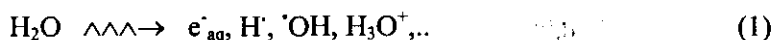


# CHẾ TẠO KEO BẠC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾU XẠ SỬ DỤNG POLYVINYL PYROLIDON/CHITOSAN LÀM CHẤT ỔN ĐỊNH

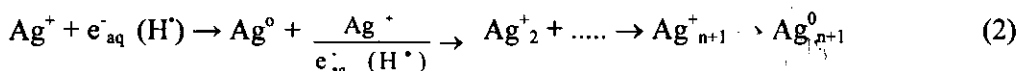
ĐẶNG VĂN PHÚ, BÙI DUY DU, NGUYỄN TRIỆU,  
VÕ THỊ KIM LĂNG, NGUYỄN QUỐC HIẾN, BÙI DUY CAM

## 1. MỞ ĐẦU

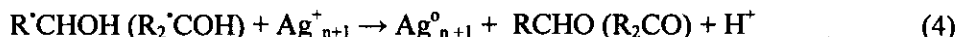
Trong những năm gần đây, khoa học và công nghệ nano đã phát triển rất nhanh chóng. Nghiên cứu về hạt kim loại nano kích thước từ 0,1 đến 100 nanomet (nm) cho thấy có nhiều đặc tính mới [1]. Điển hình đối với kim loại bạc kích thước cỡ nm đã thể hiện tối đa các đặc tính vốn có, ví dụ như hoạt tính sát khuẩn cao gấp 20-60 ngàn lần so với  $\text{Ag}^+$  [2]. Cho đến nay, nhiều sản phẩm chứa bạc nano như dung dịch khử mùi hôi cơ thể, nước sát khuẩn, băng gạc y tế,... đã được thương mại [3]. Ở trong nước một số nghiên cứu về chế tạo bạc nano đã được công bố [4, 5] và dung dịch keo bạc nano (colloidal silver) được Bộ Y tế cho phép đăng kí sử dụng làm chất sát khuẩn trong lĩnh vực gia dụng và y tế [6]. Bạc nano được chế tạo bằng các phương pháp khác nhau như khử hóa học, phân hủy nhiệt, điện hóa, quang hóa, nhiệt vi sóng và chiếu xạ gamma [4, 5, 7-11]. Bức xạ gamma Co-60 được đánh giá là phương pháp hiệu quả để chế tạo dung dịch keo kim loại (Au, Ag, Pt,...) nano [8, 12]. Nguyên lí chung của phương pháp là tạo ra tác nhân khử trong quá trình chiếu xạ. Khi chiếu xạ dung dịch, nước bị xạ ly tạo thành các tác nhân có khả năng phản ứng cao [9-11]:



$e_{\text{aq}}^-$  và  $\text{H}^\cdot$  có thể oxi hóa khử tương ứng là:  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/e_{\text{aq}}^-) = -2,87 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{H}^\cdot/\text{H}^+) = -2,3 \text{ V}$  so với  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) \sim -1,8 \text{ V}$  nên dễ dàng khử bạc ion ( $\text{Ag}^+$ ) thành bạc kim loại ( $\text{Ag}^0$ ) [8-12]:



Bạc nguyên tử tạo thành kết hợp với nhau thành cụm (cluster) và tiếp tục phát triển thành hạt lớn hơn [8, 9]. Để hạn chế kích thước hạt bạc tạo thành hoặc là ngăn cản sự kết tụ (agglomeration) của các nguyên tử bạc thành hạt lớn, polyme hay polysaccharit được sử dụng làm chất ổn định (stabilizer). Polyvinyl pyrolidon (PVP) là một polyme tổng hợp, có tính tương hợp sinh học và khả năng ổn định keo bạc nano của PVP thông qua liên kết phối hợp và hiệu ứng không gian [7, 8]. Ngoài ra, gốc tự do ( $\text{OH}^\cdot$ ) sinh ra với hiệu suất  $G(\text{OH}^\cdot) \approx G(e_{\text{aq}}^-) = 0,29 \mu\text{mol/J}$  [10] là tác nhân oxi hóa  $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$  làm cản trở quá trình khử  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ , nên cần phải dùng chất bắt gốc tự do (free radical scavenger), thường là các ancol bậc 1 hoặc bậc 2 [4, 8-12]:



Gốc  $\text{R}^\cdot$  (3) có  $E^\circ(\text{R}^\cdot/\text{R}) \sim -1,8 \text{ V}$  gần bằng  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0)$  nên không thể khử trực tiếp  $\text{Ag}^+$  tự do nhưng có thể khử được  $\text{Ag}_{n+1}^+$  cộng kết dạng cluster vì  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_n^0) = 0,78 \text{ V}$  [9, 11, 12]. Chitosan là polysaccharit tự nhiên có tính tương hợp sinh học và đặc biệt là khả năng bắt gốc tự do  $\text{OH}^\cdot$  làm hạn chế sự oxi hóa trên thực phẩm chiếu xạ [13, 14]. Kết quả công trình trước đây của

chúng tôi cho thấy PVP ổn định bạc nano tốt hơn so với PVA [4]. Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo keo bạc nano bằng phương pháp chiếu xạ  $\gamma$  Co-60 dùng PVP làm chất ổn định và khả năng sử dụng chitosan đồng thời làm chất ổn định và chất bắt gốc tự do. Liều xạ chuyển hóa bão hòa (D-bão hòa) được xác định bằng phổ UV-Vis. Kích thước và phân bố kích thước hạt bạc nano được xác định bằng phương pháp chụp ảnh TEM.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất

Bạc nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ): loại tinh khiết, Trung Quốc. PVP loại K-90 Kollidon, hãng BASF, Đức. Chitosan tan trong nước (CTS) có độ de acetyl ~55%,  $M_w = 25,5$  kDa và nước trao đổi ion là sản phẩm của Trung tâm VINAGAMMA, TP.HCM.

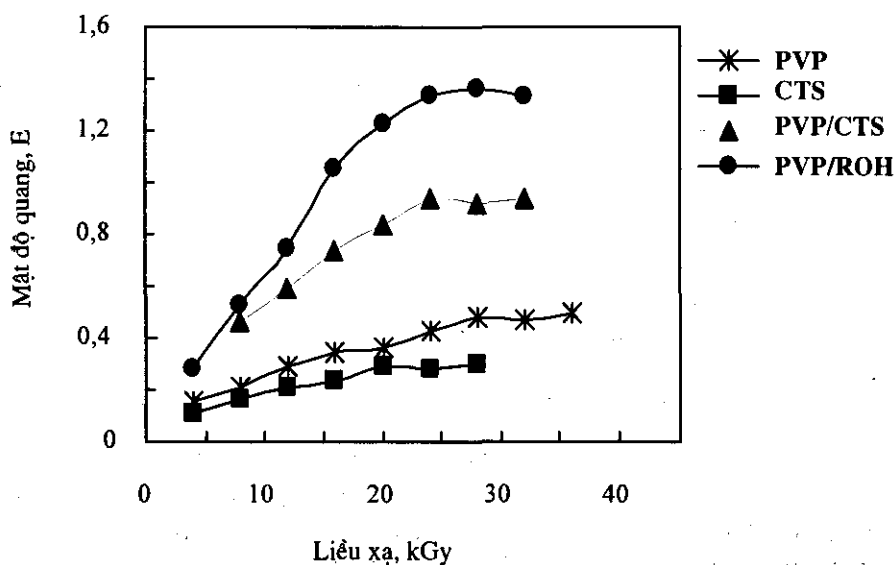
### 2.2. Phương pháp

*Chuẩn bị mẫu, chiếu xạ:* Các mẫu dung dịch thí nghiệm được chuẩn bị với nồng độ  $\text{Ag}^+$  là 10 mM và chất ổn định có thành phần như sau: PVP 1% (PVP); CTS 0,5% (CTS); PVP 1%/CTS 0,5% (PVP/CTS) và PVP 1%/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1M (PVP/ROH). Dung dịch các mẫu thí nghiệm được đưa vào ống nghiệm thủy tinh có nút vặn kín khí, sục khí N<sub>2</sub> khoảng 5 phút. Chiếu xạ được tiến hành trên nguồn gamma SVST Co-60/B, tại Trung tâm VINAGAMMA.

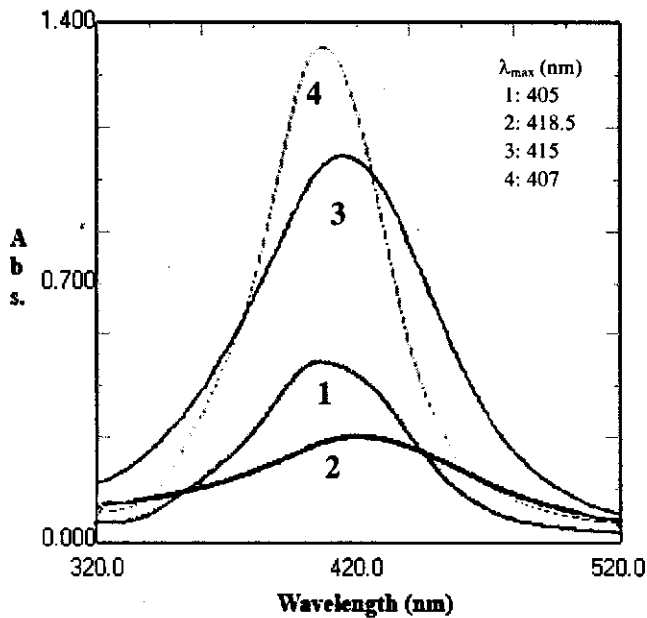
*Đo UV-Vis:* Mẫu sau chiếu xạ để ổn định qua đêm. Đo phổ UV-Vis trên máy UV-2401PC, Shimadzu, Nhật Bản, dùng cuvet thạch anh 1 cm, độ pha loãng 1/100 (v/v) và dung môi là nước.

*Đo TEM:* Ảnh TEM của các mẫu dung dịch keo bạc nano có độ chuyển hóa bão hòa được chụp trên máy JEOL JEM 1010: Model electron microscope. Kích thước hạt trung bình và tần số phân bố kích thước hạt được xác định bằng phương pháp đếm hạt từ ảnh TEM với tổng số hạt từ ~ 500 - 1.000 hạt.

## 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN



Hình 1. Sự phụ thuộc mật độ quang của các mẫu thí nghiệm theo liều xạ



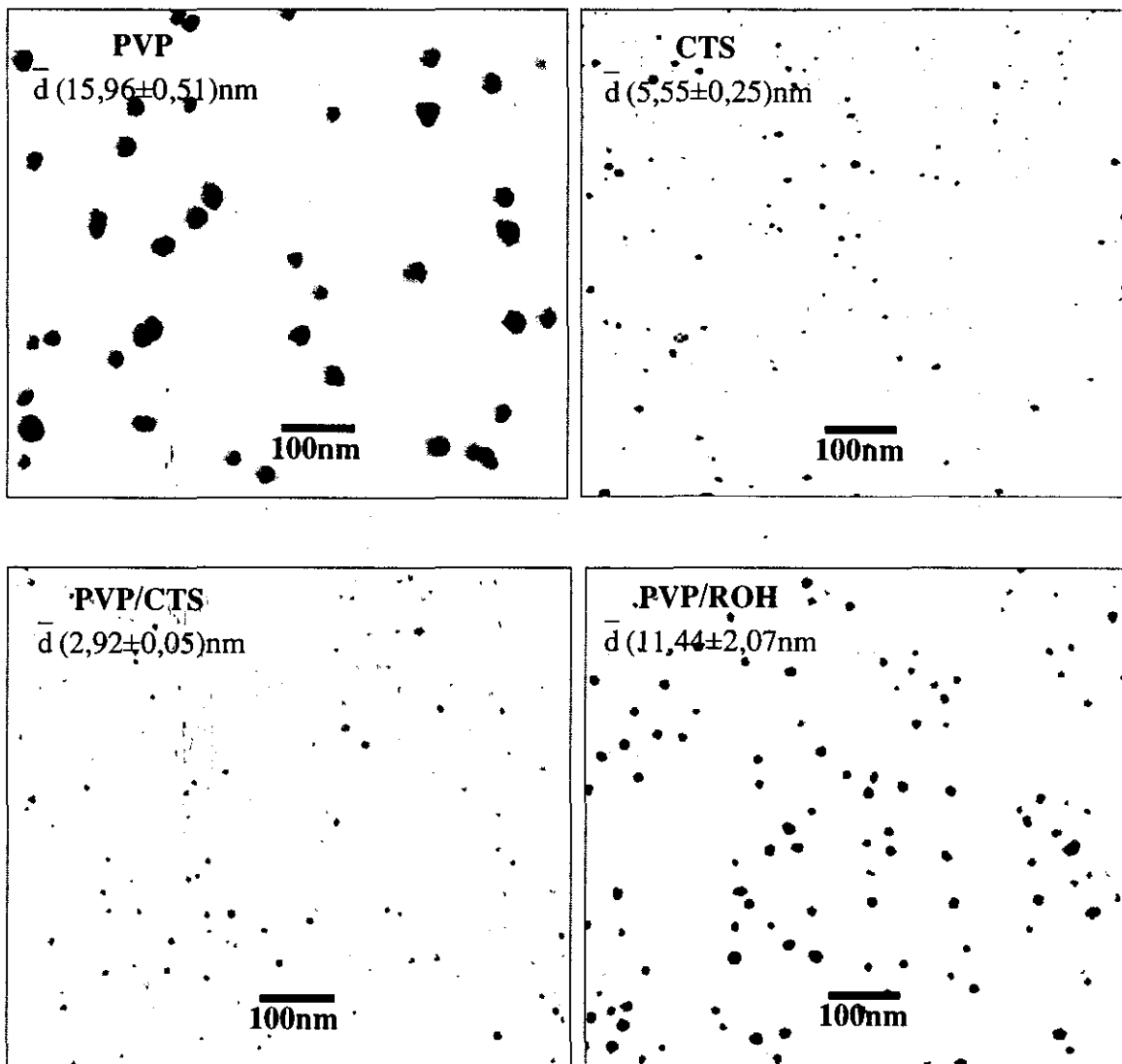
Hình 2. Phổ UV-vis tại D-bảo hòa: 1-PVP, 2-CTS, 3-PVP/CTS và 4-PVP/ROH

Từ kết quả đo phổ UV-Vis (hình 1) của dung dịch keo bạc nano cho thấy mật độ quang gia tăng theo liều xạ và đạt giá trị bão hòa tại 28, 20, 24 và 24 kGy tương ứng đối với mẫu PVP, CTS, PVP/CTS và PVP/ROH. Bước sóng hấp thụ cực đại ( $\lambda_{\max}$ ) của các mẫu keo bạc nano từ 405 đến 419 nm (hình 2). Trong vùng bước sóng này là đỉnh hấp thụ quang học đặc trưng của hạt bạc nano phù hợp với kết quả của các công trình nghiên cứu trước đây 410 - 415 nm [4], 420 nm [5, 11], 410 - 440 nm [9].

Liều xạ chuyển hóa bão hòa (D-bảo hòa) là liều xạ tại đó bạc ion bị khử hoàn toàn thành bạc kim loại và mật độ quang đạt giá trị cực đại. Soroushian et al. đã xác định D-bảo hòa của dung dịch  $\text{Ag}^+$  2mM trong PVP/etylen glycol là 2,5kGy [11]. Kết quả trên hình 1 cho thấy mẫu PVP không sử dụng chất bắt gốc tự do thì D-bảo hòa là 28 kGy cao hơn so với mẫu PVP/ROH (24 kGy), như vậy có thể có sự cạnh tranh của phản ứng oxy hóa  $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$  bởi gốc tự do  $\cdot\text{OH}$  trong mẫu PVP. D-bảo hòa đối với mẫu PVP/CTS là 24 kGy và CTS là 20 kGy. Điều này cho thấy CTS có hiệu ứng làm giảm liều xạ so với PVP và thể hiện khả năng bắt gốc tự do tương tự như etanol.

Từ ảnh TEM trình bày hình 3 thấy rằng hạt bạc nano chủ yếu là dạng hình cầu và kích thước trung bình tính được là:  $15,96 \pm 0,51$  nm (PVP);  $5,55 \pm 0,25$  nm (CTS);  $2,92 \pm 0,05$  nm (PVP/CTS) và  $11,44 \pm 2,07$  nm (PVP/ROH). Kết quả này cho thấy dung dịch keo bạc nano có kích thước hạt nhỏ nhất ( $\sim 3$ nm) khi sử dụng kết hợp PVP/CTS làm chất ổn định. Ngoài ra, CTS và etanol với vai trò là chất bắt gốc tự do  $\cdot\text{OH}$  còn góp phần làm giảm kích thước hạt bạc nano, cụ thể là từ 16nm (PVP) giảm xuống còn  $\sim 11$  nm (PVP/ROH) và  $\sim 3$ nm (PVP/CTS).

Phân bố kích thước hạt bạc nano trên hình 4 cho thấy mẫu PVP và PVP/ROH phân bố theo kiểu hình chuông (Gaussian distribution), còn đối với mẫu CTS và PVP/CTS do số lượng hạt  $< 2$  nm chiếm  $\sim 40\%$  mà chỉ tính trung bình là 1nm nên phân bố không đối xứng. Mặc dù vậy theo dự đoán của chúng tôi thì phân bố kích thước hạt của hai mẫu này (CTS và PVP/CTS) cũng theo kiểu hình chuông và tính đồng nhất có thể đạt cao hơn so với PVP và PVP/ROH.



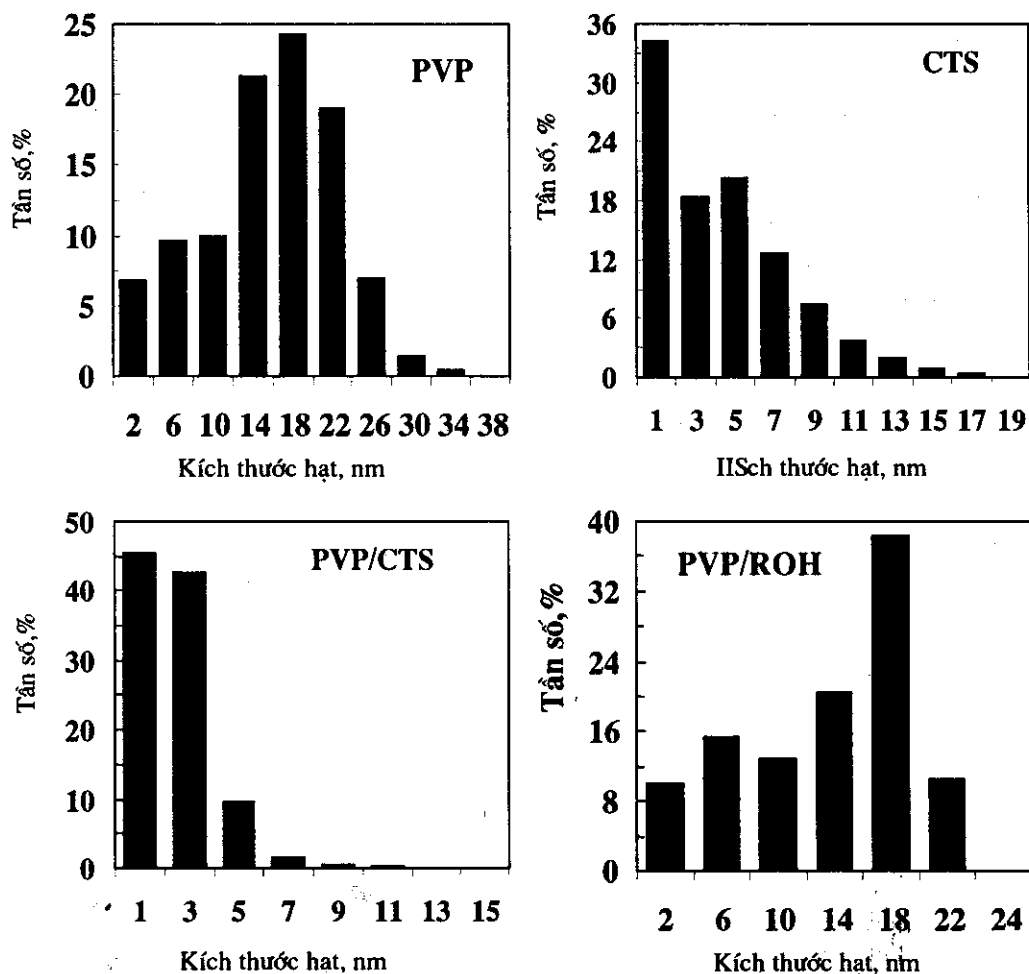
Hình 3. Ảnh TEM của bạc nano

#### 4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu chế tạo dung dịch keo bạc nano (10mM) bằng phương pháp chiếu xạ  $\gamma$  Co-60 sử dụng PVP, CTS và hỗn hợp của chúng làm chất ổn định.

Kích thước trung bình của hạt bạc nano chế tạo được là  $15,96 \pm 0,51 \text{ nm}$  (PVP);  $5,55 \pm 0,25 \text{ nm}$  (CTS);  $2,92 \pm 0,05 \text{ nm}$  (PVP/CTS) và  $11,44 \pm 2,07 \text{ nm}$  (PVP/Etanol) tại liều xạ chuyển hóa bão hòa tương ứng là 28; 20; 24 và 24kGy.

Sử dụng hỗn hợp chất ổn định PVP/CTS cho kích thước hạt bạc nano nhỏ nhất ( $\sim 3 \text{ nm}$ ).



Hình 4. Phân bố kích thước hạt bạc nano

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. Uldrich, D. Newberry - Công nghệ nano-Đầu tư và đầu tư mạo hiểm (sách dịch), NXB Trẻ, TP.HCM 2006.
2. <http://lifesilver.com/safety.htm>.
3. S. Silver et al. - Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds, J. Ind. Microbiol. Biotechnol. **33** (2006) 627-634.
4. B.D. Du, Đ.V. Phú, N. Triệu, N.Q. Hiến - Nghiên cứu chế tạo bạc nano bằng phương pháp chiếu xạ, Tạp chí Hóa học & ứng dụng **3** (63) (2007) 40-43.
5. N.D. Nghia, H.M. Ha - Synthesis and characterization of silver nanoparticles, The 4<sup>th</sup> Vietnam-Japan Joint Seminar, Dalat, Vietnam, March 02-04, 2006.
6. Bộ Y tế - Danh mục hóa chất diệt khuẩn được phép sử dụng trong lĩnh vực gia dụng và y tế, Quyết định số 09/2006/QĐ-BYT, 07/02/2006.

7. Z. Zhang, B. Zhao, L. Hu - PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes, *J. Solid State Chem.* **121** (1996) 105-110.
8. H.S. Shin et al. - Mechanism of growth of colloidal silver nanoparticles by polyvinyl pyrrolidone in  $\gamma$ -irradiated silver nitrate solution, *J. Colloid and Interface Sci.* **274** (2004) 89-94.
9. M.K. Temgire, S.S. Joshi - Optical and structural studies of silver nanoparticles, *Radiat. Phys. Chem.* **71** (2004) 1039-1044.
10. S. Remita et al. - Radiation induced synthesis of silver nanoshells formed onto organic micelles, *Eur. Phys. J. D* **34** (2005) 231-233.
11. B. Soroushian et al. - Radiolysis of silver ion solutions in ethylene glycol: solvated electron and radical scavenging yields, *Radiat. Phys. Chem.* **72** (2005) 111-118.
12. D. Meisel - Radiation effect on nanoparticles, *IAEA-TECDOC-1438* (2004) 125-136.
13. M. Risbud et al. - Growth modulation of fibroblasts by chitosan-polyvinyl pyrrolidone hydrogel: Implication for wound managements?, *J. Biosci.* **25** (2000) 25-31.
14. V.T.K. Lăng và cs - Nghiên cứu sử dụng chất kháng khuẩn kết hợp với chiếu xạ liều thấp để bảo quản thịt ghe, *Đề tài CS/05/07-01, TP.HCM* 01/2006.

## SUMMARY

### RADIATION INDUCED SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER NANOPARTICLES STABILIZED BY POLYVINYL PYRROLIDONE/CHITOSAN

Colloidal silver nanoparticles (10 mM) were synthesized by  $\gamma$ Co-60 irradiation using polyvinyl pyrrolidone (PVP), water soluble chitosan (WSC) and mixture of PVP/WSC as stabilizers. Saturated conversion doses ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ ) and maximum absorption wavelengths ( $\lambda_{\text{max}}$ ) were determined by UV-Vis spectra to be of 28 kGy (405.5 nm), 20kGy (418.5 nm), 24 kGy (415.0 nm) and 24 kGy (407.0 nm) for PVP1%, WSC0.5%, PVP1%/WSC0.5% and PVP1%/ethanol1M, respectively. Results of the conversion doses indicated that WSC and ethanol plays a role in scavenging the  $\cdot\text{OH}$  occurring from radiolysis of water, which reduced the conversion dose from 28 kGy (PVP1%) to 20 kGy (WSC0.5%) and 24 kGy (PVP1%/ethanol1M). The average size of silver nanoparticles was characterized by transmission electron microscopy (TEM) as  $15.96 \pm 0.51$  nm (PVP 1%),  $5.55 \pm 0.25$  nm (CTS0.5%),  $2.92 \pm 0.05$  nm (PVP1%/WSC0.5%) and  $11.44 \pm 2.07$  nm (PVP 1%/ethanol1M). The obtained result of silver nanoparticle sizes showed that WSC exhibited the effect of reducing silver nanoparticle size in colloids, especially the mixture of PVP/WSC that reduced the size of silver nanoparticle from ~16 nm (PVP1%) to about 3 nm (PVP 1%/WSC0.5%).

*Địa chỉ:*

*Nhận bài ngày 22 tháng 5 năm 2007*

Đặng Văn Phú, Nguyễn Triệu, Võ Thị Kim Lăng, Nguyễn Quốc Hiến,

Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ, Viện NLNT Việt Nam

Bùi Duy Du, Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng, Viện KH & CN Việt Nam.

Bùi Duy Cam, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội.