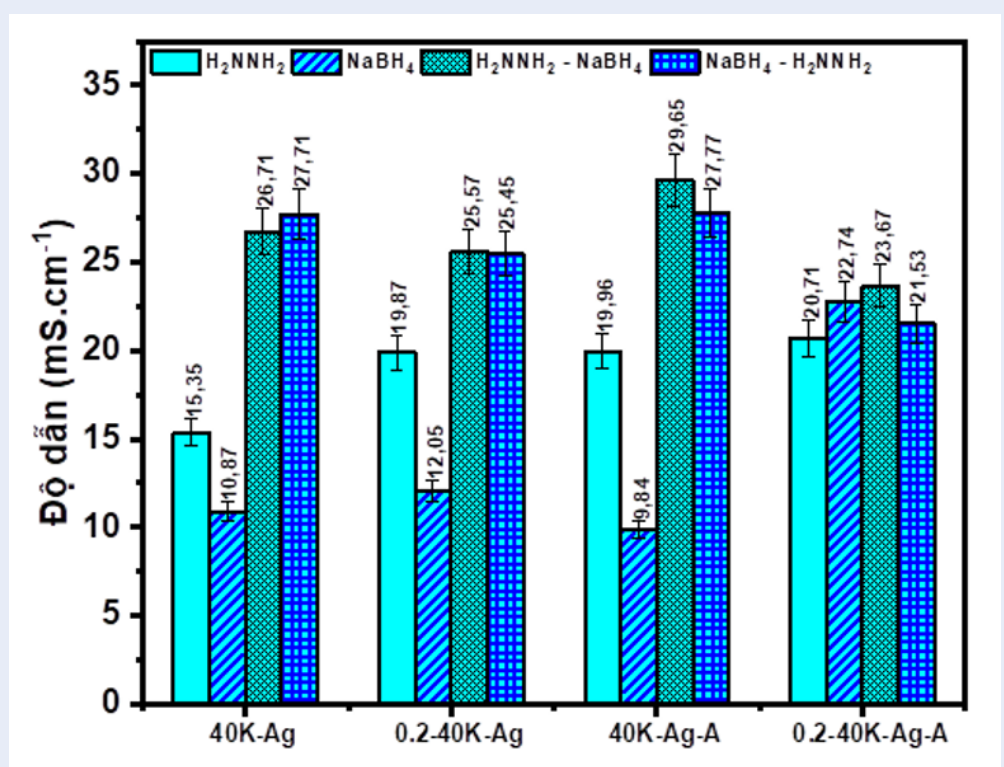
Hình 7: Độ dẫn điện của các dung dịch Ag NPs khi sử dụng hỗn hợp hai hợp chất khử là H₂N-NH₂ và NaBH₄ trong môi trường không có NH₄OH (a) và có NH₄OH (b).

liệu được tổng hợp trong điều kiện này vẫn thấp hơn so với khi sử dụng hàm lượng HPMC là 0,1% cả trong môi trường có và không có NH₄OH. Kết quả này được xác nhận bằng kết quả giá trị điện trở trên Hình 13b. Như vậy, trong nghiên cứu này, việc tổng hợp vật liệu dẫn điện trên nền nano bạc được xem là phù hợp ở nồng độ Ag⁺ ban đầu là 10.000 ppm, nồng độ chất bảo vệ HPMC là 0,1%, với thứ tự hợp chất khử lần lượt là hydrazine và NaBH₄ trong môi trường ammonium.

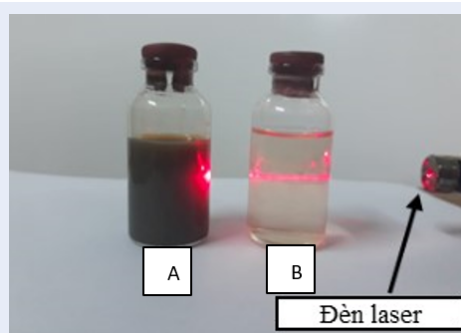
Tính chất của dung dịch nano bạc sau khi tổng hợp

Dung dịch nano bạc, với nồng độ ion Ag⁺ ban đầu là 10.000 ppm, sau khi tổng hợp có màu nâu đen, ánh bạc, khi pha loãng ra thì có màu vàng, trong suốt.

