

LỜI CẢM ƠN

Trước hết chúng tôi xin chân thành cảm ơn Cô TS. Nguyễn Thị Phương Phong, Bộ môn Hóa lý – Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên đã tạo điều kiện tốt nhất để cho chúng tôi hoàn thành đề tài nghiên cứu khoa học này.

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn tới quý thầy cô trong khoa Công nghệ Hóa – Thực phẩm cũng như ban lãnh đạo trường Đại Học Lạc Hồng, đã tạo mọi điều kiện giúp đỡ cho chúng tôi.

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn quý thầy cô quản lý phòng thí nghiệm khoa Công nghệ Hóa – Thực phẩm trường Đại học Lạc hồng và phòng thí nghiệm Hóa lý của trường Đại học Khoa học Tự nhiên đã giúp đỡ chúng tôi rất nhiều trong quá trình làm đề tài.

Trong quá trình làm nghiên cứu và báo cáo đề tài, chắc chắn sẽ không tránh khỏi những thiếu sót. Chúng tôi rất mong nhận được sự góp ý của quý thầy cô để đề tài được hoàn thiện hơn.

MỤC LỤC

TRANG PHỤ BÌA

LỜI CẢM ƠN

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

PHẦN MỞ ĐẦU1

Chương 1 : TỔNG QUAN4

1.1 Vài nét về kim loại Ag4

1.1.1 Ag - Kim loại của mặt trăng4

1.1.2 Thuộc tính của Ag5

1.1.3 Tính chất nguyên tử6

1.1.4 Tính chất vật lý của Ag.....7

1.1.5 Ứng dụng của Ag.....7

1.2 Hạt nano Ag – Một số phương pháp điều chế và tính chất8

1.2.1 Hạt nano8

1.2.2 Chức năng và đặc trưng chính của nano bạc :9

1.2.3 Các phương pháp chế tạo nano Ag.....10

1.2.4 Tính chất của hạt nano Ag12

1.2.5 Các ứng dụng của nano Ag.....14

Chương 2 : TIẾN TRÌNH THỰC NGHIỆM.....21

2.1 Phương pháp chế tạo dung dịch keo nano bạc21

2.1.1 Hoá chất21

2.1.2 Thiết bị và dụng cụ21

2.1.3 Sơ đồ thực nghiệm22

2.1.4 Phương pháp tiến hành22

2.2 Các phương pháp phân tích hóa lý	23
2.2.1 Phổ truyền qua UV-Vis	23
2.2.2 Phổ nhiễu xạ tia X	23
2.2.3 Ảnh TEM	24
2.2.4 Ảnh FE-SEM	24
2.3 Phương pháp xác định hoạt tính kháng khuẩn của dung dịch keo nano bạc	24
Chương 3 : KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	26
3.1 Lựa chọn phương pháp chế tạo hạt nano bạc và dung dịch keo bạc	26
3.1.1 Chế tạo hạt nano bạc	26
3.1.2 Chế tạo dung dịch keo nano bạc	26
3.2 Chế tạo oxalat bạc ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	27
3.2.1 Phản ứng tạo ra oxalat bạc:	27
3.2.2 Các kết quả phân tích	28
3.3 Chế tạo hạt nano bạc	30
3.4 Chế tạo dung dịch keo nano bạc	34
3.4.1 Dung dịch keo nano bạc	34
3.4.2 Kết quả UV-Vis	36
3.4.3 Kết quả chụp TEM	40
3.4.4 Tính kháng khuẩn của dung dịch keo nano bạc	41
3.4.5 Kết quả đo ICP-AAS	42
Chương 4 : KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	44
4.1 Kết luận	44
4.2 Kiến nghị	45
TÀI LIỆU THAM KHẢO	47

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Hình 1.1: Cấu hình electron của Ag.....	6
Hình 1.2 : Đặc tính diệt trùng và kháng khuẩn của nano Ag tiêu diệt đến 99,9% vi khuẩn	10
Hình 1.3 : Màng lọc sử dụng nano Ag để diệt khuẩn	15
Hình 1.4 : Sản phẩm cho em bé sử dụng công nghệ nano Ag	16
Hình 1.5 : Vớ nano Ag	17
Hình 1.6 : Trước và sau khi sử dụng vớ nano Ag	17
Hình 1.7 : Khả năng diệt khuẩn của Ag trong vớ nano Ag	18
Hình 1.8 : Vật dụng trong gia đình ứng dụng nano Ag	19
Hình 1.9 : Sơn chống khuẩn nano Ag	19
Hình 1.10 : Mỹ phẩm sử dụng nano Ag	19
Hình 1.11 : Xà phòng nano bạc	20
Hình 1.12 : Các sản phẩm vệ sinh sử dụng nano bạc	20
Hình 2.1: Thiết bị và dụng cụ chế tạo dung dịch keo nano bạc	21
Hình 2.2: Máy đo phổ UV-Vis	23
Hình 2.3: Máy XRD	23
Hình 2.4: Máy SEM	24
Hình 3.1: Mẫu Oxalate bạc chế tạo được	27
Hình 3.2: Phổ XRD của oxalat bạc	28
Hình 3.3 : Ảnh FE-SEM của mẫu oxalat bạc chế tạo được	29
Hình 3.4: Kết quả phân tích định lượng EDS của oxalat bạc	30
Hình 3.5: Phổ XRD của mẫu M1(nung oxalat bạc ở 140 ⁰ C trong 1giờ)	31
Hình 3.6: Phổ XRD của mẫu M2 (nung oxalate bạc ở 200 ⁰ C trong 1giờ)	32

Hình 3.7: Phổ XRD với giá trị của độ bán rộng cực đại của mẫu M2	33
Hình 3.8: Phổ UV-Vis của các dung dịch keo nano bạc của các sản phẩm thuộc nhóm 1. Vị trí các đỉnh hấp thụ (nm): 1a (405); 1b (410); 1c(411); 1d(416); 1e(420) ...	36
Hình 3.9: Phổ UV-Vis của các dung dịch keo nano bạc của các sản phẩm thuộc nhóm 2. Vị trí các đỉnh hấp thụ (nm): 2a (404); 2b (405); 2c(412); 2d(414); 2e(415)	37
Hình 3.10: Phổ UV-Vis của các dung dịch keo nano bạc của các sản phẩm thuộc nhóm 3. Vị trí các đỉnh hấp thụ (nm): 3a (410); 3b (409); 3c(409); 3d(410); 3e(409)	38
Hình 3.11: Phổ UV-Vis của các dung dịch keo nano bạc của các sản phẩm thuộc nhóm 4. Vị trí các đỉnh hấp thụ (nm): 4a (402); 4b (411); 4c(420)	39
Hình 3.12: Phổ UV-Vis của các dung dịch keo nano bạc của các sản phẩm thuộc nhóm 5. Vị trí các đỉnh hấp thụ (nm): 5a (407); 5b (411)	39
Hình 3.13 : Ảnh TEM của mẫu nano bạc 3c	40
Hình 3.14 : Kết quả thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn	42

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 3.1: Các dung dịch keo nano bạc chế tạo được	35
Bảng 3.2: Hiệu suất phản ứng của quá trình khử bạc oxalate thành nano Ag.....	43

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

TEM	Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét xạ trường
UV-Vis	Ultraviolet-Visible	Phổ tử ngoại và phổ khả kiến
XRD	X-ray diffraction	Nhiều xạ tia X
FE-SEM	Field emission gun Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường

PHẦN MỞ ĐẦU

• Lý do chọn đề tài

Ngày nay công nghệ nano phát triển mạnh mẽ và được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: y học, sinh học, công nghệ xúc tác, công nghệ thông tin, xúc tác, quang học, dệt may, mỹ phẩm...trong đó công nghệ nano bạc được các nhà nghiên cứu đặc biệt quan tâm.

Nano bạc có rất nhiều tính chất khác hẳn với bạc khối như tính chất quang, từ, điện...nhưng đặc trưng nhất của nano bạc là tính kháng khuẩn. Nano bạc có khả năng giết chết hơn 650 loại vi khuẩn khác nhau chỉ trong vòng một phút. Tất cả các vi khuẩn không bị lờn với kháng sinh bạc và vì thế, các hạt nano bạc không bị mất tác dụng. Ngoài ra, các hạt nano bạc cũng sẽ giúp tạo ra các oxygen hoạt tính từ trong không khí hoặc từ trong nước và từ đó phá hủy các màng tế bào của vi khuẩn. Các hạt nano bạc đã được đưa vào mọi chất dẻo và ứng dụng khá rộng rãi trong đời sống. Nano bạc được đưa vào các polymer như polyetylen (PE), polypropylen (PP), các loại giấy, vải... có khả năng giết chết ba loại vi khuẩn: tụ cầu khuẩn vàng, *Bacillus pneumoniae* và *E. Coli*.

Có rất nhiều cách tổng hợp ra nano bạc như: phương pháp vi sóng, phương pháp khử sinh học, phương pháp hoá lý... trong đó phương pháp phân hủy nhiệt phức chất oxalat bạc nhằm tạo ra các hạt nano bạc là phương pháp mới áp dụng nhưng đã có hiệu quả khá cao. Nano bạc tạo ra từ phương pháp này có độ sạch khá cao, do khí CO₂ được thoát ra dễ dàng, không lẫn bất kỳ một tạp chất nào. Hơn nữa, trong dung dịch keo nano bạc hoàn toàn không có sự hiện diện của ion Ag⁺ nên màu sắc của các sản phẩm ứng dụng các dung dịch này không bị ảnh hưởng.

Dung dịch keo nano bạc được điều chế trong điều kiện hoá học xanh với tiền chất oxalate bạc, chất bảo vệ là polyvinyl pyroidone (PVP) trong môi trường ethylene glycol có sự hỗ trợ của nhiệt vi sóng. Đây là một phương pháp khá tiện lợi, đơn giản, thời gian phản ứng nhanh. Từ những ưu điểm của nano bạc cũng như tính hữu ích, sự khác biệt của phương pháp phân hủy nhiệt so với phương pháp khác đã thúc đẩy cho

chúng tôi chọn đề tài “Nghiên cứu chế tạo hạt nano bạc và dung dịch keo nano bạc theo phương pháp vi sóng” làm đề tài nghiên cứu khoa học.

- **Tổng quan về lịch sử nghiên cứu của đề tài**

Ngày nay trên thế giới cũng như trong nước, khoa học và công nghệ nano đang phát triển rất mạnh mẽ và được ứng dụng rộng rãi trong các ngành khoa học khác nhau như điện tử, vật lý, hóa học, sinh học, y học, môi trường...trong đó nổi bật là các ứng dụng của nó trong các việc xử lý nhiễm khuẩn, không gây độc hại cho con người và không gây kích ứng da.

- **Tình hình nghiên cứu trên thế giới**

Trên thế giới đã có nhiều công trình nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng nano bạc như: tổng hợp keo bạc trong pha nước/dầu (Wanzhong Zhang, Xueliang Qiao, Jianguo Chen) ; chế tạo khẩu trang phẫu thuật chứa nano bạc với hiệu suất kháng khuẩn cao (Sougata Sarkar, Atish Dipankar Jana, Samir Kumar Samanta, Golam Mostafa); cơ chế kháng khuẩn của nano bạc (Y. Li, P. Leung, L. Yao, Q. w. Song, E. Newton); tổng hợp và khảo sát các tính chất lý hoá của hạt nano bạc trong cao su thiên nhiên (N. H. H. Abu Bakar, J. Ismail, M. Abu Bakar); sản xuất nano bạc ứng dụng trong dược phẩm (X. Chen, H. J. Schluesener); chế tạo màng lọc nước kháng khuẩn bằng mút xốp Polyurethane chứa nano bạc (Prashant Jain, T. Pradeep); hiệu quả tính kháng của dung dịch keo nano bạc lên vải sợi (H. J. Lee, S. Y. Yeo, S. H. Jeong); phân hủy nhiệt tạo ra hạt nano bạc (S. Navaladian, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, T. K. Varadarajan).

- **Tình hình nghiên cứu trong nước**

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của lĩnh vực nano trên thế giới, trong nước cũng có khá nhiều đề tài nghiên cứu về lĩnh vực này tiêu biểu như: Nhóm nghiên cứu nano tại Phòng thí nghiệm công nghệ nano – Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh đã chế tạo nano bạc từ tiền chất AgNO_3 bằng phương pháp khử vật lý; khử polyol có sự hỗ trợ của nhiệt vi sóng; ứng dụng dung dịch keo nano bạc ngâm tẩm trên vật liệu polyurethan để xử lý nguồn nước uống nhiễm khuẩn; chế tạo nano bạc trên nền cao su

thiên nhiên bằng phương pháp khử hóa học; Chế tạo hạt keo nano bạc trong PVP bởi tia gama (Bùi Duy Du, Đặng Văn Phú, Nguyễn Ngọc Duy, Nguyễn Thị Kim Lan, Võ Thị Kim Lang, Ngô Võ Kế Thành, Nguyễn Thị Phương Phong và Nguyễn Quốc Hiền); chế tạo màng lọc nước kháng khuẩn bằng mút xốp Polyurethane chứa nano bạc (Nguyễn Thị Phương Phong, Võ Kế Thành, Phan Huê Phương).

- **Mục tiêu và phạm vi nghiên cứu**

- Điều chế nano bạc trong môi trường ethylene glycol bằng phương pháp khử nhiệt có sự hỗ trợ của vi sóng.
- Khảo sát khả năng kháng khuẩn của dung dịch nano bạc bằng phương pháp vòng kháng khuẩn tại Viện Pasteur Thành Phố Hồ Chí Minh.

- **Phương pháp nghiên cứu**

- Điều chế phức chất bạc oxalat và xác định các tính chất lý hoá bằng các phương pháp phân tích FE – SEM, EDS, XRD. Chế tạo hạt nano bạc bằng phương pháp phân huỷ nhiệt, thay đổi nhiệt độ nung mẫu và xác định các tính chất lý hoá bằng các phương pháp phân tích như XRD, TEM.
- Điều chế dung dịch keo nano bạc trong điều kiện hoá học xanh với tiền chất oxalate bạc, chất bảo vệ là polyvinyl pyroidone (PVP) trong môi trường ethylene glycol có sự hỗ trợ của nhiệt vi sóng. Thay đổi các thông số như nồng độ bạc oxalat, nhiệt độ, thời gian. Sử dụng các phương pháp phân tích: UV-Vis và TEM.

Chương 1

TỔNG QUAN

1.1 Vài nét về kim loại Ag

1.1.1 Ag - Kim loại của mặt trăng

Thắng hết trận này đến trận khác, quân của Alexandre xứ Makedonia ào ạt tiến về phía đông. Ba Tư rồi Phenicia, Ai Cập rồi Babilon, Bactria rồi Sogdiana lần lượt bị chinh phục. Năm 327 trước công nguyên, quân Hy Lạp tràn đến biên giới Ấn Độ. Tưởng như không có sức mạnh nào chặn được đạo quân thiện chiến của vị tướng lừng danh đó. Nhưng bỗng nhiên, hàng loạt quân Hy Lạp bắt đầu mắc bệnh nặng về đường tiêu hóa. Những người lính gầy còm và kiệt sức đã nổi loạn, đòi trở về quê hương. Mặc dầu sự khát khao những chiến công mới đang lôi cuốn nhà vua, ông vẫn buộc lòng phải lui quân.

Nhưng có một điều đáng chú ý đó là so với binh lính thì các tướng lĩnh Hy Lạp bị bệnh ít hơn nhiều mặc dầu họ đã chia sẻ với tướng sĩ những nỗi gian lao vất vả của cuộc đời chinh chiến.

Các nhà bác học phải mất hơn hai ngàn năm mới tìm được nguyên nhân của hiện tượng bí ẩn đó. Thực chất là các binh lính của quân đội Hy Lạp lúc bấy giờ đã uống nước đựng trong cốc bằng thiếc, còn các tướng lĩnh thì dùng cốc bằng bạc. Mà bạc thì có một tính chất kỳ diệu: khi hòa tan trong nước, nó giết chết các vi khuẩn gây bệnh có mặt trong đó, thêm vào đó, để khử trùng cho một lít nước chỉ cần vài phần tỷ gam bạc là đủ. Chính vì vậy, nhóm người có vai vế trong quân đội vốn dùng cốc chén bằng bạc nên mức độ nhiễm bệnh ở họ ít hơn hẳn so với ở những người lính bình thường.

Nhà viết sử thời cổ Herodot kể rằng, ngay từ thế kỷ VI trước công nguyên, trong thời gian tiến hành rất nhiều các cuộc chinh chiến, vua Ba Tư là Kyros đã chứa nước uống trong những bình “linh thiêng” bằng bạc. Trong các sách tôn giáo Ấn Độ cũng có những đoạn nói rằng, người ta dùng thỏi bạc nung đỏ nhúng vào

nước để khử trùng cho nước. Tại nhiều nước đã có tục lệ ném xuống giếng vài đồng tiền bạc để “cúng giếng”.

Có lẽ ta có thể coi tác dụng làm sạch nước của bạc là nghề nghiệp cổ xưa nhất của kim loại này, mà ngay cả hiện nay nó cũng không từ già nghề ấy: các ion bạc giúp cho việc bảo quản nước uống dự trữ cho các nhà du hành vũ trụ trên trạm quỹ đạo.

Mặc dầu hoạt động của các hợp chất bạc rất hấp dẫn, song những tính chất vật lý và ứng dụng kỹ thuật của chính kim loại này có lẽ còn có sức hấp dẫn hơn. Nguyên do là trong số các kim loại, bạc cùng một lúc giữ luôn ba kỷ lục về ba chỉ tiêu: khả năng phản xạ ánh sáng, độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt. “Kỹ năng” dẫn điện và dẫn nhiệt tuyệt vời của bạc đã làm cho nó trở thành thứ vật liệu không thể thay thế được trong nhiều thiết bị kỹ thuật điện và vô tuyến điện.

Nhờ có ánh kim sáng ngời nên người Assyria cổ xưa đã gọi bạc là kim loại của mặt trăng và coi là thứ kim loại linh thiêng, cũng như người Ai Cập đã tôn thờ vàng là kim loại màu vàng của mặt trời. Trong các sách về giả kim thuật, bạc được tượng trưng bằng một vàng trắng non. Tên La tinh của kim loại này là “argentum” bắt nguồn ở một từ vay mượn của tiếng Phạn, có nghĩa là “trắng sáng”.

1.1.2 Thuộc tính của Ag

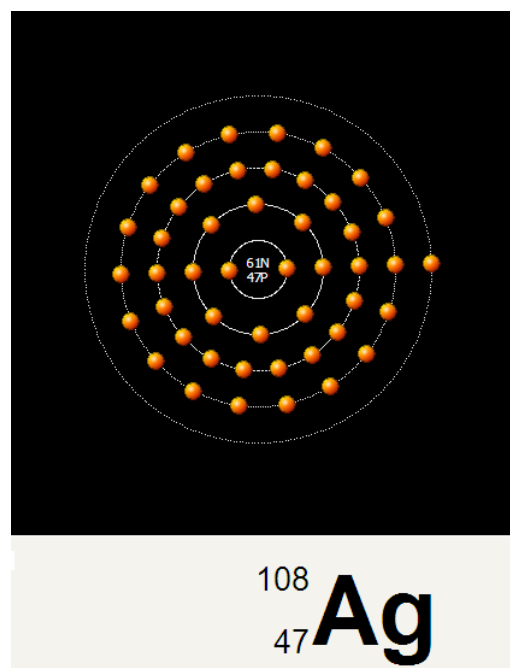
Bạc là kim loại mềm, dẻo, dễ uốn (cứng hơn vàng một chút), có hóa trị một, có màu trắng bóng ánh kim nếu bề mặt có độ đánh bóng cao. Bạc có độ dẫn điện tốt nhất trong các kim loại, cao hơn cả đồng, nhưng do giá thành cao nên nó không được sử dụng rộng rãi để làm dây dẫn điện như đồng.

Bạc nguyên chất có độ dẫn nhiệt cao nhất, màu trắng nhất, độ phản quang cao nhất (mặc dù nó là chất phản xạ tia cực tím rất kém) và điện trở thấp nhất trong các kim loại. Các muối halogen của bạc nhạy sáng và có hiệu ứng rõ nét khi bị chiếu sáng. Kim loại này ổn định trong không khí sạch và nước, nhưng bị mờ xỉn đi trong ôzôn, sulfua hiđrô, hay không khí có chứa lưu huỳnh. Trạng thái ôxi hóa ổn

định nhất của bạc là +1; có một số hợp chất trong đó nó có hóa trị +2 đã được tìm thấy [14].

1.1.3 Tính chất nguyên tử

Tên, Ký hiệu, Số	bạc, Ag, 47
Phân loại	kim loại chuyển tiếp
Nhóm, Chu kỳ, Khối	11, 5, d
Khối lượng riêng, Độ cứng	10.490 kg/m ³ , 2,5
Bề ngoài	kim loại màu trắng bóng
Khối lượng nguyên tử	107,8683 đ.v.
Bán kính nguyên tử (calc.)	160 (165) pm
Bán kính cộng hoá trị	153 pm
Bán kính van der Waals	172 pm
Cấu hình electron	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹
e ⁻ trên mức năng lượng	2, 8, 18, 18,1
Trạng thái ôxi hóa (Ôxít)	1 (lưỡng tính)
Cấu trúc tinh thể	hình lập phương



Hình 1.1: Cấu hình electron của Ag

1.1.4 Tính chất vật lý của Ag

Trạng thái vật chất	Rắn
Điểm nóng chảy	1.234,93 K (1.763,2 °F)
Điểm sôi	2.435 K (3.924 °F)
Trạng thái trật tự từ	nghịch từ
Thể tích phân tử	$10,27 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Nhiệt bay hơi	250,58 kJ/mol
Nhiệt nóng chảy	11,3 kJ/mol
Áp suất hơi	0,34 Pa tại 1234 K
Vận tốc truyền âm thanh	2.600 m/s tại 293,15 K
Độ âm điện	1,93 (thang Pauling)
Nhiệt dung riêng	232 J/(kg·K)
Độ dẫn điện	$6,301 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$
Độ dẫn nhiệt	429 W/(m·K)
Năng lượng ion hóa	1. 731,0 kJ/mol 2. 2.070 kJ/mol 3. 3.361 kJ/mol

1.1.5 Ứng dụng của Ag

Ứng dụng cơ bản nhất của Ag là như một kim loại quý và các muối halogen. Đặc biệt nitrat bạc được sử dụng rộng rãi trong phim ảnh (đây là sử dụng nhiều nhất của bạc). Các ứng dụng khác còn có:

- Các sản phẩm điện và điện tử, trong đó cần có tính dẫn điện cao của Ag, thậm chí ngay cả khi bị xỉn. Ví dụ, các bảng mạch in được làm từ sơn Ag, bàn phím máy tính sử dụng các tiếp điểm bằng Ag. Ag cũng được sử dụng trong các tiếp điểm điện cao áp vì nó là kim loại duy nhất không đánh hồ quang ngang qua các tiếp điểm, vì thế nó rất an toàn.
- Các loại gương cần tính phản xạ cao của bạc đối với ánh sáng được làm từ Ag như là vật liệu phản xạ ánh sáng. Các loại gương phổ biến có mặt sau được mạ nhôm.

- Ag được sử dụng để đúc tiền từ năm 700 TCN bởi người Lydia, trong dạng hợp kim của vàng và bạc. Muộn hơn, Ag được làm tinh khiết và đúc tiền trong dạng nguyên chất. Các từ "bạc" và "tiền" là có cùng ý nghĩa trong ít nhất 14 ngôn ngữ.
- Kim loại này được chọn vì vẻ đẹp của nó trong sản xuất đồ trang sức và đồ bạc, thông thường làm từ hợp kim của Ag được xem như là Ag đủ tuổi, chứa 92,5% Ag.
- Ag được sử dụng để làm que hàn, công tắc điện và các loại pin dung tích lớn như pin bạc-kẽm hay bạc-cadmi.
- Clorua bạc (AgCl) có tính trong suốt và được sử dụng như chất kết dính cho các loại kính.
- Iodua bạc (AgI) được sử dụng nhằm tụ mây để tạo mưa nhân tạo.
- Ôxít bạc được sử dụng làm cực dương (anốt) trong các pin đồng hồ.

Hiệu ứng sức khỏe và phòng ngừa : Ag tự bản thân nó không độc nhưng phần lớn các muối của nó là độc và có thể gây ung thư. Các hợp chất chứa Ag có thể hấp thụ vào trong hệ tuần hoàn và trở thành các chất lắng đọng trong các mô khác nhau, dẫn tới tình trạng gọi là *argyria*, kết quả là xuất hiện các vết màu xám tạm thời trên da và màng nhầy [14].

1.2 Hạt nano Ag – Một số phương pháp điều chế và tính chất

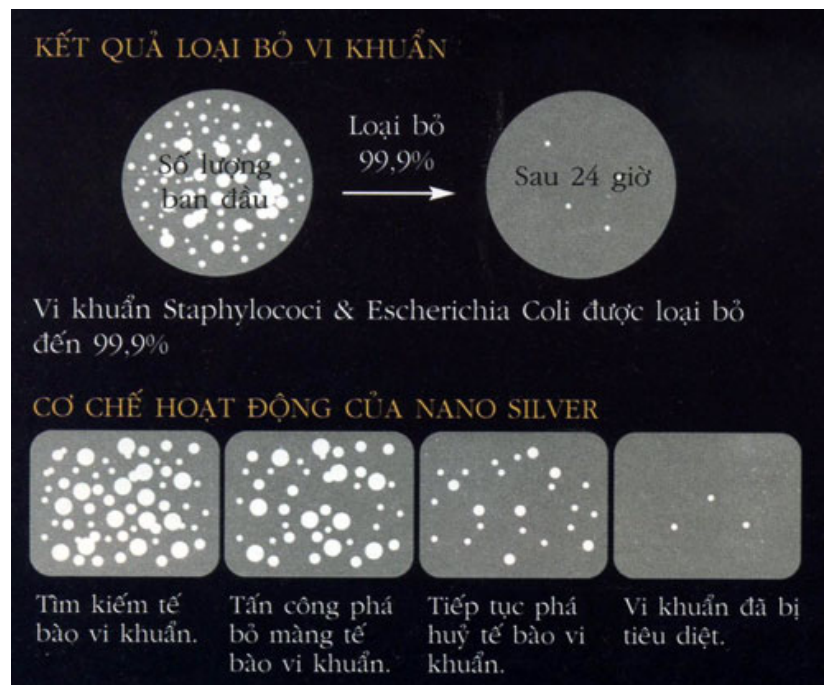
1.2.1 Hạt nano

Hạt nano bạc là một khái niệm để chỉ các hạt có kích thước nano được tạo thành từ bạc. Người ta biết rằng hạt nano bạc đã được sử dụng từ hàng nghìn năm nay. Màu nguyên thủy của bạc là màu xám nhưng nếu bạc ở những dạng khác nhau bạc hấp thụ tần sóng ánh sáng và nếu bạc ở kích thước nano thì sẽ có sự thay đổi theo tỷ lệ phản xạ ánh sáng và chuyển sang màu vàng. Giả thiết rằng 1g bạc (kích thước 10 micro) chứa 100 hạt, thì 1g nano bạc (kích thước 10 ~ 50 nano) chứa ít nhất 10000 hạt. Từ điểm này, để có hiệu quả như việc sử dụng 1g bạc, ta chỉ cần sử

dụng 0,01g nano bạc. Điều đó có nghĩa rằng hạt bạc được phân bố vào trong một đơn vị rất nhỏ (nanomete). Như vậy, nếu kích thước của hạt càng giảm thì hiệu ứng bề mặt sẽ càng tăng [17].

1.2.2 Chức năng và đặc trưng chính của nano bạc :

- Hiệu quả cao;
- Khử mùi;
- Chống lại vi khuẩn nhưng không ảnh hưởng đến môi trường;
- Không độc;
- Không gây hại cho cơ thể con người;
- Không gây dị ứng;
- Tính siêu dẫn;
- Có thể hút ẩm [18].



Hình 1.2 : *Đặc tính diệt trùng và kháng khuẩn của nano Ag tiêu diệt đến 99,9% vi khuẩn*

1.2.3 Các phương pháp chế tạo nano Ag

Có hai phương pháp để tạo vật liệu nano, phương pháp từ dưới lên và phương pháp từ trên xuống. Phương pháp từ dưới lên là tạo hạt nano từ các ion hoặc các nguyên tử kết hợp lại với nhau. Phương pháp từ trên xuống là phương pháp tạo vật liệu nano từ vật liệu khối ban đầu. Đối với hạt nano bạc thì phương pháp thường được áp dụng là phương pháp từ dưới lên. Nguyên tắc là khử các ion kim loại Ag^+ để tạo thành các nguyên tử Ag. Các nguyên tử sẽ liên kết với nhau tạo ra hạt nano. Các phương pháp từ trên xuống ít được dùng hơn nhưng thời gian gần đây đã có những bước tiến trong việc nghiên cứu theo phương pháp này [13].

1.2.3.1 Phương pháp ăn mòn laser

Đây là phương pháp từ trên xuống. Vật liệu ban đầu là một tấm bạc được đặt trong một dung dịch có chứa một chất hoạt hóa bề mặt. Một chùm Laser xung có bước sóng 532 nm, độ rộng xung là 10 ns, tần số 10 Hz, năng lượng mỗi xung là 90 mJ, đường kính vùng kim loại bị tác dụng từ 1-3 mm. Dưới tác dụng của chùm laser xung, các hạt nano có kích thước khoảng 10 nm được hình thành và được bao phủ bởi chất hoạt hóa bề mặt $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_4\text{Na}$ với $n = 8, 10, 12, 14$ với nồng độ từ 0,001 đến 0,1 M.

1.2.3.2 Phương pháp khử hóa học

Phương pháp khử hóa học là dùng các tác nhân hóa học để khử ion kim loại thành kim loại. Thông thường các tác nhân hóa học ở dạng dung dịch lỏng nên còn gọi là phương pháp hóa ướt. Đây là phương pháp từ dưới lên. Dung dịch ban đầu có chứa muối của bạc như AgNO_3 . Tác nhân khử ion kim loại Ag^+ thành Ag ở đây là các chất hóa học như Citric acid, vitamin C, Sodium Borohydride NaBH_4 , Ethanol, Ethylene Glycol (phương pháp sử dụng các nhóm rượu đa chức được gọi là phương pháp polyol). 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 chất hoạt hóa bề mặt. Phương pháp tĩnh điện đơn giản nhưng bị giới hạn bởi một số chất khử. Phương pháp bao phủ phức tạp nhưng vạn năng hơn, hơn nữa phương pháp này có thể làm cho bề mặt hạt nano có các tính chất cần thiết cho các ứng dụng. Hạt nano Ag với kích thước từ 10 đến 100 nm có thể được chế tạo từ phương pháp này.

1.2.3.3 Phương pháp khử vật lí

Phương pháp khử vật lí dùng các tác nhân vật lí như điện tử, sóng điện từ năng lượng cao như tia gamma, tia tử ngoại, tia laser khử ion kim loại thành kim loại. Dưới tác dụng của các tác nhân vật lí, 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. Ví dụ, người ta dùng chùm laser xung có bước sóng 500 nm, độ dài xung 6ns, tần số 10 Hz, công suất 12-14 mJ chiếu vào dung dịch có chứa AgNO_3 như là nguồn ion kim loại và Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) như là chất hoạt hóa bề mặt để thu được hạt nano bạc.

1.2.3.4 Phương pháp khử hóa lí

Đây là phương pháp trung gian giữa hóa học và vật lí. Nguyên lí là dùng phương pháp điện phân kết hợp với siêu âm để tạo hạt nano bạc. Phương pháp điện phân thông thường chỉ có thể tạo được màng mỏng kim loại. Trước khi xảy ra sự hình thành màng, các nguyên tử bạc sau khi được điện hóa sẽ tạo các hạt nano bạc bám lên điện cực âm. Lúc này người ta tác dụng một xung siêu âm đồng bộ với xung điện phân thì hạt nano bạc sẽ rời khỏi điện cực và đi vào dung dịch.

1.2.3.5 Phương pháp khử sinh học

Dùng vi khuẩn là tác nhân khử ion kim loại. Người ta cấy vi khuẩn *Fusarium oxysporum* [12] vào trong dung dịch có chứa ion bạc để thu được hạt nano bạc. Phương pháp này đơn giản, thân thiện với môi trường và có thể tạo hạt với số lượng lớn.

1.2.4 Tính chất của hạt nano Ag

Hạt nano bạc có hai tính chất khác biệt so với vật liệu khối đó là hiệu ứng bề mặt và hiệu ứng kích thước. Tuy nhiên, do đặc điểm hạt nano bạc có tính kim loại, tức là có mật độ điện tử tự do lớn thì các tính chất thể hiện có những đặc trưng riêng khác với các hạt không có mật độ điện tử tự do cao [13].

1.2.4.1 Tính chất quang học

Tính chất quang học của hạt nano bạc trộn trong thủy tinh làm cho các sản phẩm từ thủy tinh có các màu sắc khác nhau đã được người La Mã sử dụng từ hàng ngàn năm trước. Các hiện tượng đó bắt nguồn từ hiện tượng cộng hưởng Plasmon bề mặt (surface plasmon resonance) do điện tử tự do trong hạt nano bạc hấp thụ ánh sáng chiếu vào. Kim loại có nhiều điện tử tự do, các điện tử tự do này sẽ dao động dưới tác dụng của điện từ trường bên ngoài như ánh sáng. Thông thường các dao động bị dập tắt nhanh chóng bởi các sai hỏng mạng hay bởi chính các nút mạng tinh thể trong kim loại khi quãng đường tự do trung bình của điện tử nhỏ hơn kích thước. Nhưng khi kích thước của kim loại nhỏ hơn quãng đường tự do trung bình thì hiện tượng dập tắt không còn nữa mà điện tử sẽ dao động cộng hưởng với ánh sáng kích thích. Do vậy, tính chất quang của hạt nano bạc có được do sự dao động tập thể của các điện tử dẫn đến từ quá trình tương tác với bức xạ sóng điện từ. Khi dao động như vậy, các điện tử sẽ phân bố lại trong hạt nano bạc làm cho hạt nano bạc bị phân cực điện tạo thành một lưỡng cực điện. Do vậy xuất hiện một tần số cộng hưởng phụ thuộc vào nhiều yếu tố nhưng các yếu tố về hình dáng, độ lớn của hạt nano bạc và môi trường xung quanh là các yếu tố ảnh hưởng nhiều nhất. Ngoài ra, mật độ hạt nano bạc cũng ảnh hưởng đến tính chất quang. Nếu mật độ loãng thì có thể coi như gần đúng hạt tự do, nếu nồng độ cao thì phải tính đến ảnh hưởng của quá trình tương tác giữa các hạt.

1.2.4.2 Tính chất điện

Tính dẫn điện của kim loại rất tốt, hay điện trở của kim loại nhỏ nhờ vào mật độ điện tử tự do cao trong đó. Đối với vật liệu khối, các lý luận về độ dẫn dựa trên

cấu trúc vùng năng lượng của chất rắn. Điện trở của kim loại đến từ sự tán xạ của điện tử lên các sai hỏng trong mạng tinh thể và tán xạ với dao động nhiệt của nút mạng (phonon). Tập thể các điện tử chuyển động trong kim loại (dòng điện I) dưới tác dụng của điện trường (U) có liên hệ với nhau thông qua định luật Ohm: $U = IR$, trong đó R là điện trở của kim loại. Định luật Ohm cho thấy đường $I-U$ là một đường tuyến tính. Khi kích thước của vật liệu giảm dần, hiệu ứng giam cầm lượng tử làm rời rạc hóa cấu trúc vùng năng lượng. Hệ quả của quá trình lượng tử hóa này đối với hạt nano bạc là $I-U$ không còn tuyến tính nữa mà xuất hiện một hiệu ứng gọi là hiệu ứng chắn Coulomb (Coulomb blockade) làm cho đường $I-U$ bị nhảy bậc với giá trị mỗi bậc sai khác nhau một lượng $e/2C$ cho U và e/RC cho I , với e là điện tích của điện tử, C và R là điện dung và điện trở khoảng nối hạt nano bạc với điện cực.

1.2.4.3 Tính chất từ

Bạc có tính nghịch từ ở trạng thái khối do sự bù trừ cặp điện tử. Khi vật liệu thu nhỏ kích thước thì sự bù trừ trên sẽ không toàn diện nữa và vật liệu có từ tính tương đối mạnh.

1.2.4.4 Tính chất nhiệt

Nhiệt độ nóng chảy T_m của vật liệu phụ thuộc vào mức độ liên kết giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể. Trong tinh thể, mỗi một nguyên tử có một số các nguyên tử lân cận có liên kết mạnh gọi là số phối vị. Các nguyên tử trên bề mặt vật liệu sẽ có số phối vị nhỏ hơn số phối vị của các nguyên tử ở bên trong nên chúng có thể dễ dàng tái sắp xếp để có thể ở trạng thái khác hơn. Như vậy, nếu kích thước của hạt nano bạc giảm, nhiệt độ nóng chảy sẽ giảm.

1.2.4.5 Tính chất diệt khuẩn và ảnh hưởng của nano bạc đến sức khỏe con người

Bạc nano là những hạt bạc có kích thước nằm trong khoảng 0,1 đến 100nm. Bạc nano thường ở dưới dạng các dung dịch keo với các chất bảo vệ là các polyme để các hạt nano bạc không bị kết tụ. Tính chất kháng khuẩn của dung dịch keo nano

bạc đã được tìm hiểu một cách khoa học vào đầu thế kỷ 20, nhưng sự phát minh ra thuốc kháng sinh đã ngăn cản những nghiên cứu sâu trong lĩnh vực này. Những năm gần đây do công nghệ nano phát triển và do các kháng sinh càng ngày càng bị lờn với vi khuẩn, vì rút nên việc nghiên cứu ứng dụng nano bạc trong lĩnh vực Y sinh học được quan tâm nghiên cứu và phát triển mạnh mẽ.

Các công trình nghiên cứu [3, 4] đã giải thích tính kháng khuẩn của nano bạc do các hạt nano bạc có khả năng thâm thấu qua màng tế bào, cản trở sự chuyển hóa chất trong tế bào. Điều này còn được chứng minh qua tác động của nano bạc đối với vi khuẩn Gram âm và Gram dương. Các vi khuẩn Gram dương có kích thước màng tế bào dày hơn so với các vi khuẩn Gram âm nên tác động của nano bạc trên các vi khuẩn Gram dương kém hơn so với các vi khuẩn Gram âm [7].

Về ảnh hưởng của nano bạc đến sức khỏe con người, các nhà khoa học cho rằng nano bạc có khả năng diệt vi khuẩn, mà tiêu hóa của con người có được là do các vi khuẩn có lợi cho cơ thể và vì thế, họ vẫn nghi ngờ rằng các hạt nano bạc cũng có thể diệt các vi khuẩn này và ảnh hưởng đến sức khỏe. Tuy nhiên cho đến nay chưa thấy công trình nào công bố sự tác hại của nano bạc. Các nghiên cứu tại Odense Universitets Hospital [3] cũng đã chứng minh rằng các hạt nano bạc chỉ trượt lên nhau ở trong cơ thể và không hề gây ra một tác dụng phụ nào cũng như gây độc cho cơ thể. Các nhà khoa học còn chứng minh các hạt nano bạc sẽ được giải phóng ra khỏi cơ thể theo thời gian. Các hãng sản xuất những sản phẩm chứa nano bạc chẳng hạn như Samsung phát biểu rằng các sản phẩm của họ đều được thử nghiệm và cho đến nay họ vẫn khẳng định tính an toàn của nó đối với sức khỏe của người sử dụng [3, 4].

1.2.5 Các ứng dụng của nano Ag

Cách đây hàng trăm năm, các nhà khoa học thế giới sau rất nhiều nghiên cứu đã chứng minh được bạc có tính năng diệt khuẩn và dụng cụ đồ ăn bằng bạc đã được sử dụng trong giới hoàng tộc, vua chúa để khử độc và chống bệnh ung thư. Nhà sinh vật học Robert O. Becker - tác giả của The Body electric năm 1970 - cho

rằng hàm lượng bạc trong người mà thấp hơn mức chuẩn thì khả năng miễn dịch kém. Tổ chức FDA của Mỹ cũng công nhận rằng bạc là kháng sinh tự nhiên và không có tác dụng phụ.

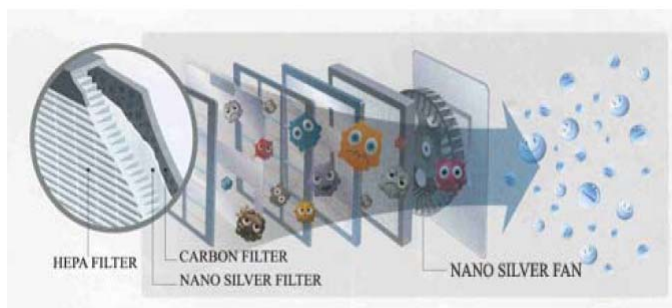
Các ứng dụng đầu tiên liên quan đến những tính chất khác biệt của hạt nano bạc. Những ứng dụng đầu tiên như chúng ta đã biết là liên quan đến tính chất quang của chúng. Người ta trộn hạt nano bạc vào thủy tinh để chúng có các màu sắc khác nhau [8].

Một số ứng dụng khác của nano bạc:

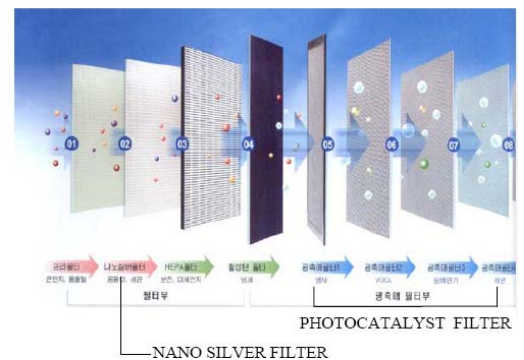
1.2.5.1 Màng lọc xử lý không khí

Các loại máy sử dụng bộ lọc silver nano cải tiến (Samsung) tiêu diệt nấm mốc và loại bỏ mùi hôi khó chịu lên đến 99,9%.

Và như để nhấn mạnh khả năng ưu việt của các sản phẩm nano Ag, theo đại diện của hãng điện tử Samsung Vina cho biết: “Silver nano là công nghệ then chốt giúp Samsung đạt được vị trí dẫn đầu về thiết bị kỹ thuật số trong khu vực. So với các máy điều hòa thông thường, máy điều hòa công nghệ silver nano có nhiều tính năng vượt trội và ưu việt hơn” [15].



AIR CLEANER



AIR CONDITIONER

Hình 1.3 : Màng lọc sử dụng nano Ag để diệt khuẩn

1.2.5.2 Đồ dùng cho em bé

Công nghệ Nano Silver không chỉ được ứng dụng tủ lạnh, máy điều hoà, bình lọc nước hay thuốc uống..., mà gần đây còn được ứng dụng vào sản xuất khăn ướt, bình sữa và dụng cụ đựng thức ăn cho trẻ. Những sản phẩm này đều được tráng phủ bạc diệt trùng ứng dụng công nghệ Nano, vì vậy các bà mẹ không những tiết kiệm được thời gian súc rửa các dụng cụ mà còn bảo quản được thực phẩm lâu dài. Bình sữa có ưu điểm khử mùi hôi, tiêu độc, chống đầy hơi, trướng bụng khi trẻ bú, diệt gần 100% khuẩn *Staphylococci* (gây ung thư) và *E. Coli*. Theo kết quả cuộc nghiên cứu của viện FITI (Hàn Quốc) khi so sánh sự sinh trưởng của khuẩn *E. Coli* gây tiêu chảy và *Staphylococci* gây bệnh ung thư trong bình sữa Nano Silver cho thấy sau 5 giờ lượng khuẩn trong bình sữa thường tăng lên 84,6% còn bình Nano Silver giảm 44,6% [15].



Hình 1.4 : Sản phẩm cho em bé sử dụng công nghệ nano Ag

1.2.5.3 Hàng dệt may

☞ NANO SILVER SOCKS



Hình 1.5 : Vớ nano Ag

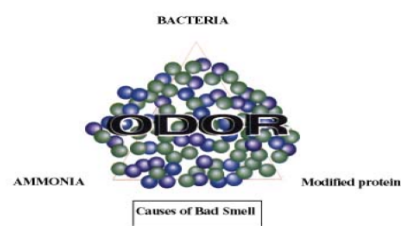
Chức năng : Diệt khuẩn, khử mùi, tăng cường trao đổi chất.



Hình 1.6 : Trước và sau khi sử dụng vớ nano Ag

Trước: Những hồng cầu kết thành khối.

Sau : Những hồng cầu được hòa tan và máu trở nên sạch (tăng hệ thống miễn dịch trong cơ thể) [15].



<MECHANISM OF FUNCTIONS>

Hình 1.7 : Khả năng diệt khuẩn của Ag trong vớ nano Ag

1.2.5.4 Vật dụng trong gia đình



PLASTIC FOOD CONTAINER



BABY FEEDING BOTTLE
ANTI-MICROBIAL RACK



NANO SILVER
KITCHEN CUTTING
BOARD



NANO SILVER-APPLIED DUST COLLECTOR
OF THE VACUUM CLEANER



SILVER FLOOR



NANO SILVER WALL PAPER

Hình 1.8 : *Vật dụng trong gia đình ứng dụng nano Ag*

1.2.5.5 Sơn chống khuẩn



ANTI-MICROBIAL PAINT

Hình 1.9 : *Sơn chống khuẩn nano Ag*

1.2.5.6 Mỹ phẩm



NANO SILVER MASK
PACK(COSMETICS)



NANO SILVER COSMETICS

Hình 1.10 : *Mỹ phẩm sử dụng nano Ag*

1.2.5.7 Vệ sinh

Xà phòng nano Ag (Nano silver soap):

- Loại bỏ những vi khuẩn gây viêm da và không gây dị ứng cho da.

- Sử dụng những vật liệu không chứa độc tố (nano bạc được kiểm tra bởi Food & Drug Administration (FDA) - an toàn với cơ thể con người, có thể được sử dụng cho da và trẻ có da nhạy cảm [15].

Hình 1.11 : Xà phòng nano bạc



CLEANING BRUSH



HUMIDIFIER



TOILET COVER



NANO SILVER BATH SUPPLIES



NANO SILVER
CLEANING SUPPLIES

Hình 1.12 : Các sản phẩm vệ sinh sử dụng nano bạc

Chương 2

TIẾN TRÌNH THỰC NGHIỆM

2.1 Phương pháp chế tạo dung dịch keo nano bạc

2.1.1 Hoá chất

Tên hóa chất	Công thức	Hãng sản xuất	Thành phần
Polyvinyl pyrolidone (PVP)	$(C_6H_9NO)_n$	BASF-Germany	$M_w = 55.000g/mol$
Bạc Nitrate	$AgNO_3$	Merck- Germany	99%
Oxalic acid	$H_2C_2O_4$	Merck- Germany	99%
Ethylene glycol	$C_2H_4(OH)_2$	China	99%
Nước tinh khiết		PTN Hoá Lạc Hồng	

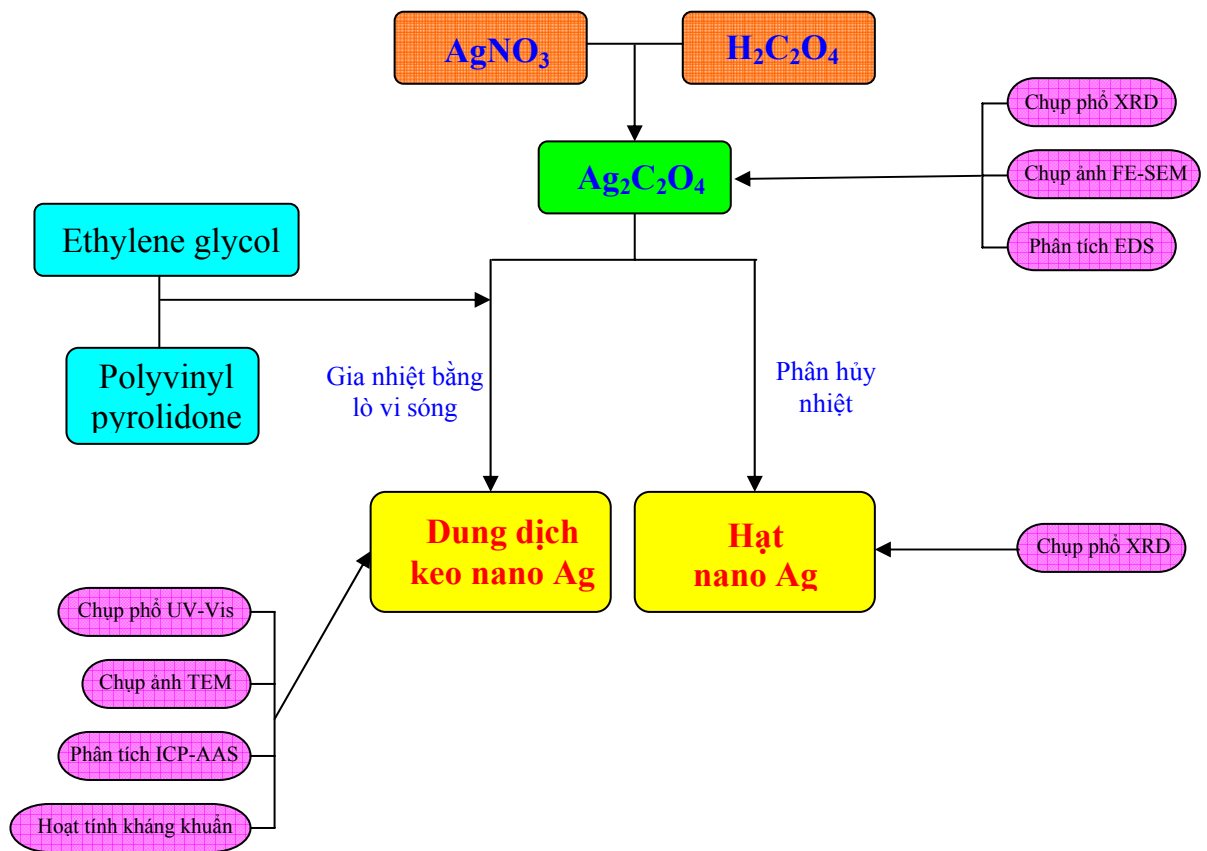
2.1.2 Thiết bị và dụng cụ

Thiết bị và dụng cụ dùng cho phản ứng được trình bày trong hình 2.1



Hình 2.1: Thiết bị và dụng cụ chế tạo dung dịch keo nano bạc

2.1.3 Sơ đồ thực nghiệm



2.1.4 Phương pháp tiến hành

2.1.4.1 Chế tạo oxalat bạc ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

Cho 50 ml dung dịch AgNO_3 0,5M tác dụng với 30 ml dung dịch axit oxalic. Kết tủa này được để lắng và sau đó ly tâm, lấy phần rắn rửa với nước cất nhiều lần cho đến khi pH trung hòa, sấy khô ở nhiệt độ 60°C . Phản ứng xảy ra hoàn toàn với hiệu suất cao (gần 100%).

2.1.4.2 Chế tạo nano Ag

Hạt nano bạc được nhận từ phản ứng phân hủy nhiệt phức chất oxalat bạc.

2.1.4.3 Chế tạo dung dịch keo nano bạc

Cho 0,25 gam PVP (55.000 gam/mol) vào cốc chứa 40 ml ethylene glycol, khuấy bằng máy khuấy từ cho đến khi dung dịch đồng nhất, hợp chất PVP tan hoàn

toàn. Cho $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vào dung dịch trên và khuấy đều trong 10 phút và tiếp tục sục khí N_2 trong 10 phút. Sau đó, cho dung dịch này vào lò vi sóng gia nhiệt. Để tránh hiện tượng sôi của dung dịch khi tiến hành gia nhiệt trong lò vi sóng trong 1 phút, ngưng trong 1 phút sau đó gia nhiệt tiếp. Các thông số của phản ứng được khảo sát như: tỉ lệ chất phản ứng, thời gian phản ứng và công suất của lò vi sóng.

2.2 Các phương pháp phân tích hóa lý

2.2.1 Phổ truyền qua UV-Vis

Phổ truyền qua UV-Vis của dung dịch keo nano Ag được đo bằng máy Cary 100 Conc của hãng Varian tại Phòng thí nghiệm Công nghệ Nano – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh.



Hình 2.2: Máy đo phổ UV-Vis

2.2.2 Phổ nhiễu xạ tia X

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột được đo bằng máy D8 Advance – Bruker(Germany) tại Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia Vật liệu Polymer và Composite – Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh.



Hình 2.3: Máy XRD

2.2.3 Ảnh TEM

Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscope) của dung dịch keo nano Ag được chụp bằng máy JEM-1400 tại Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia vật liệu Polymer và Composite – Đại học Bách khoa thành phố Hồ Chí Minh.

2.2.4 Ảnh FE-SEM

Ảnh kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope) của dung dịch keo nano Ag được chụp bằng máy Jeol 6600 tại Phòng thí nghiệm Công nghệ Nano – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh.



Hình 2.4: Máy SEM

2.3 Phương pháp xác định hoạt tính kháng khuẩn của dung dịch keo nano bạc

- Tính kháng khuẩn được kiểm tra tại Viện Pasteur Thành Phố Hồ Chí Minh với phương pháp sử dụng vòng kháng khuẩn.
- Phương pháp này được sử dụng để kiểm tra trên 6 loại vi khuẩn do Bộ y tế quy định:

a) *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853: tụ cầu xanh (viêm loét mũi xanh)

- Gây nhiều bệnh: viêm màng trong tim, viêm đường hô hấp, viêm phổi, nhiễm trùng đường máu, đường tiết niệu, viêm màng não mủ và áp xe não, viêm tủy xương, nhiễm trùng da, mô mềm, gây bệnh hóa sừng ở mắt.

- Là vi khuẩn kháng nhiều bệnh kháng sinh phổ biến.
- Hiện diện trong đất, nước, bề mặt cơ thể động vật.

b) Staphylococcus aureus ATCC 25923:

- Gây viêm loét ngoài da, nội quan, nhiễm trùng máu.
- Tạo độc tố entroxin bền nhiệt.
- Phân bố trên da, tóc, lông...của động vật.

c) Shigella flexnaxi NCDC 2774-71:

- Gây kiết lị: tiêu chảy nhẹ, đôi khi biểu hiện nghiêm trọng (người già và trẻ em) tiêu ra máu, mất nước, sốt cao, co rút thành bụng.

- Thuộc họ vi khuẩn đường ruột enterobacter, có độc tố mạnh hơn salmonella.

Liều gây bệnh 100 – 200 TB.

d) Salmonella typhi:

- Gây bệnh thương hàn, tiêu chảy, ói mửa.
- Kháng được nhiều chất diệt khuẩn.
- Thuộc họ vi khuẩn đường ruột, liều gây ngộ độc $10^3 - 10^9$ TB.

e) Escherichia coli ATCC 25922:

- Gây bệnh tiêu chảy

f) Bacillus subtilis ATCC 6633:

Gây ôi thiu các loại thực phẩm

Chương 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Lựa chọn phương pháp chế tạo hạt nano bạc và dung dịch keo bạc

3.1.1 Chế tạo hạt nano bạc

Với mục đích nhận hạt bạc có kích thước nano để sử dụng là hạt gia cường cho các vật liệu nanocomposit có các đặc tính quang, nhiệt hoặc diệt khuẩn theo mong muốn, chúng tôi chọn hai phương pháp:

*Phương pháp thứ nhất là sử dụng chất trung gian oxalate bạc, sau đó phân hủy nhiệt. Phương pháp này cho hiệu suất cao và hạt nano bạc có độ tinh khiết cao [2, 5].

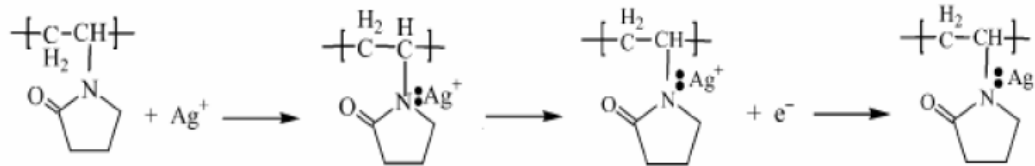
*Phương pháp thứ hai là sau khi chế tạo được dung dịch keo nano bạc theo các phương pháp khác nhau với các chất bảo vệ khác nhau, dùng acetone để phá chất bảo vệ, sau đó sử dụng ly tâm siêu tốc để tách các hạt nano bạc và tái phân tán trong cồn hoặc nước. Phương pháp này nhận được các hạt nano có kích thước bé, tuy nhiên hiệu suất và độ tinh khiết không cao [1].

3.1.2 Chế tạo dung dịch keo nano bạc

Có nhiều phương pháp để chế tạo dung dịch keo nano bạc, thông thường người ta dùng phương pháp khử tiền chất là nitrat bạc cùng các chất bảo vệ là polyvinylalcol (PVA), polyetylen glycol (PEG) [6, 9] và polyvinyl pyrrolidone (PVP) trong môi trường etylen glycol hoặc dietylen glycol [1]. Tuy nhiên, do phản ứng khử xảy ra không hoàn toàn nên trong dung dịch keo còn ion Ag^+ , khi ứng dụng tẩm trên các sản phẩm như vải hoặc polyurethan thường làm đen sản phẩm do ion Ag^+ kết hợp với các hợp chất chứa lưu huỳnh tạo Ag_2S .

Để tránh trường hợp trên, phức oxalate được lựa chọn để chế tạo dung dịch keo nano bạc. Để nhận được hạt nano bạc có kích thước nano chúng tôi sử dụng polymer PVP làm chất bảo vệ vì theo rất nhiều công trình [1, 3], đây là chất bảo vệ

tốt nhất, có khả năng tạo phức bền với các hạt nano bạc do có đôi điện tử tự do trên nguyên tử nitrogen.



Với sự phát triển của ngành hóa học xanh để giải quyết về những vấn đề ô nhiễm môi trường, các nhà khoa học đã thực hiện nhiều phản ứng trong lò vi sóng. Đây là một phương pháp gia nhiệt nhanh, cung cấp nhiệt đồng đều cho toàn thể dung dịch phản ứng. Một số công trình [1] cũng sử dụng nhiệt vi sóng để chế tạo dung dịch keo nano bạc với ưu điểm là kích thước các hạt nano bạc nhỏ và tương đối đồng nhất. Đây cũng là lựa chọn của chúng tôi khi thực hiện chế tạo dung dịch keo nano bạc với tiền chất là hợp chất oxalat bạc.

3.2 Chế tạo oxalat bạc ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

3.2.1 Phản ứng tạo ra oxalat bạc:



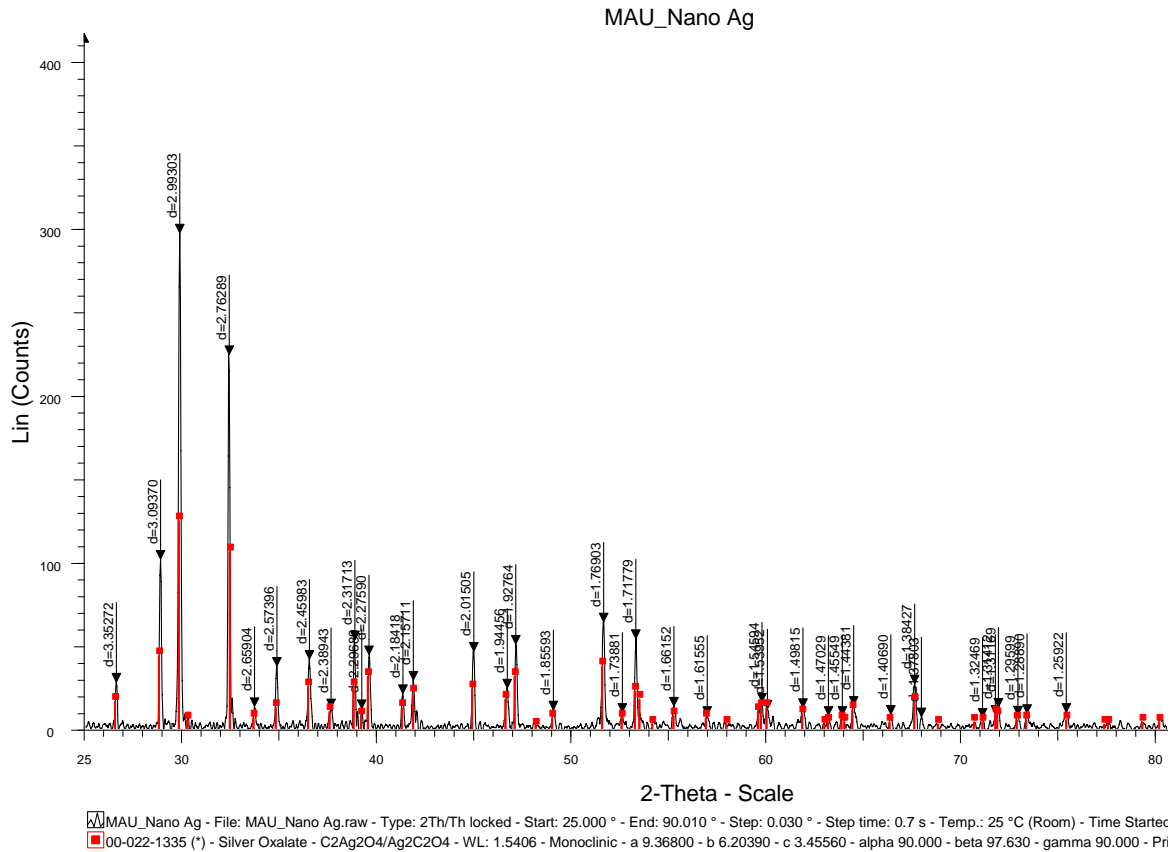
Phản ứng (3.1) xảy ra dễ dàng ở nhiệt độ phòng, cho kết tủa trắng. Mẫu nhận được khá sạch được ghi nhận qua các kết quả phổ nhiễu xạ tia X, ảnh FE-SEM với kết quả vi phân tích EDS.



Hình 3.1: Mẫu Oxalate bạc chế tạo được

3.2.2 Các kết quả phân tích

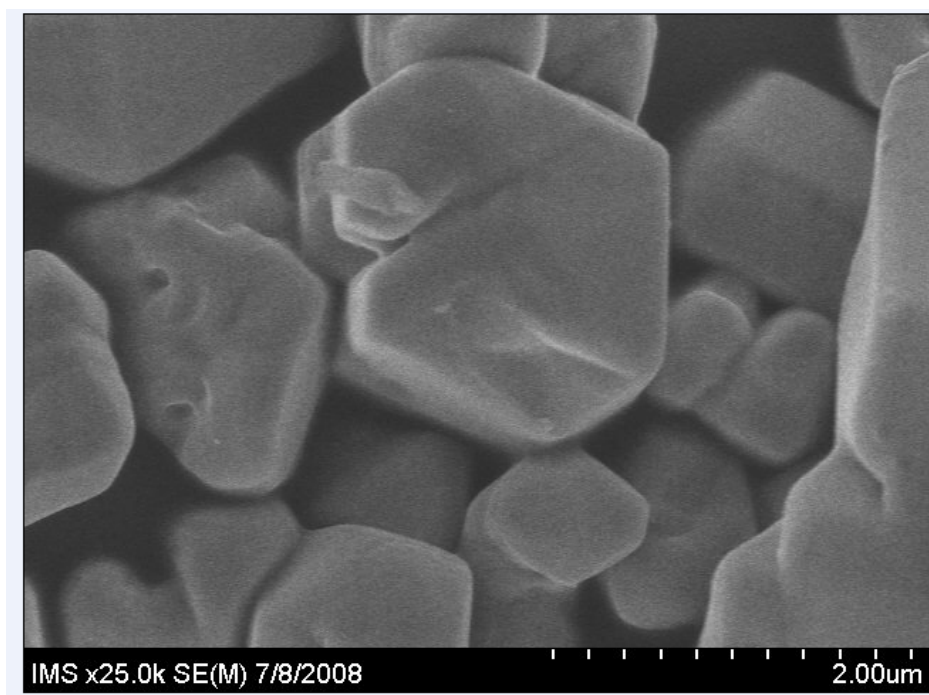
Chúng tôi tiến hành chụp phổ XRD với bột kết tủa trắng bạc oxalate.



Hình 3.2: Phổ XRD của oxalat bạc

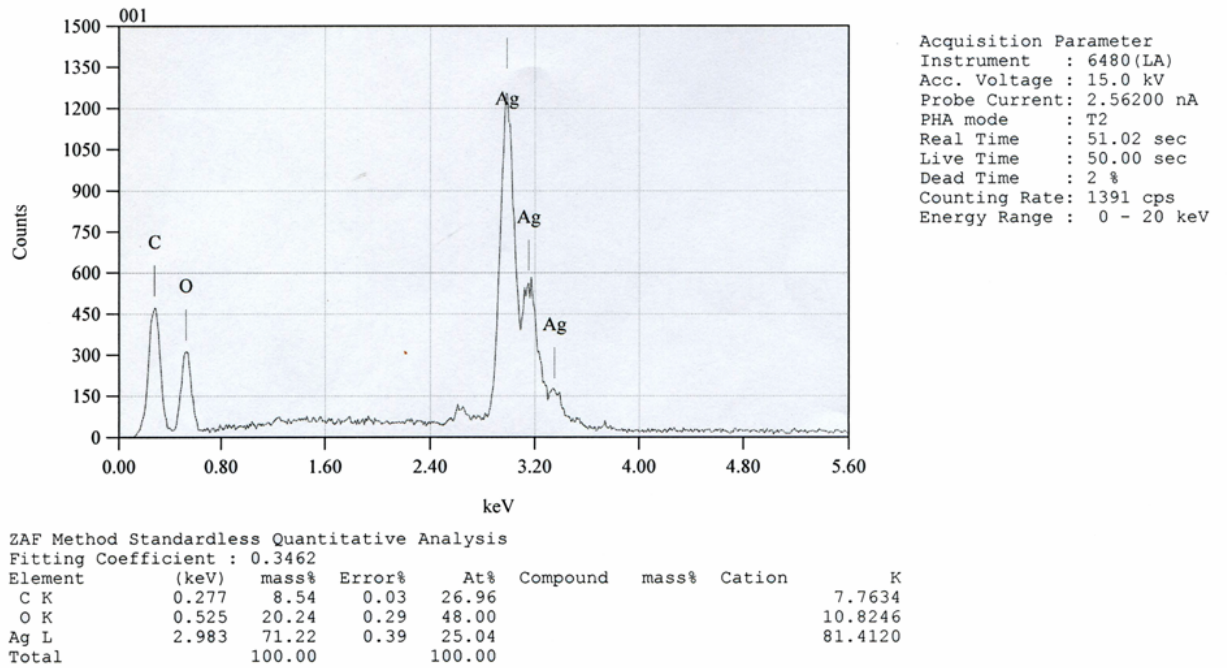
Kết quả nhận được từ phổ XRD của mẫu oxalate do chúng tôi chế tạo được cho các dãy đỉnh phổ hoàn toàn trùng khớp với các dãy đỉnh phổ của mẫu oxalate bạc chuẩn trong thư viện phổ của máy (Hình 3.2). Điều này cho thấy mẫu oxalat bạc điều chế được có độ tinh khiết cao.

Kết quả trên ảnh FE-SEM cho thấy kích thước hạt oxalate bạc dưới 2 μ m (Hình 3.3)



Hình 3.3 : Ảnh FE-SEM của mẫu oxalat bạc chế tạo được

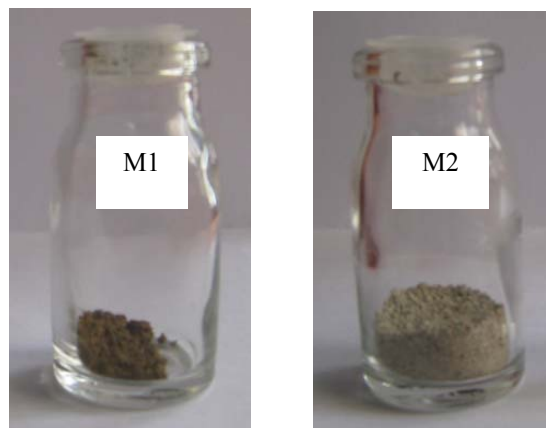
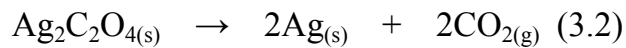
Sử dụng vi phân tích EDS để xác định phần trăm các chất có trong mẫu oxalate bạc. Kết quả nhận được được trình bày trong hình 3.4 cho thấy thành phần phần trăm các nguyên tố (Ag = 71,05%; C = 7,9%; O = 21,05%) khá phù hợp với các tính toán lý thuyết từ công thức $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Ag = 71,22%; C = 8,54%; O = 20,24%).



Hình 3.4: Kết quả phân tích định lượng EDS của oxalat bạc

3.3 Chế tạo hạt nano bạc

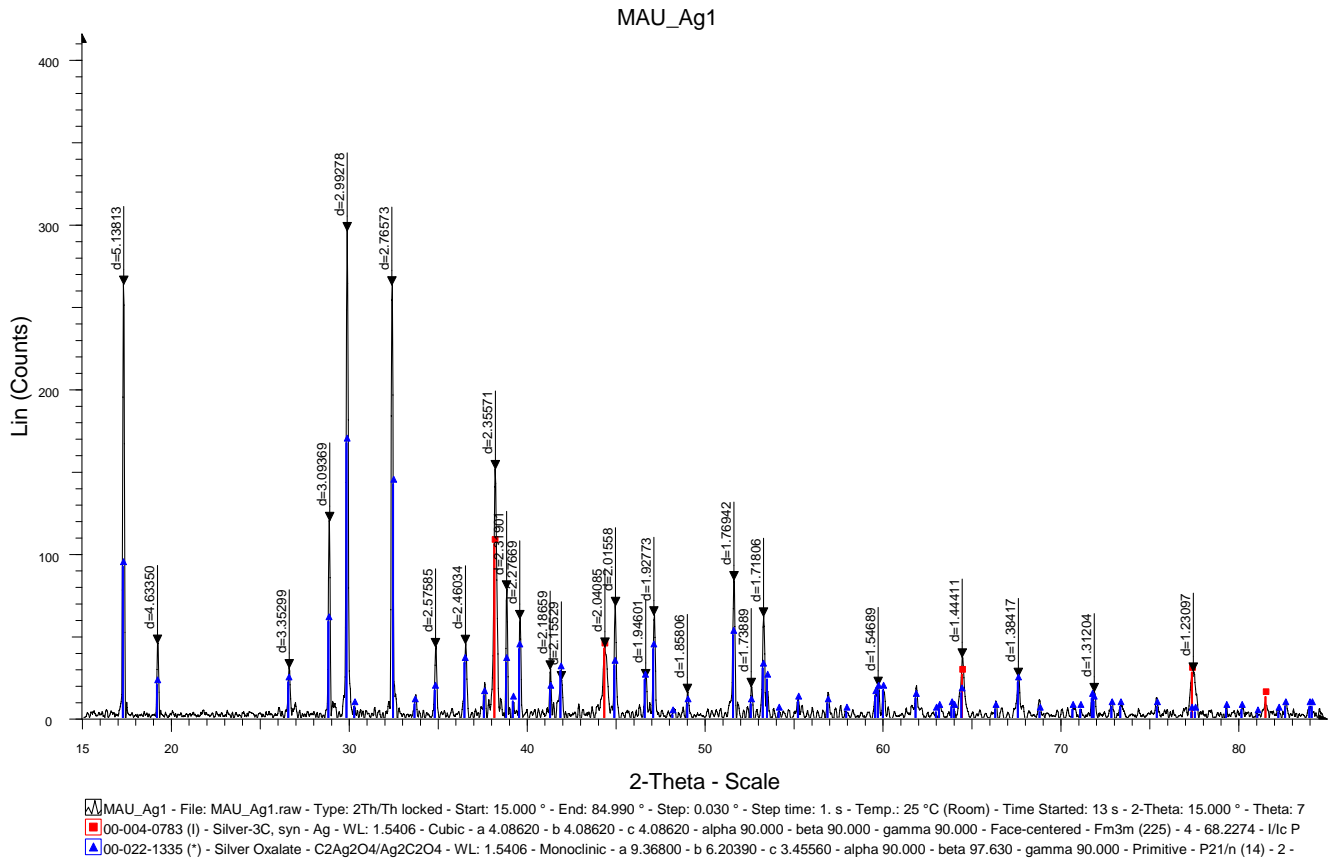
Theo công trình [2], oxalate bạc bị phân hủy ở nhiệt độ 140°C theo phản ứng (3.2)



Hình 3.5: Các mẫu thu được khi nung oxalate bạc ở các nhiệt độ khác nhau

(a): M1 (140°C) (b): M2 (200°C)

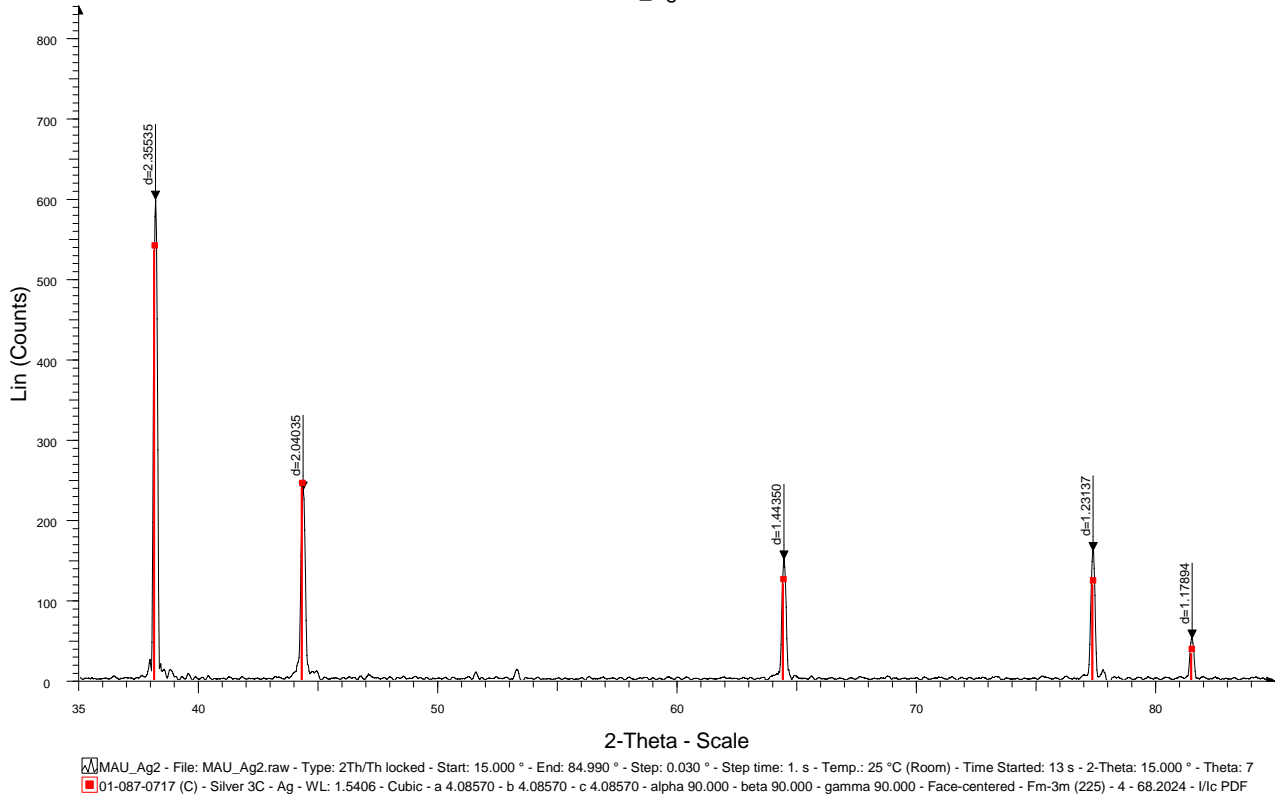
Các kết quả XRD của các mẫu M1 (nung oxalate bạc ở nhiệt độ 140⁰C trong 1giờ) và mẫu M2 (nung oxalate bạc ở nhiệt độ 200⁰C trong 1giờ) được trình bày trong hình 3.5 và 3.6.



Hình 3.5: Phổ XRD của mẫu M1(nung oxalat bạc ở 140⁰C trong 1giờ)

Kết quả phổ XRD của mẫu M1 cho thấy khi nung oxalate bạc tại nhiệt độ 140⁰C trong 1giờ (Hình 3.5), oxalate bạc chỉ bị phân hủy một phần cho ra bạc (các đỉnh màu đỏ), phần còn lại chủ yếu cũng là oxalat bạc (các đỉnh màu xanh). Do đó, chúng tôi quyết định nâng nhiệt độ nung mẫu lên 200⁰C trong 1giờ và kết quả nhận được thật thú vị, tất cả oxalat bạc hoàn toàn bị phân hủy thành bạc theo các kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X trên hình 3.6. Các dãy đỉnh phổ, cường độ các đỉnh hoàn toàn phù hợp với phổ chuẩn của kim loại bạc bao gồm các đỉnh $d = 2,35535$ ($2\theta = 38^{\circ}$); $2,04035$ ($2\theta = 44^{\circ}$); $1,44350$ ($2\theta = 64^{\circ}$); $1,23137$ ($2\theta = 77^{\circ}$); $1,17894$ ($2\theta = 82^{\circ}$) tương ứng với các mặt phẳng $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, $\{311\}$ và $\{222\}$.

MAU_Ag2



Hình 3.6: Phổ XRD của mẫu M2 (nung oxalate bạc ở 200⁰C trong 1giờ)

Công thức Sherrer:

Dựa vào độ bán rộng cực đại của đỉnh hấp thụ lớn nhất chúng ta có thể tính được kích thước trung bình của tinh thể Ag.

$$LC = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{k \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot FWHM}$$

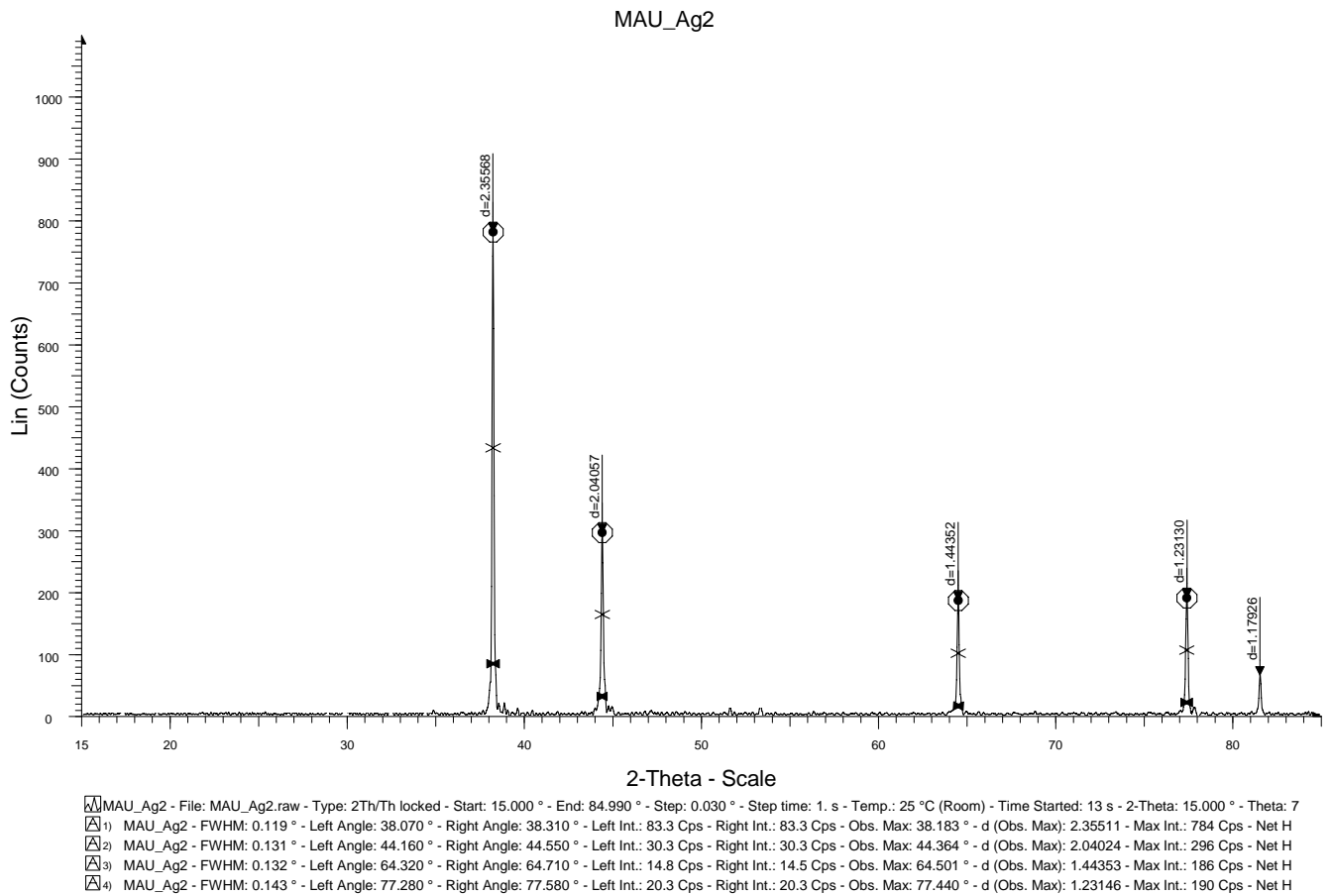
Trong đó:

FWHM: độ bán rộng cực đại.

$180/\pi$: chuyển đổi *FWHM* từ độ sang radian.

λ : bước sóng của Cu, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

k : hệ số Sherrer, giá trị mặc định là 0,89.



Hình 3.7: Phổ XRD với giá trị của độ bán rộng cực đại của mẫu M2

Theo công thức Sherrer ta có:

$$LC = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{0,89.1,5406}{\cos\left(\frac{38,183}{2}\right).0,119} = 698,6\text{\AA} = 69,86\text{nm}$$

Như vậy, chúng tôi đã chế tạo được hạt nano bạc với kích thước khoảng 70nm bằng cách phân hủy phức oxalate bạc. Hạt bạc nano nhận được từ phương pháp phân hủy nhiệt có độ tinh khiết cao, ứng dụng cho lĩnh vực điện tử đòi hỏi độ dẫn điện cao, hoặc lĩnh vực y học đòi hỏi độ tinh khiết cao.

3.4 Chế tạo dung dịch keo nano bạc

3.4.1 Dung dịch keo nano bạc

Phản ứng khử bạc oxalate bởi ethylene glycol được trình bày trong hai phương trình dưới đây:



Phản ứng trên được thực hiện bằng cách thay đổi tỉ lệ chất $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$:PVP, công suất lò vi sóng và thời gian phản ứng. Các kết quả được trình bày trong bảng 3.1 với và hình 3.7 gồm các nhóm sản phẩm sau:

*Nhóm 1 (màu xanh lá): nhóm phản ứng với nồng độ tiền chất oxalat bạc cao (lượng oxalat bạc là 0,05g).

*Nhóm 2 (màu xanh da trời): nhóm phản ứng với nồng độ oxalat bạc thấp hơn (lượng oxalat bạc là 0,025g).

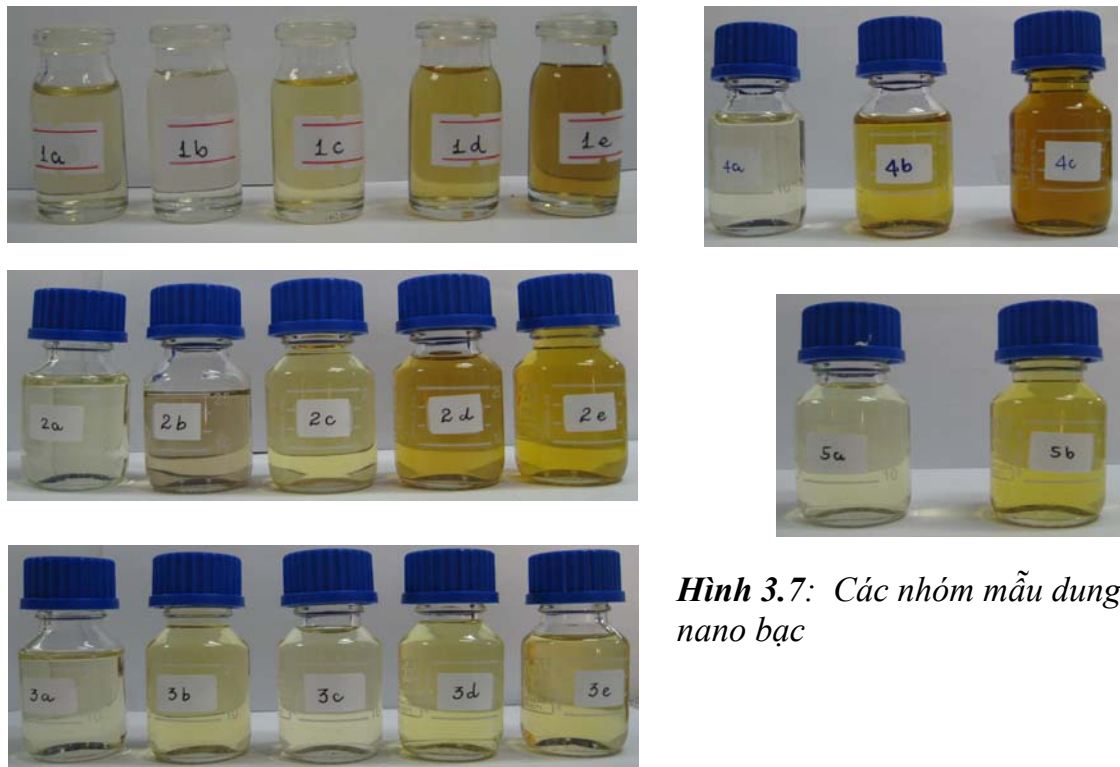
*Nhóm 3 (màu vàng đậm): nhóm phản ứng với nồng độ oxalat bạc thấp nhất (lượng oxalat bạc là 0,01g).

*Nhóm 4 (màu vàng nhạt) và nhóm 5 (màu xám nhạt) là hai nhóm phản ứng thực hiện ở công suất lò vi sóng cao với hai nồng độ oxalat bạc khác nhau.

Bảng 3.1: Các dung dịch keo nano bạc chế tạo được

Mẫu	Ethylene glycol(ml)	PVP(g)	Ag ₂ C ₂ O ₄ (g)	Tỷ lệ Ag ₂ C ₂ O ₄ :PVP	Công suất(W)	Thời gian
1a	40	0,25	0,05	1:5	160	4 phút
1b	40	0,25	0,05	1:5	160	4 phút 10 giây
1c	40	0,25	0,05	1:5	160	4 phút 20 giây
1d	40	0,25	0,05	1:5	160	4 phút 30 giây
1e	40	0,25	0,05	1:5	160	4 phút 40 giây
2a	40	0,25	0,025	1:10	160	4 phút
2b	40	0,25	0,025	1:10	160	4 phút 10 giây
2c	40	0,25	0,025	1:10	160	4 phút 20 giây
2d	40	0,25	0,025	1:10	160	4 phút 30 giây
2e	40	0,25	0,025	1:10	160	4 phút 40 giây
3a	40	0,25	0,01	1:25	160	4 phút
3b	40	0,25	0,01	1:25	160	4 phút 10 giây
3c	40	0,25	0,01	1:25	160	4 phút 20 giây
3d	40	0,25	0,01	1:25	160	4 phút 30 giây
3e	40	0,25	0,01	1:25	160	4 phút 40 giây
4a	40	0,25	0,025	1:10	800	30 giây
4b	40	0,25	0,025	1:10	800	35 giây
4c	40	0,25	0,025	1:10	800	40 giây
5a	40	0,25	0,01	1:25	800	40 giây
5b	40	0,25	0,01	1:25	800	50 giây

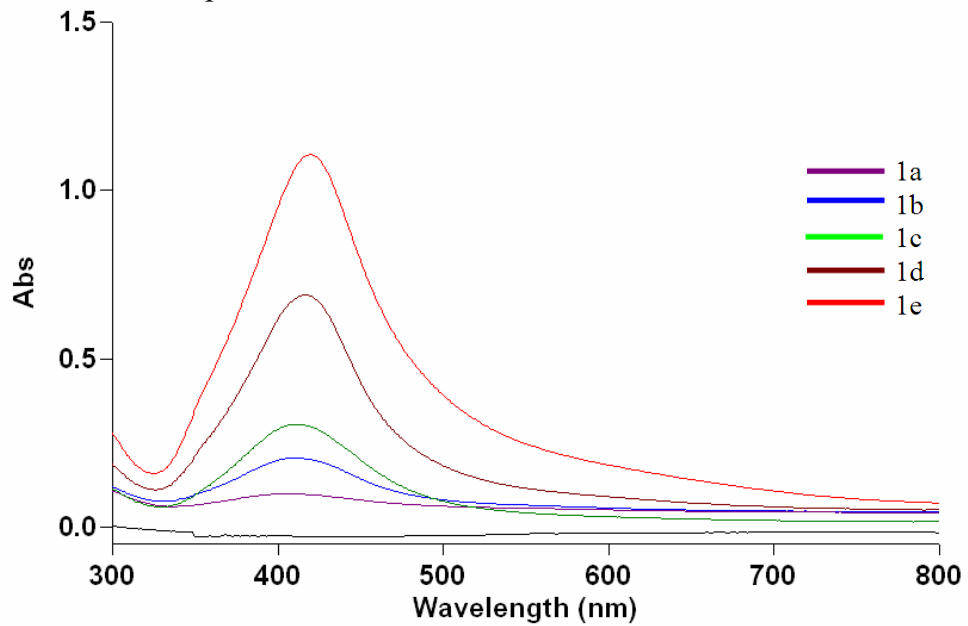
3.4.2 Kết quả UV-Vis



Hình 3.7: Các nhóm mẫu dung dịch nano bạc

Chúng tôi đã pha loãng 12 lần để chạy phổ UV-Vis

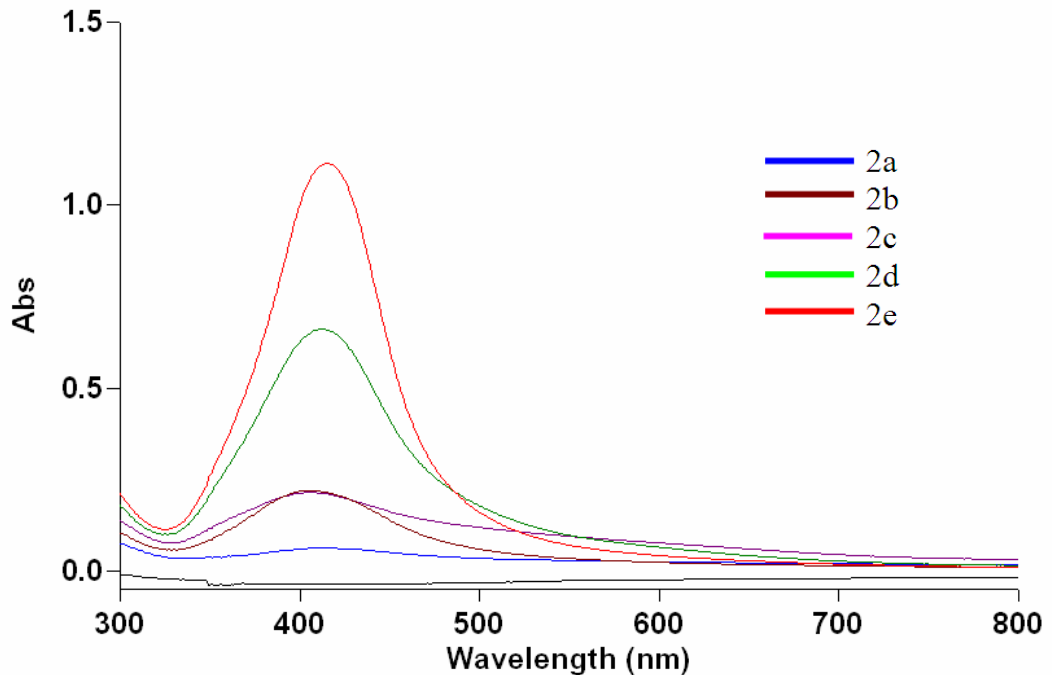
*Với nhóm sản phẩm thứ 1:



Hình 3.8: Phổ UV-Vis của các dung dịch keo nano bạc của các sản phẩm thuộc nhóm 1. Vị trí các đỉnh hấp thụ (nm): 1a (405); 1b (410); 1c(411); 1d(416); 1e(420)

Kết quả nhận được từ hình 3.8 cho thấy với nồng độ oxalate cao (lượng oxalate bạc là 0,05g), đỉnh hấp thụ dời về phía bước sóng cao hơn (từ 405 tăng lên 410, 411, 416, 420nm) tương ứng với thời gian tiếp xúc với vi sóng tăng (từ 4phút đến 4phút 10giây, 4phút 20giây, 4phút 30giây; 4phút 40giây). Điều này được giải thích dựa trên hiệu ứng giam cầm lượng tử. Khi kích thước hạt tăng dần thì bước sóng hấp thụ dịch chuyển về phía bước sóng lớn (dịch chuyển đỏ) [3]. Như vậy với cùng nồng độ chất phản ứng, cùng công suất lò vi sóng thì khi tăng thời gian phản ứng, khả năng tạo hạt nano càng nhiều và khả năng các hạt nano va chạm kết tụ với nhau để tạo hạt lớn hơn là rất hợp lý.

*Với nhóm sản phẩm thứ hai:

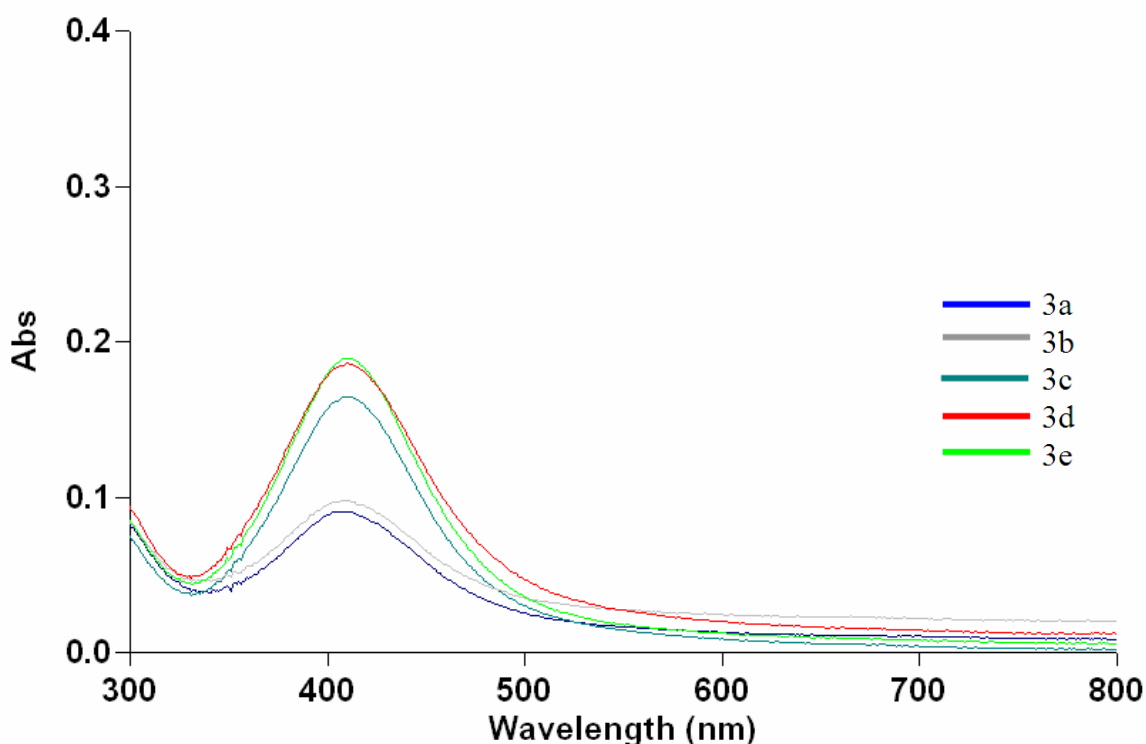


Hình 3.9: Phổ UV-Vis của các dung dịch keo nano bạc của các sản phẩm thuộc nhóm 2. Vị trí các đỉnh hấp thụ (nm): 2a (404); 2b (405); 2c(412); 2d(414); 2e(415)

Kết quả ở hình 3.9 với nồng độ oxalat bạc thấp hơn (lượng oxalate bạc là 0,025g), cũng nhận thấy có sự chuyển dịch về phía bước sóng lớn khi tăng thời gian phản ứng. Tuy nhiên, so với trường hợp nồng độ oxalate bạc cao thì sự chuyển

dịch này rất nhỏ (thí dụ như từ 1a với bước sóng 405nm đến 1b là 410nm thì từ 2a là 404nm đến 2b chỉ là 405nm).

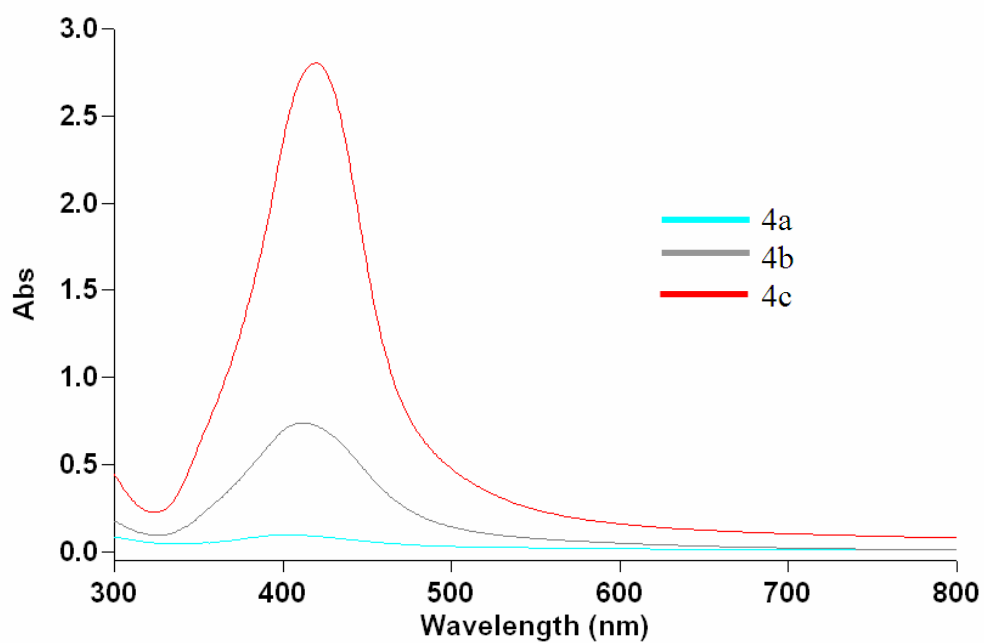
*Với nhóm sản phẩm thứ ba



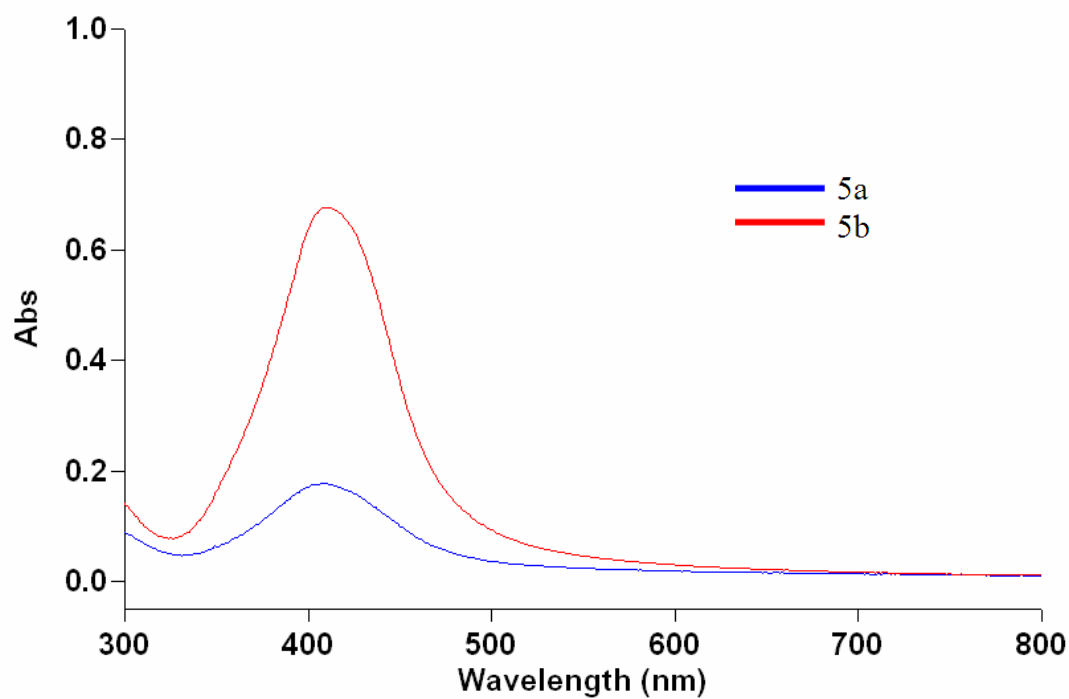
Hình 3.10: Phổ UV-Vis của các dung dịch keo nano bạc của các sản phẩm thuộc nhóm 3. Vị trí các đỉnh hấp thụ (nm): 3a (410); 3b (409); 3c(409); 3d(410); 3e(409)

Kết quả ở hình 3.10 với nồng độ oxalat bạc thấp nhất (lượng oxalat bạc là 0,01g), không nhận thấy có sự chuyển dịch đỉnh hấp thụ khi tăng thời gian phản ứng. Có lẽ rằng, ở nồng độ oxalat quá thấp và do tỉ lệ $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$:PVP khá lớn nên trong môi trường khá loãng, các hạt nano riêng lẻ lại được bọc bên ngoài lớp bảo vệ PVP nên khi thời gian tăng lên khoảng 10giây, 20giây, 30giây, 40giây so với thời gian ban đầu cũng không đủ để phá vỡ lớp bảo vệ và vì thế, các giá trị của các đỉnh hấp thụ gần như không thay đổi.

*Với nhóm sản phẩm thứ tư và thứ năm:



Hình 3.11: Phổ UV-Vis của các dung dịch keo nano bạc của các sản phẩm thuộc nhóm 4. Vị trí các đỉnh hấp thụ (nm): 4a (402); 4b (411); 4c(420)



Hình 3.12: Phổ UV-Vis của các dung dịch keo nano bạc của các sản phẩm thuộc nhóm 5. Vị trí các đỉnh hấp thụ (nm): 5a (407); 5b (411)

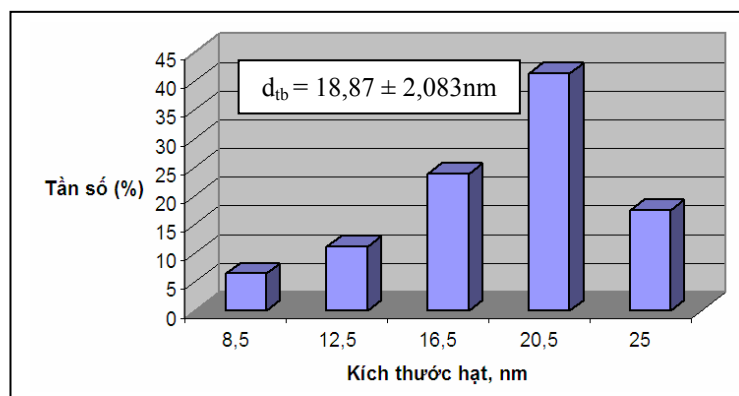
Các kết quả trên hình 3.11, 3.12 và bảng 3.1 cho thấy rằng khi tăng công suất của lò vi sóng từ 160W lên 800W (tăng gấp 5 lần) thì thời gian để phản ứng đạt được rất ngắn, với nồng độ oxalat bạc là 0,025g (tỉ lệ $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{PVP}$ là 1:10), phản ứng chỉ cần 30giây (thời gian giảm xuống 8 lần, thay vì 4 phút), với nồng độ oxalate bạc là 0,10g (tỉ lệ $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{PVP}$ là 1:25), phản ứng chỉ cần 40giây (thời gian giảm xuống 6 lần). Với công suất lớn, chỉ cần một thay đổi nhỏ về thời gian cũng thay đổi vị trí đỉnh hấp thụ (với mẫu 4a, thời gian phản ứng là 30giây, đỉnh hấp thụ là 402nm trong khi đó với mẫu 4b, thời gian phản ứng là 35giây, đỉnh hấp thụ là 411nm).

Qua các kết quả trên phổ UV-Vis, thấy rằng các mẫu sản phẩm cho một đỉnh hấp thụ trong khoảng 402-420nm, theo công trình nghiên cứu [3], chính điều này cho thấy các hạt nano bạc chỉ có một hình dạng và có kích thước tương đối đồng đều. Cũng công trình này cho biết với khoảng hấp thụ dưới 410nm, các hạt nano bạc có dạng hình cầu và đây là dạng có hiệu quả nhất trong các ứng dụng kháng khuẩn của nano bạc.

3.4.3 Kết quả chụp TEM

Chúng tôi tiến hành chụp TEM mẫu 3c và thu được kết quả như sau:

QuickTime™ and a decompressor are needed to see this picture.



Hình 3.13 : Ảnh TEM của mẫu nano bạc 3c

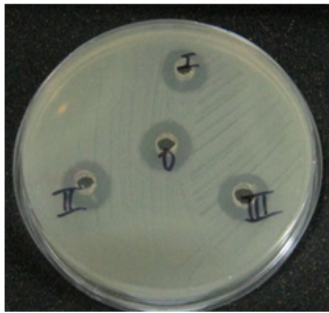
Kết quả ảnh chụp TEM cho chúng ta thấy kích thước trung bình của hạt nano bạc là khoảng 18,87 nm.

3.4.4 Tính kháng khuẩn của dung dịch keo nano bạc

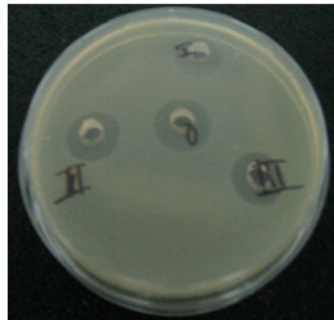
Phương pháp vòng kháng khuẩn được sử dụng để kiểm tra tính kháng khuẩn của dung dịch keo nano bạc chế tạo được. Mẫu được thử nghiệm trên 6 loại vi khuẩn do Bộ y tế quy định được kiểm tra tại Viện Pasteur – Thành Phố Hồ Chí Minh.

- *Staphylococcus aureus* ATCC 25923
- *Salmonella typhi*
- *Escherichia coli* ATCC 25922
- *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853
- *Shigella flexneri* NCDC 2774-71
- *Bacillus subtilis* ATCC 6633

Kết quả thu được sau khi khảo sát được viện Pasteur chứng nhận như sau:



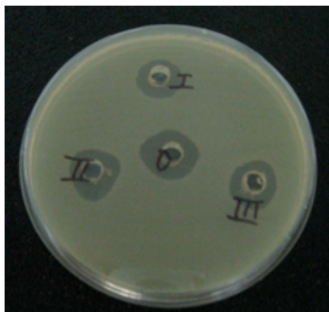
Staphylococcus aureus ATCC 25923



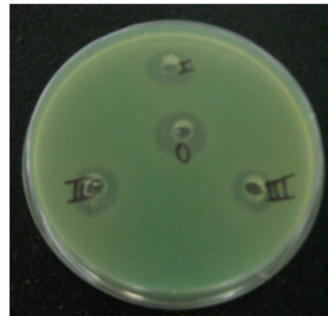
Salmonella typhi



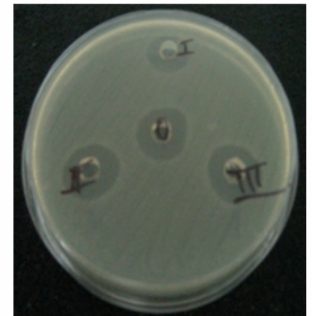
Escherichia coli ATCC 25922



Bacillus subtilis ATCC 6633



Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853



Shigella flexneri NCDC 2774-71

Hình 3.14 : Kết quả thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn

Kết quả thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn tại Viện Pasteur Thành Phố Hồ Chí Minh bằng phương pháp vòng vô khuẩn có kết quả như sau: ở nồng độ nguyên chất, 1/2, 1/4, 1/8 thấy xuất hiện vòng vô khuẩn trên tất cả các chủng thử nghiệm, điều này chứng tỏ mẫu dung dịch keo nano bạc điều chế bằng phương pháp trên có thể kháng khuẩn tốt

3.4.5 Kết quả do ICP-AAS

Chúng tôi chọn 2 mẫu 2D và 3D để đem đi phân tích và thu được kết quả như sau: (xem phụ lục)

Mẫu	Nồng độ mg/l
2D	17,8
3D	12,7

Dựa vào phương trình phản ứng 3.4 để tính hiệu suất phản ứng khử nano Ag:

$$H = C \cdot 10^{-3} \cdot 12 \cdot 40 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{108} \cdot \frac{1}{2} \cdot 304 \cdot \frac{1}{m} \cdot 100\%$$

Trong đó:

C: nồng độ (mg/l)

H: hiệu suất phản ứng (%)

m: lượng $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ cho vào ban đầu (g)

Bảng 3.2: Hiệu suất phản ứng của quá trình khử bạc oxalate thành nano Ag

Mẫu	Hiệu suất phản ứng(%)
2d	48,11
3d	85,81

Chương 4

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1 Kết luận

1. Đã chế tạo thành công oxalat bạc với hiệu suất cao (~100%). Mẫu oxalat bạc có độ tinh khiết cao có kích thước $<2\mu\text{m}$, được nhận diện qua các phổ nhiễu xạ tia X, ảnh FE-SEM. Kết quả vi phân tích EDS cho thành phần phần trăm các nguyên tố khá phù hợp với các tính toán lý thuyết.
2. Đã chế tạo thành công các hạt nano bạc từ phản ứng phân hủy hợp chất oxalat bạc tại nhiệt độ 200°C . Các hạt nano bạc nhận được có độ tinh khiết cao, kích thước hạt vào khoảng 70nm được xác nhận qua các kết quả từ phổ nhiễu xạ tia X.
3. Đã chế tạo thành công các dung dịch nano bạc từ tiền chất oxalat bạc, chất bảo vệ polyvinyl pyrrolidone (PVP) trong môi trường ethylene glycol với sự hỗ trợ của nhiệt vi sóng. Các nghiên cứu về phổ UV-Vis cho thấy các mẫu chỉ cho một đỉnh hấp thụ có bước sóng từ 402-420nm. Khi tăng nồng độ hoặc tăng thời gian phản ứng, có độ dịch chuyển đỏ về phía bước sóng cao hơn. Kết quả TEM cho thấy kích thước trung bình của hạt nano bạc là khoảng 18,87 nm.
4. Dung dịch keo nano bạc 2D với nồng độ nano bạc khoảng 17,8ppm và 3D với nồng độ nano bạc khoảng 12,7ppm có khả năng kháng 6 loại vi khuẩn do Bộ Y Tế quy định.
5. Hiệu suất của phản ứng là 48,11% (dung dịch keo nano bạc 2d) và 85,81% (dung dịch keo nano bạc 3d)

4.2 Kiến nghị

- Khảo sát các điều kiện phản ứng chế tạo dung dịch keo nano bạc để nâng cao hiệu suất phản ứng.
- Tìm các điều kiện nung tối ưu để nhận được hạt nano bạc có kích thước nhỏ hơn 70nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng việt

- [1] Nguyễn Đức Nghĩa (2007), *Hóa học nano công nghệ nền và vật liệu nguồn*, nhà xuất bản Hà Nội.
- [2] Nguyễn Thị Phương Phong (2009), *Giáo trình hóa học nano*, Đại học Lạc Hồng.
- [3] Nguyễn Hoàng Hải (2007), *Hạt nano kim loại*, Trung tâm Khoa học Vật liệu Khoa Vật lý, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên Đại học Quốc gia Hà Nội

Tiếng Anh

- [4] Navaladian S. , Viswanathan B. , Varadarajan T. K. and Viswanath R. P. (2008), *Microwave-assisted rapid synthesis of anisotropic Ag nanoparticles by solid state transformation*, Nanotechnology, 19, 045603 (7pp.)
- [5] Navaladian S. , Viswanathan B. , Varadarajan T. K. and Viswanath R. P. (2007), *Thermal decomposition as route for silver nanoparticles*, Nanoscale Research Letters, Vol. 2, No. 1, pp. 44-48.
- [6] Det Teknisk- Naturvidenskabelige Fakultet (2006), *Projet N344 Silver Nanoparticles*, Institute for Physics and Nanotechnology - Aalborg University.
- [7] Libor Kvítek, Robert Prucek (2005) *Review the preparation and application of silver nanoparticles*, Journal of Materials Science (10pp.)
- [8] Boris V. L'vov (2000), *Kinetics and mechanism of thermal decomposition of nickel, manganese, silver, mercury and lead oxalates*, Thermochemica Acta, Vol. 364, pp. 99-109.
- [9] Monica Popa, Trinitat Pradell, Daniel Crespo, Jos'e M. Calder'on-Moreno (2007) *Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 303, pp. 184–190
- [10] Sukdeb Pal, Yu Kyung Tak, and Joon Myong Song (2007), *Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the*

nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium escherichia coli, Applied And Environmental Microbiology, Vol. 73, pp. 1712-1720.

[11] Siddhartha Shrivastava, Tanmay Bera, Arnab Roy, Gajendra Singh, Ramachandrarao P. and Debabrata Dash (2007), *Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles*, Nanotechnology, 18, 225103 (9pp.)

[12] Monica Popa, Trinitat Pradell, Daniel Crespo, Jos'e M. Calder'on-Moreno (2007), *Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 303, pp. 184–190.

[13] Baker C. , Pradhan A. , Pakstis L. , Pochan D.J. , and Shah S.I. (2005), *Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol 5, pp. 244-249.

[14] Sondi I. and Salopek-Sondi B. (2004) *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*, Journal of Colloid and Interface Science ,Vol. 275, pp. 177-182.

[15] Marcato P. D. ,Souza G. I. H. et al. (2006), *Antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized by Fusarium oxysporum*, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering.

Internet

[16] www.wikipedia.com.

[17] www.nanocomposite.net

[18] nanoine.com/nano/e_nano01.php

[19] www.nano-silver.com/index.html

[20] ww.jrnanotech.com/index.html