

# Tổng hợp xanh hạt nano bạc phân tán tốt dưới sự bảo vệ của tác nhân hydroxypropylmethyl cellulose

Nguyễn Thị Hà, Lê Thị Ngọc Hoa, Nguyễn Thị Bích Tuyền, Nguyễn Thị Kim Lộc, Nguyễn Thái Ngọc Uyên, Vũ Năng An\*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## TÓM TẮT

Bài báo trình bày việc tổng hợp hạt nano Ag (Ag NPs) bằng phương pháp khử hóa học, đơn giản và thân thiện với môi trường. Bạc nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ), hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) và glucose lần lượt được sử dụng làm tiền chất bạc, chất bảo vệ và chất khử. Ảnh hưởng của nồng độ  $\text{AgNO}_3$ , nồng độ glucose, hàm lượng HPMC, thời gian và nhiệt độ của phản ứng lên sự hình thành của Ag NPs đã được khảo sát. Tính chất của Ag NPs được phân tích bằng ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM), quang phổ tử ngoại-khả kiến (UV-Vis) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả cho thấy khi hàm lượng HPMC là 0,01%; nồng độ  $\text{AgNO}_3$  là 0,05 M và nồng độ chất khử glucose là 0,4% thì phản ứng xảy ra tốt nhất trong thời gian 9 giờ ở  $90^\circ\text{C}$ . Ag NPs được điều chế nhờ chất bảo vệ là HPMC có cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện (FCC), dạng hình cầu với kích thước từ 8 – 12 nm. Thế zeta của dung dịch keo Ag sau phản ứng có giá trị là -37,21 mV. Ngoài ra, bài báo đã đề xuất phương pháp xác định hàm lượng Ag NPs gián tiếp thông qua việc tách Ag NPs ra khỏi dung dịch keo bằng cách keo tụ, sử dụng chất điện ly là muối  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Bằng phương pháp này, hàm lượng Ag NPs tổng hợp được sau phản ứng có giá trị là 22 ppm.

**Từ khóa:** Hạt nano Ag, hydroxypropylmethyl cellulose, khử hóa học, phương pháp keo tụ

## MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, các hạt nano bạc (Ag NPs) đã thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu do chi phí chế tạo thấp, hiệu quả cao cùng các đặc tính quang học và điện tử độc đáo. Vật liệu này cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn trong các lĩnh vực như xúc tác<sup>1</sup>, kháng khuẩn<sup>2</sup>, lớp phủ dẫn điện và cảm biến<sup>3,4</sup>. Nhiều phương pháp đã được nghiên cứu để tổng hợp Ag NPs, như khử bằng bức xạ UV<sup>5</sup>, xử lý vi sóng<sup>6</sup>, phân hủy nhiệt<sup>7</sup>, phương pháp điện phân<sup>8</sup>, cấy ion<sup>9</sup>, khử hóa học<sup>10,11</sup>... Trong đó, khử hóa học là một trong những phương pháp được sử dụng phổ biến do có thể tổng hợp Ag NPs với kích thước đồng nhất với quy trình và thiết bị đơn giản<sup>12-14</sup>. Tuy nhiên, các quá trình khử hóa học thông thường đều sử dụng chất khử, chất ổn định và/hoặc dung môi độc hại<sup>14-16</sup>. Điều này làm hạn chế tiềm năng ứng dụng của Ag NPs trong lĩnh vực sinh học. Ngoài ra, theo các kết quả nghiên cứu về độc tính của Ag NPs đối với con người và môi trường đã được công bố gần đây<sup>17-20</sup> các chất ổn định hoặc chất bảo vệ Ag NPs sử dụng trong quá trình tổng hợp có vai trò quan trọng đối với độc tính và khả năng kháng khuẩn của vật liệu. Vì vậy, mặc dù hiện nay nhiều phương pháp “xanh” đã được nghiên cứu để tổng hợp Ag NPs từ các hóa chất không độc hại và thân thiện với môi trường<sup>21-24</sup>, thì

bên cạnh đó cũng cần phải phát triển các quy trình tổng hợp Ag NPs có sử dụng các chất bảo vệ hữu hiệu để không những nâng cao hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu mà còn giảm thiểu các tác dụng phụ có thể xảy ra.

Trên quan điểm sử dụng các chất bảo vệ “xanh”, cellulose đang thu hút được sự quan tâm đặc biệt trong việc điều chế Ag NPs. Cellulose có khả năng phân hủy sinh học và tương thích sinh học. Trong đó, carboxymethyl cellulose (CMC)<sup>25</sup>, hydroxypropyl cellulose (HPC)<sup>26</sup> và cellulose vi tinh thể (MCC)<sup>27</sup> đã được nghiên cứu để tổng hợp Ag NPs. Bằng phương pháp khử hóa học, Dong Chunfa cùng các cộng sự (2014)<sup>28</sup> đã sử dụng chất khử là glucose cùng chất bảo vệ là hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) để tổng hợp Ag NPs. Kết quả cho thấy HPMC có tác dụng ổn định hiệu quả đối với Ag NPs, với sản phẩm Ag NPs thu được có kích thước phân bố 3 – 17 nm. Tuy nhiên, nghiên cứu này không đề cập đến độ nhớt và phân tử lượng của HPMC đã sử dụng cũng như ảnh hưởng của hàm lượng HPMC đến hình thái, kích thước của Ag NPs. Ngoài ra, mặc dù là chất khử thân thiện môi trường nhưng glucose lại có hoạt tính yếu nên dung dịch Ag sau phản ứng chứa đồng thời cả Ag NPs và ion  $\text{Ag}^+$ . Do đó, độ chuyển hóa từ ion  $\text{Ag}^+$  thành Ag NPs cũng là một thông số quan trọng cần quan tâm.

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

### Liên hệ

Vũ Năng An, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Email: vnana@hcmus.edu.vn

### Lịch sử

- Ngày nhận: 27-1-2022
- Ngày chấp nhận: 30-8-2022
- Ngày đăng: 30-9-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i3.1164



### Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Trích dẫn bài báo này:** Hà N T, Hoa L T N, Tuyền N T B, Lộc N T K, Uyên N T N, An V N. Tổng hợp xanh hạt nano bạc phân tán tốt dưới sự bảo vệ của tác nhân hydroxypropylmethyl cellulose. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(3):2181-2192.

Một cách gián tiếp, hàm lượng Ag NPs được xác định dựa trên sự thay đổi giữa hàm lượng ion  $Ag^+$  ban đầu và hàm lượng ion  $Ag^+$  còn lại sau quá trình khử. Hàm lượng Ag NPs cũng có thể xác định trực tiếp bằng cách cô lập Ag NPs ra khỏi dung dịch keo bạc sau phản ứng. Tuy nhiên, đối với các hệ dung dịch keo bạc có kích thước nhỏ ( $< 10$  nm), việc cô lập Ag NPs là rất khó. Một số phương pháp đã được đề nghị để xác định được đồng thời hàm lượng Ag NPs và ion  $Ag^+$  trong dung dịch keo bạc, bao gồm cả phương pháp phân tích quang phổ như phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) và khối phổ ICP-MS<sup>29</sup>, các phương pháp vật lý như đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 400 – 420 nm<sup>30</sup>, các phương pháp điện hóa như quét thế vòng tuần hoàn (CV – cyclic voltammetry)<sup>31</sup>, cực phổ (voltammetry)<sup>32</sup>, điện di, đo độ dẫn, thậm chí là các phương pháp đơn giản như chuẩn độ ion  $Ag^+$ ... Hầu hết các phương pháp này đều có hạn chế vì nguyên nhân chính là do mẫu ở dạng dung dịch keo, tồn tại đồng thời cả Ag NPs và ion  $Ag^+$  hấp phụ trên bề mặt Ag NPs.

