

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP DUNG DỊCH HẠT NANO BẠC SỬ DỤNG TÁC NHÂN KHỬ ĐƯỜNG GLUCOZƠ VÀ NaBH_4

STUDY ON THE SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES SOLUTION WITH REDUCING AGENTS OF GLUCOSE AND NaBH_4

Nguyễn Thế Hữu^{1,*}, Trần Quang Hải¹, Nguyễn Văn Mạnh¹, Nguyễn Đức Hải¹, Vũ Tiến Việt²

TÓM TẮT

Nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp nano bạc sử dụng tác nhân khử là đường glucozơ và NaBH_4 , khảo sát quá trình tổng hợp đồng thời cả hai tác nhân khử. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tổng hợp nano bạc như nồng độ AgNO_3 , nồng độ dung dịch NH_3 , nồng độ và lượng tác nhân khử với kết quả như sau: Đã chế tạo được nano bạc phân tán bền vững trong môi trường nước với các điều kiện thích hợp cho phản ứng là: tác nhân khử là đường glucose (1g), 3ml $\text{NaBH}_4 \cdot 10^{-3}\text{M}$; chất chống co cụm là PVA ở nồng độ 8,8g/100ml; Nồng độ dung dịch AgNO_3 là 0,4M; dung dịch NH_4OH 0,4M; Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng, hoàn thành sau 7 giờ. Kích thước hạt nano bạc thu được dao động trong khoảng 10-20nm. Phân tán thành công nano bạc trong PVA.

Đã tiến hành thử khả năng diệt khuẩn, nấm của dung dịch nano bạc nhận thấy rằng khả năng diệt khuẩn của dung dịch nano bạc rất tốt. Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy điều kiện tổng hợp tối ưu, cho kích thước hạt nano đồng thời có khả năng tổng hợp dễ dàng, đạt kết quả cao.

Từ khóa: Nano bạc, tác nhân khử glucozơ, NaBH_4 .

ABSTRACT

We have synthesized silver nanoparticles using glucose and NaBH_4 reducing agents, investigating the simultaneous synthesis of both reducing agents. Investigation of factors affecting the synthesis of silver nanoparticles such as AgNO_3 concentration, NH_3 concentration, concentration and amount of reducing agent. The results are as follows: Made silver nanoparticle dispersible in water. The appropriate conditions for the reaction are: reducing agent is glucose (1g), $\text{NaBH}_4 \cdot 10^{-3}\text{M}$; Regroup agent is PVA at a concentration of 8.8g/100ml; The concentration of AgNO_3 was 0.4M; NH_4OH 0.4M; The reaction is carried out at room temperature, completed after 7 hours. The size of the silver nanoparticles varies between 10-20 nm. Successfully dispersed silver nanoparticles in PVA.

Bacterial and fungal antifungal activity of silver nanoparticles has been found to be very effective in sterilizing the bacteria. Research results show that optimal conditions for nanoparticle size are simultaneously able to synthesize easily, resulting in high results.

Keywords: Silver nanoparticles, glucose, NaBH_4 .

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Công ty Cổ phần Địa chất Mỏ - TKV

*Email: huudhcnhn@gmail.com

Ngày nhận bài: 15/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 11/04/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

1. MỞ ĐẦU

Từ lâu, người ta đã biết đến tác dụng kháng khuẩn mạnh của bạc. Hầu như tất cả các đồ dùng sinh hoạt hàng ngày như thìa, đũa, chén, bát, nồi... đều được làm từ bạc hoặc tráng bạc. Điều này cho thấy khả năng diệt khuẩn của bạc rất tốt. Mặc dù có tác dụng tuyệt vời ở trên, nhưng nó không được sử dụng rộng rãi vì các đồ dùng sinh hoạt này được làm bằng bạc nguyên khối sẽ rất tốn kém. Ngày nay với sự ra đời và phát triển của công nghệ nano, con người đã chế tạo ra bạc ở kích thước nano. Điều này đã làm tăng khả năng ứng dụng của bạc trong đời sống. Ở kích thước nano nhưng bạc vẫn thể hiện tốt tính kháng khuẩn vốn có của nó mà không gây ảnh hưởng tới con người và môi trường [1,2].