Dung dịch không có hiện tượng lắng cặn phía dưới đáy và không bị kết tụ lại ít nhất sau 60 ngày bảo quản ở nhiệt độ phòng, tránh ánh sáng trực tiếp (Hình 14). Như vậy, có thể kết luận dung dịch Ag NPs đã được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học từ nồng độ ion Ag⁺ ban đầu là 10.000 ppm. Dung dịch sau tổng hợp có độ phân tán tốt và độ bền đạt 60 ngày, không bị tụ tập hay sa lắng. Sau thời gian lưu trữ 90 ngày, dung dịch Ag NPs được phân tích quang phổ hấp thụ UV-Vis và so sánh với dung dịch Ag NPs sau khi tổng hợp. Quang phổ UV-Vis của hai dung dịch trên được thể hiện trên Hình 15. Kết quả cho thấy cường độ hấp thụ UV-Vis tại bước sóng 400–420 nm của dung dịch được lưu trữ 90 ngày giảm so với mẫu ngay sau khi tổng hợp, đồng thời cực đại hấp thụ dịch chuyển về phía có bước sóng cao hơn. Nguyên nhân của hiện



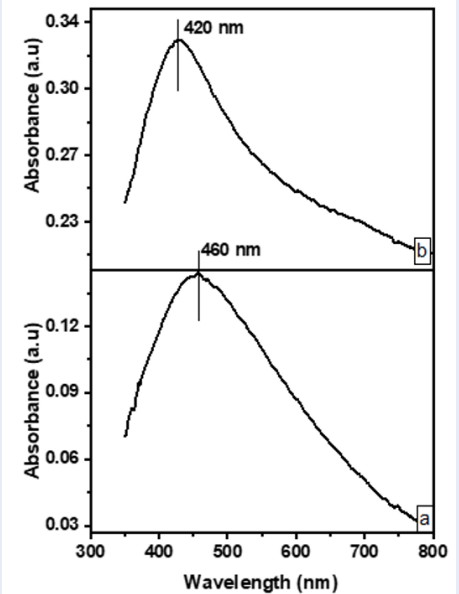
Hình 8: Độ dẫn điện của dung dịch Ag NPs trong các điều kiện tổng hợp khác nhau khi nồng độ Ag⁺ ban đầu là 40.000 ppm



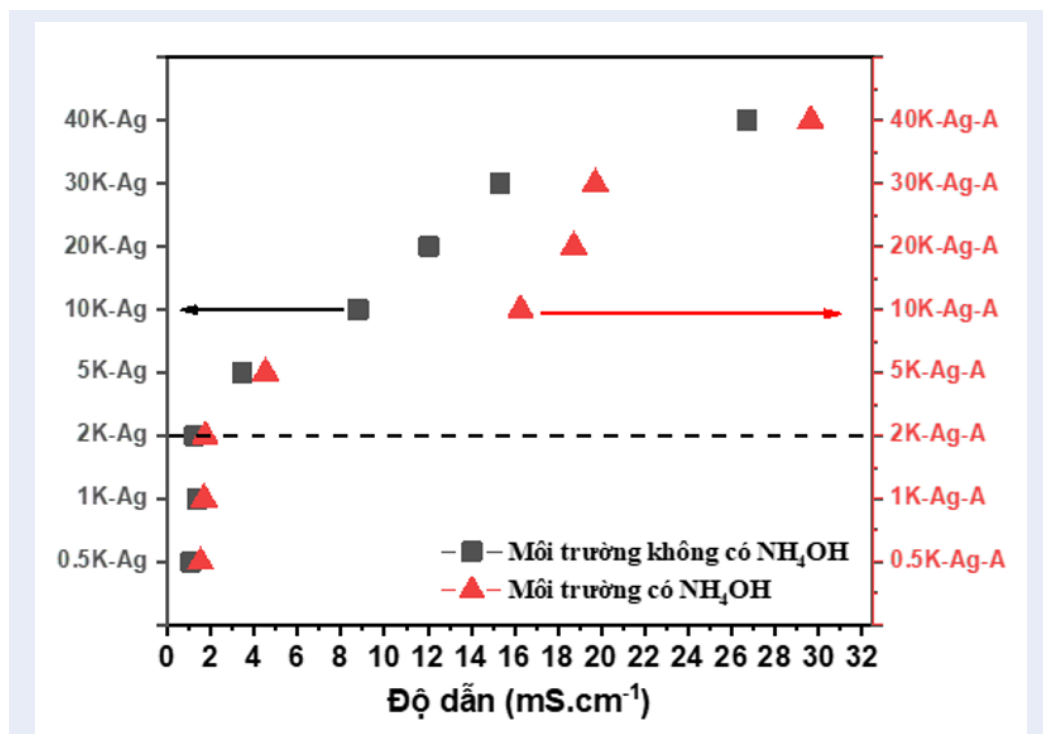
Hình 14: Dung dịch nano bạc sau 60 ngày: (A) 10.000 ppm; (B) 20 ppm.

