

Tổng hợp và khảo sát tính chất của hạt nano hợp kim vàng–bạc

- Mai Ngọc Tuấn Anh
- Nguyễn Thị Kim Anh
- Trần Thị Lê Khanh
- Hoàng Thùy Dương

Trung tâm Nghiên cứu Triển khai Khu Công nghệ cao TP. HCM

- Nguyễn Thị Phương Phong

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 25 tháng 09 năm 2015, nhận đăng ngày 21 tháng 11 năm 2016)

TÓM TẮT

Vật liệu nano hợp kim vàng–bạc được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học kết hợp với polyol, trong đó trisodium citrate (TSC) và polyvinyl pyrrolidone (PVP, $M=1,000,000$ đvc) đóng vai trò là chất bảo vệ, với chiếu xạ vi sóng. Quá trình chế tạo đi qua 2 bước: (i) đầu tiên, các hạt nano vàng được tổng hợp trước, (ii) sau đó các hạt nano bạc được tổng hợp tiếp tục trên nền các hạt vàng, tạo thành các hạt hợp kim. Các kết quả phân tích UV-Vis, XRD, SEM, TEM cho thấy vật liệu nano hợp

kim vàng –bạc đa phần có cấu trúc lõi–vỏ có kích thước dao động từ 30–35 nm, trong đó vàng được đề nghị đóng vai trò là lõi, kích thước của lớp vỏ sẽ dày hơn khi tăng hàm lượng bạc. Phổ UV-Vis cho thấy các dung dịch này ngoài mũi hấp thụ cực đại còn có mũi khác ở vùng vai (shoulder peak). Trisodium citrate đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành vật liệu hợp kim vàng –bạc trong dung môi ethylen glycol.

Từ khóa: hạt nano hợp kim vàng – bạc, lõi – vỏ, phương pháp polyol

MỞ ĐẦU

Trong thế giới của công nghệ nano, các nhà khoa học thường chỉ nghiên cứu tính chất của các kim loại riêng rẽ (Au, Ag, Cu hoặc các oxide ZnO, TiO₂ v.v.) [1–4]. Trong khi đó sự kết hợp của các kim loại trên tạo thành hợp kim ở kích thước nano có thể sẽ mang đến những đặc tính kết hợp mới lạ mà mỗi kim loại riêng rẽ không thể có. Bạc có độ dẫn điện rất tốt, vàng có khả năng tương thích sinh học; nếu sự kết hợp của 2 kim loại này tạo thành hợp kim ở kích thước nano vừa tương thích sinh học, vừa dẫn điện tốt thì rất phù hợp cho các ứng dụng đối với con người như chế tạo cảm biến glucose sinh học [5]. Các hạt hợp kim Au-Ag trên nền aluminosilicate, ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng chuyển đổi CO thành CO₂ ở nhiệt độ thấp và thu được một số kết quả khả quan. Xúc tác

từ hợp kim Au-Ag có hoạt tính tốt hơn đối với từng kim loại riêng rẽ, thể hiện ở nhiệt độ chuyển hóa CO thành CO₂. Để đạt được độ chuyển hóa trên 100 %, xúc tác từ nano bạc thực hiện ở nhiệt độ 160 °C, từ nano vàng 320 °C trong khi đối với nano Au-Ag (Au:Ag = 3:1) thì chỉ cần thực hiện ở nhiệt độ phòng. Điều đó chứng tỏ có sự hỗ trợ cho nhau giữa 2 kim loại trong nano hợp kim [6,7]. Vật liệu nano hợp kim thường được điều chế bằng phương pháp khử hóa học. Quá trình khử các muối kim loại có thể diễn ra lần lượt qua 2 bước [9-11] hoặc là đồng thời [6-8]. Nano hợp kim có thể điều chế trong nhiều dung môi khác nhau như nước, ethylene glycol, glycerol v.v.. Tùy vào dung môi có thể chọn chất khử và chất bảo vệ thích hợp. Trong nghiên cứu này, vật liệu hợp kim vàng – bạc

được tổng hợp bằng cách khử lần lượt trong ethylene glycol với chiếu vi sóng, khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ của tác chất tham gia và thay đổi chất khử, chất bảo vệ.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Chế tạo dung dịch keo vàng, keo bạc

Dung dịch keo chứa hạt nano vàng được tổng hợp bằng phương pháp polyol với sự hỗ trợ của thiết bị vi sóng (Sharp R-209VN). Cho 0,1 g polyvinyl pyrrolidone (PVP, $M_n=1,000,000$, BASF-Germany, 99,9 %) vào 49,50 mL Ethylen glycol (EG, Trung Quốc, 99 %) khuấy đều trong 15 phút. Tiếp tục cho 0,50 mL $\text{HAuCl}_4 \cdot 10^{-2}$ M (Merck, 99,5 %) khuấy đều trong 15 phút. Đặt vi sóng chế độ LOW MED trong 4 phút, dung dịch chuyển màu từ vàng nhạt sang đỏ đậm. Tiếp tục khuấy mạnh dung dịch sau phản ứng đến nhiệt độ phòng để tránh sự kết tụ của các hạt nano.

Qui trình tương tự đối với chế tạo dung dịch keo chứa hạt nano bạc với tiền chất là $\text{AgNO}_3 \cdot 10^{-2}$ M (Merck, 99 %), dung dịch chuyển từ trong suốt sang màu vàng nhạt.

Chế tạo hạt nano hợp kim vàng–bạc

Dung dịch keo chứa hạt nano hợp kim vàng – bạc được tổng hợp bằng cách khử Ag^+ trong môi trường có sẵn các hạt nano vàng. Cho PVP hoặc trisodium citrate 1 % (Normapur, 99 %) vào EG chứa sẵn một lượng nano vàng đã tổng hợp ở trên, khuấy từ gia nhiệt ở 80°C trong 2 phút. Sử dụng micro pipet cho vào hệ đang khuấy trong lò vi sóng một lượng dung dịch $\text{AgNO}_3 \cdot 10^{-4}$ M (Merck, 99 %) sao cho tổng thể tích của hệ là 20 mL, tổng thể tích của dung dịch nano vàng và dung dịch AgNO_3 thêm vào là 2 mL. Đặt vi sóng chế độ LOW MED trong 4 phút, dung dịch sẽ chuyển từ hồng nhạt sang màu cam hoặc vàng tùy thể tích dung dịch AgNO_3 thêm vào. Tiếp tục khuấy mạnh dung dịch sau phản ứng đến nhiệt độ phòng để tránh sự kết tụ của các hạt nano.

Các thí nghiệm chế tạo dung dịch keo chứa các hạt nano hợp kim vàng–bạc được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Chế tạo dung dịch hợp kim trong EG bằng cách khử lần lượt AgNO_3 lên nano Au

Tên mẫu	Tỉ lệ Au :Ag	Dung dịch $\text{AgNO}_3 \cdot 10^{-4}$ M (mL)	Dung dịch keo vàng/EG (mL)	m_{PVP} (g)	Dung dịch TSC 1 % (mL)
E1-3-1	3 : 1	0,50	1,50	0	0
E1-1-1	1 : 1	1,00	1,00	0	0
E1-1-3	1 : 3	1,50	0,50	0	0
E2-3-1	3 : 1	0,50	1,50	0,0012	0
E2-1-1	1 : 1	1,00	1,00	0,0014	0
E2-1-3	1 : 3	1,50	0,50	0,0020	0
E3-3-1	3 : 1	0,50	1,50	0	0,10
E3-1-1	1 : 1	1,00	1,00	0	0,10
E3-1-3	1 : 3	1,50	0,50	0	0,10

Phương pháp phân tích

Dung dịch keo nano vàng và nano hợp kim vàng–bạc được phân tích bằng các phương pháp: UV-Vis (Jacco V-670), XRD (D8 Advance, Bruker– Germany) và TEM (JEM–1400, Japan).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

