

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  
**ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG**

**PHAN THỊ BÍCH HẠNH**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP BẠC NANO  
TRONG CÁC DUNG MÔI HỮU CƠ**

**Chuyên ngành: Hoá hữu cơ**  
**Mã số: 60.44.27**

**TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC**

**Đà Nẵng - Năm 2011**

CÔNG TRÌNH ĐƯỢC HOÀN THÀNH TẠI  
ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

Người hướng dẫn khoa học: TS. NGUYỄN PHI HÙNG

Phản biện 1: PGS.TS. PHẠM VĂN HAI

Phản biện 2: PGS.TS. LÊ THỊ LIÊN THANH

Luận văn được bảo vệ tại Hội đồng chấm luận văn tốt nghiệp  
thạc sĩ khoa học họp tại Đại học Đà Nẵng vào ngày 25 tháng  
08 năm 2011

*Có thể tìm hiểu luận văn tại:*

- Trung tâm Thông tin-Học liệu, Đại học Đà Nẵng
- Thư viện trường Đại học sư phạm, Đại học Đà Nẵng

## MỞ ĐẦU

### 1. Lí do chọn đề tài

Nếu thế kỷ XX được coi là thế kỷ của cuộc cách mạng công nghệ thông tin thì thế kỷ XXI sẽ là thế kỷ của công nghệ nano. Công nghệ nano đang phát triển với một tốc độ như vũ bão và hứa hẹn đem lại nhiều thành tựu cho loài người.

Nhận thức được vai trò và tầm quan trọng của công nghệ nano, từ năm 2004, nhà nước ta đã coi sự phát triển công nghệ nano như một mũi nhọn về khoa học công nghệ để phục vụ cho các ngành khoa học khác. Trong số những vật liệu nano đó, Ag nano đã và đang thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu do ứng dụng tuyệt vời của nó trong lĩnh vực diệt khuẩn và khử trùng. Với cấu trúc nano, các hạt bạc siêu nhỏ này tương tác dễ dàng với nhau làm tăng hiệu quả kháng khuẩn. Hiệu quả này lớn tới mức 1 gam hạt nano Ag có thể tạo tính chất kháng khuẩn tới hàng trăm mét vuông chất nền [9].

Trong những phương pháp và kĩ thuật chế tạo vật liệu nano, vi sóng là một kĩ thuật cấp nhiệt bằng việc tạo dao động phân tử ở tốc độ rất cao, khả năng cấp nhiệt nhanh và đồng nhất. Phương pháp này đơn giản và dễ lặp lại [52]. Bằng phương pháp này, bạc nano tổng hợp được trong thời gian cực ngắn; có kích thước tương đối nhỏ và đồng đều.

Với những lí do trên, chúng tôi chọn đề tài: ***“Nghiên cứu tổng hợp bạc nano trong các dung môi hữu cơ”***.

### 2. Mục tiêu nghiên cứu:

- ♦ Tổng hợp keo bạc có cấu trúc nano bằng phương pháp vi sóng, với nguyên liệu ban đầu là  $\text{AgNO}_3$  và dung môi polyol
- ♦ Khảo sát độ ổn định của hệ bạc nano tổng hợp được
- ♦ Khảo sát đặc trưng, hình dạng và kích thước của Ag nano

- ♦ Đánh giá hiệu quả diệt khuẩn của Ag nano và một số ứng dụng khác.

### **3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu**

- Đối tượng: Bạc nano được điều chế trong các dung môi hữu cơ khác nhau.
- Phạm vi nghiên cứu: Nghiên cứu tổng hợp bạc nano trong các dung môi polyol như: ethylen glycol, glycerol, sorbitol. Sử dụng chất ổn định PVP.
- Địa điểm: Phòng thí nghiệm Hóa học, Trường Đại Học Quy Nhơn.

### **4. Phương pháp nghiên cứu**

- Sử dụng phương pháp vi sóng để tổng hợp keo bạc có cấu trúc nano.
- Sử dụng phương pháp đo phổ hấp thụ UV-Vis để xác định độ ổn định của hệ bạc nano.
- Sử dụng phương pháp đo TEM để xác định hình dạng và kích thước của Ag nano.
- Thử hoạt tính sinh học để xác định khả năng kháng khuẩn của bạc nano.

### **5. Ý nghĩa lý luận, thực tiễn và khả năng ứng dụng**

- Các kết quả nghiên cứu của luận văn này sẽ cung cấp những thông tin khoa học, góp phần hoàn thiện và phát triển phương pháp vi sóng trong việc chế tạo và ứng dụng các vật liệu có cấu trúc nano nói chung và kim loại bạc có cấu trúc nano nói riêng.
- Trên cơ sở hoàn thiện phương pháp chế tạo kim loại bạc có cấu trúc nano, sẽ thúc đẩy hướng nghiên cứu để tổng hợp các kim loại khác cũng có cấu trúc nano như: Cu, Zn, Ti, Ni...
- Tìm ra điều kiện tối ưu để tổng hợp bạc nano đạt hiệu quả cao trong từng dung môi hữu cơ.
- So sánh và tìm ra được dung môi nào tổng hợp Ag nano đạt hiệu suất cao hơn, kích thước hạt nhỏ hơn.
- So sánh và tìm ra được dung môi nào tổng hợp Ag nano có tính kháng khuẩn tốt hơn.

- Góp phần mở rộng khả năng ứng dụng của vật liệu Ag nano.

## **6. Cấu trúc luận văn**

Luận văn gồm 88 trang, trong đó có 5 bảng, 37 hình. Nội dung chính của luận văn gồm 3 chương. Chương 1: Tổng quan, gồm 30 trang; Chương 2: Thực nghiệm, gồm 8 trang; Chương 3: Kết quả nghiên cứu và thảo luận, gồm 39 trang.

Ngoài ra còn có các phần: Mở đầu 3 trang; Kết luận và kiến nghị 2 trang; Tài liệu tham khảo 5 trang; Phụ lục 1 trang.