Bài báo trình bày việc tổng hợp Ag NPs bằng phương pháp khử dung dịch, sử dụng chất bảo vệ là HPMC cùng chất khử là glucose. Quá trình tổng hợp Ag NPs được tiến hành ở các điều kiện khác nhau về nhiệt độ, thời gian, nồng độ  $AgNO_3$ , hàm lượng HPMC và hàm lượng chất khử glucose nhằm tìm hiểu rõ hơn sự ảnh hưởng của các yếu tố này đến sự hình thành của Ag NPs. Ngoài ra, do dung dịch Ag NPs sau khi tổng hợp có bản chất là hệ keo rắn-lỏng với kích thước pha rắn nhỏ (chỉ vài nm) nên đã xác định hàm lượng Ag NPs gián tiếp thông qua việc tách Ag NPs ra khỏi dung dịch keo bằng cách keo tụ, sử dụng chất điện ly là muối  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Đây chính là điểm khác biệt và cũng là tính mới của bài báo. Hàm lượng của Ag NPs được xác định dựa trên sự thay đổi của nồng độ  $Ag^+$  ban đầu và nồng độ  $Ag^+$  còn lại sau quá trình khử.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu

Hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) được cung cấp bởi hãng Shin-etsu (Nhật Bản), với các thông số kỹ thuật như sau: độ nhớt của dung dịch 2% (khối lượng) là 100.000 mPa-s (cps) tại 20°C; thành phần methoxy là 19,0 – 24,0% và hydroxypropyl là 4,0 – 12,0%.  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , glucose, cùng tiền chất của Ag là  $AgNO_3$  đều là dạng thương mại, có xuất xứ từ Trung Quốc. Tất cả các hóa chất đều được sử dụng trực tiếp và pha trong nước cất 2 lần mà không qua bất kỳ quá trình tinh chế nào.

### Quy trình tổng hợp nano bạc (Ag NPs)

Các hạt nano Ag (Ag NPs) được tổng hợp bằng phương pháp dung dịch trên cơ sở tham khảo quy trình của Dong Chunfa cùng các cộng sự<sup>28</sup>, sử dụng chất bảo vệ là HPMC cùng với glucose làm chất khử. Đầu tiên, 0,01 g HPMC được thêm vào 70 mL nước, khuấy từ và gia nhiệt ở 50°C cho đến khi HPMC tan hoàn toàn, thu được dung dịch trong suốt. Tiếp đến, 10 mL dung dịch  $AgNO_3$  0,05 M được nhỏ giọt từ từ trong 30 phút vào dung dịch HPMC. Hỗn hợp được khuấy liên tục trong suốt quá trình thêm  $AgNO_3$  vào để thu được dung dịch  $Ag^+/HPMC$ . Sau đó, 20 mL dung dịch glucose 2% được thêm vào dung dịch trên (tổng thể tích dung dịch mỗi lần thực hiện phản ứng là 100 mL). Dung dịch phản ứng cuối cùng được khuấy liên tục trong 5 giờ tại nhiệt độ xác định. Nhiệt độ khảo sát được thay đổi từ 30°C đến 100°C và mỗi phản ứng được thực hiện độc lập với nhiệt độ tăng 10°C nhằm tìm ra nhiệt độ phản ứng tối ưu. Sau đó, phản ứng lại được khảo sát ở các thời gian khác nhau từ 0,5 giờ đến 10 giờ tại nhiệt độ tối ưu ở các hàm lượng hóa chất tương tự như trên. Ngoài ra, để khảo sát vai trò của  $AgNO_3$ , glucose và HPMC đến hình thái, kích thước của Ag NPs, các phản ứng ở cùng điều kiện thời gian và nhiệt độ như trên đã được thực hiện ở các nồng độ dung dịch  $AgNO_3$ , nồng độ glucose và nồng độ HPMC khác nhau.

Kích thước và hình thái của Ag NPs được xác định qua ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị JEM 1400 (JEOL) với thế gia tốc 100 kV. Mẫu đo TEM được nhỏ lên trên lưới đồng và phủ lên một lớp carbon mỏng, tiếp đến mẫu được sấy khô trước khi phân tích. Mẫu khô dạng bột được phân tích nhiễu xạ tia X (XRD-D2 PHARASER, Bruker), sử dụng bức xạ  $Cu K\alpha$  với bước sóng  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  cùng góc quét  $2\theta$  từ 10° đến 80° với bước chuyển 0,02°/phút. Phổ hấp thụ UV-Vis của các dung dịch được đo tại nhiệt độ phòng bằng máy quang phổ UV-VIS-NIR-V670 (Jasco), trong vùng bước sóng từ 200 – 800 nm, với tốc độ 400 nm/phút. Sự ổn định của dung dịch nano Ag sau khi tổng hợp được xác định thông qua giá trị thế zeta được phân tích trên thiết bị Zetasizer Nano ZS (Malvern).

### Xác định độ chuyển hóa $Ag^+$ thành Ag

Nồng độ của Ag NPs được xác định dựa trên sự thay đổi giữa nồng độ  $Ag^+$  ban đầu và nồng độ ion  $Ag^+$  còn lại sau quá trình khử. Nồng độ Ag NPs được xác định gián tiếp thông qua việc tách Ag NPs ra khỏi dung dịch keo bằng cách keo tụ, sử dụng  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Trong dung dịch keo sau phản ứng, tồn tại đồng thời Ag ở kích thước nm và ion  $Ag^+$  hấp

phụ trên bề mặt Ag. Với bản chất là một muối điện ly mạnh,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  đã điện ly thành cation  $\text{Al}^{3+}$  và anion  $\text{NO}_3^-$ . Cation  $\text{Al}^{3+}$  với mật độ điện tích cao cạnh tranh và giải hấp ion  $\text{Ag}^+$  ra khỏi bề mặt Ag. Anion  $\text{NO}_3^-$  không những không làm kết tủa  $\text{Ag}^+$  mà còn làm tăng nồng độ ion trong dung dịch. Do sự chật hẹp của không gian, các ion này nén chặt và làm mỏng lớp điện kép của hạt keo. Lúc này các hạt keo bạc không còn giữ được lực đẩy cần thiết dẫn đến tập hợp lại với nhau, tăng kích thước và sa lắng.

Phương pháp keo tụ bằng  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  được thực hiện như sau: Đầu tiên, chuẩn bị 4 bercher 100 mL (được ký hiệu theo thứ tự A, B, C và D), mỗi bercher có chứa 20,00 mL dung dịch nano bạc đã tổng hợp. Tiếp đến, cho vào các bercher muối  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  với khối lượng lần lượt là A (1,00 g), B (5,00 g), C (15,00 g) và D (30,00 g).

Màu sắc của các dung dịch khi thêm muối  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  được trình bày ở Hình 1. Khi tăng lượng muối ngâm nước cho vào dung dịch thì dung dịch có màu nhạt hơn do bị pha loãng. Các dung dịch được khuấy nhẹ trong 5 phút, sau đó tiếp tục ghi nhận sự thay đổi màu sắc sau các khoảng thời gian 1 phút, 30 phút, 60 phút và 90 phút.

Sau 90 phút, khi màu sắc của cả 4 bercher không còn thay đổi thì tất cả các mẫu được ly tâm, loại bỏ phần rắn và thu lại dung dịch. Phần dung dịch sau ly tâm được đo phổ hấp thụ UV-Vis trong khoảng bước sóng từ 200 – 800 nm. Kết quả UV-Vis của các dung dịch thu được ở các bercher A, B và C đều xuất hiện mũi hấp thụ trong khoảng bước sóng 400 – 420 nm, đặc trưng cho cộng hưởng plasmon bề mặt của Ag NPs<sup>28</sup>. Riêng dung dịch được cô lập từ bercher D, sau ly tâm trong suốt và không xuất hiện mũi hấp thụ trong khoảng bước sóng 400 – 420 nm trên phổ UV-Vis. Điều này cho thấy sau thời gian 90 phút, Ag NPs trong bercher D đã bị keo tụ và cô lập hoàn toàn ra khỏi dung dịch.