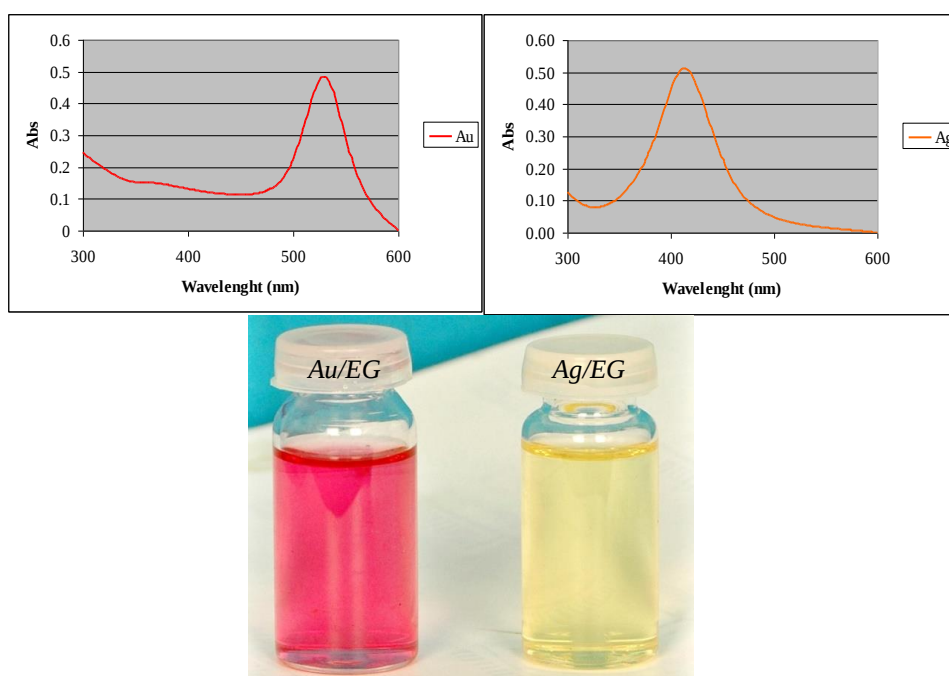
Tổng hợp keo nano vàng

Dung dịch EG có chứa các hạt nano vàng, nano bạc được điều chế bằng cách khử dung dịch HAuCl_4 , AgNO_3 bằng phương pháp polyol với sự hỗ trợ của nhiệt vi sóng và chất bảo vệ PVP, sự tạo thành hạt nano vàng, hạt nano bạc có thể được nhận biết bằng cách:

Phương pháp cảm quan: thông qua sự thay đổi

màu sắc của dung dịch từ vàng nhạt (màu của dung dịch HAuCl_4) chuyển sang màu đỏ hoặc đỏ đậm, từ không màu (dung dịch AgNO_3) chuyển sang màu vàng. Điều này chứng tỏ trong quá trình phản ứng đã xảy ra phản ứng khử ion vàng (Au^{3+}) ban đầu thành nguyên tử vàng tự do (Au^0), tương tự đối với Ag^0 .

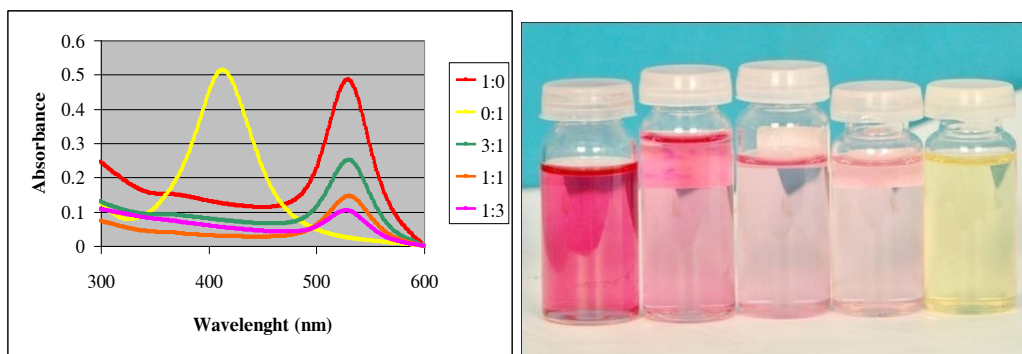
Phương pháp UV-Vis: Giảm đồ UV-Vis của hệ keo vàng và keo bạc với dung môi EG được thể hiện ở Hình 1, dung dịch keo vàng có mũi hấp thu tại vị trí 529 nm, chứng tỏ có sự tồn tại của Au^0 , dung dịch keo vàng có mũi hấp thu tại vị trí 418 nm, chứng tỏ có sự tồn tại của Ag^0 . Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu đã có trên thế giới [3–4,11–14].



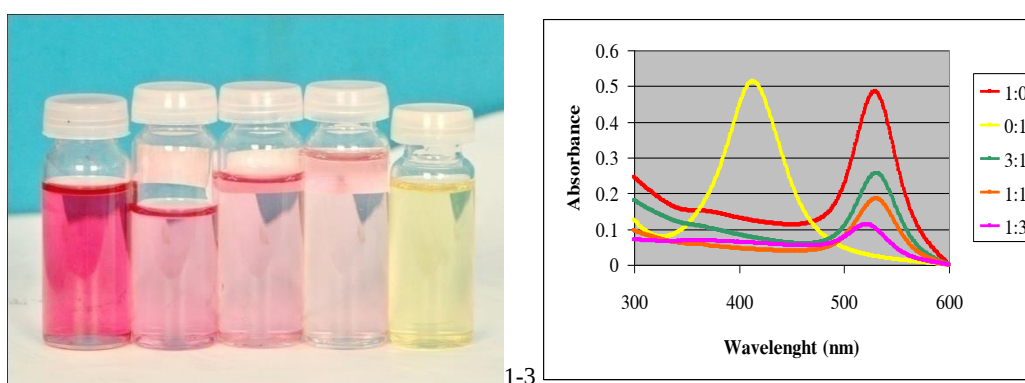
Hình 1. Giảm đồ UV-Vis của keo vàng (trên, trái), keo bạc (trên, phải) và hình ảnh của keo vàng (dưới, trái) và bạc (dưới, phải) trong EG