Một số tác giả như F.M. Gutierrez đã sử dụng các tác nhân hóa học để khử ion bạc thành kim loại [7]. Để các hạt phân tán tốt trong dung môi mà không bị kết tụ thành đám, người ta sử dụng phương pháp tĩnh điện để làm cho bề mặt các hạt nano có cùng điện tích và đẩy nhau hoặc dùng phương pháp bao bọc bằng chất chống co cụm [6]. Các hạt nano tạo thành bằng phương pháp này có kích thước từ 10nm đến 100nm [3,7].

Tác giả H.Jiang dùng sóng điện từ năng lượng cao như tia gamma, tia tử ngoại, tia laser,... khử ion bạc thành kim loại. Dưới tác dụng của sóng điện từ, có nhiều quá trình biến đổi của dung môi và các phụ gia trong dung môi để sinh ra các gốc hóa học có tác dụng khử ion thành kim loại [5,8]. Ngoài ra có thể sử dụng phương pháp điện phân kết hợp với siêu âm để tạo hạt nano [9], hoặc dùng vi khuẩn làm tác nhân khử ion kim loại [4].

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng kết hợp chất khử yếu glucose và NaBH_4 để thu được phân tử nano bạc có kích thước nanomet.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Các hóa chất có nguồn gốc Trung Quốc gồm: AgNO_3 99,8%, Dung dịch NH_4OH , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (đường glucose), PVA (Polyvinyl alcohol); NaBH_4 .

Kính thước hạt được chụp trên máy kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM1010-JEOL) tích hợp CCD camera tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

2.2. Phương pháp chế tạo hạt nano bạc

Dung dịch nano bạc được chế tạo bằng kỹ thuật khử hóa học với chất khử glucose và NaBH_4 với chất chống co cụm PVA. Lấy lượng PVA cần dùng cho vào 100ml nước và khuấy đều trên máy khuấy từ trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng để tạo ra dung dịch có độ nhớt cao. Cho từ từ dung dịch AgNO_3 có nồng độ cần khảo sát vào dung dịch PVA, quá trình cho vào kết hợp với khuấy đều trên máy khuấy từ 2 giờ để tạo dung dịch đồng nhất. Lấy 1,00g đường glucose hòa tan hoàn toàn vào 10ml nước cất sau đó cho từ từ vào hỗn hợp 2 dung dịch PVA và AgNO_3 đã khuấy đều trên máy khuấy từ trước để thực hiện phản ứng khử (quá trình vừa cho vừa khuấy đều). Sau khi cho xong khuấy tiếp trong 2 giờ. Kết thúc quá trình trên, sử dụng dung dịch NH_4OH có nồng độ khảo sát, nhỏ từ từ vào hỗn hợp trên để điều chỉnh pH về khoảng 7-8.

Để quá trình khử tốt hơn cần thêm với chất khử NaBH_4 . Pha dung dịch NaBH_4 10^{-3}M , rồi nhỏ 3ml dung dịch từ từ vào hỗn hợp dung dịch trên (quá trình cần khuấy đều). Phản ứng khử được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong khoảng 7 giờ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp nano bạc

3.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của chất chống co cụm

Khảo sát lần lượt 8g; 8,8g; 9,6g chất chống co cụm PVA vào 100ml nước và khuấy đều trên máy khuấy từ trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng rồi cho từ từ 5ml dung dịch AgNO_3 0,4M khuấy đều trong 2 giờ để tạo dung dịch đồng nhất, sau đó cho từ từ dung dịch đường glucose (1g) vào và tiếp tục khuấy trong 2 giờ, tiếp theo cho từ từ dung dịch NH_4OH 0,4M để điều chỉnh pH về khoảng 7-8, tiếp tục cho từ từ 3ml dung dịch NaBH_4 10^{-3}M để khử ở nhiệt độ phòng khoảng 7 giờ. Kết quả thu được ở bảng 1 phản ánh sự ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt tới việc tạo thành hạt nano bạc.

Bảng 1. Ảnh hưởng của lượng PVA đến việc tạo thành nano bạc

Nồng độ (g/ml)	8/100	8,8/100	9,6/100
Tính chất			
Màu sắc	Xám xanh	Xám nâu	Xám đen
Quan sát phân tán	Không đồng đều	Đồng đều	Đồng đều
Độ ổn định	Co cụm hạt nano bạc	Ổn định	Ổn định

Từ bảng 1 cho thấy, chất chống co cụm PVA có khả năng bao bọc các hạt nano bạc tạo thành. Ở nồng độ 8/100 (g/ml) khả năng phân tán không đồng đều, các hạt nano bạc bị co cụm. Ở nồng độ 8,8/100 (g/ml) và 9,6/100 (g/ml) khả năng phân tán tốt hơn và ổn định hơn.

Nồng độ chất chống co cụm PVA càng cao khả năng phân tán các hạt nano bạc càng tốt. Khi nồng độ PVA nhỏ khả năng phân tán hoàn toàn hạt nano bạc kém nên dẫn đến sự co cụm, tạo cụm hạt nano bạc khi được tạo ra. Khi nồng độ PVA vừa đủ có khả năng phân tán tốt hơn, từ đó

dẫn đến kích thước hạt nano được tạo ra sẽ nhỏ hơn nên sự phân bố tốt hơn. Từ kết quả khảo sát trên chọn nồng độ PVA thích hợp là 8,8/100 (g/ml) để đảm bảo tốt việc phân tán.

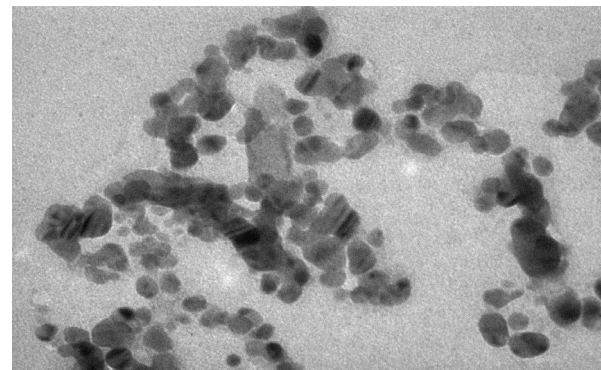
3.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của dung dịch NH_4OH

Dung dịch nano bạc được tạo ra tương tự các bước khảo sát ở trên, chất chống co cụm PVA 8,8/100 (g/ml), 5ml dung dịch AgNO_3 0,4M, với chất khử đường glucose 1g và 3ml NaBH_4 10^{-3}M . Khảo sát lần lượt nồng độ NH_4OH 0,2M; 0,4M; 0,6M; 0,8M; 1M, thời gian khuấy ở nhiệt độ phòng khoảng 7 giờ. Kết quả khảo sát thu được ở bảng 2.

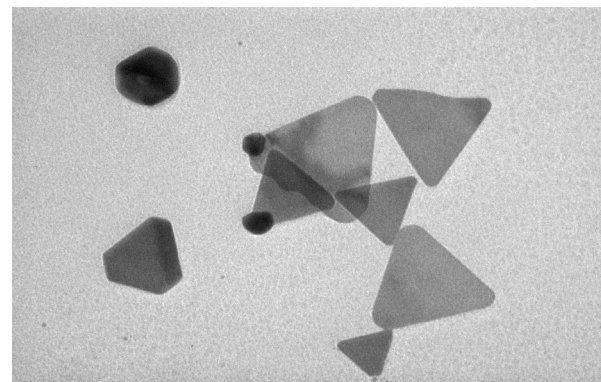
Bảng 2. Ảnh hưởng của dung dịch NH_3 tới kích thước hạt

Nồng độ (M)	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Tính chất					
Kích thước hạt nano bạc (nm)	Lượng ít Chưa rõ	10-20	20-30	30-50	50-100

Từ bảng 2 cho thấy NH_4OH ở nồng độ 0,2M hạt nano bạc tạo ra ít và chưa rõ kích thước. Ở 0,4M hạt nano bạc được tạo ra có kích thước từ 10-20nm (hình 1a). Nồng độ từ 0,6-1M hạt nano bạc được tạo ra có kích thước từ 20-100nm (hình 1b).



a) Ảnh TEM sử dụng NH_4OH 0,4M



b) Ảnh TEM sử dụng NH_4OH 1M

Hình 1. Ảnh TEM của mẫu nano bạc ở các nồng độ NH_4OH khác nhau

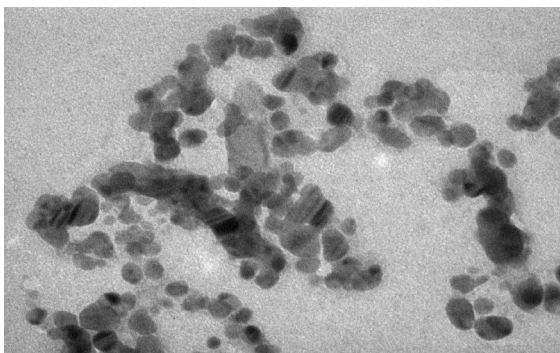
Từ kết quả khảo sát, lựa chọn nồng độ NH₄OH thích hợp là 0,4M để thực hiện cho nghiên cứu tiếp theo.

3.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ AgNO₃

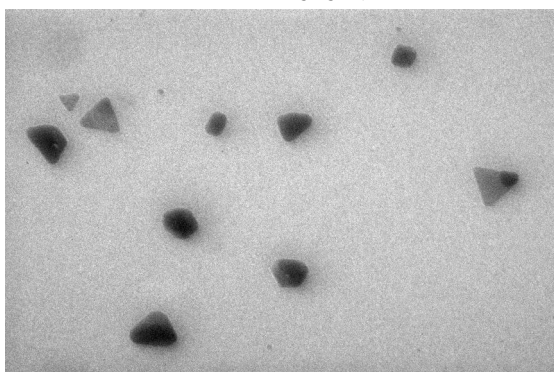
Dung dịch nano bạc được tạo ra tương tự các bước khảo sát ở trên với nồng độ PVA 8,8g trong 100ml, khảo sát với 3ml nồng độ AgNO₃ lần lượt 0,2M; 0,4M; 0,6M; 0,8M; 1M, chất khử đường glucose 1g và 3ml NaBH₄ 10⁻³M, dung dịch NH₄OH 0,4M để điều chỉnh pH về khoảng 7-8, thời gian khuấy ở nhiệt độ phòng khoảng 7 giờ. Kết quả thu được ở bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ AgNO₃ đến kích thước hạt

Nồng độ (M)	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Tính chất					
Kích thước hạt nano bạc (nm)	Hạt tạo ra rất ít	10-20	20-40	40-60	60-100
Độ phân bố kích thước hạt	Hạt tạo ra rất ít	Phân tán đồng đều	Phân tán đồng đều	Co cụm	Co cụm
Màu sắc	Xanh xám	Xanh xám	Xanh vàng	Vàng sáng	Vàng sáng
Độ ổn định	Không ổn định	Ổn định	Ổn định	Ổn định	Ổn định



a) Ảnh TEM sử dụng AgNO₃ 0,4M



b) Ảnh TEM sử dụng AgNO₃ 1M

Hình 2. Ảnh TEM của mẫu nano bạc ở các nồng độ AgNO₃ khác nhau

Qua thực nghiệm cho thấy, khi nồng độ AgNO₃ càng thấp kích thước các hạt nano bạc càng nhỏ. Ở nồng độ phản ứng cao, keo nano bạc có màu vàng - đỏ. Với các hệ keo có nồng độ AgNO₃ nhỏ ảnh hưởng của nồng độ tới kích thước hạt là không rõ ràng, keo bạc sau phản ứng khử hoàn toàn đồng nhất và không có kết tủa. Hình 2 là ảnh TEM của mẫu nano bạc ở các nồng độ AgNO₃ 0,4M và 1M.

Từ kết quả khảo sát lựa chọn nồng độ AgNO₃ 0,4M để tiến hành thí nghiệm tiếp theo.

