

NGHIÊN CỨU VÀ CHẾ TẠO KEO BẠC CÓ CẤU TRÚC NANÔ BẰNG PHƯƠNG PHÁP VI SÓNG

Huỳnh Duy Nhân⁽¹⁾, Nguyễn Ngọc Khoa Trường⁽²⁾, Nguyễn Văn Nghĩa⁽²⁾,
Trương Văn Chương⁽³⁾, Lê Quang Tiến Dũng⁽³⁾

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một, (2) Trường Đại học Quy Nhơn; (3) Trường Đại học Khoa học Huế

TÓM TẮT

Bài báo trình bày keo bạc có cấu trúc nanô đã được chế tạo bằng phương pháp vi sóng. Phương pháp này đơn giản và dễ lặp lại. Các phép đo hấp thụ của keo bạc được thực hiện trên phổ UV-Vis. Hình dạng và kích thước của hạt nanô Ag được quan sát và phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Các hạt nanô Ag đã được sử dụng để kiểm tra khả năng kháng khuẩn với E.Coli thông qua bộ lọc nước đã được phủ bằng keo Ag.

Từ khóa: hạt nanô bạc, vi sóng, PVP

*

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, vật liệu nanô đã được sử dụng trong nhiều ứng dụng dân dụng và thương mại. Những vật liệu này có các tính chất hóa học và vật lý vượt trội so với những vật liệu thông thường do kích thước của chúng rất nhỏ và diện tích bề mặt rất lớn. Trong số những vật liệu nanô đó, Ag nanô đã và đang thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu do những ứng dụng tuyệt vời của nó trong các lĩnh vực như: diệt khuẩn và khử trùng, chất khử mùi, mỹ phẩm, dệt, chất xúc tác, cảm biến, vật liệu phức hợp nanô... [1], [2], [3], [4]. Hiện nay có rất nhiều phương pháp để chế tạo Ag có cấu trúc nanô như chiếu xạ tia γ , phương pháp hóa ướt... trong số đó phương pháp vi sóng được các nhà khoa học trên thế giới áp dụng khá phổ biến. Vi sóng là một kỹ thuật cấp nhiệt bằng việc tạo dao động phân tử ở tốc độ rất cao, khả năng cấp nhiệt nhanh và đồng nhất. Ưu điểm chính của việc đưa vi sóng vào trong

hệ phản ứng là tạo động học cho sự tổng hợp cực nhanh.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo keo Ag có cấu trúc ống nanô xuất phát từ AgNO_3 thương mại với chất ổn định cấu trúc bằng phương pháp vi sóng. Các thiết bị đều do bộ môn vật lý chất rắn Trường Đại học Khoa học Huế tự chế tạo. Đây là phương pháp đơn giản và dễ lặp lại.

2. Thí nghiệm

2.1. Vật liệu

Gồm: AgNO_3 (99%), Ethylene glycol (EG) (99%), PolyVinylpyrrolidone (PVP) (Sigma Aldrich 99,9%)

2.2. Chế tạo keo Ag cấu trúc ống nanô

2.2.1. Khảo sát theo thời gian chiếu xạ vi sóng

Hòa tan 0,0051 g muối AgNO_3 vào 30 ml nước thu được 30 ml dung dịch AgNO_3 nồng độ 1 mM. Khuấy đều 0,0167 g PVP

trong 30 ml dung môi EG bằng máy khuấy từ trong thời gian 1 phút thu được 30 ml dung dịch PVP/EG nồng độ 5 mM.

Hòa trộn 30 ml dung dịch PVP/EG 5 mM vào 30 ml dung dịch AgNO_3 1 mM theo tỉ lệ 1:1. Khuấy đều bằng máy khuấy từ trong khoảng vài giây thu được hỗn hợp 60ml AgNO_3 /PVP/EG. Sau đó chia làm 3 mẫu, mỗi mẫu chứa hỗn hợp 20 ml AgNO_3 /PVP/EG.

Lần lượt cho từng mẫu vào lò vi sóng (lò vi sóng được đặt ở chế độ cấp nhiệt công suất 400 W) rồi chiếu xạ vi sóng ở thời gian lần lượt là 1,5 phút; 3 phút và 5 phút. Thu được keo Ag nanô có màu vàng tươi đặc trưng.

2.2.2. Khảo sát theo tỉ số mol của PVP/ AgNO_3

Gọi tỉ số mol của PVP/ AgNO_3 là:

$$r = \frac{n_{\text{PVP}}}{n_{\text{AgNO}_3}}$$

Hòa tan 0,0085 g muối AgNO_3 vào 50 ml nước thu được 50 ml dung dịch AgNO_3 nồng độ 1 mM.

Khuấy đều 0,0222 g PVP trong 20 ml dung môi EG bằng máy khuấy từ trong thời gian 1 phút thu được 20 ml dung dịch PVP/EG nồng độ 10 mM. Chia đôi 20 ml dung dịch này, được mỗi dung dịch 10 ml. Thêm 10 ml dung môi EG vào 10 ml dung dịch PVP/EG 10 mM, được 20 ml dung dịch PVP/EG nồng độ 5 mM. Cứ như thế chia đôi 20 ml dung dịch này, rồi lại thêm 10 ml dung môi EG vào sẽ thu được 5 mẫu, mỗi mẫu chứa 10 ml dung dịch PVP/EG có nồng độ lần lượt là 10 mM; 5 mM; 2,5 mM; 1,25mM và 0,625 mM.

Hòa trộn từng 10 ml dung dịch AgNO_3 1 mM vào 5 mẫu chứa dung dịch PVP/EG có nồng độ như trên theo tỉ lệ 1:1 và khuấy đều bằng máy khuấy từ trong khoảng vài giây, được 5 mẫu chứa hỗn hợp 20 ml AgNO_3 /PVP/EG có tỉ số mol PVP/ AgNO_3 lần lượt là $r = 10$; $r = 5$; $r = 2,5$; $r = 1,25$ và $r = 0,625$.

Lần lượt cho từng mẫu vào lò vi sóng (lò vi sóng được đặt ở chế độ cấp nhiệt công suất 400 W) rồi chiếu xạ vi sóng ở thời gian như nhau là 3 phút.

Phổ hấp thụ của keo Ag được khảo sát bằng máy UV-Vis (2450 Shimadzu spectrophotometer). Vi cấu trúc của keo bạc được đo bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (Jeol Jem 1010). Để kiểm tra khả năng diệt khuẩn của keo Ag chúng tôi kiểm tra thông qua nước được lọc bởi bộ lọc nước có phủ keo Ag.

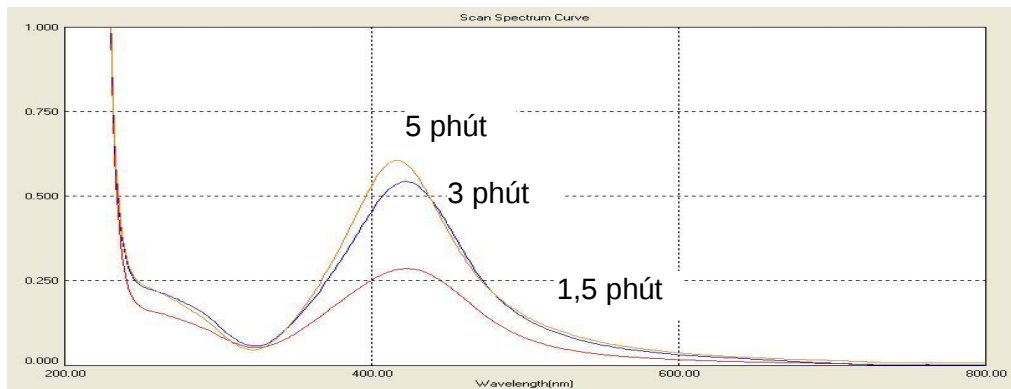
3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 là phổ hấp thụ UV-vis của keo Ag nanô với thời gian chiếu xạ vi sóng từ 1,5 đến 5 phút (hình 1).

Cường độ phổ hấp thụ của keo Ag nanô trong vùng bước sóng từ 320 đến 800 nm tăng nhanh khi tăng thời gian chiếu xạ vi sóng từ 1,5 đến 5 phút. Chứng tỏ quá trình hình thành cấu trúc nanô Ag đã diễn ra. Các đỉnh của phổ hấp thụ có sự dịch chuyển nhẹ từ bước sóng 416 đến 422 nm khi tăng thời gian chiếu xạ vi sóng. Phổ hấp thụ của keo Ag nanô với thời gian chiếu xạ vi sóng từ 3 đến 5 phút không có sự thay đổi đáng kể về tín hiệu phổ. Như vậy, với khoảng thời gian chiếu xạ vi sóng từ 3 đến 5 phút, quá trình khử của các ion Ag^+ đã xảy ra hoàn toàn.

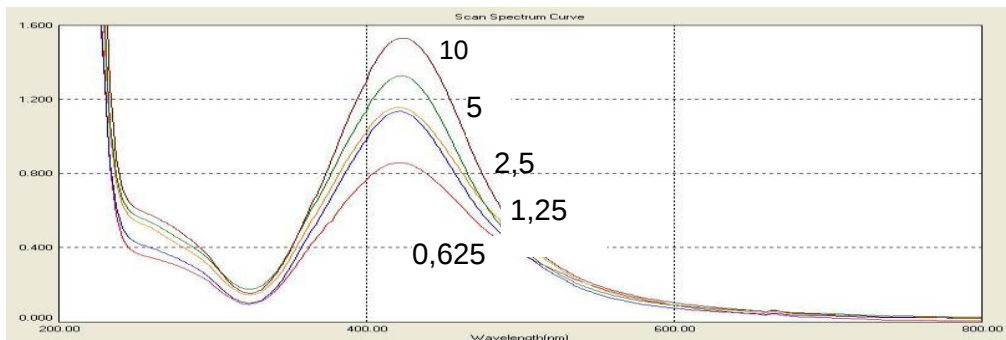
Tuy nhiên, với mẫu được chiếu xạ vi sóng ở thời gian 3 phút có tính ổn định cao hơn so với mẫu được chiếu xạ vi sóng ở thời gian 5

phút. Chính vì vậy, chúng tôi cố định thời gian chiếu xạ vi sóng là 3 phút để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1: Phổ hấp thụ UV-vis của keo Ag nano với thời gian chiếu xạ vi sóng từ 1,5 đến 5 phút (AgNO_3 1mM; PVP/EG 5 mM)

Hình 2 là phổ hấp thụ UV – vis của keo Ag nano với tỉ số mol r của PVP/ AgNO_3 từ 0,625 đến 10.

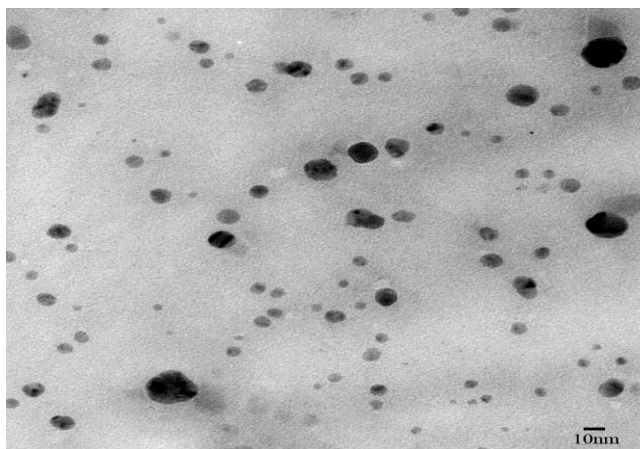


Hình 2: Phổ hấp thụ UV-vis của keo Ag nano với tỉ số mol của PVP/ AgNO_3 từ 0,625 đến 10 (AgNO_3 1 mM; $t = 3$ phút)

Khi tỉ số mol của PVP/ AgNO_3 thấp (từ 0,625 đến 2,5), phổ hấp thụ được mở rộng hơn với dải đuôi dài ở vùng bước sóng trên 600 nm. Điều này là do sự đóng góp của dải dao động dọc của các sản phẩm nano một chiều (thanh và dây nano) được hình thành. Do nồng độ của chất ổn định PVP thấp, có sự ưu tiên hình thành các thanh và dây nano. Khi tăng tỉ số mol của PVP/ AgNO_3 lên (từ 5 đến 10), phổ hấp thụ có cường độ tăng lên ở

lân cận bước sóng 424 nm. Độ rộng của phổ hấp thụ hẹp hơn. Cường độ phổ hấp thụ tăng lên là do sự tăng hiệu suất hình thành của các hạt Ag nano có cấu trúc hình cầu. Độ rộng phổ hấp thụ hẹp hơn là do sự giảm về kích thước của các hạt nano Ag. Do nồng độ của chất ổn định PVP cao, có sự ưu tiên hình thành các hạt nano hình cầu.

Hình 3 TEM của Ag nano trong trường hợp sử dụng chất ổn định là PVP như hình 3.