tượng này là do sau thời gian 90 ngày thì nồng độ bạc tổng trong dung dịch có sự thay đổi, đồng thời các hạt có thể kết tụ lại và làm thay đổi kích thước. Kết quả này có giá trị thực tiễn, cho thấy các dung dịch Ag NPs cần được sử dụng chậm nhất là 60 ngày sau quá trình tổng hợp.

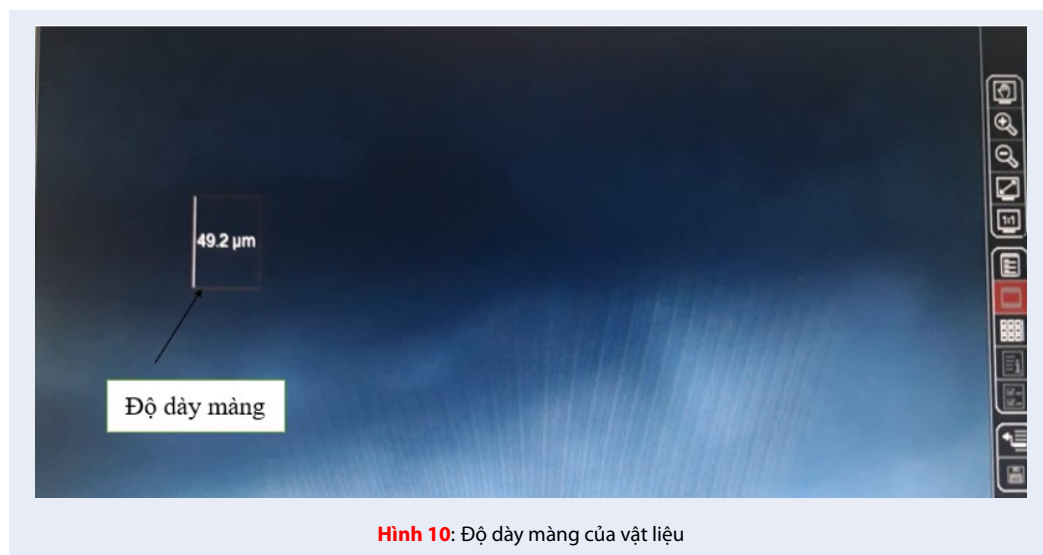
Kết quả quan sát được qua ảnh TEM (Hình 16) cho thấy Ag NPs phân bố chủ yếu ở kích thước trung bình, $25,23 \pm 3,40$ nm (được tính toán dựa trên xử lý hình



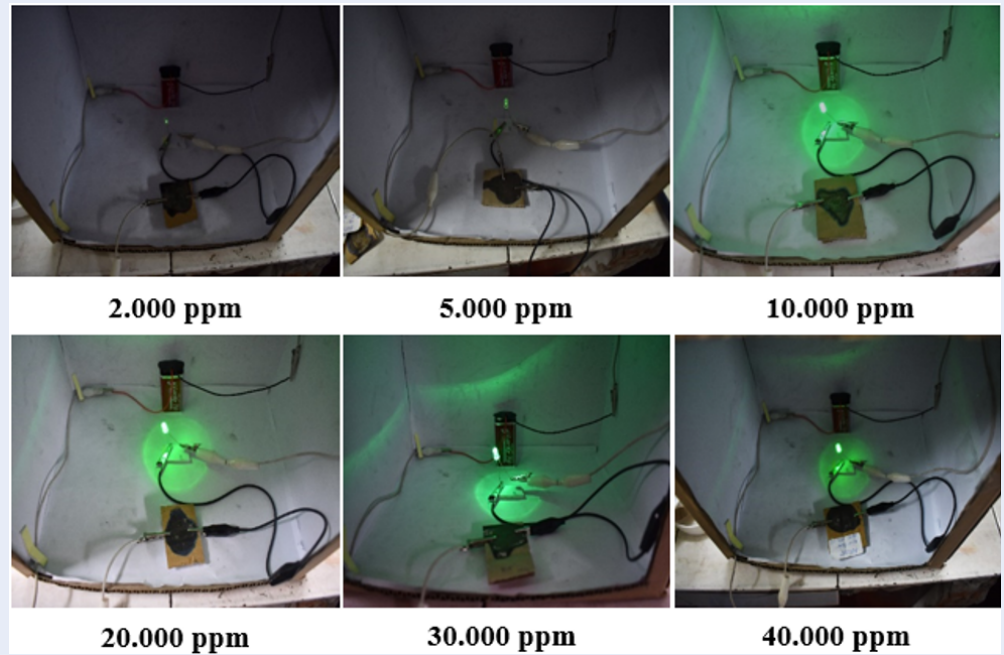
Hình 15: Quang phổ UV-Vis của dung dịch nano bạc 90 ngày sau tổng hợp (a) và ngay sau khi tổng hợp (b).



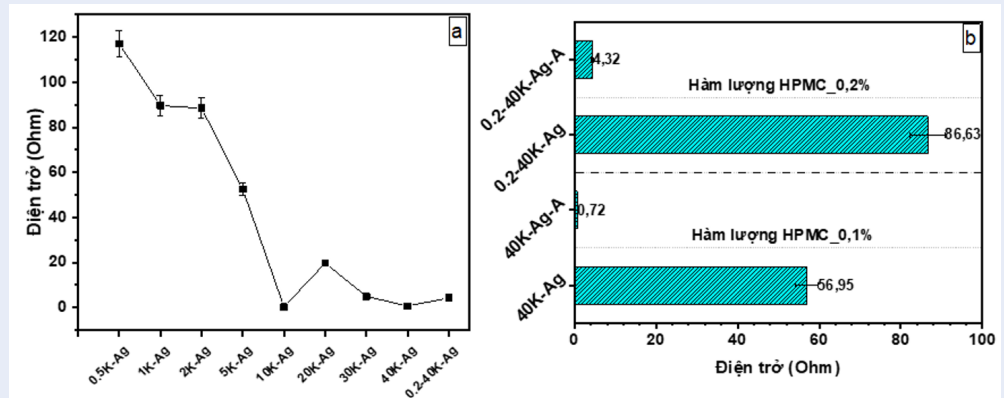
Hình 9: Độ dẫn điện của dung dịch Ag NPs khi sử dụng nồng độ Ag⁺ ban đầu khác nhau trong môi trường có và không có NH₄OH



Hình 10: Độ dày màng của vật liệu



Hình 12: Mạch đèn LED kiểm tra khả năng dẫn điện cho màng Ag NPs khi được tổng hợp ở các nồng độ khác nhau