Tiếp đến, phân tích phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên thiết bị 240FS AA- Agilent của dung dịch ban đầu và dung dịch của bercher D. Kết quả AAS từ mẫu dung dịch ban đầu, là tổng nồng độ Ag NPs và  $\text{Ag}^+$ . Kết quả thu được từ dung dịch sau ly tâm là nồng độ  $\text{Ag}^+$  trong dung dịch. Như vậy nồng độ Ag NPs (ppm) thu được sau phản ứng được tính theo công thức (1):

$$\text{Nồng độ Ag NPs (ppm)} = (\text{Tổng nồng độ Ag NPs và Ag}^+) - (\text{Nồng độ Ag}^+) \quad (1)$$

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

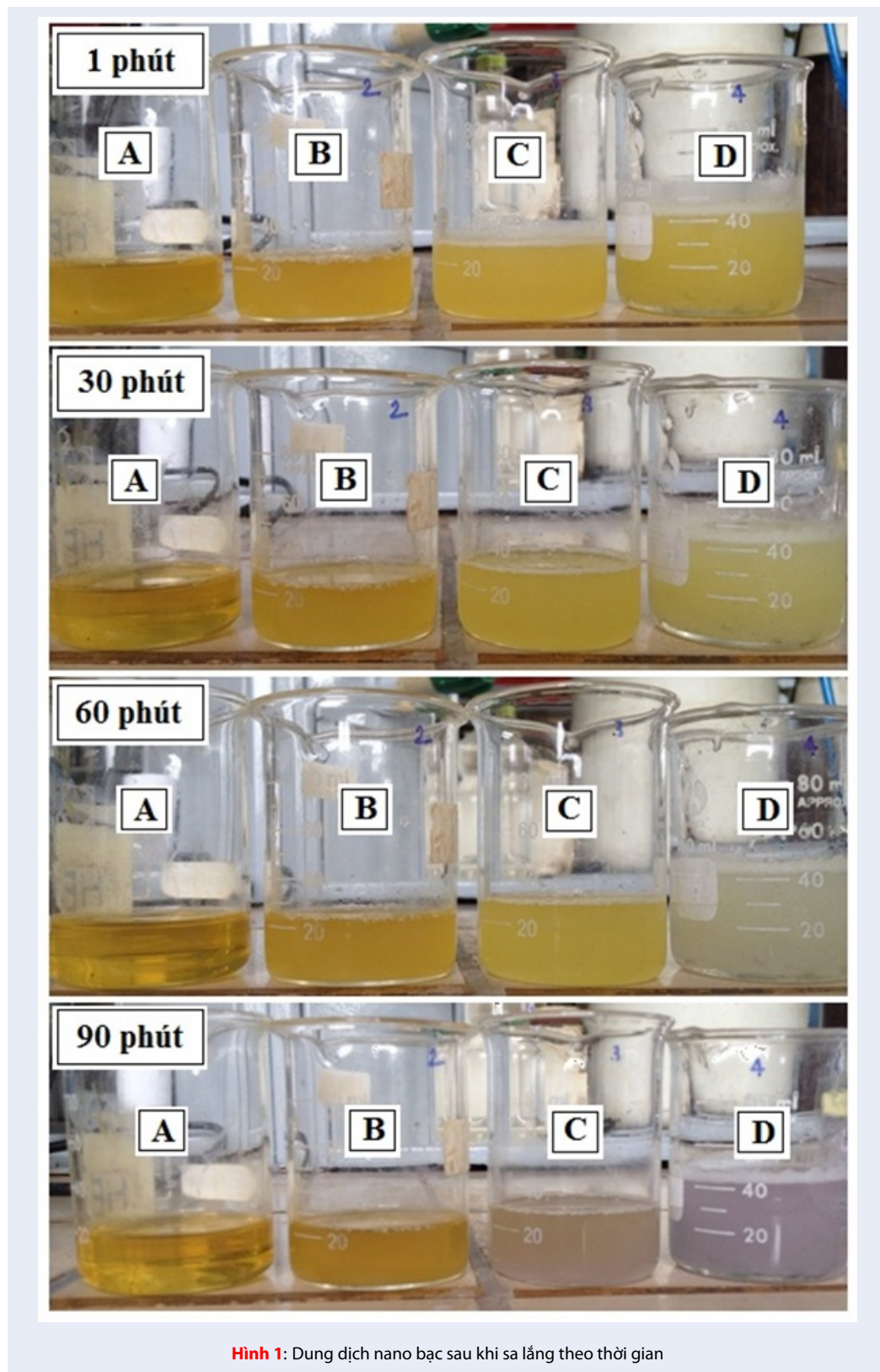
### Khảo sát sự thay đổi điều kiện tổng hợp Ag NPs

Hình 2 là phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch nano bạc thay đổi theo nhiệt độ và thời gian phản ứng. Kết quả

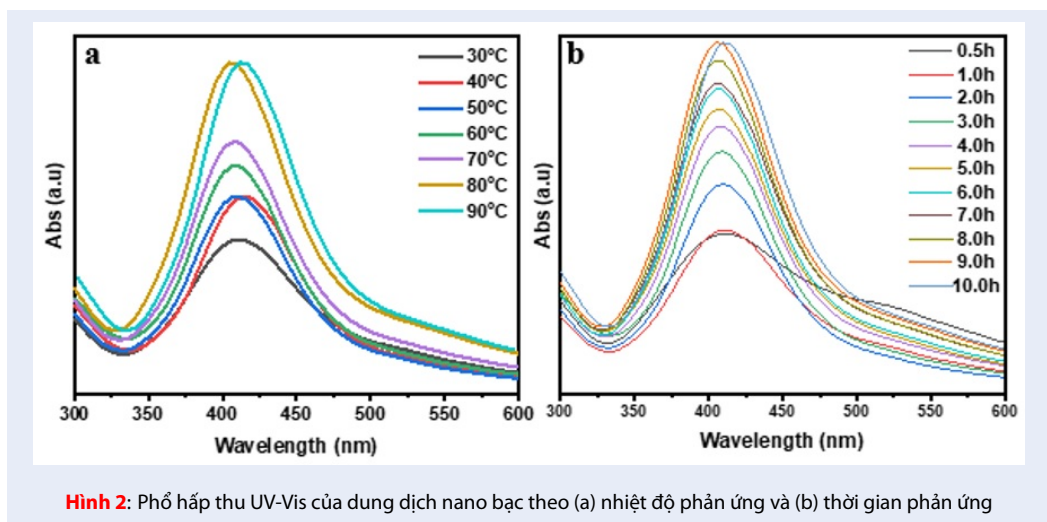
cho thấy đa số dung dịch đều xuất hiện mũi hấp thụ ở bước sóng 400 – 420 nm, đặc trưng cho cộng hưởng plasmon bề mặt của Ag NPs<sup>28</sup>.

Khi phản ứng thực hiện tại nhiệt độ phòng (nhiệt độ dung dịch khoảng 27 – 30°C), dung dịch có hiện tượng bị đục và tạo nhiều bọt, không xuất hiện màu vàng đặc trưng của dung dịch nano bạc. Hiện tượng này cũng quan sát được khi thực hiện phản ứng tại 40°C và 50°C. Nguyên nhân là do HPMC sử dụng tan hoàn toàn trong nước ở nhiệt độ 50°C để hình thành dung dịch  $\text{Ag}^+/\text{HPMC}$ . Khi nhiệt độ thấp hơn 50°C, một lượng HPMC không tan làm cho dung dịch bị đục, tạo bọt và cản trở quá trình khử ion  $\text{Ag}^+$  tạo Ag NPs của glucose. Chính vì lý do đó mà tại ba nhiệt độ khảo sát này, mũi hấp thụ ở bước sóng 400 – 420 nm có cường độ hấp thụ thấp trong phổ UV-Vis. Khi nhiệt độ phản ứng là 60°C mới quan sát được dung dịch phản ứng có màu vàng và đậm dần khi nhiệt độ lên đến 90°C. Khi nhiệt độ phản ứng là 100°C, hệ phản ứng có sự mất ổn định khi chất bảo vệ HPMC bị kết tụ. Nguyên nhân có thể là do sự mất nước xảy ra liên tục khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ chuyển pha. Sản phẩm thu được chuyển sang màu nâu và sa lắng hoàn toàn khi dung dịch được làm nguội về nhiệt độ phòng. Kết quả phổ UV-Vis cũng cho thấy khi tăng nhiệt độ từ 30°C đến 80°C thì vị trí mũi hấp thụ gần như không đổi. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ phản ứng lên 90°C, mũi hấp thụ dịch chuyển về vùng bước sóng dài hơn, mặc dù cường độ hấp thụ tương đương nhau. Nguyên nhân là do ở 90°C, độ linh động của các chuỗi mạch HPMC tăng nên khả năng bảo vệ Ag NPs giảm. Vật liệu có thể kết tụ lại và làm tăng kích thước của Ag NPs. Chính điều này làm cho mũi cộng hưởng plasmon bề mặt của Ag NPs dịch chuyển về bước sóng dài hơn. Trên cơ sở các hiện tượng thu được cùng kết quả phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch nano bạc theo nhiệt độ tại Hình 2a, cho thấy nhiệt độ 90°C là nhiệt độ phản ứng thích hợp để tiếp tục khảo sát các yếu tố tiếp theo.

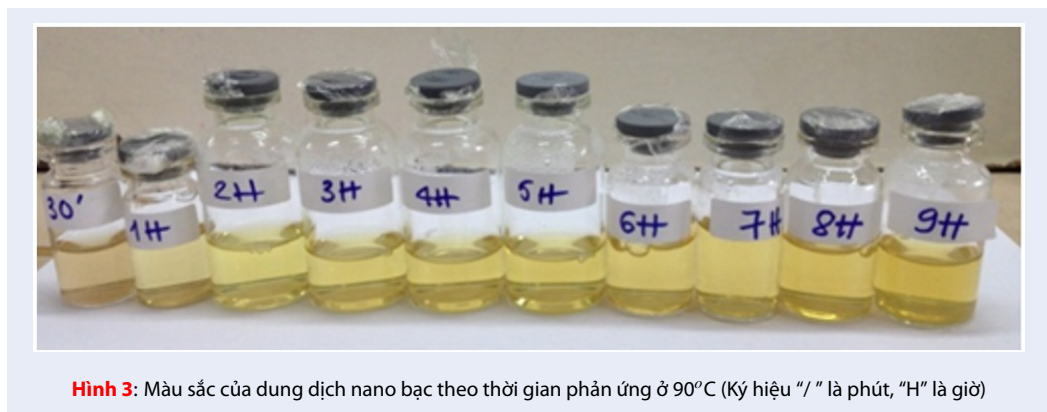
Khi thực hiện phản ứng ở 90°C, trong khoảng 15 – 60 phút từ khi glucose được thêm vào, dung dịch chuyển từ trong suốt sang màu hồng nhạt. Lúc này, trong dung dịch đã có sự hình thành Ag NPs, sau đó theo thời gian nồng độ Ag NPs tăng dần và dung dịch chuyển sang màu vàng đặc trưng của Ag NPs (Hình 3). Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch nano bạc theo thời gian phản ứng tại 90°C (Hình 2b) cho thấy khi tăng thời gian phản ứng thì cường độ mũi hấp thụ tăng, cường độ cao nhất thu được sau 9 giờ phản ứng. Nếu thực hiện phản ứng trong 10 giờ, cường độ mũi hấp thụ không tăng mà mũi hấp thụ còn có sự dịch chuyển về bước sóng dài hơn. Điều này là do sự tăng kích thước của Ag NPs nên có thể thấy 9



Hình 1: Dung dịch nano bạc sau khi sa lắng theo thời gian



Hình 2: Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch nano bạc theo (a) nhiệt độ phản ứng và (b) thời gian phản ứng



Hình 3: Màu sắc của dung dịch nano bạc theo thời gian phản ứng ở 90°C (Ký hiệu “/” là phút, “H” là giờ)

giờ là khoảng thời gian phù hợp cho phản ứng tổng hợp Ag NPs.

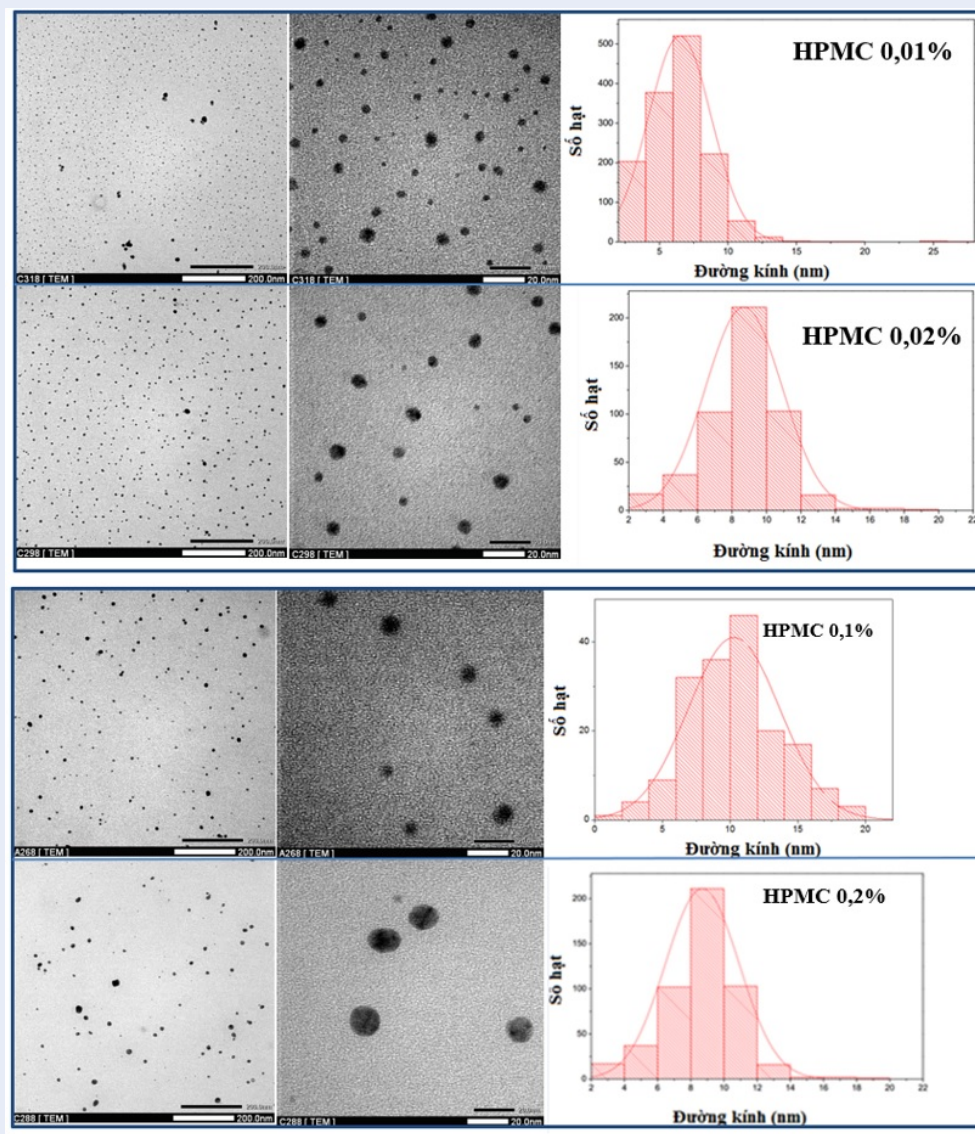
Như vậy, kết quả khảo sát về thời gian và nhiệt độ phản ứng cho thấy với hàm lượng chất bảo vệ HPMC sử dụng là 0,01%, phản ứng xảy ra tốt ở 90°C trong thời gian 9 giờ với nồng độ AgNO<sub>3</sub> ban đầu là 0,05 M và nồng độ glucose là 0,4%. Với mục đích khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất bảo vệ HPMC lên hình thái và kích thước của Ag NPs, nghiên cứu đã tiến hành tổng hợp Ag NPs ở các hàm lượng HPMC khác nhau bao gồm 0,01%; 0,02%; 0,1% và 0,2%. Phổ UV-Vis của dung dịch Ag NPs được tổng hợp ở các hàm lượng HPMC khác nhau được thể hiện trên Hình 4. Kết quả ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước của Ag NPs tổng hợp ở các hàm lượng HPMC khác nhau được thể hiện trên Hình 5.