Hình 3: Ảnh TEM của Ag nanô khi dùng chất ổn định là PVP trong thời gian chiếu xạ vi sóng 3 phút (AgNO_3 1mM PVP/EG 5 mM)

Khi tỉ số mol của PVP/ AgNO_3 là 5 và ở thời gian chiếu xạ vi sóng là 3 phút, chỉ xuất hiện các hạt Ag nanô có cấu trúc hình cầu với đường kính trung bình từ 5 – 12nm. Các hạt có kích thước tương đối nhỏ và đồng nhất. Điều này chứng tỏ quá trình khử của các ion Ag^+ xảy ra hoàn toàn, tính chất của keo Ag nanô ổn định ở thời gian chiếu xạ vi sóng 3 phút.

Mẫu nước được lấy từ sông Đông Ba, khu vực chợ Phú Bình, thành phố Huế, tỉnh Thừa Thiên Huế. Nước ở đây bị nhiễm khuẩn E.Coli được xác định tại Trung tâm Y tế dự phòng tỉnh Thừa Thiên Huế với hàm lượng là $4,2.10^2$ CFU/100 ml. Mẫu nước sau khi được lọc qua bộ lọc

gốm đã phủ keo Ag nanô sẽ được lấy mẫu để kiểm tra sự có mặt của vi khuẩn E.Coli. Kết quả kiểm tra sau 48 giờ cho thấy: không còn thấy nhóm khuẩn E.Coli nào có trong mẫu nước.

4. Kết luận

Keo Ag có cấu trúc nanô đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp vi sóng. Phổ UV-Vis của keo Ag cho thấy keo hấp thụ mạnh ở vùng bước từ 400 nm đến 430 nm, đây cũng chính là màu vàng đặc trưng của keo Ag nanô. Các hạt Ag trong keo có cấu trúc hình cầu đường kính từ 5 – 12 nm được quan sát bởi ảnh TEM. Keo Ag chế tạo được bước đầu cho khả năng diệt khuẩn tốt.

*

INVESTIGATION AND FABRICATION OF NANOSIZED SILVER COLLOIDS BY MICROWAVE METHOD

Huynh Duy Nhan⁽¹⁾, Nguyen Ngoc Khoa Truong⁽²⁾, Nguyen Van Nghia⁽²⁾,
Truong Van Chuong⁽³⁾, Le Quang Tien Dung⁽³⁾

(1) Thu Dau Mot University, (2) Quy Nhon University, (3) College of Sciences, Hue University

ABSTRACT

This paper presents nanosized silver colloids being prepared by microwave method. This method is simple and easy to repeat. Absorption measurements of nanosized silver colloids are carried out on UV-Vis spectra. The shape and size of silver nanoparticles are observed

and analyzed by transmission electron microscope (TEM). The silver nanoparticles were used to test the antibacteria ability with *E.Coli* passing through the water filter being covered by silver colloids. **Keywords:** Silver nanoparticles, microwave, PVP.

Keywords: silver nanoparticles, microwave, PVP.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyen Quoc Hien, Bui Huy Du, Dang Van Phu, Nguyen Ngoc Duy, Nguyen Tri Quoc, Nguyen Thi Kim Lan, Vo Thi Kim Lang, Ngo Vo Ke Thanh, Nguyen Thi Phuong Phong, “*Preparation of colloidal silver nanoparticles in poly (N-Vinylpyrrolidone) by γ -irradiation*”, Proceedings of IWNA, Vung Tau, Vietnam, 2007, 226 – 231.
- [2] Sudhir Kapoor, Kirti Patel, D P Dave, Tulsi Mukherjee, “*Synthesis of nanosized silver colloids by microwave dielectric heating*”, J. Chem. Sci. 117, 53-60, 2005.
- [3] Prashant Jain, T.Pradeep, “*Potential of Silver Nanoparticle-Coated Polyurethane Foam As an Antibacterial Water Filter*”, Biotechnology and bioengineerring. 90, 2005.
- [4] Ying-Jie Zhu, Xian-Luo Hu, “*Microwave-assisted polythiol reduction method: a new solid-lique route to fast preparation of silver nanowires*”, Materials Letters. 58, 1517-1519, 2004.
- [5] Masaharu Tsuji, Yuki Nishazawa, Kisei Matsumoto, Nobuhiro Miyamae, Takeshi Tsuji, Xu Zhang, “*Rapid synthesis of silver nanostructures by using microwave-polyol method with the assistance of Pt seeds and polyvinylpyrrolidone*”, Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng. Aspects. 293, 185-194, 2007.
- [6] Masaharu Tsuji, Kisei Matsumoto, Peng Jiang, Ryoichi Matsuo, Xin-Lin Tang, Khairul Sozana Nor Kamarudin, “*Roles of Pt seeds and chloride anions in the preparation of silver nanorods and nanowires by microwave-polyol method*”, Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng. Aspects, 2007.