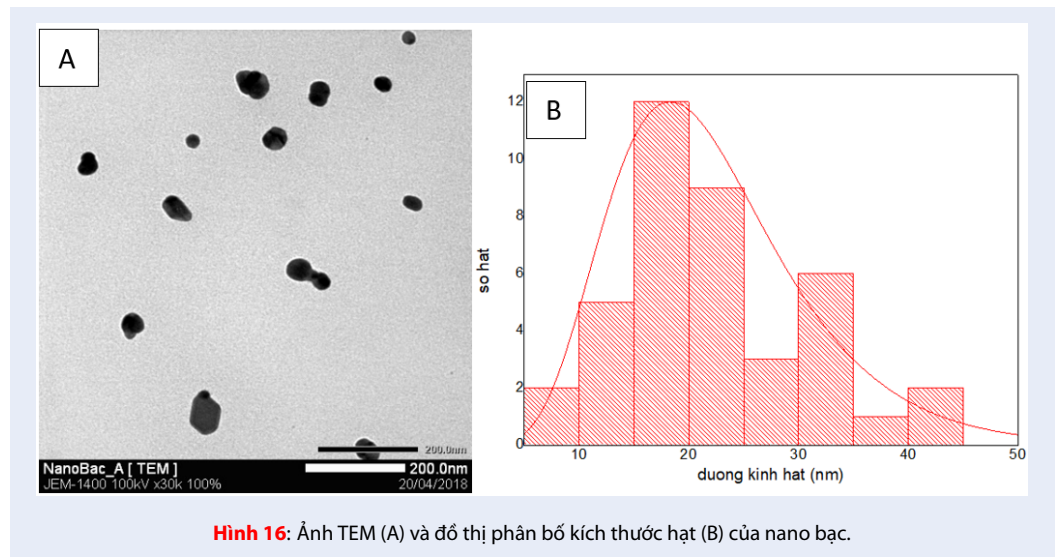
Hình 13: Giá trị điện trở của các màng Ag NPs ở các nồng độ Ag^+ ban đầu khác nhau (a) và khi sử dụng hàm lượng HPMC khác nhau ở trong môi trường có và không có NH_4OH (b).

ảnh của *ImageJ* đồng thời kết hợp với tính toán của Microsoft Excel và Origin) và phân tán đều, bền vững, không tập hợp lại với nhau trong dung dịch.

KẾT LUẬN

Bài báo trình bày việc điều chế dung dịch nano bạc từ dung dịch tiền chất Ag^+ có nồng độ 10.000 ppm. Dung dịch tạo thành ổn định trong 60 ngày khi sử dụng hợp chất bảo vệ là HPMC. Ag NPs được điều chế có hình cầu, đường kính khoảng 25 nm, hấp thụ UV-

Visible bước sóng 400 –420 nm. Vật liệu tạo thành được khảo sát khả năng dẫn điện của nano bạc ở dạng dung dịch và dạng màng, sau khi được phủ trên đế giấy. Khi tạo màng khô trên đế giấy, chỉ những dung dịch nano bạc được điều chế trong môi trường NH_4OH mới có khả năng dẫn điện và độ dẫn tốt nhất khi sử dụng hợp chất bảo vệ HPMC với hàm lượng 0,1% (theo khối lượng), nồng độ Ag^+ ban đầu là 10.000 ppm và sử dụng kết hợp 2 loại hợp chất khử theo thứ tự hydrazine và $NaBH_4$. Vật liệu dạng màng có khả



năng dẫn điện với điện trở 0,38–40,30 Ω , phụ thuộc vào nồng độ Ag^+ , cách khử, loại hợp chất khử và môi trường pH. Màng giấy sau khi phủ dung dịch nano bạc có khả năng làm sáng đèn LED với nguồn điện DC 9 V.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số C2022-18-43. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

CAM KẾT XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích

ĐÓNG GÓP TÁC GIẢ

Huỳnh Trọng Kha, Nguyễn Hải Đăng, Nguyễn Hoàng Long, Văng Thị Diễm Hương, Nguyễn Thị Cẩm Tiên: thực nghiệm

Vũ Năng An, Vũ Đức Lân, Huỳnh Trọng Kha: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Balantrapu K, McMurrin M, Goia D. Inkjet Printing of Silver Nanoparticles for Electronic Applications. *Ecadigitallibrary Com*. 2010; Available from: <https://doi.org/10.4071/isom-2010-THA5-Paper1>.
- Shen W, Zhang X, Huang Q, Xu Q, Song W. Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity. *Nanoscale*. 2014;6(3):1622-8; PMID: 24337051. Available from: <https://doi.org/10.1039/C3NR05479A>.
- Ren H-M, Guo Y, Huang S-Y, Zhang K, Yuen MM, Fu X-Z, et al. One-step preparation of silver hexagonal microsheets as electrically conductive adhesive fillers for printed electronics. *ACS applied materials & interfaces*. 2015;7(24):13685-92; PMID: 26023826. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03571>.