### **Chương 1- TỔNG QUAN**

#### **1.1. Tổng quan về hóa học nano**

##### ***1.1.1. Vật liệu nano***

##### ***1.1.2. Công nghệ nano sol - gel***

##### ***1.1.3. Công nghệ hạt micell nano***

#### **1.2. Tổng quan về bạc nano**

##### ***1.2.1. Giới thiệu về Ag kích thước nano***

##### ***1.2.2. Một số tính chất của Ag nano***

##### ***1.2.3. Các phương pháp tổng hợp Ag nano***

##### ***1.2.4. Ứng dụng của Ag nano***

##### ***1.2.5. Tình hình nghiên cứu Ag nano***

#### **1.3. Tổng quan về tổng hợp bạc nano bằng phương pháp vi sóng trong dung môi polyol**

##### ***1.3.1. Cơ sở lựa chọn phương pháp nghiên cứu***

##### ***1.3.2. Phương pháp vi sóng***

##### ***1.3.3. Cơ chế quá trình tạo bạc nano bằng phương pháp vi sóng***

##### ***1.3.4. Các phương pháp xác định tính chất của hệ bạc nano***

### **Chương 2. THỰC NGHIỆM**

#### **2.1. Hóa chất và thiết bị thí nghiệm**

#### **2.2. Tổng hợp bạc nano trong dung môi ethylene glycol**

**2.2.1. Khảo sát theo thời gian chiếu xạ**

**2.2.2. Khảo sát theo tỉ số mol PVP/AgNO<sub>3</sub>**

**2.2.3. Khảo sát theo nồng độ AgNO<sub>3</sub>**

**2.3. Tổng hợp bạc nano trong dung môi glyxerol**

**2.3.1. Khảo sát theo thời gian chiếu xạ**

**2.3.2. Khảo sát theo tỉ số mol PVP/AgNO<sub>3</sub>**

**2.3.3. Khảo sát theo nồng độ AgNO<sub>3</sub>**

**2.4. Tổng hợp Ag nano trong môi trường sorbitol (SB)**

**2.4.1. Khảo sát theo thời gian chiếu xạ**

**2.4.2. Khảo sát theo tỉ số mol PVP/AgNO<sub>3</sub>**

**2.4.3. Khảo sát theo nồng độ AgNO<sub>3</sub>**

**2.5. Khảo sát tính chất của hệ Ag nano tổng hợp được**

**2.5.1. Khảo sát độ ổn định của hệ bằng phương pháp UV-Vis**

**2.5.2. Khảo sát hình dạng và kích thước của hệ bằng phương pháp đo TEM**

**2.5.3. Khảo sát theo nồng độ AgNO<sub>3</sub>**

**2.6. Đánh giá hiệu quả diệt khuẩn của keo Ag nano trong các dung môi hữu cơ**

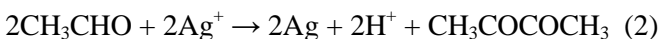
**2.7. Đánh giá khả năng chống nấm mốc của keo Ag nano**

## **Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

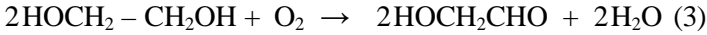
**3.1. Sự hình thành keo bạc nano**

**3.1.1. Trong dung môi ethylene glycol**

Các phản ứng xảy ra trong quá trình hình thành keo Ag nano trong ethylene glycol có thể được mô tả như sau [38]:



Ngoài phản ứng như ở (1), theo Guangqing Yan [50] còn xảy ra phản ứng:



Theo tác giả này khi nhiệt độ phản ứng trên  $150^\circ\text{C}$  thì xảy ra phản ứng (3), tạo ra glycolaldehyde (GA), GA có tính khử còn mạnh hơn aldehyde axetic.

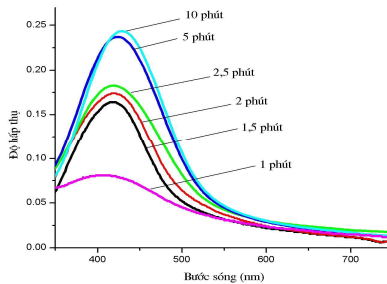
Theo [38], polymer PVP và dung môi ethylene glycol vừa là chất khử và vừa là chất ổn định, có vai trò khử  $\text{Ag}^+$  thành  $\text{Ag}^0$  và khống chế sự phát triển kích thước hạt Ag, hình thành sản phẩm Ag có kích thước cỡ nanomet.

### 3.1.1.1. Khảo sát theo thời gian chiếu vi sóng

a) Hình thái của dung dịch keo Ag nano

b) Phép đo phổ hấp thụ (UV-Vis)

Phổ UV-Vis cho thấy các mẫu đều hấp thụ trong vùng bước sóng 350-500 nm với peak ở khoảng 420 nm, tương ứng với màu vàng đặc trưng của keo nano Ag (hình 3.2). Các đỉnh của phổ hấp thụ có xu hướng dịch chuyển về phía bước sóng dài, độ rộng của phổ hấp thụ mở rộng hơn khi tăng theo thời gian chiếu vi sóng. Kết quả này phù hợp với một số công bố khác [21], [29], [38].

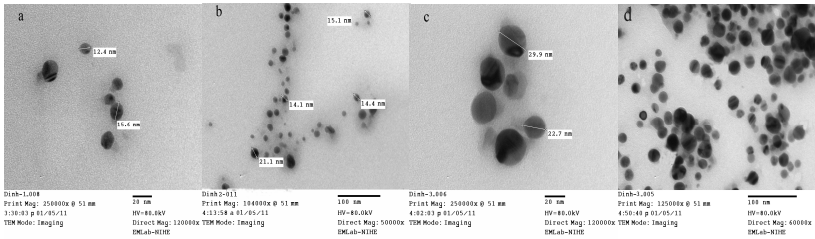


**Hình 3.2.** Phổ hấp thụ UV-Vis của keo Ag nano tổng hợp trong ethylene glycol theo thời gian chiếu vi sóng

c) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Hình 3.3 trình bày ảnh TEM của keo Ag nano tổng hợp trong dung

môi ethylene glycol theo thời gian chiếu vi sóng.



**Hình 3.3.** Ảnh TEM của Ag nano tổng hợp trong ethylene glycol theo thời gian chiếu vi sóng 2,5 phút (a); 5 phút (b) và 10 phút (c,d)

Hình 3.3 cho thấy các hạt keo bạc hình thành có dạng hình cầu. Khi tăng thời gian chiếu vi sóng, kích thước hạt tăng dần. Kích thước trung bình của hạt từ khoảng  $12,4 \div 15,6$  nm ở thời gian 2,5 phút, tăng dần và đạt khoảng  $22,7 \div 29,9$  nm sau thời gian 10 phút. Ở thời gian 2,5 phút hạt có kích thước không đều. Ở thời gian 5 phút, các hạt có kích thước và có sự phân bố khá đồng đều trong dung dịch, chứng tỏ phản ứng đã xảy ra ổn định. Ở 10 phút hạt có kích thước lớn nhưng cũng phân bố tương đối đồng đều trong dung dịch.

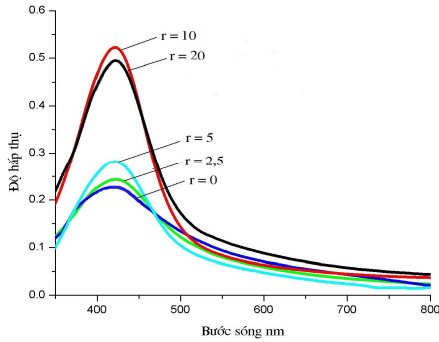
### 3.1.1.2. Khảo sát theo tỉ số mol của PVP/AgNO<sub>3</sub>

a) Hình thái của dung dịch keo Ag nano

b) Phép đo phổ hấp thụ (UV-Vis)

Vị trí các đỉnh của phổ hấp thụ có bước sóng nằm trong khoảng từ 421 - 425 nm. Khi tăng nồng độ PVP, cường độ phổ hấp thụ tăng. Tại  $r = 10$  và  $r = 20$ , phổ tăng rất dốc và có tính đối xứng cao chứng tỏ hiệu suất tạo bạc nano tăng, cỡ hạt đồng đều. Tuy nhiên, khi nồng độ PVP tăng quá cao thì độ hấp thụ lại giảm. Nguyên nhân là do hiệu ứng áng ngữ không gian của chuỗi polime

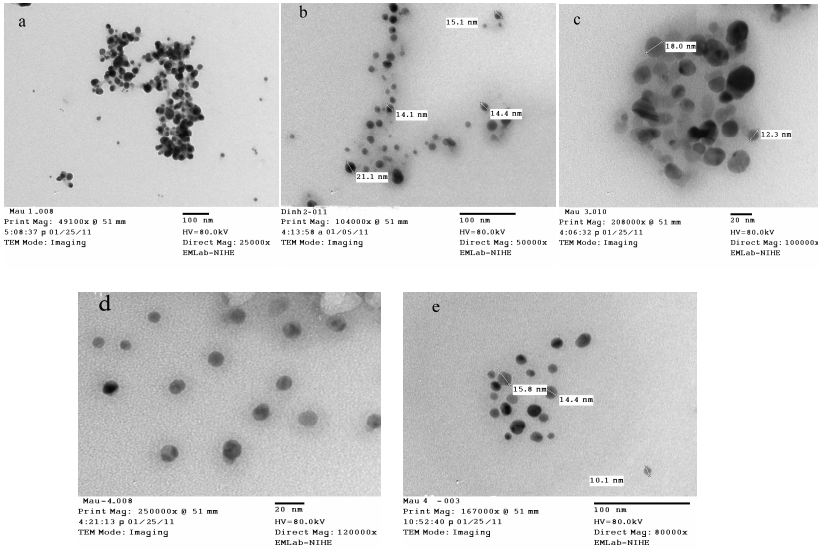
PVP, nó cản trở quá trình khử ion  $\text{Ag}^+$  nên làm giảm tốc độ phản ứng [21].



**Hình 3.5.** Phổ hấp thụ UV – Vis của keo nano Ag trong ethylene glycol theo tỉ số mol của PVP/ $\text{AgNO}_3$

b) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kết quả ảnh TEM (hình 3.6) thu được cho thấy phần lớn các hạt nano Ag có cấu trúc hình cầu.



**Hình 3.6.** Ảnh TEM của nano Ag tổng hợp trong ethylene glycol theo tỉ số mol PVP/AgNO<sub>3</sub>  $r = 0$  (a);  $r = 2,5$  (b);  $r = 10$  (c);  $r = 20$  (d,e)

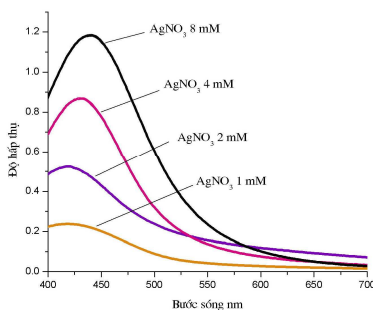
Khi tăng nồng độ PVP, kích thước hạt giảm dần. Kích thước hạt có giá trị trong khoảng từ  $14,1 \div 21$  nm ( $r = 2,5$ ); giảm dần đến khoảng  $10,1 \div 15,8$  nm ( $r = 20$ ). Ở tại  $r = 0$  các hạt tạo ra có kích thước cũng tương đối nhỏ nhưng vì không có PVP bao phủ bề mặt nên chúng có xu hướng kết đám lại với nhau. Ở tại  $r = 20$ , cỡ hạt không thay đổi nhiều và chúng phân bố khá đều trong dung dịch.

### 3.1.1.3. Khảo sát theo nồng độ mol của AgNO<sub>3</sub>

a) Hình thái của dung dịch keo Ag nano

b) Phép đo phổ hấp thụ (UV-Vis)

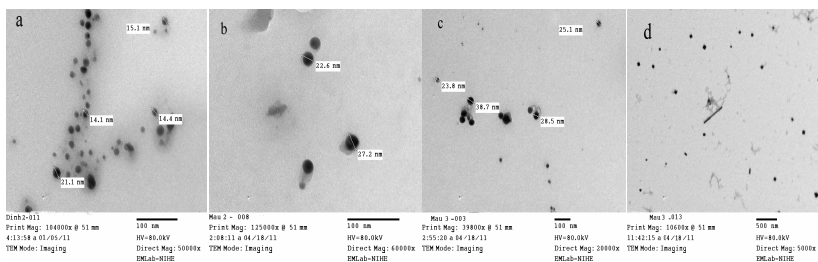
Từ đồ thị phổ (hình 3.8) cho thấy, khi tăng nồng độ mol của AgNO<sub>3</sub> - độ hấp thụ tăng dần và đạt cường độ khá cao, phổ mở rộng và đỉnh phổ dịch về phía bước sóng dài chứng tỏ lượng Ag nano hình thành tăng dần và kích thước cũng tăng dần khi tăng nồng độ AgNO<sub>3</sub>. Phổ có tính đối xứng cao chứng tỏ các hạt tạo thành tương đối đồng đều [21].



**Hình 3.8.** Phổ hấp thụ UV-Vis của keo Ag nano tổng hợp trong ethylene glycol theo nồng độ mol của AgNO<sub>3</sub>.

c) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kết quả ảnh TEM (hình 3.9) thu được cho thấy phần lớn các hạt nano Ag có cấu trúc hình cầu. Khi tăng nồng độ mol của dung dịch  $\text{AgNO}_3$ , kích thước hạt tăng dần. Kích thước hạt có giá trị trong khoảng từ  $14,1 \div 21$  nm đối với  $\text{AgNO}_3$  1 mM (hình a); tăng dần đến khoảng  $22,8 \div 38,7$  nm đối với  $\text{AgNO}_3$  8 mM (hình c). Tại  $\text{AgNO}_3$  8 mM (hình d) đã có xuất hiện thêm tám hình tam giác, hình lập phương và hình que. Theo [45] khi  $\text{AgNO}_3$  ở nồng độ thấp thì các hạt có xu hướng tạo ra hình cầu nhưng khi nồng độ  $\text{AgNO}_3$  cao thì ngoài hình cầu còn có sự tạo thành hình đa giác, dây và que.

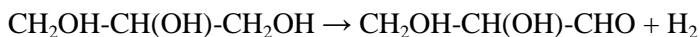


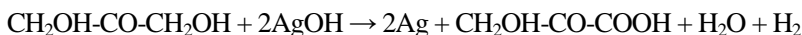
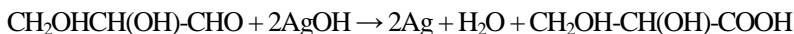
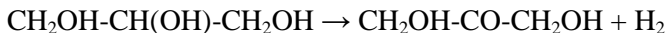
**Hình 3.9.** Ảnh TEM của nano Ag tổng hợp trong ethylene glycol với nồng độ mol của  $\text{AgNO}_3$  lần lượt là 1mM (a); 4 mM (b); 8 mM (c,d)

Qua khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành Ag nano trong dung môi EG, chúng tôi nhận thấy ở nồng độ  $\text{AgNO}_3$  1 mM; PVP/EG 10 mM và thời gian chiếu xạ 5 phút là điều kiện tối ưu để tổng hợp được Ag nano đạt kích thước nhỏ ( $12,3 \div 18$  nm), đồng đều và ổn định theo thời gian.

### 3.1.2. Trong dung môi glycerol

Cơ chế của quá trình khử ion  $\text{Ag}^+$  trong glycerol được chấp nhận phổ biến cũng tương tự như trong dung môi ethylene glycol ở trên [38]:





Ngoài ra, theo chúng tôi - cơ chế của quá trình khử ion  $\text{Ag}^+$  trong glycerol có thể diễn ra bằng cách tách nước, sau đó sản phẩm tạo thành sẽ khử  $\text{Ag}^+$  thành  $\text{Ag}^0$ .