Tổng hợp hạt nano hợp kim vàng–bạc

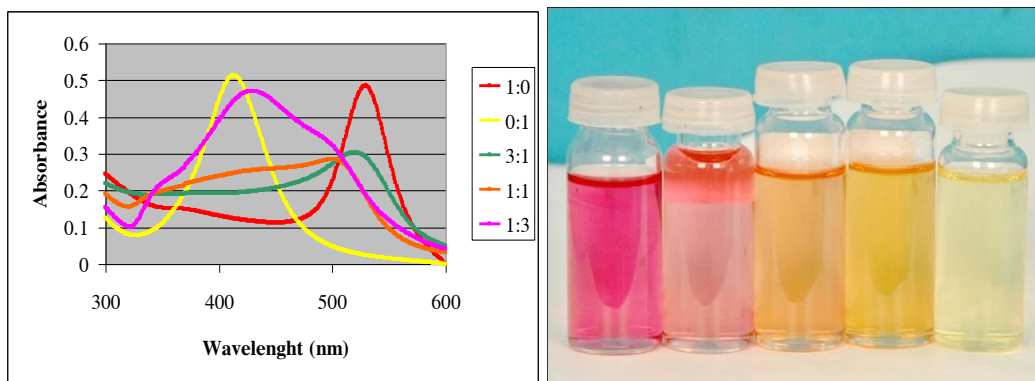
Kết quả UV-Vis



Hình 2. Giảm đồ UV-Vis (theo tỉ lệ Au:Ag) và hình ảnh của các mẫu Au/EG (1:0), Ag/EG (0:1), E1-3-1, E1-1-1, E1-1-3



Hình 3. Giảm đồ UV-Vis (theo tỉ lệ Au:Ag) và hình ảnh của các mẫu Au/EG (1:0), Ag/EG (0:1), E2-3-1, E2-1-1 và E2-1-3



Hình 4. Giảm đồ UV-Vis (theo tỉ lệ Au:Ag) và hình ảnh của các mẫu Au/EG (1:0), Ag/EG (0:1), E3-3-1, E3-1-1 và E3-1-3 (thứ tự từ trái sang phải)

Phổ UV-Vis và hình ảnh của các mẫu ở Bảng 1 được trình bày ở Hình 2, 3 và 4. Kết quả UV-Vis ở Hình 3.12 cho thấy hầu như không có sự thay đổi về vị trí mũi hấp thu khi so với dung dịch nano vàng ban đầu (529 nm).

Hình 2 cho thấy, với điều kiện thí nghiệm như trên thì các hạt nano bạc không thể được tạo thành ngay cả khi hàm lượng muối AgNO_3 cao (mẫu E1-1-3, tỉ lệ Au:Ag là 1:3). Dường như nano bạc không thể được tạo thành chỉ dưới tác dụng của vi sóng trong môi trường đã chứa các hạt nano vàng được bảo vệ bằng PVP. Cường độ hấp thu giảm dần chính là do hàm lượng nano vàng trong hệ giảm dần. Màu sắc của các mẫu chuyển từ hồng sang nhạt dần ứng với thể tích dung dịch keo nano vàng giảm.

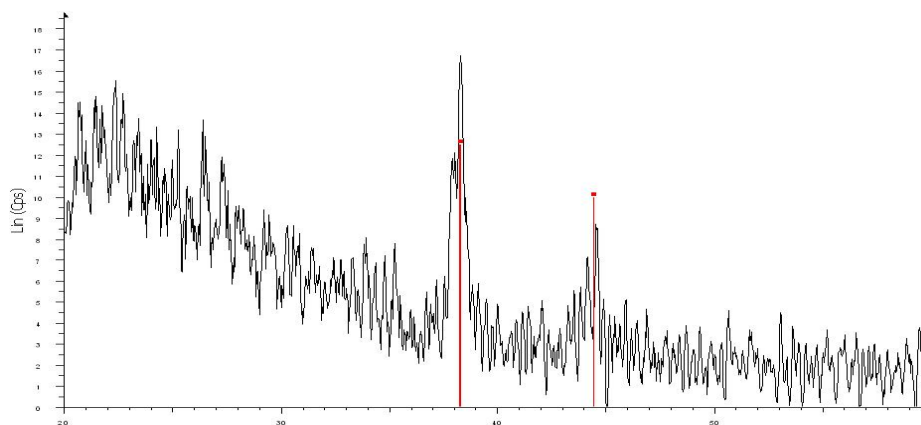
Hình 3 cũng cho kết quả tương tự. Giảm độ UV-Vis cho thấy rằng, với các mẫu E2-3-1, E2-1-1 và E2-1-3, hầu như không có sự thay đổi về vị trí mũi hấp thu cũng như cường độ hấp thu khi so sánh với mẫu E1-3-1, E1-1-1 và E1-1-3, như vậy trong trường hợp này các mẫu trên cũng không có sự tồn tại của các hạt Ag^0 . Màu sắc của các mẫu chuyển từ hồng sang nhạt dần ứng với thể tích dung dịch keo nano vàng giảm.

Kết quả UV-Vis ở Hình 4 cho thấy các mẫu đều xuất hiện 1 mũi hấp thu rõ ràng tại các vị trí

E3-3-1 (517 nm), E3-1-1 (501 nm) và E3-1-3 (428 nm). Vị trí mũi hấp thu giảm khi hàm lượng bạc trong hệ tăng dần, điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả của các nghiên cứu khác trên thế giới [7–12,14]. Khi hàm lượng AgNO_3 tăng, các hạt nano bạc được tạo thành nhiều hơn do đó tính chất quang của hỗn hợp dung dịch nano vàng và nano bạc mang tính của dung dịch nano bạc rõ rệt hơn. Màu sắc của dung dịch chuyển từ hồng, sang cam rồi đến vàng ứng với tỉ lệ AgNO_3 tăng dần. Như vậy, có thể xác định TSC hoàn toàn có khả năng khử Ag^+ thành bạc nguyên tử trong môi trường EG đã có sẵn các hạt nano vàng.

Mặt khác, khi hàm lượng bạc trong hệ tăng, hình dạng các đường hấp thu UV-Vis có vùng vai xuất hiện ngày càng rõ, điều đó chứng tỏ các hạt hợp kim trong dung dịch có cấu trúc lõi-vỏ càng nhiều khi hàm lượng bạc trong hệ tăng [9-11, 15-16].

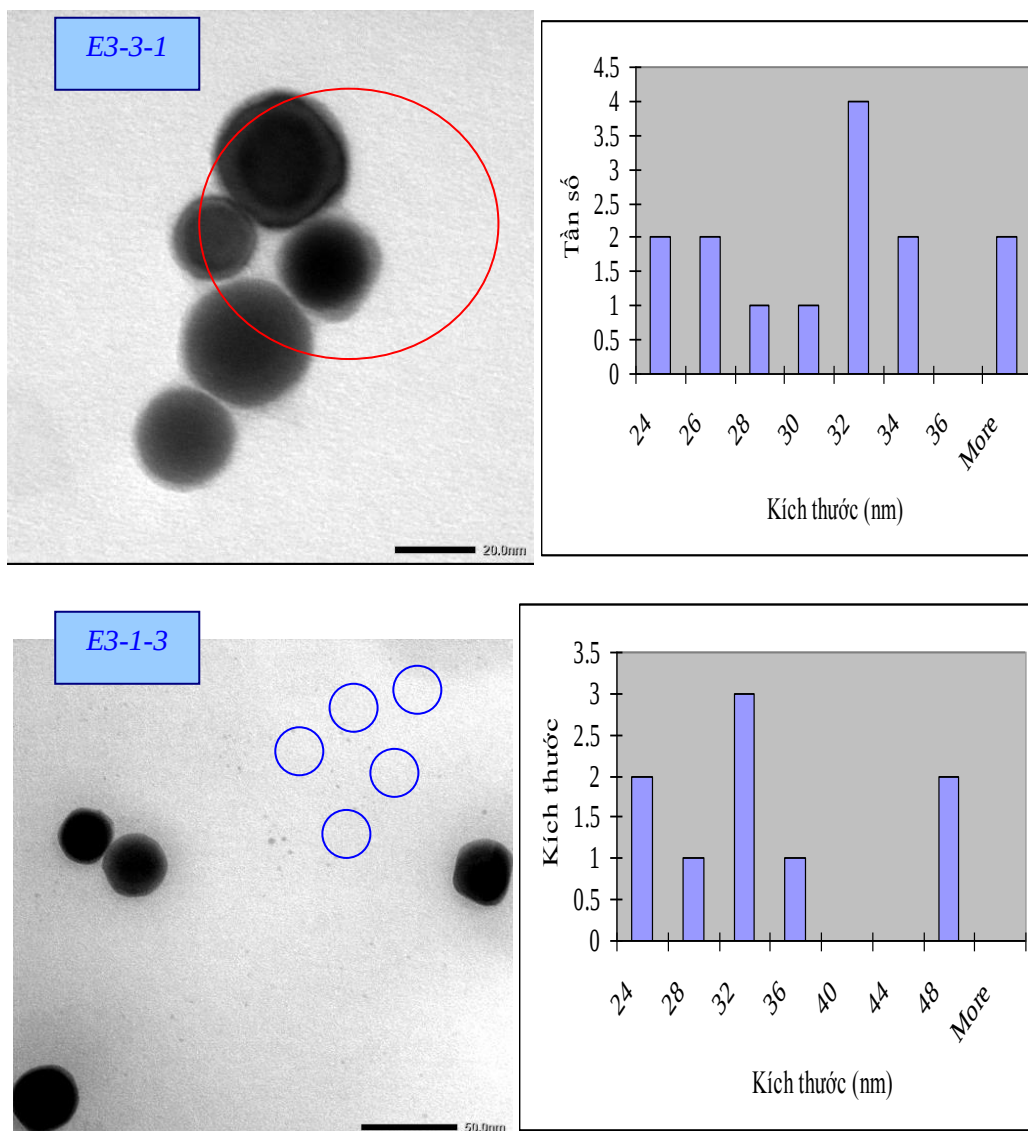
Việc hình thành các hạt lõi-vỏ trong hệ được giải thích do trong môi trường đã có sẵn các hạt nano vàng, nên các hạt nano bạc mới hình thành sẽ bao bên ngoài các hạt nano vàng ngày nhiều và làm tăng hạt có cấu trúc lõi-vỏ. Chúng tôi cho rằng các hạt nano vàng được tạo thành trước đóng vai trò là lõi và các hạt nano bạc mới tạo thành sẽ bám bên ngoài tạo thành vỏ.



Hình 5. Giảm độ XRD của mẫu E3-1-1

Kết quả XRD cho thấy sự xuất hiện các mũi nhiễu xạ tại góc 38,20 (ứng với mặt 111) và một phần ở 44,30 (ứng với mặt 200), đặc trưng cho các hạt vàng và bạc có cấu trúc lập phương tâm mặt.

Kết quả ảnh TEM



Hình 6. Ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước của mẫu E3-3-1 và E3-1-3

Kết quả TEM cho thấy các hạt nano hợp kim đều có hình cầu và kích thước ở mẫu E3-3-1 (Au:Ag = 3:1) là $30,15 \pm 5,7$ nm, và mẫu E3-1-3 (Au:Ag = 1:3) là $30,12 \pm 7,15$ nm. Các hạt có kích thước không đồng đều dẫn đến độ phân bố kích thước ở khoảng rộng.

Về cấu trúc của hạt nano hợp kim, nhận thấy rằng một số hạt thể hiện cấu trúc lõi-vỏ tuy không

rõ ràng, lớp phủ bên ngoài tương đối mỏng. Khi tỉ lệ muối bạc trong hệ tăng, mẫu dường như không có sự thay đổi về kích thước hạt trung bình. Có lẽ là do các thí nghiệm được thực hiện ở nồng độ thấp (10^{-5} M) nên khả năng các hạt bạc được tạo thành bám tiếp tục lên các hạt vàng ít xảy ra hơn.

Ngoài ra, khi quan sát ảnh TEM của mẫu E3-1-3, nhận thấy có sự xuất hiện của các hạt nhỏ với

kích thước chỉ khoảng < 5 M. Trong khi các hạt này hầu như không xuất hiện đối với mẫu E3-3-1. Điều này có thể là các hạt nhỏ đó chính là nano bạc được hình thành sau nhưng không thể bám lên các hạt nano vàng do các nguyên nhân:

Các hạt nano vàng được bao bọc và bảo vệ bởi PVP, nên các hạt nano bạc chỉ có thể phát triển bên ngoài hơn là bám vào bề mặt hạt nano vàng.

Khi các hạt nano bạc vừa được hình thành, chúng liền bị bọc lại bởi TSC hoặc PVP có trong hệ, tạo thành các hạt độc lập ở kích thước nano, không liên kết với các hạt vàng có sẵn.

Bên cạnh đó, theo nghiên cứu của Masaharu Tsuji và các cộng sự [9], tác giả có kết luận rằng ion Cl^- đóng vai trò quan trọng trong quá trình hình thành hạt nano hợp kim với phương pháp khử 2 giai đoạn vàng trước, bạc sau. Cụ thể nếu không có sự tồn tại của ion Cl^- , các hạt nano bạc sẽ hình thành một cách riêng rẽ mà không bám lên được hạt nano vàng có sẵn để tạo thành hợp kim, cần phải có hàm lượng Cl^- thích hợp để tạo thành hạt nano hợp kim có cấu trúc vàng (lõi) và bạc (vỏ). Trong nghiên cứu này, mẫu E3-3-1 có hàm lượng ion Cl^- tồn tại trong dung dịch HAuCl_4 ban đầu là phù hợp để tạo hạt hợp kim vàng–bạc nên không tạo thành hạt nano bạc riêng rẽ. Với mẫu E3-1-3, tương ứng hàm lượng ion Cl^- nhỏ hơn 12 lần so với mẫu E3-3-1, trong khi hàm lượng bạc nhiều hơn gấp 3 lần, dẫn đến hình thành hạt nano bạc riêng rẽ. Chúng tôi cũng đề nghị loại trừ khả năng tạo thành AgCl trong mẫu E3-1-3 vì cũng theo nghiên cứu của Masaharu Tsuji, AgCl nếu có tạo thành sẽ ở dạng vô định hình, tạo thành mảng khi quan sát trên ảnh TEM, không có dạng hình cầu như trong ảnh TEM của mẫu E3-1-3 tại Hình 6.

Như vậy vật liệu nano hợp kim Au–Ag đã được chế tạo bằng cách khử lần lượt AgNO_3 lên các hạt nano Au bằng chất khử TSC trong dung môi EG. Các hạt nano hợp kim được hình thành có dạng hình cầu, được đề nghị có cấu trúc lõi–vỏ, tuy nhiên khi hàm lượng AgNO_3 trong hệ tăng, ngoài các hạt có cấu trúc lõi–vỏ thì hệ có sự hình thành của các hạt nano bạc có kích thước < 5 nM tồn tại độc lập.

KẾT LUẬN

Chế tạo thành công các hạt nano vàng và nano bạc trong dung môi EG với chất bảo vệ là PVP. Các mẫu dung dịch nano kim loại được xác định qua phương pháp cảm quang và phân tích UV-Vis. Kết quả cho thấy dung dịch keo vàng với dung môi nước có hấp thụ cực đại tại vị trí 523 nM, trong khi keo vàng và keo bạc trong dung môi EG có vị trí hấp thụ cực đại lần lượt là 530 nM và 418 nM. Chế tạo thành công các hạt nano hợp kim trong dung môi EG bằng cách khử Ag^+ lên các hạt nano Au với sự hỗ trợ của vi sóng và đặc biệt là chất khử TSC. Qua các phân tích UV-Vis, XRD, TEM cho thấy vật liệu nano hợp kim vàng – bạc đa phần với cấu trúc lõi–vỏ, trong đó vàng được đề nghị đóng vai trò là lõi, kích thước của lớp vỏ sẽ dày hơn khi hàm lượng bạc trong hệ tăng, kích từ 30 nM đến 35 nM.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Ủy ban nhân dân Thành phố Hồ Chí Minh, thực hiện với sự ủng hộ của Ban Quản lý Khu Công nghệ cao (SHTP) và Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu Công nghệ cao (SHTPLABs).

Synthesis and characterization of gold – silver alloy nanoparticles

- Mai Ngoc Tuan Anh
- Nguyen Thi Kim Anh
- Tran Thi Le Khanh
- Hoang Thuy Duong

Saigon High – Tech Park, R&D Center

- Nguyen Thi Phuong Phong
- University of Science, VNU– HCM

ABSTRACT

Gold–Silver alloy nanoparticles were synthesized by microwave assisted reduction and polyol reactions, where trisodium citrate (TSC) and poly vinyl pyrrolidone (PVP, Mn=1,000,000) played as protective agents, process includes two steps: (i) first, gold nanoparticles were synthesized, (ii) then silver nanoparticles were developed on gold nanoparticles surfaces to form alloy nanoscale. The results of the analysis from UV-Vis, XRD, TEM spectrums showed that gold –

silver alloy nanoparticles mostly had core–shell structure and gold was proposed as the core. The particle size of alloy nanoparticles was 30–35 nm, and developed if the amount of silver has increased. UV-Vis spectrum showed this solution has a shoulder peak beside maximum absorbent peak. Trisodium citrate kept an important role to form gold–silver alloy nanoparticles in ethylene glycol.

Keywords: gold–silver alloy nanoparticles, core – shell, polyol method

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K. Alanazi, A.A. Radwan, I.A. Alsarra, Biopharmaceutical applications of nanogold, *Saudi Pharmaceutical Journal*, 18, 179–193 (2010).
- [2]. K.M.M. Abou El-Nour, Ala'a Eftaiha, Abdulrhman Al-Warthan, R.A.A. Ammar, Synthesis and applications of silver nanoparticles, *Arabian Journal of Chemistry*, 3, 135–140 (2010).
- [3]. N.R. Panyala, E. María Peña-Méndez, Josef Havel, Gold and nano-gold in medicine: overview, toxicology and perspectives, *Journal of Applied Biomedicine*, 7, 75–91 (2009).
- [4]. M. Brust, C.J. Kiely, Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 202, 175–186 (2002).
- [5]. X. Ren, X. Meng, F. Tang, Preparation of Ag–Au nanoparticle and its application to glucose biosensor, *Sensors and Actuators B*, 110, 358 – 363 (2005).
- [6]. A.Q. Wang, J.H. Liu, S.D. Lin, T.S. Lin, C.Y. Mou, A novel efficient Au–Ag alloy catalyst system: preparation, activity, and characterization, *Journal of Catalysis*, 233, 186–197 (2005).
- [7]. A. Wang, Y.P. Hsieh, Y.F. Chen, C.Y. Mou, Au–Ag alloy nanoparticle as catalyst for CO oxidation: Effect of Si/Al ratio of mesoporous support, *Journal of Catalysis*, 237, 197–206 (2006).
- [8]. H. Zhang, J. Okuni, N. Toshima, One-Pot Synthesis of Ag–Au bimetallic nanoparticles with Au shell and their high catalytic activity for aerobic glucose oxidation, *Journal of*

- Colloid and Interface Science*, DOI: 10.1016/j.jcis.2010.10.036 (2010).
- [9]. M. Tsuji, M. Nishio, P. Jiang, N. Miyamae, S. Lim, K. Matsumoto, D. Ueyama, X. Tang, Role of chloride ions in the formation of Au–Ag core–shell nanocrystal structures by using a microwave–polyol method, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317, 247 – 255 (2008).
- [10]. M. Tsuji, R. Matsuo, P. Jiang, N. Miyamae, D. Ueyama, M. Nishio, S. Hikino, H. Kumagae, K. Sozana, N. Kamarudin, X.L. Tang, Shape-dependent evolution of Au–Ag core-shell nanocrystals by pvp-assisted N, N-dimethylformamide reduction, *Crystal growth & Design*, 8, 2528-2536 (2008).
- [11]. Y. Ma, W. Li, E.C. Cho, Z. Li, T. Yu, J. Zeng, Z. Xie, Y. Xia, Au–Ag core_shell nanocubes with finely tuned and well-controlled sizes, shell thicknesses, and optical properties, *ASC NANO*, 4, 11, 6725 – 6734 (2010).
- [12]. D. Philip, K.G. Gopchandran, C. Unni, K.M. Nissamudeen, Synthesis, characterization and SERS activity of Au–Ag nanorods, *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 780–784 (2008).
- [13]. K.M.M. Abou El-Nour, A. Eftaiha, A.A. Warthan, R.A.A. Ammar, Synthesis and applications of silver nanoparticles, *Arabian Journal of Chemistry*, 3, 135–140 (2010).
- [14]. S. Mondal, N. Roy, R.A. Laskar, S. Ismail, B. Saswati, M. Debabrata, A. Naznin, Biogenic synthesis of Ag; Au and bimetallic Au–Ag alloy nanoparticles using aqueous extract of mahogany (*Swietenia mahogani* JACQ.) leaves, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, doi:10.1016/j.colsurfb.2010.10.007 (2010).
- [15]. A. Steinbrück, O. Stranik, A. Csaki, W. Fritzsche, Sensoric potential of gold–silver core–shell nanoparticles, *Anal, Bioanal, Chem.*, 40, 1241–1249 (2011).
- [16]. X. Chen, R. Wen, L. Zhang, A. Lahiri, P. Wang, Y. Fang, Photoreduction of Silver Salts Using Au Nanoparticles to Form a Core-Shell-type nanostructure: insight into the reaction mechanism, *Plasmonics*, 9, 945–949 (2014).