- Wang Z, Liang X, Zhao T, Hu Y, Zhu P, Sun R. Facile synthesis of monodisperse silver nanoparticles for screen printing conductive inks. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28(22):16939-47; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7614-y>.
- Black K, Singh J, Mehta D, Sung S, Sutcliffe CJ, Chalker PR. Silver ink formulations for sinter-free printing of conductive films. *Scientific reports*. 2016;6(1):1-7; PMID: 26857286. Available from: <https://doi.org/10.1038/srep20814>.
- Martins JPA. Design and fabrication by inkjet printing of electrodes for electromyography [Doctoral dissertation] 2013;.
- Xiong Z, Liu C. Optimization of inkjet printed PEDOT:PSS thin films through annealing processes. *Organic Electronics*. 2012;13(9):1532-40; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.05.005>.
- Nakashima H, Higgins MJ, O'Connell C, Torimitsu K, Wallace GG. Liquid Deposition Patterning of Conducting Polymer Ink onto Hard and Soft Flexible Substrates via Dip-Pen Nanolithography. *Langmuir*. 2012;28(1):804-11; PMID: 22103712. Available from: <https://doi.org/10.1021/la203356s>.
- Glatzel S, Schnepf Z, Giordano C. From Paper to Structured Carbon Electrodes by Inkjet Printing. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013;52(8):2355-8; PMID: 23335480. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.201207693>.
- Small WR, in het Panhuis M. Inkjet Printing of Transparent, Electrically Conducting Single-Walled Carbon-Nanotube Composites. *Small*. 2007;3(9):1500-3; PMID: 17668430. Available from: <https://doi.org/10.1002/smll.200700110>.
- Pidcock GC, Panhuis MIH. Extrusion Printing of Flexible Electrically Conducting Carbon Nanotube Networks. *Advanced Functional Materials*. 2012;22:4790-800; Available from: <https://doi.org/10.1002/adfm.201200724>.
- Secor EB, Prabhuramirashi PL, Puntambekar K, Geier ML, Hersam MC. Inkjet Printing of High Conductivity, Flexible Graphene Patterns. *The journal of physical chemistry letters*. 2013;4(8):1347-51; PMID: 26282151. Available from: <https://doi.org/10.1021/jz400644c>.
- Huang L, Huang Y, Liang J, Wan X, Chen Y. Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. *Nano Research*. 2011;4(7):675-84; Available from: <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0123-z>.
- Mo L, Yang L, Wang Z, Zhai Q, Li Z, Li L. On the temperature dependency and reversibility of sheet resistance of silver