Kết quả phổ UV-Vis (Hình 4) cho thấy khi tăng hàm lượng HPMC lên từ 0,01% đến 0,1% (gấp 10 lần) thì vị trí mũi hấp thụ đặc trưng cho cộng hưởng plasmon bề mặt của Ag NPs không bị dịch chuyển. Khi sử dụng hàm lượng HPMC lên tới 0,2% thì mũi hấp

thụ này dịch chuyển nhẹ về vùng có bước sóng thấp hơn. Điều này là do lúc này nồng độ HPMC trong dung dịch quá nhiều, các chuỗi mạch của HPMC đã bao bọc các “mầm” tinh thể của Ag NPs, ngăn cản sự phát triển kích thước của Ag NPs. Các hạt nano Ag trong trường hợp này có kích thước nhỏ hơn so với các hạt được tổng hợp trong dung dịch có hàm lượng HPMC nhỏ hơn 0,2%.

Kết quả thống kê về phân bố kích thước của các mẫu qua ảnh TEM, được xử lý bằng phần mềm *ImageJ* (phiên bản 1.49v) và *Origin Pro 8.6*, dựa trên 3 hình chụp khác nhau của cùng 1 mẫu ở thang đo 200 nm được trình bày ở Bảng 1.

Như vậy, kết quả thống kê trên cho thấy HPMC có khả năng bảo vệ cho sự hình thành của Ag NPs rất tốt. Kích thước nhỏ nhất của Ag NPs thu được là 2,70 nm khi sử dụng nồng độ HPMC là 0,01%. Khi tăng nồng độ HPMC lên 0,02% và 0,2% (gấp 20 lần), kích thước nhỏ nhất của Ag NPs cũng không thay đổi. Kết quả ảnh TEM (Hình 5) cho thấy khi sử dụng HPMC ở nồng độ 0,01% thì Ag NPs tồn tại trong dung dịch

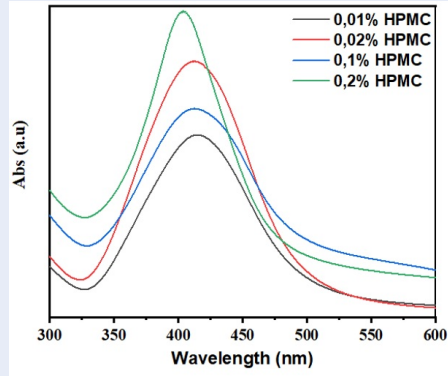


**Hình 5:** Ảnh TEM và phân bố kích thước của Ag NPs khi sử dụng chất bảo vệ HPMC ở các hàm lượng khác nhau

**Bảng 1:** Tóm tắt kết quả về phân bố kích thước của các mẫu qua ảnh TEM

Mẫu	Kích thước nhỏ nhất (nm)	Trung vị (nm)	Kích thước lớn nhất (nm)	Độ lệch chuẩn
*HPMC 0,01%	2,70	6,34	26,57	2,30
*HPMC 0,02%	2,70	8,76	19,97	2,22
*HPMC 0,1%	1,91	10,12	19,97	3,40
*HPMC 0,2%	2,70	8,54	19,99	2,30
**Glucose 1,0%	1,89	5,35	29,72	3,65
**Glucose 3,0%	2,70	7,41	30,18	2,79

\*Điều kiện phản ứng:  $[Ag^+] = 0,05 M$ , Glucose 0,4%,  $T = 90^\circ C$ ,  $t = 9$  giờ \*\*Điều kiện phản ứng:  $[Ag^+] = 0,05 M$ , HPMC 0,01%,  $T = 90^\circ C$ ,  $t = 9$  giờ.



**Hình 4:** Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch nano bạc khi sử dụng chất bảo vệ HPMC ở các nồng độ khác nhau

có mật độ cao và kích thước các hạt tương đối đồng đều. Ag NPs có độ đa phân tán thấp, kích thước phân bố trong khoảng nhỏ hơn 15 nm. Các hạt kích thước trên 15 nm xuất hiện không đáng kể. So với kết quả công bố của nhóm Dong Chunfa<sup>28</sup>, thì kết quả ghi nhận của Ag NPs được tổng hợp trong nghiên cứu này có phần tốt hơn, mặc dù nồng độ chất bảo vệ HPMC được sử dụng ít hơn. Nguyên nhân là do khả năng bảo vệ Ag NPs có thể liên quan đến thành phần methoxy và hydroxypropyl trong cấu trúc HPMC. Đây chính là điểm mà nghiên cứu của nhóm Dong Chunfa cùng các cộng sự chưa đề cập đến.

### **Ảnh hưởng của nồng độ AgNO<sub>3</sub> và glucose trong quá trình tổng hợp Ag NPs**

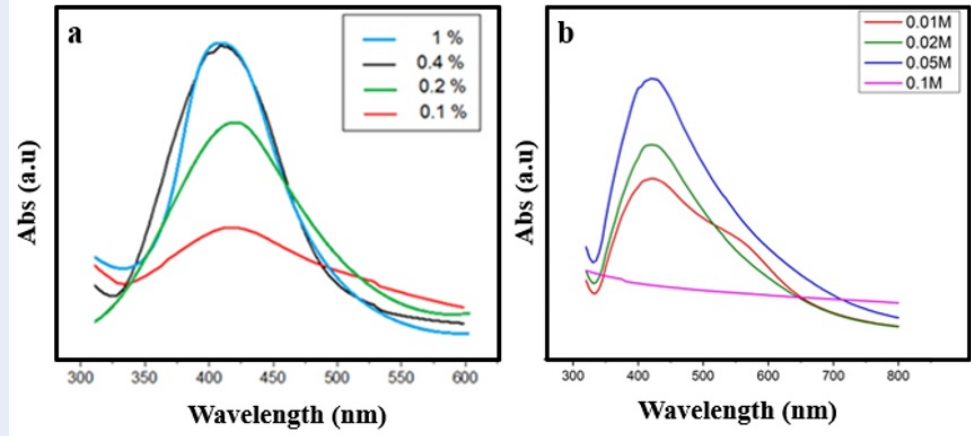
Từ các kết quả trên cho thấy độ chuyển hóa Ag<sup>+</sup> thành Ag khi sử dụng glucose là chất khử trong điều kiện tổng hợp đã chọn là khá thấp. Đây là nhược điểm chung khi sử dụng chất khử để tạo Ag NPs từ Ag<sup>+</sup> là các tác nhân thân thiện với môi trường. Trong nghiên cứu này, khi thực hiện phản ứng ở 90°C trong 9 giờ với nồng độ AgNO<sub>3</sub> và HPMC là 0,05 M và 0,01% ở các nồng độ glucose khác nhau (0,1; 0,2; 0,4 và 1,0%) thì có kết quả UV-Vis được hiển thị trên Hình 6a. Kết quả cho thấy khi nồng độ glucose tăng từ 0,1% đến 0,4% thì cường độ hấp thụ UV-Vis cũng sẽ tăng. Tuy nhiên, khi nồng độ glucose tăng từ 0,4% lên đến 1,0%, cường độ hấp thụ UV-Vis không thay đổi. Ngoài ra, độ chuyển hóa Ag<sup>+</sup> thành Ag khi phân tích bằng AAS cũng cho kết quả tương tự khi sử dụng glucose ở nồng độ 0,4 và 1,0%. Chính vì lý do đó nên đối với hệ phản ứng tổng hợp Ag NPs ở 90°C trong 9 giờ từ dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,05 M và chất bảo vệ HPMC 0,01% thì nồng độ chất khử glucose được sử dụng tối ưu là 0,4%. Khi sử dụng glucose ở nồng độ cao, độ chuyển hóa Ag<sup>+</sup>