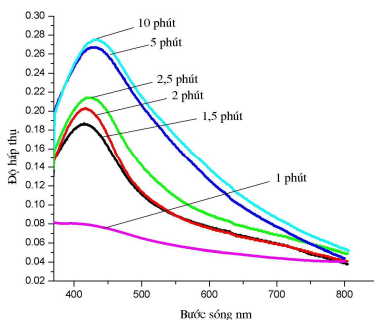
### 3.1.2.1. Khảo sát theo thời gian chiếu vi sóng

#### a) Hình thái của dung dịch keo Ag nano

Dung dịch có màu vàng tươi và màu đậm dần khi tăng thời gian chiếu vi sóng (hình 3.11).

#### b) Phép đo phổ hấp thụ (UV-Vis)

Cường độ phổ hấp thụ tăng nhanh khi tăng thời gian chiếu vi sóng. Ở thời gian chiếu sóng 1 phút, tín hiệu phổ hấp thụ không đáng kể. Khi chiếu sóng từ 1,5 đến 5 phút phổ hấp thụ tăng nhanh. Ở thời gian chiếu vi sóng 10 phút, cường độ phổ hấp thụ hầu như tăng không đáng kể so với 5 phút (hình 3.12). Điều đó chứng tỏ rằng với thời gian chiếu vi sóng khoảng 5 phút, quá trình khử của các ion  $\text{Ag}^+$  đã xảy ra gần như hoàn toàn.

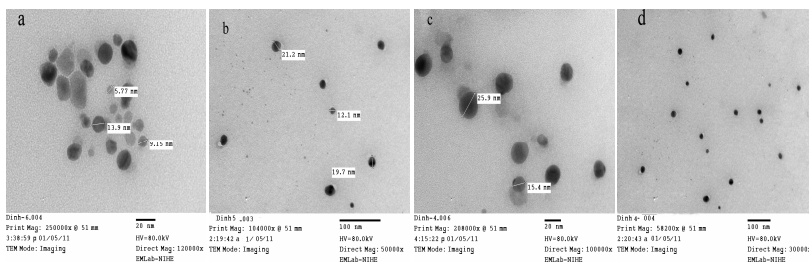


**Hình 3.12.** Phổ hấp thụ UV-Vis của keo nano Ag tổng hợp trong glycerol theo thời gian chiếu vi sóng

Đồ thị phổ cũng cho thấy, khi thời gian chiếu vi sóng tăng lên, độ rộng của phổ hấp thụ có xu hướng mở rộng hơn và đỉnh phổ dịch chuyển dần về bước sóng dài từ 415 nm đến 428 nm chứng tỏ kích thước hạt tăng.

### c) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Từ kết quả ảnh TEM (hình 3.13) thu được cho thấy phần lớn các hạt Ag nano có cấu trúc hình cầu. Khi tăng thời gian chiếu vi sóng, kích thước hạt tăng dần. Kích thước trung bình của hạt từ khoảng  $5,77 \div 13,9$  nm ở thời gian 2,5 phút, tăng dần và đạt khoảng  $15,4 \div 25,9$  nm sau thời gian 10 phút. Điều này phù hợp với nhận định từ kết quả đo UV- Vis ở trên.



**Hình 3.13.** Ảnh TEM của nano Ag tổng hợp trong glycerol

theo thời gian chiếu vi sóng 2,5 phút (a); 5 phút (b) và 10 phút (c,d)

#### 3.1.2.2. Khảo sát theo tỉ số mol của PVP/AgNO<sub>3</sub>

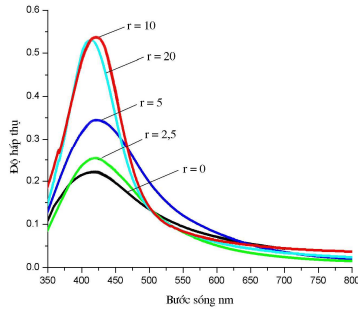
##### a) Hình thái của dung dịch keo Ag nano

Dung dịch keo Ag nano có màu vàng tươi, màu của dung dịch thay đổi không nhiều (hình 3.14) khi tăng tỉ số r.

##### b) Phép đo phổ hấp thụ (UV-Vis)

Vị trí các đỉnh của phổ hấp thụ khi có mặt PVP ở bước sóng trong khoảng từ 417 - 424 nm. Khi tăng r, độ rộng của phổ hấp thụ hẹp hơn, cường độ phổ hấp thụ tăng lên, thể hiện lượng hạt nano Ag hình thành tăng

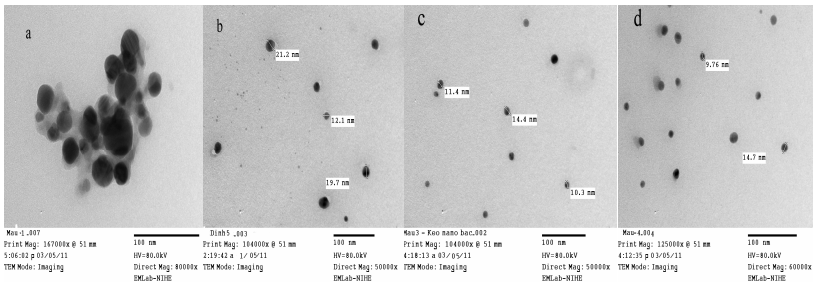
và kích thước giảm dần. Đặc biệt là từ  $r = 5$  đến  $r = 10$  có sự tăng lên khá lớn về cường độ hấp thụ chứng tỏ lượng Ag nano tạo thành tăng rất nhanh. Ngoài ra, ở  $r = 10$  và  $r = 20$  phổ rất dốc, hẹp và đối xứng chứng tỏ lượng Ag nano tạo ra chủ yếu là hình cầu, kích thước nhỏ và tương đối đồng đều [47].



**Hình 3.15.** Phổ hấp thụ UV – vis của keo nano Ag trong dung môi GL theo các tỉ số mol của PVP/AgNO<sub>3</sub>

#### c) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Từ kết quả ảnh TEM (hình 3.16) thu được cho thấy phần lớn các hạt nano Ag có cấu trúc hình cầu. Khi tăng nồng độ chất ổn định PVP, kích thước hạt giảm dần. Kích thước hạt có giá trị nằm trong khoảng từ 14,1 ÷ 21,1 nm ( $r = 2,5$ ); giảm dần đến khoảng 9,76 ÷ 14,7 nm ( $r = 20$ ). Ứng với tỷ lệ này, các hạt có kích thước khá đồng đều, và phân bố rất đều trong dung dịch, chứng tỏ quá trình hình thành bạc nano đã xảy ra ổn định. Ở tại  $r = 0$ , cũng tạo ra các hạt hình cầu nhưng chúng có xu hướng tụ đám lại với nhau vì không có chất ổn định PVP.



**Hình 3.16.** Ảnh TEM của nano Ag tổng hợp trong glycerol theo tỉ số mol PVP/AgNO<sub>3</sub>  $r = 0$  (a);  $r = 2,5$  (b);  $r = 10$  (c);  $r = 20$  (d)

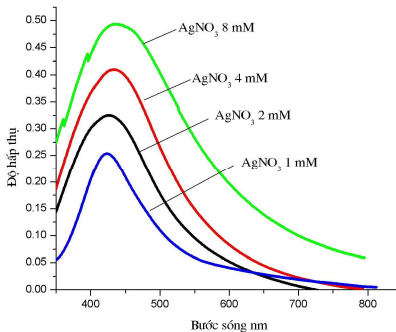
### 3.1.2.3. Khảo sát theo nồng độ mol của AgNO<sub>3</sub>

a) Hình thái của dung dịch keo Ag nano

Dung dịch keo Ag nano có màu vàng tươi và màu đậm dần (hình 3.17) khi tăng thời gian chiếu sáng.

b) Phép đo phổ hấp thụ (UV-Vis)

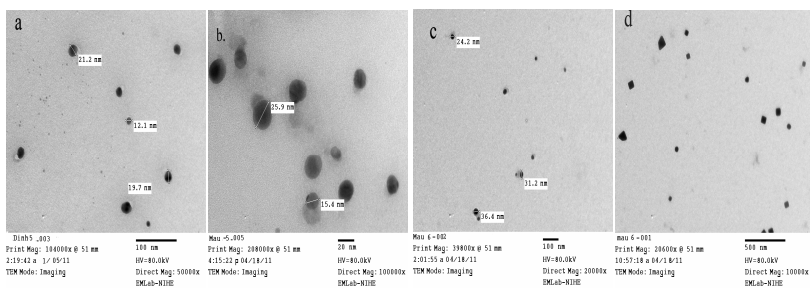
Từ đồ thị phổ (hình 3.18) cho thấy, khi tăng nồng độ mol của AgNO<sub>3</sub>, độ hấp thụ tăng dần, phổ mở rộng hơn và đỉnh phổ dịch về phía bước sóng dài chứng tỏ lượng Ag nano hình thành nhiều hơn và kích thước cũng tăng dần [21]. Sở dĩ như vậy là do khi tăng nồng độ AgNO<sub>3</sub> lượng ion Ag<sup>+</sup> tăng lên làm đẩy mạnh sự phát triển hạt nano Ag và dẫn đến kích thước tăng. Ngoài ra, tại nồng độ AgNO<sub>3</sub> 8 mM, phổ còn xuất hiện thêm vai phổ, chứng tỏ Ag nano ở đây ngoài dạng hình cầu còn có các hình dạng khác (cơ chế xảy ra hình 3.10).



**Hình 3.18.** Phổ hấp thụ UV-Vis của keo Ag nano tổng hợp trong glycerol theo nồng độ mol của AgNO<sub>3</sub>

c) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kết quả ảnh TEM thu được cho thấy phần lớn các hạt nano Ag có cấu trúc hình cầu. Khi tăng nồng độ mol của dung dịch  $\text{AgNO}_3$ , kích thước hạt tăng dần. Kích thước hạt có giá trị trong khoảng từ  $12,1 \div 21,2$  nm ( $\text{AgNO}_3$  1 mM); tăng dần đến khoảng  $24,2 \div 36,4$  nm ( $\text{AgNO}_3$  8 mM). Tại  $\text{AgNO}_3$  8 mM ảnh TEM đã có xuất hiện thêm tám hình tam giác, hình lập phương và hình que, điều này cũng phù hợp với một số công bố khác và phù hợp với nhận định từ phổ UV-Vis [45].



**Hình 3.19.** Ảnh TEM của keo nano Ag tổng hợp trong GL khi nồng độ mol của dung dịch  $\text{AgNO}_3$  lần lượt là 1mM (a); 4 mM (b); 8 mM (c,d)

Qua khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành Ag nano trong dung môi GL, chúng tôi nhận thấy ở nồng độ  $\text{AgNO}_3$  1 mM; PVP/GL 10 mM và thời gian chiếu xạ 5 phút là điều kiện tối ưu để tổng hợp được Ag nano đạt kích thước nhỏ ( $9,76 \div 14,7$  nm), đồng đều và ổn định theo thời gian.

### 3.1.3. Trong môi trường sorbitol

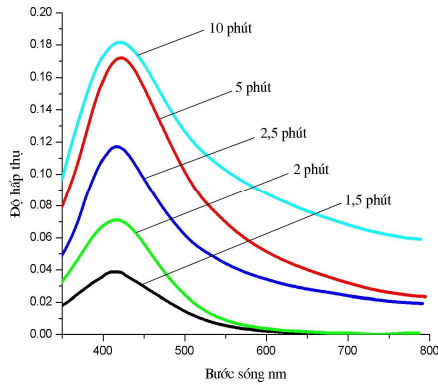
Cơ chế của quá trình khử ion  $\text{Ag}^+$  trong môi trường sorbitol cũng tương tự như trong dung môi glycerol ở trên.

#### 3.1.3.1. Khảo sát theo thời gian chiếu vi sóng

a) Hình thái của dung dịch keo Ag nano

b) Phép đo phổ hấp thụ (UV-Vis)

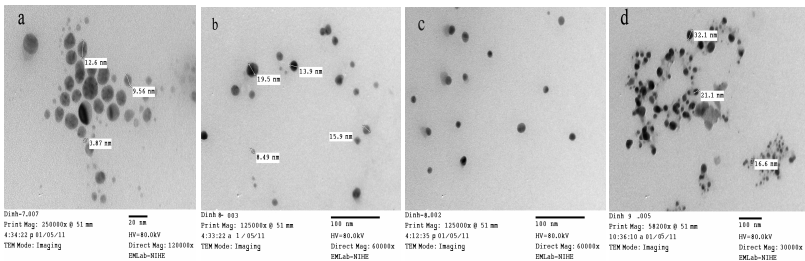
Từ đồ thị phổ (hình 3.21) ta thấy cường độ phổ hấp thụ tăng nhanh khi tăng thời gian chiếu vi sóng từ 1,5 đến 5 phút. Ở thời gian chiếu vi sóng 10 phút, cường độ phổ hấp thụ hầu như tăng không đáng kể so với 5 phút, tuy nhiên dải đuôi ở 10 phút choãi rộng ra chứng tỏ kích thước hạt tăng. Theo các tác giả [38], [47] Khi các hạt có kích thước tăng, dải đuôi dài ở vùng bước sóng trên 600 nm có xu hướng mở rộng hơn do dao động dọc của các hạt Ag nano.



**Hình 3.21.** Phổ hấp thụ UV-Vis của keo nano Ag tổng hợp trong sorbitol theo thời gian chiếu vi sóng

c) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Từ kết quả ảnh TEM (hình 3.22) cho thấy phần lớn các hạt Ag nano có cấu trúc hình cầu. Khi tăng thời gian chiếu vi sóng, kích thước hạt tăng dần.



**Hình 3.22.** Ảnh TEM của nano Ag tổng hợp trong sorbitol theo thời gian chiếu vi sóng 2,5 phút (a); 5 phút (b,c) và 10 phút (d)

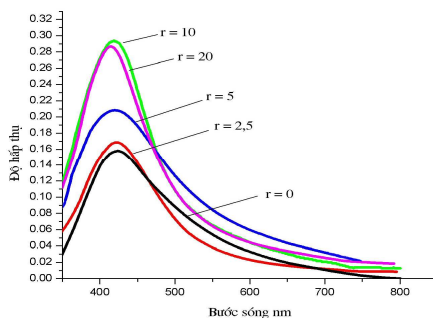
Từ ảnh TEM ta thấy kích thước trung bình của hạt từ khoảng  $8,61 \div 15$  nm ở thời gian 2,5 phút, tăng dần và đạt khoảng  $16,6 \div 32$  nm sau thời gian 10 phút. Ở thời gian 2,5 phút hạt có kích thước không đều. Ở thời gian 5 phút, các hạt có kích thước và có sự phân bố khá đồng đều. Tuy nhiên đến 10 phút các hạt lại va chạm vào nhau và kết tụ lại thành hạt có kích thước lớn hơn [38]. Như vậy, so với cùng một thời gian chiếu vi sóng, kích thước sản phẩm Ag nano tổng hợp trong môi trường sorbitol nhỏ hơn đáng kể so với trường hợp dung môi EG và GL. Riêng ở 10 phút kích thước hạt của SB lại lớn hơn. Điều này có lẽ là do ảnh hưởng của bản chất dung môi. Kết quả này phù hợp với phổ UV- Vis.

### 3.1.3.2. Khảo sát theo tỉ số mol của PVP/AgNO<sub>3</sub>

#### a) Hình thái của dung dịch keo Ag nano

Dung dịch keo Ag nano có màu vàng, màu của dung dịch đậm dần khi tăng r, riêng mẫu r = 20 có màu vàng nhạt hơn (hình 3.23).

#### b) Phép đo phổ hấp thụ (UV-Vis)

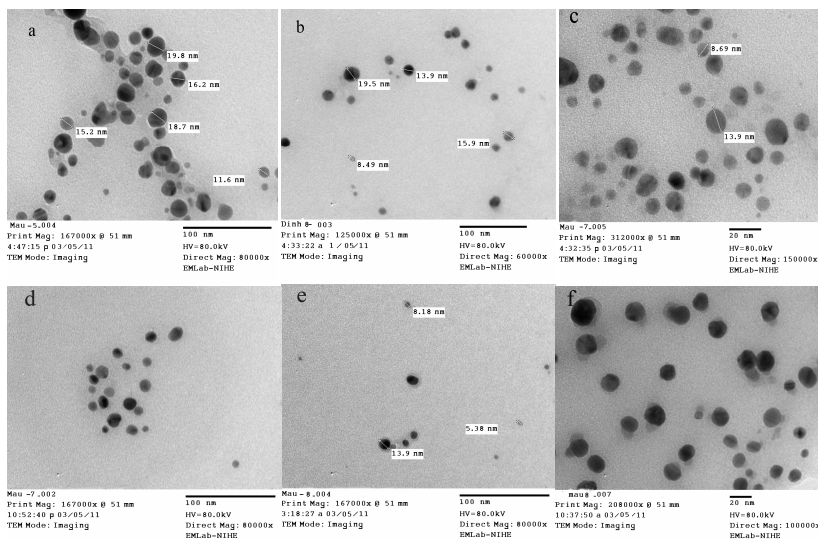


**Hình 3.24. Phổ hấp thụ UV – Vis của keo nano Ag trong sorbitol theo tỉ số mol của PVP/AgNO<sub>3</sub>**

Từ đồ thị phổ ta thấy vị trí các đỉnh của phổ hấp thụ có bước sóng nằm trong khoảng từ 416 - 422 nm tương ứng với màu vàng đặc trưng của keo Ag nano. Khi  $r = 0$  (không có mặt PVP), cường độ hấp thụ thấp hơn không nhiều so với khi  $r = 2,5$  nhưng dải đuôi lại choãi ra rộng hơn, chứng tỏ lượng Ag nano hình thành khi  $r = 0$  ít hơn không nhiều so với khi  $r = 2,5$  nhưng có kích thước lớn hơn. Điều này được giải thích là do PVP đóng vai trò là chất ổn định, khi Ag<sup>0</sup> hình thành, PVP bọc lấy Ag<sup>0</sup> và ngăn cản, hạn chế các hạt Ag kết tụ lại với nhau. Khi tăng nồng độ PVP, độ hấp thụ tăng và bước sóng gần như dịch chuyển không đáng kể, tuy nhiên khi nồng độ PVP cao ( $r = 20$ ) độ hấp thụ có giảm so với khi  $r = 10$  [21]. Quy luật này giống trong dung môi EG và GL.

**c) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)**

Hình 3.25 trình bày ảnh TEM của keo Ag nano tổng hợp trong sorbitol theo tỉ số mol của PVP và AgNO<sub>3</sub>.



**Hình 3.25.** Ảnh TEM của keo Ag nano tổng hợp trong sorbitol  
PVP/AgNO<sub>3</sub>  $r = 0$  (a);  $r = 2,5$  (b);  $r = 10$  (c,d);  $r = 20$  (e,f)

Từ kết quả ảnh TEM thu được cho thấy phần lớn các hạt nano Ag có cấu trúc hình cầu. Khi tăng nồng độ chất ổn định PVP, kích thước hạt giảm dần. Kích thước hạt có giá trị nằm trong khoảng từ  $8,49 \div 19,5$  nm ( $r = 2,5$ ); giảm dần đến khoảng  $5,38 \div 13,9$  nm ( $r = 20$ ). Ở tại  $r = 0$ , hạt tạo ra có kích thước khoảng  $15,2 \div 19,6$  nm, tuy các hạt này không có xu hướng tụ đám lại với nhau như ở dung môi EG, nhưng chúng phân bố không đều trong dung dịch. Khi tăng nồng độ PVP, các hạt phân bố khá đồng đều trong dung dịch, chứng tỏ SB ngoài đóng vai trò là chất khử còn đóng vai trò là chất ổn định khá tốt.

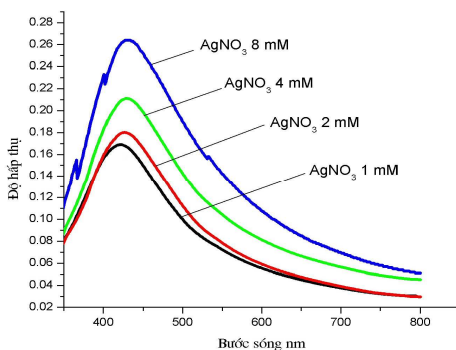
### 3.1.3.3. Khảo sát theo nồng độ mol của AgNO<sub>3</sub>

#### a) Hình thái của dung dịch keo Ag nano

Màu của dung dịch keo bạc nano đậm dần khi tăng nồng độ AgNO<sub>3</sub> (hình 3.26).

#### b) Phép đo phổ hấp thụ (UV-Vis)

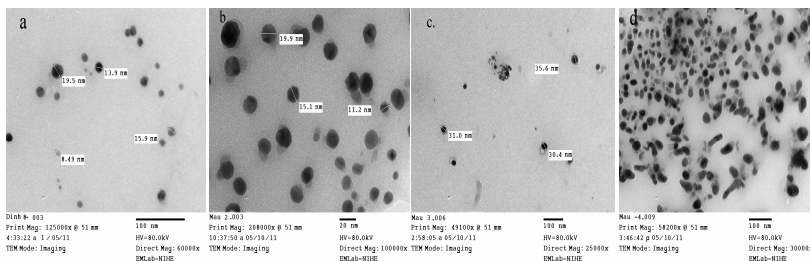
Từ đồ thị phổ (hình 3.27) cho thấy, khi tăng nồng độ AgNO<sub>3</sub>, độ hấp thụ tăng dần và bước sóng cũng dịch chuyển dần về phía bước sóng đỏ, chứng tỏ lượng Ag nano tạo ra tăng và kích thước của hạt cũng lớn dần.



**Hình 3.27. Phổ hấp thụ UV-Vis của keo Ag nano tổng hợp trong sorbitol theo nồng độ mol của  $\text{AgNO}_3$**

c) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kết quả ảnh TEM (hình 3.28) thu được cho thấy phần lớn các hạt nano Ag có cấu trúc hình cầu. Khi tăng nồng độ mol của dung dịch  $\text{AgNO}_3$ , kích thước hạt tăng dần. Kích thước hạt có giá trị trong khoảng từ  $8,49 \div 21,2$  nm ( $\text{AgNO}_3$  1 mM); tăng dần đến khoảng  $30,4 \div 35,6$  nm ( $\text{AgNO}_3$  8 mM). Tại  $\text{AgNO}_3$  8 mM ảnh TEM đã có xuất hiện thêm tám hình tam giác, hình lập phương và hình que, điều này cũng phù hợp với nhận định ở trên và với một số công bố khác [45].

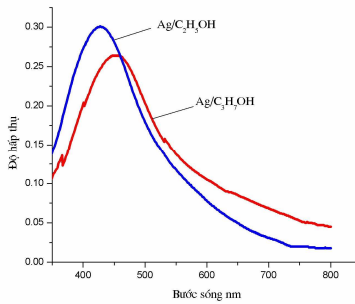


**Hình 3.28. Ảnh TEM của keo Ag nano tổng hợp trong dung môi SB với nồng độ mol  $\text{AgNO}_3$  lần lượt là: 1mM(a); 4 mM (b); 8 mM (c,d)**

Qua khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành Ag nano trong dung môi SB, chúng tôi nhận thấy ở nồng độ  $\text{AgNO}_3$  1 mM; PVP/SB 10 mM và thời gian chiếu xạ 5 phút là điều kiện tối ưu để tổng hợp được Ag nano đạt kích thước nhỏ ( $5,38 \div 13,9$  nm), đồng đều và ổn định theo thời gian.

### 3.1.4. Trong một số dung môi khác

Thực nghiệm tiến hành khảo sát với một số dung môi khác như ethanol, isopropanol. Trong các dung môi này phản ứng xảy ra có độ ổn định không cao, khả năng thành công thấp. Kết quả khảo sát phổ UV-Vis cho thấy Ag nano tổng hợp trong các dung môi này hấp thụ ở bước sóng khoảng từ 420 nm đến 450 nm tương ứng với màu vàng tươi (hình 3.29).



**Hình 3.29. Phổ hấp thụ UV – Vis của keo nano Ag trong ethanol và propanol**

Thực nghiệm cũng cho thấy, các sản phẩm Ag nano tổng hợp trong hai dung môi này dễ bị keo tụ và không ổn định theo thời gian.

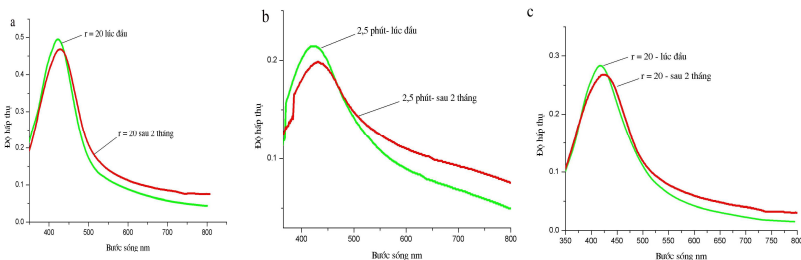
### 3.2. Khảo sát sự ổn định của hệ theo thời gian (sau 2 tháng)

#### 3.2.1. Độ bền màu của dung dịch theo thời gian lưu:

Hình 3.30 trình bày màu của dung dịch keo nano Ag tổng hợp trong dung môi EG theo thời gian chiếu vi sóng lúc đầu và sau 2 tháng. Màu của dung dịch hầu như thay đổi không đáng kể, các mẫu không có sự kết tụ lắng xuống, trừ trường hợp mẫu không có PVP.

#### 3.2.2. Phổ UV-Vis của bạc nano theo thời gian lưu

Hình 3.31 trình bày phổ hấp thụ của keo bạc nano theo thời gian lưu.

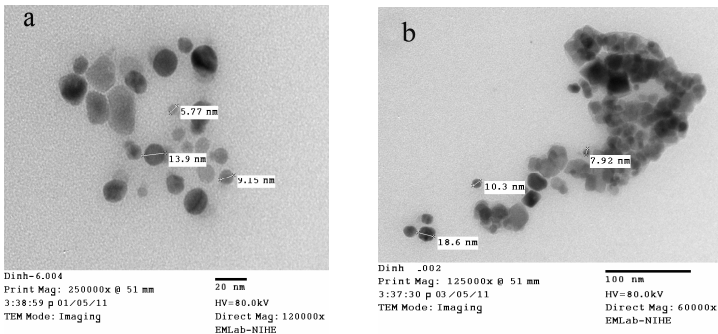


**Hình 3.31.** Phổ hấp thụ UV-Vis của keo Ag nano tổng hợp trong EG (a); GL (b); SB (c) lúc đầu và sau thời gian 2 tháng

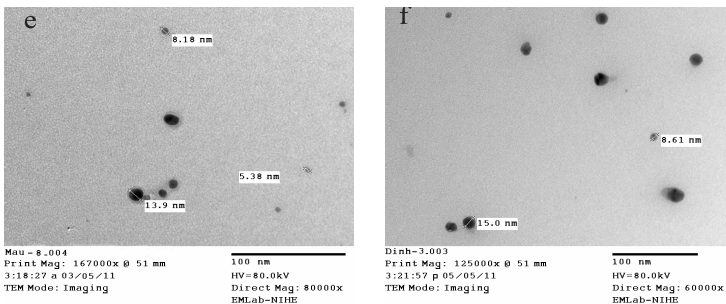
Đỉnh phổ hầu như ít thay đổi, cường độ hấp thụ có giảm nhưng không đáng kể. Đỉnh phổ dịch chuyển nhẹ về bước sóng đỏ. Chứng tỏ các hạt hầu như tồn tại ổn định trong dung dịch.

### 3.2.3. Độ bền kích thước của keo bạc nano theo thời gian lưu

Quan sát ảnh TEM chụp các mẫu ban đầu và sau thời gian 2 tháng (hình 3.32 và 3.33), ta thấy: Hạt có tăng lên về kích thước nhưng tăng không đáng kể. Chứng tỏ ở đây hạt tạo ra ổn định theo thời gian.



**Hình 3.32.** Ảnh TEM của Ag nano tổng hợp trong trong dung môi GL với thời gian 2,5 phút lúc đầu (a) và sau 2 tháng (b).



**Hình 3.33.** Ảnh TEM của keo Ag nano tổng hợp trong dung môi SB với  $r=10$  lúc đầu (e) và sau 2 tháng (f)

### 3.3. Hiệu quả diệt khuẩn của vật liệu Ag nano

#### 3.3.1. Khả năng diệt khuẩn của keo Ag nano

Để khảo sát khả năng diệt khuẩn của keo Ag nano tổng hợp trong 3 dung môi EG; GL và SB chúng tôi tiến hành đo  $IC_{50}$ , MIC, MBC của từng mẫu. Kết quả được trình bày ở bảng 3.1. Ở nồng độ rất thấp, Ag nano tổng hợp trong các dung môi polyol có khả năng kháng khuẩn cực mạnh, chúng ức chế và tiêu diệt được nhiều loại vi khuẩn, nấm gây bệnh cho người. Điều này được chứng minh qua bảng 3.2. Keo bạc nano tổng hợp được so sánh với 3 chất chuẩn tham khảo đó là Ampicillin, Penicilin/Streptomycin, Fluconazole [23], [39]. Kết quả  $IC_{50}$  của các mẫu hầu hết nằm trong khoảng giới hạn của chất tham khảo. Đặc biệt Ag nano tổng hợp được có khả năng diệt khuẩn *E.coli* rất tốt, có thể sánh ngang hàng với Ampicillin.

**Bảng 3.1.** Kết quả thử hoạt tính kháng sinh của keo bạc nano được tổng hợp trong các dung môi hữu cơ khác nhau

TT	Tên mẫu		Nồng độ ức chế sự phát triển của vi sinh vật và nấm kiểm định - ( $\mu M$ )			
			Gram (+)	Gram (-)		Nấm
			<i>S.aureus</i>	<i>E.Coli</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>C.albican</i>
1	Ag/ EG	$IC_{50}$	16,23	8,94	9,38	29,84
		MIC	42,5	22,97	11,88	45,96
		MBC	100	100	-	>100
2	Ag/ GL	$IC_{50}$	32,39	7,86	17,84	72,97
		MIC	50	43,88	23,01	94,59

		MBC	>100	>100	-	>100
3	Ag/ SB	IC <sub>50</sub>	25,66	20,83	18,75	41,13
		MIC	48,85	46,88	23,75	82,14
		MBC	100	>100	-	>100

**Bảng 3.2.** IC<sub>50</sub> của keo Ag nano tổng hợp trong các dung môi hữu cơ so sánh với một số chất chuẩn tham khảo

Tên mẫu		IC <sub>50</sub> µg/ml			
		Gram (+)	Gram (-)		Nấm
		<i>S.aureus</i>	<i>E.coli</i>	<i>P.aerug -inosa</i>	<i>C.albican</i>
Chất tham khảo	Ampicillin	0,05 - 2	0,05 - 2		
	Penicilin/ Streptomycin			4 - 5	
	Fluconazole				10 - 16
Mẫu tổng hợp	Ag/EG	1,753	0,966	1,013	3,222
	Ag/GL	3,498	0,848	1,927	7,881
	Ag/SB	2,771	2,249	2,025	4,442

### 3.3.2. Khả năng chống nấm mốc của keo nano Ag

Keo nano Ag có khả năng chống nấm mốc rất tốt, tốt hơn nhiều so với dung dịch AgNO<sub>3</sub>.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### \* KẾT LUẬN

1. Keo bạc có cấu trúc nano đã được tổng hợp thành công trong các dung môi hữu cơ polyol khác nhau như ethylene glycol, glycerol, sorbitol, sử dụng chất ổn định PVP bằng phương pháp vi sóng với thời gian chế tạo nhanh, đơn giản và dễ lặp lại. Sản phẩm keo Ag có độ bền cao theo thời gian.

2. Phổ hấp thụ UV-Vis của sản phẩm keo bạc nano có đỉnh phổ hấp thụ nằm lân cận bước sóng 420 nm đối với cả ba loại dung môi hữu cơ. Đây là vùng bước sóng đặc trưng có màu vàng tươi của keo Ag có kích thước nano mét. Độ hấp thụ tương ứng với hiệu suất tạo bạc nano tăng dần từ môi trường sorbitol, đến glycerol và cao nhất là ethylen glycol.

3. Ảnh TEM của keo bạc nano phần lớn đều có dạng hình cầu, có kích thước khoảng  $10 \div 38$  nm khi tổng hợp trong dung môi ethylene glycol; khoảng  $6 \div 36$  nm khi tổng hợp trong dung môi glycerol và khoảng  $4 \div 35$  nm khi tổng hợp trong môi trường sorbitol.

4. Khi tăng thời gian chiếu sáng, tăng nồng độ  $\text{AgNO}_3$  các hạt tạo ra có kích thước tăng dần; khi tăng nồng độ của chất ổn định các hạt có kích thước giảm dần. Khi nồng độ  $\text{AgNO}_3$  từ 8 mM trở lên ngoài hình cầu còn tạo ra một số hình dạng khác (tám tam giác, que...). Điều kiện tối ưu để tổng hợp bạc nano có kích thước nhỏ, đồng đều và ổn định theo thời gian là nồng độ dung dịch  $\text{AgNO}_3$  1 mM; nồng độ mol PVP 10 mM và thời gian chiếu vi sóng 5 phút.

5. Vật liệu Ag nano tổng hợp được có khả năng kháng khuẩn rất tốt với vi khuẩn và nấm. Khả năng kháng khuẩn của Ag nano tổng hợp được trong dung môi ethylen glycol nhìn chung tốt hơn trong môi trường sorbitol và tốt hơn dung môi glycerol. Keo nano Ag tổng hợp được còn có tính chống nấm mốc, có khả năng ứng dụng trong bảo quản thực phẩm.

### **\* KIẾN NGHỊ**

1. Tổng hợp nano Ag trong một số dung môi polyol khác như glucose, saccarose,... để tìm ra dung môi tối ưu nhất cho phương pháp này.

2. Khảo sát với một số chất ổn định khác như PVA,  $\text{SiO}_2$ ,... để tìm chất ổn định tốt nhất.

3. Khảo sát sự ảnh hưởng của một số ion có trong dung dịch ban đầu, độ dài chuỗi poly(vinyl pyrrolidone) đến kết quả sản phẩm thu được.
4. Nghiên cứu động học của quá trình hình thành hạt nano Ag.
5. Nghiên cứu phương pháp phủ bạc nano lên bề mặt vật liệu như gốm, silicagel, vải, giấy,... để mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu nano Ag.

## **CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN**

- [1] Nguyễn Phi Hùng, Nguyễn Ngọc Khoa Trường, Nguyễn Văn Nghĩa, Phan Thị Bích Hạnh, Nguyễn Minh Thông, (2011), “Tổng hợp keo bạc có cấu trúc nano trong các dung môi hữu cơ”, *Tạp chí Hóa Học*, T.49 (2ABC), 405-409.
- [2] Nguyễn Văn Nghĩa, Nguyễn Ngọc Khoa Trường, Nguyễn Minh Thông, Phan Thị Bích Hạnh, Nguyễn Phi Hùng, (2011), “Chế tạo keo bạc có cấu trúc nano bằng chất ổn định  $\text{SiO}_2$  chiết tách từ vỏ trấu”, *Tạp chí Hóa Học*, T.49 (2ABC), 576 – 580.