- nanoparticles covered by 3-mercaptopropionic acid. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28(5):4035-43; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6017-9>.
15. Walker SB, Lewis JA. Reactive Silver Inks for Patterning High-Conductivity Features at Mild Temperatures. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(3):1419-21; PMID: 22220580. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja209267c>.
 16. Kim N-S, Han KN. Future direction of direct writing. *Journal of Applied Physics*. 2010;108(10):102801; Available from: <https://doi.org/10.1063/1.3510359>.
 17. Jung I, Jo YH, Kim I, Lee HM. A Simple Process for Synthesis of Ag Nanoparticles and Sintering of Conductive Ink for Use in Printed Electronics. *Journal of Electronic Materials*. 2012;41(1):115-21; Available from: <https://doi.org/10.1007/s11664-011-1761-3>.
 18. Cuya Huaman JL, Sato K, Kurita S, Matsumoto T, Jeyadevan B. Copper nanoparticles synthesized by hydroxyl ion assisted alcohol reduction for conducting ink. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21(20):7062-9; Available from: <https://doi.org/10.1039/c0jm04470a>.
 19. R VKR, K VA, P S K, Singh SP. Conductive silver inks and their applications in printed and flexible electronics. *RSC Advances*. 2015;5(95):77760-90; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5RA12013F>.
 20. Liu J-f, Yu S-j, Yin Y-g, Chao J-b. Methods for separation, identification, characterization and quantification of silver nanoparticles. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2012;33:95-106; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.10.010>.
 21. Rauwel P, Rauwel E, Ferdov S, Singh MP. Silver Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Applications. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2015;2015:624394; Available from: <https://doi.org/10.1155/2015/624394>.
 22. Yu DG. Formation of colloidal silver nanoparticles stabilized by Na⁺-poly(gamma-glutamic acid)-silver nitrate complex via chemical reduction process. *Colloids and surfaces B, Biointerfaces*. 2007;59(2):171-8; PMID: 17583483. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2007.05.007>.
 23. Liu Y-C, Lin L-H. New pathway for the synthesis of ultrafine silver nanoparticles from bulk silver substrates in aqueous solutions by sonoelectrochemical methods. *Electrochemistry Communications*. 2004;6(11):1163-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.09.010>.
 24. Kéki S, Török J, Deák G, Daróczy L, Zsuga M. Silver Nanoparticles by PAMAM-Assisted Photochemical Reduction of Ag(+). *J Colloid Interface Sci*. 2000;229(2):550-3; PMID: 10985835. Available from: <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7011>.
 25. Bae CH, Nam SH, Park SM. Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solution. *Applied Surface Science*. 2002;197-198:628-34; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00430-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00430-0).
 26. Harpeness R, Gedanken A. Microwave Synthesis of Core-Shell Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles. *Langmuir*. 2004;20(8):3431-4; PMID: 15875878. Available from: <https://doi.org/10.1021/la035978z>.
 27. Čempel D, Nguyen MT, Ishida Y, Yonezawa T. I-Arginine-Stabilized Highly Uniform Ag Nanoparticles Prepared in a Microwave-Induced Plasma-in-Liquid Process (MWPLP). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2018;91(3):362-7; Available from: <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170327>.

Preparation and investigation of electrical conductivity of silver nanoparticle films on the paper substrate

Huynh Trong Kha, Nguyen Hai Dang, Nguyen Hoang Long, Vang Thi Diem Huong, Nguyen Thi Cam Tien, Vu Duc Lan, Vu Nang An*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

This paper reported the preparation of silver nanoparticles (Ag NPs) by the chemical protection-reduction method. This process was performed in an aqueous phase with a mixture consisting of silver nitrate (AgNO_3), hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), sodium borohydride (NaBH_4), and hydrazine ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$). The prepared Ag NPs were characterized by transmission electron microscope (TEM) and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy. The TEM images indicated that Ag NPs had high purity with the size of 20–50 nm. The Ag NPs solution strongly absorbed around 420 nm and displayed brown color under visible light. The stability of the Ag NPs solution was maintained after 60 days of storage. The conductivity of the Ag NPs solution depended on the initial concentration of AgNO_3 , HPMC content, type of reducing agent, pH environment, and also the order of using reducing agents in the prepared process. Next, the Ag NPs solution was coated to form a film on the paper substrate. The thickness of the obtained film was about 49.2 μm according to the analysis results from the Leica 2500 DM microscope and its conductivity was investigated by the four-point probe method. The film could conduct the electricity and light up LEDs when using a 9 V DC power source. The obtained results demonstrated that the prepared Ag NPs would have a potential application as conductive inks in electrical plastic devices.

Key words: conducting materials, chemical reduction, four-point probe method, silver nanoparticles

University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City

Correspondence

Vu Nang An, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City

Email: vnan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 21-5-2022
- Accepted: 17-7-2023
- Published: 30-9-2023

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i3.1192>



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Kha H T, Dang N H, Long N H, Huong V T D, Tien N T C, Lan V D, An V N. **Preparation and investigation of electrical conductivity of silver nanoparticle films on the paper substrate.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2023, 7(3):2686-2698.