TRƯỜNG ĐẠI HỌC SÀI GÒN
TẠP CHÍ KHOA HỌC
ĐẠI HỌC SÀI GÒN
ISSN 1859 - 3208
Số 85 (02/2023)

SAIGON UNIVERSITY
SCIENTIFIC JOURNAL
OF SAIGON UNIVERSITY
No. 85 (02/2023)

Email: tcdhsg@sgu.edu.vn ; Website: http://sj.sgu.edu.vn/

TỔNG HỢP HẠT NANO BẠC BẰNG PHƯƠNG PHÁP POLYOL CẢI TIẾN

Synthesis of silver nanoparticles by modified polyol process

Nguyễn Việt Long[(1)*], Nguyễn Thị Hằng[(1)], Nguyễn Thị Nhật Hằng[(2)]
Nguyễn Quảng Thanh Nam[(3)], Nguyễn Quan Hiển[(4)], Hồ Văn Cừu[(1)]
Lê Hồng Phúc[(4)], Hồ Sĩ Thuận[(1)], Nguyễn Hữu Trí[(1)]

[(1)]Trường Đại học Sài Gòn;
[(2)]Trường Đại học Thủ Dầu Một;
[(3)]Trường Đại học Bách khoa TP.HCM;
[(4)]Viện Cơ học và Tin học ứng dụng

TÓM TẮT

Các hạt nano bạc (AgNPs) có tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực rất đa dạng, đã thúc đẩy nhiều nghiên cứu các phương pháp tổng hợp AgNPs kiểm soát được kích thước và hình dạng. Trong nghiên cứu này, các hạt nano Ag đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp polyol cải tiến với tiền chất là bạc nitrate ($AgNO_3$) và khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ của chất bảo vệ polyvinylpyrrolidone (PVP) lên quá trình chế tạo nano bạc. Cấu trúc và đặc tính của AgNPs đã được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ UV-Vis, kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả chỉ ra nồng độ PVP tăng sẽ làm giảm kích thước hạt, kích thước hạt thu được trong khoảng 20-50nm.

Từ khóa: *AgNPs, chất bảo vệ, Nano bạc, phương pháp polyol, PVP*

ABSTRACT

Silver nanoparticles (AgNPs) offer potential applications in a wide variety of research fields, prompting much research on methods of synthesizing AgNPs with precise size and shape control. In this study, Ag nanoparticles were effectively synthesized using a modified polyol method with silver nitrate ($AgNO_3$) precursor, and the effect of the protective agent polyvinylpyrrolidone (PVP) concentration on the process was examined. X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM) were used to explore the structure and characteristics of AgNPs. The results reveal that increasing the PVP concentration leads to reduce particle size, with particle size obtained is in the range of 20-50nm.

Keywords: *AgNPs, protective agent, silver nanoparticles, polyol method, PVP*

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, các hạt nano đã được nghiên cứu một cách rộng rãi, đóng vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ [1], [3]. Trong số các hạt nano kim loại, nano bạc được nghiên cứu rộng rãi vì có các đặc tính quang học, hóa học, điện tử khác thường, tùy thuộc vào kích thước và hình dạng của chúng - mở ra các ứng dụng như xúc tác,

*Tác giả liên hệ: nguyenvietlong@sgu.edu.vn

kháng khuẩn, y sinh, tăng cường tán xạ Raman, xử lý môi trường [4], [6].

Hiện nay, đã có rất nhiều phương pháp tổng hợp vật lý, hóa học, sinh học khác nhau đã được báo cáo. Tính ổn định, hình thái, sự phân bố kích thước hạt và sự thay đổi điện tích/trạng thái bề mặt, tất cả đều đóng một vai trò rất quan trọng và nhận được nhiều mối quan tâm [2], [7]. Trong quá trình tổng hợp có kiểm soát, phương pháp polyol cải tiến đã được sử dụng để tổng hợp hiệu quả các hệ hạt nano kim loại, oxit kim loại, lưỡng kim, hợp kim [8]. Các nhà nghiên cứu đã tập trung nghiên cứu mối quan hệ giữa nồng độ của tiền chất, dung môi (như rượu, EG, PEG, hoặc các polyol khác), chất khử, các chất bảo vệ (như polyvinylpyrrolidone (PVP), polyvinyl alcohol (PVA), hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), tetra dodecyl ammonium bromide (TCAB)…) và các tác nhân kiểm soát cấu trúc khác [8], [17].

Ở nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp polyol cải tiến để tổng hợp đơn giản và hiệu quả hệ hạt nano bạc. EG đóng vai trò quan trọng vừa là chất khử, vừa là dung môi ổn định hệ hạt. PVP đã được sử dụng để làm chất bảo vệ hệ hạt, cùng với chất khử $NaBH_4$ để nghiên cứu sự ảnh hưởng của PVP đến quá trình tổng hợp có kiểm soát hệ hạt nano bạc.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu và phương pháp

Các hóa chất tinh khiết được sử dụng bao gồm polyvinylpyrrolidone (PVP), bạc nitrate ($AgNO_3$), natri borohydride ($NaBH_4$). EG được sử dụng đóng vai trò vừa là chất khử yếu, vừa là dung môi:

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \rightarrow CH_3{-}CHO + H_2O$$

$$2(CH_3{-}CHO) + 2AgNO_3 \rightarrow (CH_3{-}CO{-}CO{-}CH_3) + 2Ag^{(0)} + 2HNO_3$$

Ethanol, hexane, acetone được sử dụng để làm sạch hệ hạt [8], [9], [13], [15]. Tất cả các hóa chất đều thuộc loại phân tích, đạt tiêu chuẩn cao cho tổng hợp hạt nano bạc. Chuẩn bị dung dịch stock $AgNO_3$ 0.0625M, PVP 0.375M. 10 mL EG, PVP được khuấy liên tục trong bình cầu 3 cổ ở nhiệt độ 160°C, sau đó thêm $AgNO_3$ và 2 mL $NaBH_4$. Khảo sát với các tỉ lệ $[PVP]/[Ag^+] = \{2,3,4,5\}$. Để loại bỏ PVP trên bề mặt của các hạt nano Ag đã chuẩn bị, được làm sạch bằng acetone và hỗn hợp ethanol/hexane. Cuối cùng, các hạt nano Ag sạch được thu nhận thành công bằng phương pháp ly tâm 5000 vòng/phút. Quy trình làm sạch được thực hiện nhiều lần sao cho thu được các mẫu không còn PVP [8], [9], [13], [15]. Sau đó các hạt nano Ag được phân tán vào nước hoặc ethanol, tiến hành đo UV-Vis, XRD, SEM.

2.2. Phương pháp đo và phân tích

Để thấy ảnh hưởng rõ nét của PVP đến sự tổng hợp hệ nano bạc trong quá trình tổng hợp bằng phương pháp polyol cải tiến, tiến hành phân tích ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hấp thụ hồng ngoại (UV – Vis), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu với tỉ lệ PVP/tiền chất đã tổng hợp được trong phần tiến trình thực nghiệm.

3. Kết quả và thảo luận

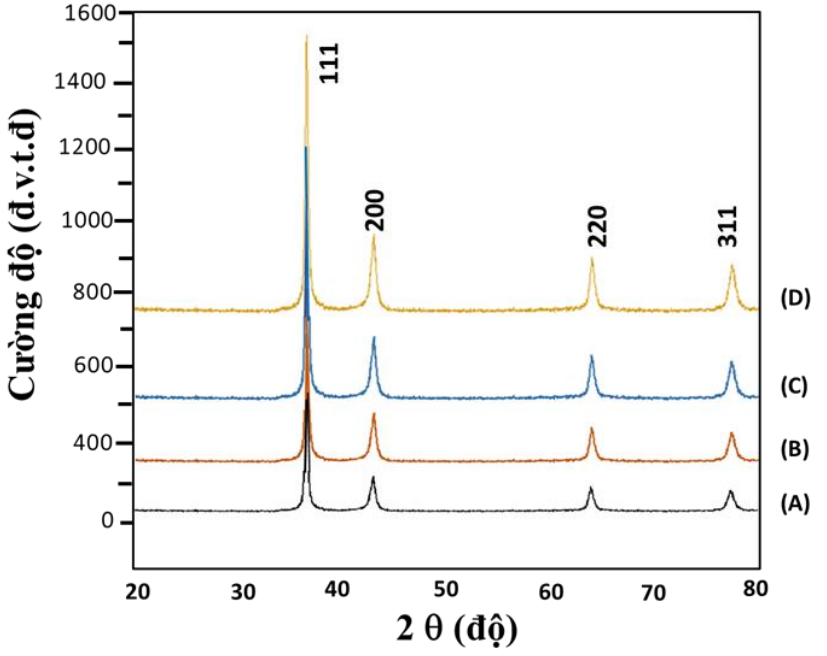
3.1. Cấu trúc tinh thể của hệ hạt nano bạc

Để chứng minh được có sự hình thành nano bạc kim loại, phương pháp đo nhiễu xạ tia X (XRD) trong khoảng góc 2θ từ 20^0 đến 80^0, được khảo sát trên mẫu bột. Kết quả của phép đo XRD của mẫu thể thiện ở Hình 1, có sự xuất hiện các peak tại vị trí góc 2θ lần lượt là 38; 44; 64 và 77 ứng với các thông số mạng tinh thể Miller (111); (200); (220) và (311) của mạng lập phương tâm diện (FCC), kết quả này trùng khớp với các nghiên cứu đã công bố trước

đây [5], [17], [18]. Đỉnh tại góc nhiễu xạ 2θ đặc trưng cho mặt tinh thể (111) có cường độ hấp thu cao nhất, có thể thấy dự đoán sự phát triển tinh thể nano bạc ưu tiên trên bề mặt tinh thể này. Quá trình tổng hợp không có sự xuất hiện các peak của Ag_2O và các peak lạ, chứng tỏ hạt nano bạc được tổng hợp có độ tinh khiết cao và cấu trúc đồng đều. Do đó, pha tinh thể của của các hạt nano Ag tổng hợp bằng phương pháp polyol cải tiến đã được xác nhận thông qua thực nghiệm. Trong quy trình này, quá trình hình thành nano bạc được mô tả đơn giản bằng phương trình hóa học sau đây:

$$2AgNO_3 + 2NaBH_4 \rightarrow 2Ag^0 + B_2H_6 + H_2 + 2NaNO_3$$

Kích thước hạt trung bình của các hạt nano bạc có thể được tính bằng phương trình Debye-Scherrer: $D = \frac{0,9\lambda}{\beta\cos\theta}$ (trong đó D là kích thước tinh thể, λ là bước sóng tia X (1,5418 Å), β là độ bán rộng đỉnh XRD đặc trưng và θ=19 là góc Bragg). Từ phương trình, kích thước tinh thể trung bình của các hạt nano bạc của các mẫu tương ứng là 35nm (A), 31nm (B), 27nm (C), 23nm (D). Các vạch nhiễu xạ cho thấy các hạt nano Ag thu được có độ tinh khiết cao về tính chất tinh thể.

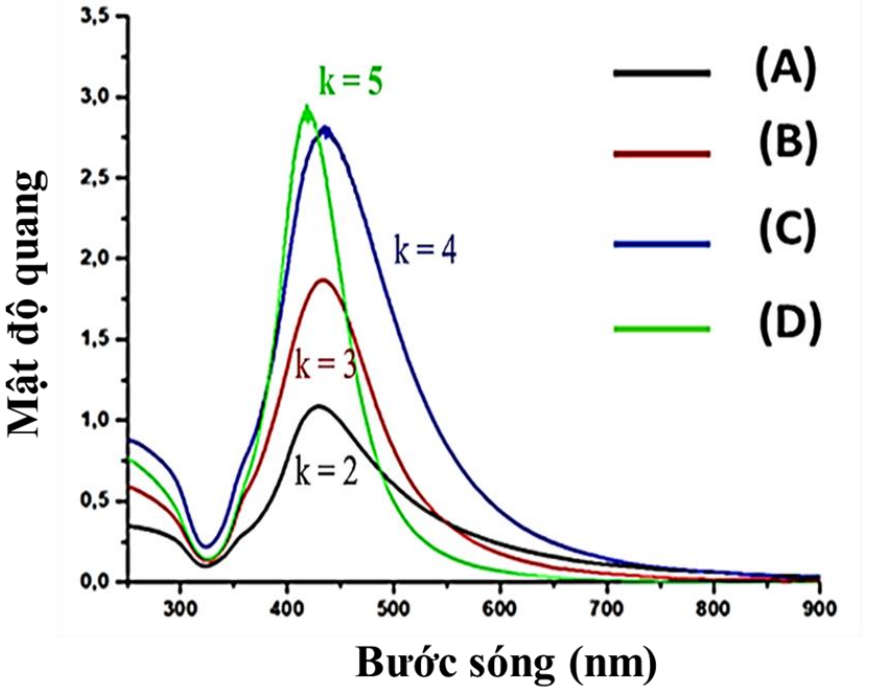


Hình 1. *Kết quả nhiễu xạ tia X thu được. (A) k = 2; (B) k = 3; (C) k = 4 và (D) k = 5 (k = [PVP]/[Ag+])*

3.2. Tính chất quang học của các hạt nano bạc

Sự hình thành các AgNPs được xác định thêm bằng cách sử dụng phương pháp quang phổ UV-Vis, được biểu thị trên các dải cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR). Một trong những điều quan trọng khi tổng hợp các hạt nano bạc đó chính là ngăn chặn quá trình kết tụ của chúng. Sự ổn định các hạt thường đạt được bằng cách dùng các tác nhân ổn định làm phân tử bảo vệ (PVP), tránh kết tụ bằng liên kết bề mặt với

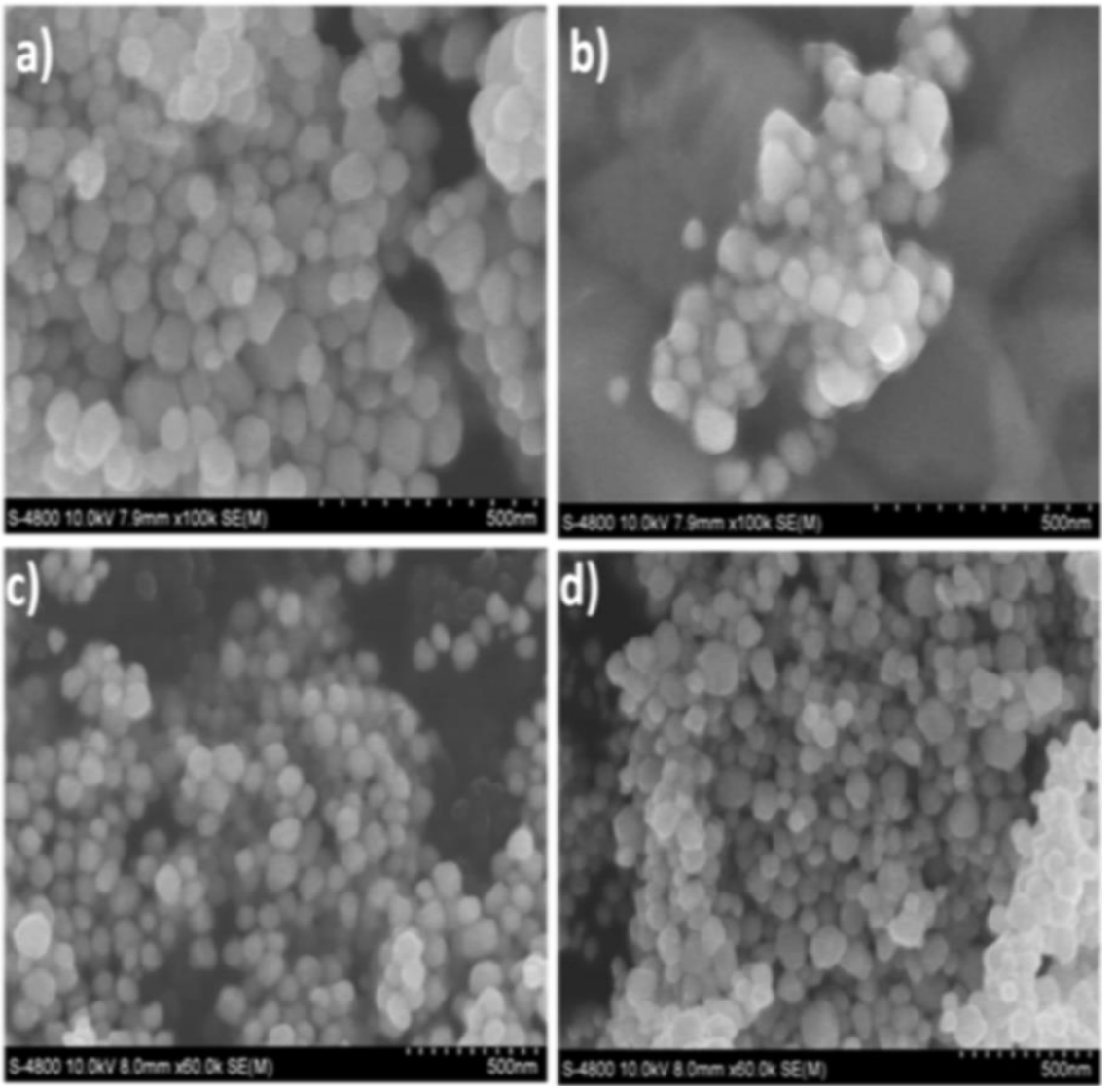
các hạt nano. Nói chung, các dải SPR bị ảnh hưởng bởi kích thước, hình dạng, hình thái, thành phần và môi trường điện môi của các hạt nano. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng các hạt nano bạc hình cầu tạo ra các phổ hấp thụ ở khoảng 400nm trong quang phổ UV-Vis [19], [20]. Từ nghiên cứu này, các đặc điểm dải SPR của các mẫu A, B, C, D tương ứng cho thấy đỉnh hấp thu cực đại tại 435, 430, 420, 417nm được thể hiện ở Hình 2, điều này cho thấy rõ ràng rằng các AgNPs có hình cầu. Mặt khác, khi kích thước hạt nano bạc càng lớn thì đỉnh hấp thu cực đại sẽ dịch chuyển về phía có bước sóng lớn hơn [21], và mật độ quang sẽ giảm dần [22], do đó chúng tôi cho rằng kích thước trung bình của hạt nano bạc giảm dần tương ứng với các mẫu theo thứ tự A, B, C, D phù hợp với kết quả XRD.



Hình 2. *Kết quả đo UV-vis khảo sát qua sự thay đổi nồng độ PVP. Đường cong (A); (B); (C) và (D) lần lượt ứng với tỷ lệ k = 2; k = 3; k = 4 và k = 5*

3.3. Hình thái của các hạt nano bạc

Kết quả chụp SEM cho thấy kích thước và hình thái bề mặt của hạt nano bạc. Thực nghiệm cho thấy hình dạng chung của hạt nano bạc là dạng hình cầu và dạng đa diện là điển hình nhất. Với k=2, kích thước hạt nano bạc khoảng 35-50nm. Với k=3, kích thước hạt nano bạc khoảng 30-45nm. Với k=4, kích thước hạt khoảng 25-35nm. Với k=5, kích thước hạt khoảng 20-30nm. Ngoài ra, sự tự lắp ráp, kết hợp và kết tinh lại của các hạt nano Ag nhỏ hơn 10 nm có thể dẫn đến các hạt nano lớn hơn. Ở tất cả các nghiệm thức, các hạt tương đối đồng đều và phân tán tốt trong dung dịch. Điều này phù hợp với các kết quả XRD và UV-Vis đã được phân tích ở trên. Dựa vào kết quả chụp SEM, ta thấy khi tăng dần lượng PVP sẽ làm giảm dần kích thước hạt.



***Hình 3**. Ảnh SEM của các hạt nano bạc được tạo thành bằng cách đun hồi lưu với k = [PVP]/[Ag+]. Hình (a); (b); (c); (d) là ảnh các hạt nano bạc được tạo ra theo tỷ lệ lần lượt là k = 2; 3; 4 và 5, thời gian phản ứng 20 phút*

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, các hạt hấp thụ mạnh lên bề mặt của PVP, chuỗi PVP tạo ra hiệu ứng không gian, ngăn cản sự kết hợp giữa các hạt. Cơ chế ổn định hạt bạc của PVP gồm các giai đoạn: (1) PVP chuyển một cặp electron từ nguyên tử oxi và nitơ trên mạch sang các orbital s và p các ion bạc tạo nên liên kết phối trí với ion bạc. (2) PVP thúc đẩy sự hình thành nhân của kim loại bạc do phức Ag^+ - PVP dễ bị khử hơn so với ion Ag^+ tự do trong dung dịch vì ion Ag^+ nhận điện tử từ PVP. (3) Chuỗi PVP ngăn cản sự kết tụ của các hạt bạc do hiệu ứng không gian [23], [25].

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công dung dịch nano bạc trong dung môi EG, chất bảo vệ PVP và

chất khử NaBH4. Bằng cách thay đổi tỉ lệ PVP/Ag+, nghiên cứu được sự thay đổi kích thước hạt. Kết quả thu được rằng, khi tăng nồng độ PVP sẽ làm giảm kích thước hạt. PVP ảnh hưởng đến quá trình hình thành mầm và phát triển của nano bạc trong quy trình polyol cải tiến. Các hạt nano bạc thu được có kích thước tương đối đồng đều, nằm trong khoảng 20-50nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] J. Li, T. Zhao, T. Chen, Y. Liu, C. N. Ong, and J. Xie, (2015). "Engineering noble metal nanomaterials for environmental applications." *Nanoscale*, 7(17), pp. 7502–7519.

[2] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, and M. G. Kalaskar, (2019). "Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications." *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53, 101174.

[3] A. Saravanan *et al.*, (2021). "A review on the biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications." *Chemosphere*, 264, 128580.

[4] A. A. Yaqoob, K. Umar, and M. N. M. Ibrahim, (2020). "Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications–a review." *Applied Nanoscience*, 10(5), pp. 1369–1378.

[5] X.-F. Zhang, Z.-G. Liu, W. Shen, and S. Gurunathan, (2016). "Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches." *International Journal of Molecular Sciences*, 17(9).

[6] L. Castillo-Henríquez, K. Alfaro-Aguilar, J. Ugalde-Álvarez, L. Vega-Fernández, G. Montes de Oca-Vásquez, and J. R. Vega-Baudrit, (2020). "Green Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles from Plant Extracts and Their Possible Applications as Antimicrobial Agents in the Agricultural Area" *Nanomaterials* , 10(9).

[7] J. Lai, W. Niu, R. Luque, and G. Xu, (2015). "Solvothermal synthesis of metal nanocrystals and their applications." *Nano Today*, 10(2), pp. 240–267.

[8] N. T. Hang, Y. Yang, N. Q. Nam, M. Nogami, L. H. Phuc, and N. V. Long, (2022). "Pt-Based Multimetal Electrocatalysts and Potential Applications: Recent Advancements in the Synthesis of Nanoparticles by Modified Polyol Methods." *Crystals*, 12(3).

[9] F. Fiévet *et al.*, (2018). "The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions." *Chemical Society Reviews*, 47(14), pp. 5187–5233.

[10] S. Ammar and F. Fiévet, (2020). "Polyol Synthesis: A Versatile Wet-Chemistry Route for the Design and Production of Functional Inorganic Nanoparticles." *Nanomaterials*, 10(6).

[11] N. V. Long, N. D. Chien, T. Hayakawa, H. Hirata, G. Lakshminarayana, and M. Nogami, (2009). "The synthesis and characterization of platinum nanoparticles: a method of controlling the size and morphology." *Nanotechnology*, 21(3), 35605.

[12] N. V. Long, Y. Yang, C. Minh Thi, N. Van Minh, Y. Cao, and M. Nogami, (2013). "The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells." *Nano Energy*, 2(5), pp. 636–676.

[13] N. V. Long, (2021). "Structure and Optical Property of Gold Nanoparticles Synthesized by Modified Polyol Method." *Communications in Physics*, 31(3).

[14] N. V. Long, C. M. Thi, and M. Nogami, (2014). "The Recent Patents and Highlights of Functionally Engineered Nanoparticles for Potential Applications in Biology, Medicine, and Nanomedicine." *Current Physical Chemical*, 4(2), pp. 173–194.

[15] N. T. Hang *et al.*, (2021). "Controlled Synthesis of Au Nanoparticles by Modified Polyol Methods: Determination of Their Size, Shape, and Crystal Structure." *Crystals*, vol. 11(11).

[16] N. V. Long, T. D. Hien, T. Asaka, M. Ohtaki, and M. Nogami, (2011). "Synthesis and characterization of Pt–Pd alloy and core-shell bimetallic nanoparticles for direct methanol fuel cells (DMFCs): Enhanced electrocatalytic properties of well-shaped core-shell morphologies and nanostructures." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 14, pp. 8478–8491.

[17] M. Tarek and A. M. El-Aziz, (2019). "Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Simple Polyol Method." *Minerals, Metals and Materials Series*, pp. 185–194.

[18] B. K. Mehta, M. Chhajlani, and B. D. Shrivastava, (2017). "Green synthesis of silver nanoparticles and their characterization by XRD." *In Journal of physics: conference series*, 836(1).

[19] K. Shameli *et al.*, (2012). "Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method." *International Journal of Molecular Sciences*, 13(6).

[20] S. H. Lee and B.-H. Jun, (2019). "Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine." *International Journal of Molecular Sciences*, 20(4).

[21] S. Agnihotri, S. Mukherji, and S. Mukherji, (2014). "Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy." *RSC Advances*, 4(8), pp. 3974–3983.

[22] B. D. Du et al., (2008). "Preparation of colloidal nanoparticles in N-polyvinylpyrrolidone by γ-irradiation." *Journal of Experimental Nanoscience*, 3(3), pp. 207-213.

[23] M. Tejamaya, I. Römer, R. C. Merrifield, & J. R. Lead, (2012). "Stability of citrate, PVP, and PEG coated silver nanoparticles in ecotoxicology media." *Environmental science & technology*, 46(13), pp. 7011-7017.

[24] A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J. F. Rivas-Silva, M. Avalos-Borja, F. F. Castillón-Barraza, & A. Posada-Amarillas, (2008). "Synthesis of silver nanoparticles in a polyvinylpyrrolidone (PVP) paste, and their optical properties in a film and in ethylene glycol." *Materials Research Bulletin*, 43(1), pp. 90-96.

[25] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, & S. Ding, (2005). "Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles." *Materials Chemistry and Physics*, 94(2-3), pp. 449-453.

Ngày nhận bài: 05/04/2022 Biên tập xong: 14/11/2022 Duyệt đăng: 14/12/2022