3.1.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của tác nhân khử

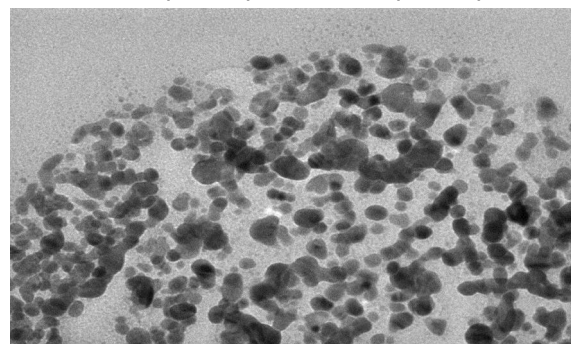
Khảo sát tác nhân khử lần lượt là đường glucose 1g, 3ml NaBH₄ 10⁻³M và kết hợp giữa đường glucose 1g với 3ml NaBH₄ 10⁻³M. Cho 8,8g PVA vào 100ml nước, khuấy đều trên máy khuấy từ trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Cho từ từ 5ml dung dịch AgNO₃ 0,4M khuấy đều trong 2 giờ để tạo dung dịch đồng nhất, sau đó cho từ từ các dung dịch chứa tác nhân khử vào và tiếp tục khuấy trong 2 giờ, tiếp theo cho từ từ dung dịch NH₃ 0,4M để điều chỉnh pH về khoảng 7-8 để khử ở nhiệt độ phòng khoảng 7 giờ.

Kết quả thu được ở bảng 4 phản ánh ảnh hưởng của tác nhân khử tới việc tạo thành hạt nano bạc.

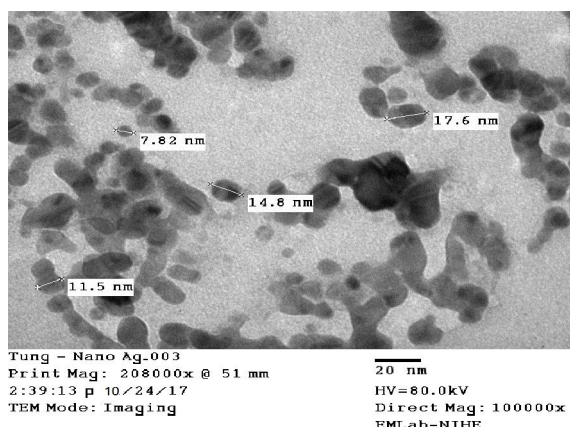
Bảng 4. Ảnh hưởng của tác nhân khử

Chất	Glucose	NaBH ₄	Glucose kết hợp NaBH ₄
Tính chất			
Màu sắc	Vàng sáng	Nâu đỏ	Đỏ vàng
Tốc độ phản ứng	Chậm	Nhanh	Khá nhanh
Kích thước hạt	Nhỏ	Khá nhỏ	Nhỏ
Độ ổn định của hệ keo	Ổn định	Ổn định	Ổn định

Sử dụng chất khử duy nhất là đường glucose tạo ra sản phẩm đạt tiêu chuẩn xong thời gian khử và tốc độ khử chậm và khử không hoàn toàn. Khi sử dụng duy nhất chất khử NaBH₄ có tốc độ khử nhanh nhưng kích thước hạt lớn hơn khi dùng glucose và do quá trình khử diễn ra rất nhanh nên hạt nano được sinh ra có kích thước không đồng đều, lớn hơn so với sản phẩm dùng chất khử glucose. Khi kết hợp hai chất khử tạo được hiệu quả tốt hơn, quá trình khử triệt để hơn, tốc độ nhanh hơn, kích thước hạt phù hợp. Từ kết quả khảo sát lựa chọn tác nhân phù hợp: kết hợp đường glucose 1g và 3ml NaBH₄ 10⁻³M để tạo ra hạt nano bạc có kích thước phù hợp, tốc độ khử phù hợp.



Tung - Nano Ag-008
Print Mag: 125000x @ 51 mm
2:52:15 p 10/24/17
TEM Mode: Imaging
100 nm
HV=80.0kV
Direct Mag: 60000x
EMLab-NIHE



Hình 3. Kết quả chụp TEM mẫu tối ưu đã chọn

Hình 3 chỉ ra kết quả chụp TEM mẫu tối ưu được lựa chọn từ quá trình khảo sát (dung dịch có nồng độ AgNO_3 0,4M, PVA (8,8g/100ml), glucose (1g) với 3ml NaBH_4 10^{-3}M , dung dịch NH_4OH 0,4M và thời gian khử 7).

Qua ảnh TEM (hình 3) cho thấy hạt nano bạc có kích thước từ 10 - 20nm. Có thể nhận thấy các hạt nano phân bố đồng đều, kích thước hạt đồng đều, không bị co cụm.