thành Ag không những không tăng mà lại còn làm quá trình khử xảy ra nhanh. Hệ quả là làm cho số lượng các mầm kết tinh trong dung dịch nhiều, dẫn đến Ag NPs tụ tập lại và tạo ra hạt có kích thước lớn. Điều này có thể được nhận thấy dựa vào kết quả thống kê về phân bố kích thước của Ag NPs tại Bảng 1 và qua ảnh TEM của Ag NPs khi sử dụng glucose ở nồng độ 1% và 3% (Hình 7).

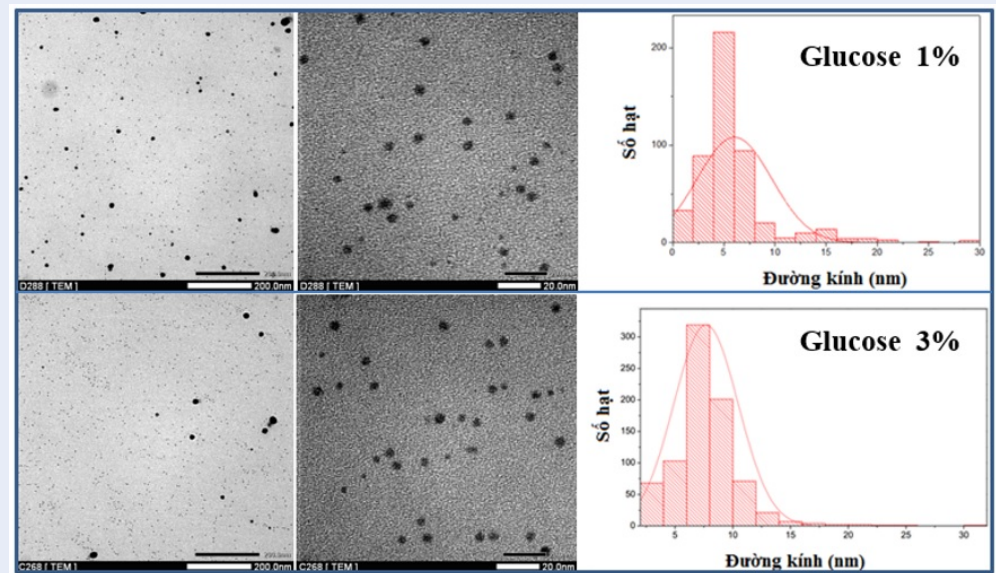
Như vậy, khi cố định nồng độ HPMC là 0,01% và tăng nồng độ chất khử là glucose lên thì kích thước lớn nhất của Ag NPs tăng nhưng độ chuyển hóa không thay đổi. Điều này cho thấy để sử dụng glucose làm chất khử với đặc tính thân thiện môi trường, nên sử dụng glucose với nồng độ 0,4% và chất bảo vệ là HPMC với nồng độ 0,01% để tạo ra Ag NPs có kích thước nhỏ và đồng đều hơn. Ngoài ra, kết quả trên một lần nữa cũng cho thấy hiệu quả bảo vệ Ag NPs tốt của HPMC. Khi sử dụng HPMC ở nồng độ 0,01%, mặc dù nồng độ glucose tăng lên khá nhiều (từ 0,4% lên đến 3%) nhưng kích thước của Ag NPs thu được vẫn tương đương nhau.

Ảnh hưởng của nồng độ AgNO<sub>3</sub> được khảo sát bằng việc thực hiện phản ứng ở các nồng độ dung dịch AgNO<sub>3</sub> khác nhau bao gồm 0,01 M; 0,02 M; 0,05 M và 0,1 M. Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis của các dung dịch phản ứng ở các nồng độ AgNO<sub>3</sub> khác nhau được hiển thị trên Hình 6b. Ứng với các nồng độ AgNO<sub>3</sub> ban đầu là 0,01 M; 0,02 M và 0,05 M, dung dịch phản ứng đều xuất hiện mũi hấp thụ ở bước sóng 400 – 420 nm, đặc trưng cho cộng hưởng plasmon bề mặt của Ag NPs. Ở nồng độ AgNO<sub>3</sub> 0,01 M và 0,02 M, cường độ hấp thụ thấp hơn so với 0,05 M. Tuy nhiên, khi nồng độ AgNO<sub>3</sub> là 0,1 M, dung dịch phản ứng có màu nâu sậm, chuyển dần sang xám đen và sa lắng nhanh đến khi dung dịch trong suốt. Kết quả phổ UV-Vis của dung dịch trong trường hợp này gần như không quan sát được mũi hấp thụ đặc trưng của Ag NPs trong vùng bước sóng 400 – 420 nm. Như vậy, khi thực hiện phản ứng ở 90°C trong 9 giờ với nồng độ AgNO<sub>3</sub> là 0,1 M và chất khử là glucose 0,4% thì nồng độ HPMC sử dụng là 0,01% không thể bảo vệ được hệ keo có nano bạc. Kết quả là không thể tổng hợp được dung dịch nano bạc bền vững.

Các khảo sát trên cho thấy khi sử dụng chất bảo vệ HPMC với hàm lượng 0,01%, nồng độ AgNO<sub>3</sub> 0,05 M và nồng độ glucose là 0,4%, Ag NPs có hình thái kích thước tốt khi thực hiện phản ứng ở 90°C trong thời gian 9 giờ. Vật liệu Ag NPs tổng hợp trong điều kiện này được tiến hành cô lập và khảo sát một số tính chất đặc trưng.



Hình 6: Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch nano bạc theo (a) nồng độ glucose và (b) nồng độ  $\text{AgNO}_3$



Hình 7: Ảnh TEM và phân bố kích thước Ag NPs khi sử dụng chất khử glucose 1,0% và 3%

### Tính chất của Ag NPs

#### Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ XRD của mẫu rắn cô lập sau phản ứng được hiển thị trên Hình 8. Kết quả XRD đã xác minh sự tồn tại cấu trúc tinh thể của Ag NPs thông qua sự hiện diện của đỉnh nhiễu xạ tại các giá trị  $2\theta = 38,30^\circ$ ;  $44,45^\circ$ ;  $64,55^\circ$  và  $77,48^\circ$  tương ứng với các mặt mạng tinh thể (111), (200), (220) và (311) trong cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC) của Ag NPs (JCPDS No. 87-0717)<sup>28</sup>. Kích thước tinh thể D (nm) của Ag NPs được xác định từ giản đồ XRD theo công thức Debye-Scherrer:  $D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$ . Trong đó D là kích thước tinh

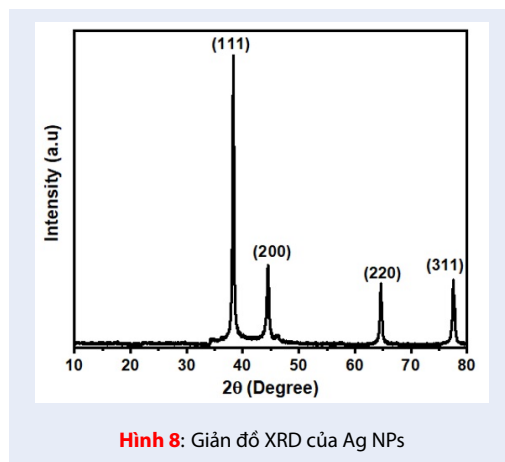
thể,  $\lambda$  là bước sóng của bức xạ tia X (1,5406 Å),  $\beta$  là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (FWHM) và  $\theta$  là góc nhiễu xạ Bragg đo bằng radian<sup>33</sup>. Các giá trị FWHM được tính toán trên phần mềm *Origin Pro 8.6*, bằng cách làm khớp các đỉnh nhiễu xạ với hàm Gaussian. Tiếp đến, bốn giá trị kích thước tinh thể (D) tương ứng với bốn mặt mạng được xác định theo công thức Debye-Scherrer và được liệt kê trên Bảng 2.

Kích thước tinh thể trung bình của Ag NPs là 19,5 nm. Giá trị của khoảng cách giữa các mặt mạng được tính theo định luật Bragg:  $2d \sin \theta = n\lambda$ . Trong đó n là bậc nhiễu xạ, trong trường hợp này n có giá trị bằng 1. Từ bốn giá trị khoảng cách mặt mạng d, hằng số mạng a



**Bảng 2:** Kết quả phân tích XRD của Ag NPs

	2θ	Cos θ (radian)	Sin θ (radian)	FWHM (radian)	Kích thước thể (D) nm	Khoảng cách mặt mạng (d) Å	Chỉ số Miller (hkl)	$h^2 + k^2 + l^2$	Hằng số mạng (a)	Thể tích ô mạng Å <sup>3</sup>
1	38,3096	0,9450	0,3280	0,3508	23,98	2,349	111	3	4,069	67,36
2	44,4797	0,9256	0,3783	0,5626	15,26	2,037	200	4	4,073	67,56
3	64,6270	0,8452	0,5343	0,4668	20,14	1,442	220	8	4,079	67,86
4	77,5600	0,7798	0,6260	0,5475	18,62	1,230	311	11	4,082	68,02



**Hình 8:** Giản đồ XRD của Ag NPs

**Xác định độ chuyển hóa Ag<sup>+</sup> thành Ag**

Nồng độ của Ag NPs tạo thành sau phản ứng được xác định bằng phương pháp keo tụ. Nồng độ của Ag NPs (ppm) của dung dịch ban đầu và dung dịch ly tâm sau quá trình keo tụ được phân tích AAS cho kết quả lần lượt là 578,0 ppm và 337,5 ppm. Như vậy hàm lượng Ag NPs được tính theo công thức (1), (Nồng độ Ag trong dung dịch ban đầu – Nồng độ Ag mẫu dung dịch ly tâm sau keo tụ × 32,96/20) là 22 ppm; trong đó, 20 (g) là khối lượng dung dịch ban đầu và 32,96 (g) là khối lượng dung dịch sau khi đã tính thêm lượng nước có trong 30 (g) muối Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O. Thông qua việc cô lập Ag NPs ra khỏi dung dịch, tiếp đến xác định nồng độ ion Ag<sup>+</sup> còn lại thì nồng độ Ag NPs được xác định đã cô lập được là 22 ppm. Như vậy, có thể kết luận, nồng độ ion Ag<sup>+</sup> còn lại chưa chuyển hóa hết là hơn 500 ppm.

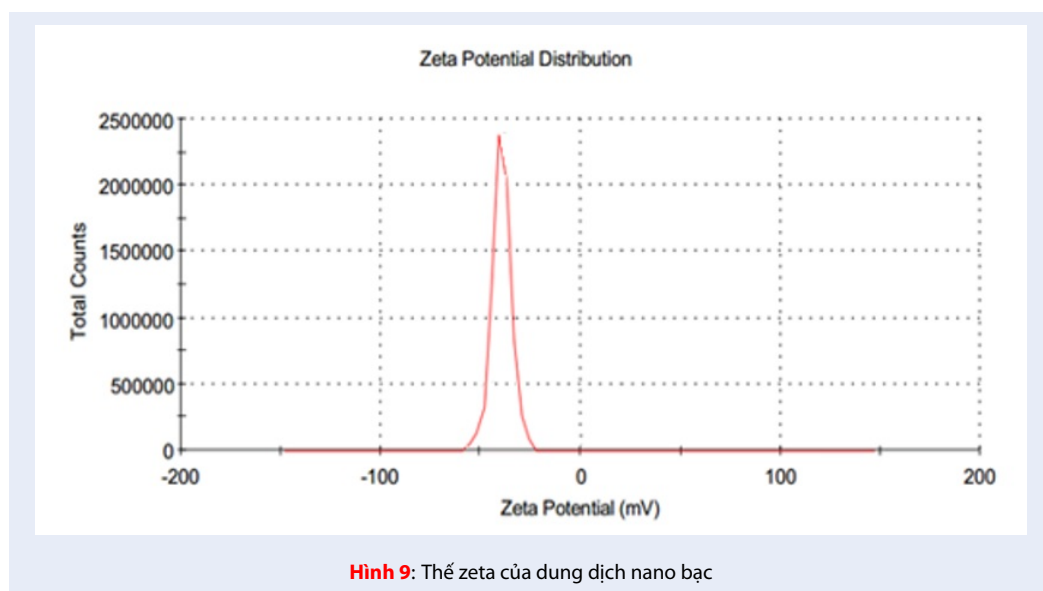
được tính theo công thức:  $a = d\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$ . Giá trị hằng số mạng trung bình xác định được là 4,075 Å. Kết quả này khá phù hợp với giá trị hằng số mạng chuẩn của Ag NPs là 4,0857 Å<sup>34</sup>.

**KẾT LUẬN**

**Thế zeta**

Dung dịch được đo thế zeta nhằm xác định độ ổn định của dung dịch keo Ag. Kết quả thế zeta (Hình 9) cho thấy hệ keo bền và không bị tập hợp. Các hạt keo mang điện dương và có lớp ion nghịch có thể là -37,21 mV. Thế zeta âm hơn -30 mV đủ để duy trì lực đẩy cần thiết, giữ cho các hạt keo không bị tụ lại với nhau<sup>35-37</sup>. Như vậy, các kết quả phân tích trên đã chứng minh rằng Ag NPs đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp khử hóa học với tác nhân khử và chất bảo vệ thân thiện môi trường là glucose (nồng độ 0,4%) và HPMC (nồng độ 0,01%). Ag NPs có dạng hình cầu, kích thước tương đối đồng đều từ 8 – 12 nm. Dung dịch keo Ag sau phản ứng có thế zeta phù hợp để duy trì độ ổn định, tránh hiện tượng kết tụ lại.

Ag NPs đã được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học đơn giản, thân thiện môi trường bằng cách sử dụng chất khử là glucose cùng chất bảo vệ Ag NPs là hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC). Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch AgNO<sub>3</sub>, chất khử glucose, chất bảo vệ HPMC, thời gian và nhiệt độ phản ứng đến sự hình thành của Ag NPs cũng đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, khi sử dụng chất khử glucose nồng độ 0,4%, chất bảo vệ HPMC nồng độ 0,01% ở nhiệt độ phản ứng là 90°C trong 9 giờ thì Ag NPs tạo thành có dạng hình cầu với kích thước tương đối đồng đều từ 8 – 12 nm. Dung dịch keo Ag sau phản ứng có thế zeta là -37,21 mV, đủ để duy trì lực đẩy cần thiết, giữ cho các hạt keo không bị tụ lại với nhau. Đây là những kết quả tiềm năng cho định hướng ứng dụng Ag NPs trong lĩnh vực y sinh. Ngoài ra, bài báo trình bày bước đầu khảo sát phương pháp xác định độ chuyển hóa Ag<sup>+</sup> thành Ag. Hàm lượng Ag NPs được xác định gián tiếp thông qua việc tách Ag NPs ra khỏi dung dịch keo bằng cách keo tụ, sử dụng chất điện ly là muối Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O.



## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số VL2020-18-05. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

## DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

AAS: Phổ hấp thụ nguyên tử  
 Ag NPs: Hạt nano bạc  
 HPMC: Hydroxypropyl methyl cellulose  
 TEM: Kính hiển vi điện tử truyền qua  
 UV-Vis: Phổ tử ngoại khả kiến  
 XRD: Nhiễu xạ tia X

## XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích.

## ĐÓNG GÓP TÁC GIẢ

Nguyễn Thị Hà, Lê Thị Ngọc Hoa, Nguyễn Thị Bích Tuyền, Nguyễn Thị Kim Lộc: thực nghiệm  
 Vũ Năng An, Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Thái Ngọc Uyên: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bhatter KD, Tambade PJ, Dhake KP, Bhanage BM. Silver nanoparticles as an efficient, heterogeneous and recyclable catalyst for synthesis of  $\beta$ -enaminones. *Catalysis Communications*. 2010;11(15):1233-7; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.06.011>.
- Yakout SM, Mostafa AA. A novel green synthesis of silver nanoparticles using soluble starch and its antibacterial activity. *Int J Clin Exp Med*. 2015;8(3):3538-44.
- Kosmala A, Wright R, Zhang Q, Kirby P. Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;129(3):1075-80; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.064>.
- Ryu B-H, Choi Y, Park H-S, Byun J-H, Kong K, Lee J-O, et al. Synthesis of highly concentrated silver nanosol and its application to inkjet printing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005;270:345-51; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.09.005>.
- Liu Y, Chen S, Zhong L, Wu G. Preparation of high-stable silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 2009;78(4):251-5; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.01.003>.
- Wani IA, Ganguly A, Ahmed J, Ahmad T. Silver nanoparticles: ultrasonic wave assisted synthesis, optical characterization and surface area studies. *Materials Letters*. 2011;65(3):520-2; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.003>.
- Shim I-K, Lee YI, Lee KJ, Joung J. An organometallic route to highly monodispersed silver nanoparticles and their application to ink-jet printing. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;110(2-3):316-21; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.02.020>.
- Liu L, Xu X, Ye Y, Ma Y, Liu Y, Lei J, et al. Electrolysis synthetic silver nanoparticles enhanced light emission from CdSe quantum dots. *Thin Solid Films*. 2012;526:127-32; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.123>.
- Popok V, Stepanov A, Odzhaev V. Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantation method and investigation of their optical properties. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2005;72(2):229-34; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10812-005-0060-2>.
- Vitulli G, Bernini M, Bertozzi S, Pitzalis E, Salvadori P, Coluccia SI. Nanoscale copper particles derived from solvated Cu atoms in the activation of molecular oxygen. *Chemistry of Materials*. 2002;14(3):1183-6; Available from: <https://doi.org/10.1021/cm011199x>.
- Khan Z, Hussain JI, Kumar S, Hashmi AA. Silver nanoplates and nanowires by a simple chemical reduction method. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011;86(1):87-92; PMID: 21493047. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.03.025>.
- Raveendran P, Fu J, Wallen SL. A simple and "green" method for the synthesis of Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles. *Green Chemistry*. 2006;8(1):34-8; Available from: <https://doi.org/10.1039/B512540E>.

13. Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*. 2002;298(5601):2176-9; PMID: 12481134. Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1077229>.
14. Liu J, Li X, Zeng X. Silver nanoparticles prepared by chemical reduction-protection method, and their application in electrically conductive silver nanopaste. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;494(1-2):84-7; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.079>.
15. Fabrega J, Luoma SN, Tyler CR, Galloway TS, Lead JR. Silver nanoparticles: behaviour and effects in the aquatic environment. *Environment International*. 2011;37(2):517-31; PMID: 21159383. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.10.012>.
16. Jiang D, Xie J, Chen M, Li D, Zhu J, Qin H. Facile route to silver submicron-sized particles and their catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(5):1975-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.107>.
17. Claudon P, Violette A, Lamour K, Decossas M, Fournel S, Heurtault B. Consequences of isostructural main-chain modifications for the design of antimicrobial foldamers: Helical mimics of host-defense peptides based on a heterogeneous amide/urea backbone. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010;49(2):333-6; PMID: 19957258. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.200905591>.
18. Liu J, Sonshine DA, Shervani S, Hurt RH. Controlled release of biologically active silver from nanosilver surfaces. *ACS nano*. 2010;4(11):6903-13; PMID: 20968290. Available from: <https://doi.org/10.1021/nn102272n>.
19. Tan L, Li J, Liu X, Cui Z, Yang X, Zhu S. Rapid biofilm eradication on bone implants using red phosphorus and near-infrared light. *Advanced Materials*. 2018;30(31):1801808; PMID: 29923229. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201801808>.
20. Li J, Tan L, Liu X, Cui Z, Yang X, Yeung KW. Balancing bacteria-osteoblast competition through selective physical puncture and biofunctionalization of ZnO/polydopamine/arginine-glycine-aspartic acid-cysteine nanorods. *ACS nano*. 2017;11(11):11250-63; PMID: 29049874. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b05620>.
21. Hamelian M, Zangeneh MM, Amisama A, Varmira K, Veisi H. Green synthesis of silver nanoparticles using *Thymus kotschyanus* extract and evaluation of their antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018;32(9):e4458; Available from: <https://doi.org/10.1002/aoc.4458>.
22. Mortazavi-Derazkola S, Ebrahimzadeh MA, Amiri O, Goli HR, Rafiei A, Kardan M, et al. Facile green synthesis and characterization of *Crataegus microphylla* extract-capped silver nanoparticles (CME@Ag-NPs) and its potential antibacterial and anticancer activities against AGS and MCF-7 human cancer cells. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;820:153186; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153186>.
23. Al-Namil DS, Khoury EE, Patra D. Solid-State Green Synthesis of Ag NPs: Higher temperature harvests larger Ag NPs but smaller size has better catalytic reduction reaction. *Scientific Reports*. 2019;9(1):15212; PMID: 31645616. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51693-w>.
24. Suwan T, Khongkhunthian S, Okonogi S. Silver nanoparticles fabricated by reducing property of cellulose derivatives. *Drug Discoveries & Therapeutics*. 2019;13(2):70-9; PMID: 31080206. Available from: <https://doi.org/10.5582/ddt.2019.01021>.
25. Hebeish A, El-Rafie M, Abdel-Mohdy F, Abdel-Halim E, Emam HE. Carboxymethyl cellulose for green synthesis and stabilization of silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. 2010;82(3):933-41; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.020>.
26. Francis L, Balakrishnan A, Sanosh K, Marsano E. Hydroxy propyl cellulose capped silver nanoparticles produced by simple dialysis process. *Materials Research Bulletin*. 2010;45(8):989-92; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.04.007>.
27. Silva AR, Unali G. Controlled silver delivery by silver-cellulose nanocomposites prepared by a one-pot green synthesis assisted by microwaves. *Nanotechnology*. 2011;22(31):315605; PMID: 21747160. Available from: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/31/315605>.
28. Dong C, Zhang X, Cai H. