

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ**

**NGUYỄN VĂN ĐÔNG**

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC HẠT  
NANO BẠC NHẪM ỨNG DỤNG TRONG DIỆT KHUẨN**

**CHUYÊN NGÀNH: QUANG HỌC**

**THÁI NGUYÊN – 2018**

## LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc tới TS. Phạm Minh Tân và TS. Vũ Xuân Hòa - Những người Thầy đã tận tình hướng dẫn và truyền cho tôi những kiến thức, kinh nghiệm nghiên cứu khoa học trong suốt quá trình hoàn thành bản luận văn này.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến các thầy, các cô Khoa Vật lý và Công nghệ - Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên, trong suốt hai năm qua, đã truyền đạt những kiến thức quý báu để chúng tôi hoàn thành tốt luận văn này.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến Ban Giám hiệu và các thầy cô giáo Trường THPT Chuyên Hưng Yên, nơi tôi công tác đã tạo mọi điều kiện để tôi được tham gia khóa học và hoàn thành luận văn.

Cuối cùng tôi xin được cảm ơn tới gia đình và bạn bè. Những người luôn ở bên cạnh và ủng hộ tôi, đã cho tôi những lời khuyên và động viên tôi hoàn thành luận văn.

Xin chân thành cảm ơn!

*Thái Nguyên, ngày 10 tháng 10 năm 2018*

**Học viên**



**Nguyễn Văn Đông**

## MỤC LỤC

DANH MỤC BẢNG BIỂU .....	i
DANH MỤC HÌNH VẼ.....	ii
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT .....	v
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	4
1.1. Tổng quan về các hạt nano.....	4
1.1.1. Các hạt vi cầu.....	4
1.1.2. Chấm lượng tử .....	5
1.1.3. Các hạt kim loại .....	6
1.2. Hạt nano bạc.....	6
1.2.1. Sơ lược về tính chất và đặc tính của bạc .....	6
1.2.2. Tính chất vật lý của Ag.....	7
1.2.3 Tính chất quang của nano bạc.....	7
1.2.3.1. Phổ hấp thụ plasmon (absorption plasmon spectra) .....	7
1.2.3.2. Hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt.....	9
1.2.3.3. Sự phụ thuộc các tính chất quang vào kích thước hạt .....	9
1.2.3.4. Sự phụ thuộc các tính chất quang vào hình dạng hạt –lý thuyết Gans .....	12
1.2.4. Một số phương pháp chế tạo hạt nano bạc .....	14
1.2.4.1. Phương pháp khử hóa học .....	14
1.2.4.2. Phương pháp khử sinh học .....	16
1.2.4.3. Phương pháp khử vật lý.....	16
1.2.4.4. Phương pháp quang hóa chế tạo nano Ag sử dụng đèn LED xanh. ....	18
1.3. Ứng dụng các hạt nano bạc .....	22
1.3.1. Ứng dụng trong diệt khuẩn .....	22
1.3.2. Các ứng dụng khác .....	24
1.3.2.1. Trong y tế, mỹ phẩm.....	24
1.3.2.2. Vật dụng, trang thiết bị .....	25
1.3.2.3. Xử lý môi trường: Màng lọc nước thải nano bạc.....	25
CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM.....	26
2.1. Hóa chất và dụng cụ.....	26

2.1.1. Thiết bị .....	26
2.1.2. Hóa chất .....	26
2.2.. Chế tạo hạt nano bạc bằng phương pháp quang hóa (Chiếu bằng đèn LED) ....	26
2.2.1. Chuẩn bị .....	26
2.2.2. Các bước tiến hành thực nghiệm .....	27
2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của các thông số phản ứng đến quá trình hình thành hạt nano bạc. ....	29
2.2.3.1. Thay đổi độ pH dung dịch mầm .....	29
2.2.3.2. Thay đổi nồng độ chất khử NaBH <sub>4</sub> dung dịch mầm.....	30
2.2.3.3. Thay đổi thời gian chiếu LED, nhiệt độ .....	30
2.3. Khảo sát tính kháng khuẩn của hạt keo nano bạc với khuẩn Escherichia coli (E. coli) và Salmonella .....	36
2.4. Các phương pháp khảo sát đặc trưng của vật liệu .....	36
2.4.1. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM) .....	36
2.4.2. Nhiễu xạ tia X (XRD) .....	37
2.4.3. Phổ hấp thụ .....	38
<b>CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>	<b>41</b>
3.1. Phổ hấp thụ của hạt nano bạc (AgNPs) .....	41
3.2. Hình thái và kích thước hạt .....	43
3.3. Phân tích cấu trúc .....	46
3.4. Khảo sát các điều kiện ảnh hưởng đến chất lượng mẫu .....	46
3.4.1. Thời gian chiếu LED .....	47
3.4.2. Ảnh hưởng của độ pH.....	49
3.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất khử NaBH <sub>4</sub> .....	52
3.5. Thử nghiệm về tính kháng khuẩn.....	54
<b>KẾT LUẬN VÀ HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO .....</b>	<b>56</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>	<b>58</b>

## DANH MỤC BẢNG BIỂU

<i>Bảng 2.1: Danh mục dung dịch các hóa chất dùng trong thực nghiệm.....</i>	27
<i>Bảng 2.2: Thay đổi độ pH của dung dịch mầm.....</i>	30
<i>Bảng 2.3: Thay đổi nồng độ chất khử <math>\text{NaBH}_4</math> của dung dịch mầm.....</i>	30
<i>Bảng 2.4: Thay đổi thời gian chiếu LED với mẫu pH=6,0.....</i>	31
<i>Bảng 2.5: Thay đổi thời gian chiếu LED với mẫu pH=7,4.....</i>	32
<i>Bảng 2.6: Thay đổi thời gian chiếu LED với mẫu pH=8,5.....</i>	33
<i>Bảng 2.7: Thay đổi thời gian chiếu LED với mẫu pH=9,4.....</i>	34
<i>Bảng 2.8: Thay đổi thời gian chiếu LED và thay đổi tỷ lệ nồng độ <math>[\text{NaBH}_4]/[\text{AgNO}_3]</math>.....</i>	35
<i>Bảng 3.1: Cực đại hấp thụ plasmon của mầm và của các hạt nano bạc được chiếu LED theo thời gian.....</i>	49

## DANH MỤC HÌNH VẼ

<i>Hình 1.1. Biểu diễn vùng bước sóng phát quang của các chấm lượng tử có kích thước khác nhau được làm từ một số vật liệu.....</i>	<i>5</i>
<i>Hình 1.2. Sự dao động plasmon của hạt nano bạc dưới tác dụng của bức xạ điện từ.....</i>	<i>8</i>
<i>Hình 1.3. (A) Phổ UV-vis và (B) màu của các dung dịch nano bạc có kích thước từ 5-100 nm.....</i>	<i>8</i>
<i>Hình 1.4. Phổ hấp thụ cộng hưởng Plasmon của các hạt nano vàng kích thước 9, 22, 48 và 99 nm.....</i>	<i>11</i>
<i>Hình 1.5. Sự phụ thuộc phổ hấp thụ plasmon bề mặt vào kích thước của thanh nano vàng với các tỷ lệ tương quan: <math>R = 2,7</math>; <math>R = 3,3</math>.....</i>	<i>12</i>
<i>Hình 1.6. Cấu trúc hóa học của citrate.....</i>	<i>18</i>
<i>Hình 1.7. Phổ hấp thụ của dung dịch tiền chất Ag trước và sau khi thêm <math>\text{NaBH}_4</math>.....</i>	<i>19</i>
<i>Hình 1.8. Phổ hấp thụ của dung dịch hỗn hợp gồm <math>\text{AgNO}_3</math>, citrate và BSPP....</i>	<i>19</i>
<i>Hình 1.9. Mô hình oxi hóa citrate theo đề xuất của Redmond, Wu và Brus.....</i>	<i>20</i>
<i>Hình 1.10. Tổng quát quá trình phát triển nano Ag dạng đĩa tam giác từ Ag dạng cầu.....</i>	<i>21</i>
<i>Hình 1.11. Một số hình dạng tiêu biểu của quá trình chuyển đổi hình thái học theo Ref.....</i>	<i>21</i>
<i>Hình 1.12. Cấu trúc tế bào.....</i>	<i>22</i>
<i>Hình 1.13. Ảnh TEM của tế bào vi khuẩn E. coli không tiếp xúc với hạt bạc (a) và tiếp xúc với hạt bạc (b) và hình ảnh phóng đại (c và d).....</i>	<i>23</i>
<i>Hình 1.14. Ứng dụng của nano bạc vào khâu trang y tế và thuốc bôi khử trùng..</i>	<i>24</i>
<i>Hình 1.15. Ứng dụng của nano bạc vào thiết bị công nghệ.....</i>	<i>25</i>
<i>Hình 2.1. Sơ đồ tạo mầm.....</i>	<i>28</i>
<i>Hình 2.2. Hệ thống chiếu LED tạo hạt nano bạc.....</i>	<i>29</i>
<i>Hình 2.3. Thử nghiệm diệt khuẩn E. coli và Salmonella bằng hạt nano bạc.....</i>	<i>36</i>

<b>Hình 2.4.</b> Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử truyền qua .....	37
<b>Hình 2.5.</b> Minh họa về mặt hình học của định luật nhiễu xạ Bragg .....	38
<b>Hình 2.6.</b> Sơ đồ hệ đo phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến .....	39
<b>Hình 2.7.</b> Mô tả định luật Lambert-Beer.....	39
<b>Hình 2.8.</b> Sơ đồ hệ đo hấp thụ quang UV-Vis .....	40
<b>Hình 3.1.</b> Phổ hấp thụ plasmon của các hạt AgNPs sau khi được chế tạo bằng phương pháp cảm quang dưới sự kích thích của LED (mẫu có pH=9,4) gồm: mầm, hạt AgNPs sau khi chiếu LED 2h và 5h. ....	41
<b>Hình 3.2.</b> Hình thái kích thước hạt AgNPs được chế tạo bằng phương pháp cảm quang dưới chiếu sáng đèn LED trong 2h. (a), (b) - Ảnh TEM của các hạt AgNPs mầm ở các độ phóng đại khác nhau. (d) – là phân bố mật độ kích thước hạt của hình (b). (c)- Ảnh TEM của các hạt đĩa AgNPs dạng tam giác. (f)- Ảnh TEM phóng to của 2 đĩa AgNPs dạng tam giác.....	45
<b>Hình 3.3.</b> Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu AgNPs với $[NaBH_4]:[AgNO_3]=5:1$ , và 100 $\mu$ l TSC (2,5 mM). Đường màu đỏ là thể hiện của mầm và đường màu đen là của đĩa nano dạng tam giác sau khi chiếu LED trong 2h .....	46
<b>Hình 3.4.</b> Ảnh hưởng của thời gian chiếu LED (công suất 0,51 mW/cm <sup>2</sup> ) lên sự phát triển của mẫu AgNPs có pH=8,5. (a)- Phổ hấp thụ của mầm và của 11 mẫu khi tăng dần thời gian chiếu LED (0,5h; 1h; 1,5h; 2h; 2,5h; 3h; 3,5h; 4h; 5h; 36h và 76h). (b)- Vị trí các đỉnh phổ cực đại thay đổi theo thời gian chiếu LED. (c) – Phân phóng to của vị trí các cực đại phổ hấp thụ plasmon phụ thuộc vào thời gian chiếu LED trong khoảng 0-5h. (d)- Ảnh chụp kỹ thuật số màu sắc của các dung dịch chứa các AgNPs theo thời gian chiếu LED.....	48
<b>Hình 3.5.</b> Phổ hấp thụ của các mẫu mầm với các độ pH khác nhau (pH=6; 7,4; 8,5; 9,4) .....	49
<b>Hình 3.6.</b> Ảnh hưởng của pH lên phổ hấp thụ plasmon của các AgNPs. (a)- pH=6; (b)-pH=7,4; (c)-pH=8,5 và (d)-pH=9,4 .....	50

- Hình 3.7.** So sánh phổ hấp thụ plasmon của các mẫu có pH khác nhau ứng với thời gian chiếu sáng khác nhau. (a)- 1h; (b)- 2h; (c)- 4h và (d)-5h..... 52
- Hình 3.8.** Phổ hấp thụ của các hạt AgNPs mầm với các tỷ lệ  $[NaBH_4]:[AgNO_3]$  thay đổi: 5:1; 5:2; 5:3; 5:4 và 5:5 ..... 53
- Hình 3.9.** Ảnh hưởng của nồng độ chất khử lên phổ hấp thụ plasmon của các AgNPs ở các thời gian chiếu LED khác nhau. (a)- 1h; (b)- 2h; (c)- 3h và (d)-4h...54
- Hình 3.10.** Thử kháng khuẩn của các mầm AgNPs đối với vi khuẩn *Salmonella* và khuẩn *E. coli*. (a) - mẫu mầm AgNPs với tỷ lệ nồng độ  $[NaBH_4]/[AgNO_3]=5:4$  và  $[NaBH_4]:[AgNO_3]=5:5$ , KS là kháng sinh penicillin làm đối chứng. (b) – Mẫu mầm AgNPs với tỷ lệ nồng độ  $[NaBH_4]:[AgNO_3]=5:4$  và  $[NaBH_4]:[AgNO_3]=5:5$ ..... 55



## DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

STT	Ký hiệu	Tên đầy đủ	Tên tiếng Việt
1	AgNPs	Silver nanoparticles	Nano bạc
2	SPR	Surface Plasmon Resonance	Cộng hưởng Plasmon bề mặt
3	UV-Vis	Ultraviolet – Visible	Máy đo quang phổ hấp thụ
4	TEM	Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
5	FTIR	Fourier Transformation Infrared spectroscopy	Phổ hồng ngoại
6	<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>	Vi khuẩn <i>E. coli</i>

## MỞ ĐẦU

Trên thế giới, công nghệ nano đã và đang trở thành cuộc cách mạng để đổi mới và sáng tạo các sản phẩm công nghệ mới. Ứng dụng các vật liệu kích thước nano là vấn đề được quan tâm nhiều trong lĩnh vực khoa học và công nghệ nano. Trong những năm gần đây các vật liệu có kích thước nano được đặc biệt quan tâm nghiên cứu chế tạo và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Khi kích thước của vật liệu giảm xuống đến thang nano mét thì vật liệu đó bị chi phối bởi hiệu ứng giam cầm lượng tử. Chính do có hiệu ứng này mà vật liệu có những tính chất đặc biệt và tạo nguồn cảm hứng cho các nhà khoa học nghiên cứu. Những nghiên cứu về các vật liệu có kích thước nano rất phong phú và đa dạng như nghiên cứu chế tạo các vật liệu (vật liệu bán dẫn, vật liệu quang học, thông tin quang, ...), nghiên cứu cơ bản các tính chất về cấu trúc, tính chất quang, tính chất điện - từ, và các ứng dụng của nó. Các vật liệu nano thể hiện các tính chất quang, điện tử và từ đặc biệt mà ở các vật liệu khối không có. Bằng sự điều khiển thay đổi kích thước nano của chúng, các tính chất quang học có thể được kiểm soát để làm tăng chức năng quang đặc biệt và tạo ra các tính chất quang mới cũng như là có thể tích phân được nhiều chức năng vào một linh kiện đa chức năng. Đặc biệt các vật liệu cấu trúc nano còn được ứng dụng rất tốt trong y sinh.

Từ lâu, bạc nano được biết đến là chất có tính năng kháng khuẩn hiệu quả. Bạc nano có khả năng hạn chế và tiêu diệt sự phát triển của nấm mốc, vi khuẩn và thậm chí là cả virus. Bạc và các dạng muối bạc đã được sử dụng rộng rãi từ đầu thế kỷ XIX đến giữa thế kỷ XX để điều trị các vết bỏng và khử khuẩn. Các nghiên cứu chỉ ra rằng bạc có khả năng tiêu diệt đến 650 loài vi khuẩn [1]. So với các phương pháp khử khuẩn truyền thống, bạc có hiệu quả diệt khuẩn cao, không tạo sản phẩm phụ gây độc với môi trường, nước sau khi khử khuẩn không bị tái nhiễm.

Hiệu quả của bạc có thể được tăng lên gấp nhiều lần khi ở kích thước nano. So với bạc ở kích thước micro hoặc lớn hơn, các hạt nano bạc có diện tích bề mặt lớn, khi được phân bố đều trong môi trường làm tăng khả năng tiếp xúc với các chất tham gia, do đó làm tăng hiệu quả làm việc của vật liệu.