3.2. Khảo sát khả năng diệt khuẩn

Từ nano bạc tổng hợp được chúng tôi đã tiến hành thử hoạt tính diệt khuẩn của các mẫu chất với nồng độ khác nhau trên các chủng khuẩn: Vi khuẩn Gram(-) *Enterobacter*, *Escherichia coli* ATCC 25922 (EC), *Salmonella typhi* DT 220 (Sal). Vi khuẩn Gram(+): *Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus* ATCC 1128 (Sta). Kết quả thu được trên hình 4 và bảng 5.



Hình 4. Hình ảnh đĩa thạch của nano bạc

Hoạt tính diệt khuẩn của các mẫu chất đã được khảo sát theo như cách khảo sát hoạt tính sinh học với: trực khuẩn Gram(-) *Enterobacter*, cầu khuẩn Gram(+) *S. Epidermidis*. Hầu hết các mẫu chất này đều có khả năng kháng khuẩn tốt (bảng 5).

Bảng 5. Hoạt tính sinh học của các mẫu chất

Mẫu chất nano bạc ($\mu\text{g/ml}$)	Hoạt tính (đường kính vòng vô khuẩn, mm)	
	Gr(+)	Gr(-)
0,05	15	27
0,10	13	24
0,15	11	21
0,20	10	18
0,25	8	15

Như vậy với kết quả thu được nano bạc có khả năng diệt khuẩn rất tốt.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tổng hợp dung dịch hạt nano bạc sử dụng tác nhân khử là đường glucose và NaBH_4 trong phòng thí nghiệm. Ứng dụng khả năng diệt trừ vi khuẩn và đã thu được các kết quả sau:

- Đã tổng hợp được nano bạc phân tán bền vững trong môi trường nước với các điều kiện thích hợp cho phản ứng là: tác nhân khử đường glucose 1g, 3ml NaBH_4 10^{-3}M ; chất chống co cụm là PVA ở nồng độ 8,8g/100ml; 5ml dung dịch AgNO_3 0,4M; dung dịch NH_4OH 0,4M; Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng, hoàn thành sau 7 giờ. Kích thước hạt nano bạc thu được dao động trong khoảng 10-20nm vì vậy quá trình trên là hợp lý và có khả năng được sử dụng trong thực tế. Phân tán thành công nano bạc trong PVA.

- Đã tiến hành phân tích xác định hình thái, cấu trúc của nano bạc bằng ảnh TEM. Kết quả thu được đã chứng minh kích thước nano (10-20nm) của bạc.

- Đã tiến hành thử khả năng diệt khuẩn của dung dịch hạt nano bạc nhận thấy rằng khả năng diệt khuẩn của dung dịch nano bạc rất tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Y. Badr and M. A. Mahmoud, 2006. *Enhancement of the optical propertied of poly vinyl alcohol by doping with silver nanopartic*. J. Appl. Polym. Sci., 99, 3608-3614.
- [2]. K. A. Bogle, S. D. Dhole, and V. N. Bhoraskar, 2006. *Silver nanoparticles: synthesis and size control by electron irradiation*. Nanotechnology, 17, 3204-3208.
- [3]. A. Gautam, G. B. Singh, and S. Ram, 2007. *A simple polyol synthesis of silver metal nanopowder of uniform particles*. Synthetic Metals, 157 (1), 5-10.
- [4]. F. M. Gutierrez, E. P. Thi, and J. M. Silverman, 2012. *Antibacterial activity, inflammatory response, coagulation and cytotoxicity effects of silver nanoparticles*, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 8, 328-336.
- [5]. H. Jiang, 2006. *Variable frequency microwave synthesis of silver nanoparticles*. J. Nanopart. Res., 8, 117-124
- [6]. B. K. Khanna, R. Gokhale, and V. S. Subbarao, 2004. *Poly(vinyl pyrrolidone) coated silver nano powder via displacement reaction*. J. Mater. Sci., 39, 3773-3776.
- [7]. D. K. Lee and Y. S. Kang, 2004. *Synthesis of silver nanocrystallites by a new thermal decomposition method and their characterization*. ETRI Journal, 26 (3), 252-256.
- [8]. Y. C. Lu and K. S. Chou, 2008. *A simple and effective route for the synthesis of nano-silver colloidal dispersions*. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 39, 673-678.
- [9]. B. Taneja, B. Ayyub, and R. Chandra, 2002. *Size dependence of the optical spectrum in nanocrystalline silver*. Physical Review B, 65, 1-6.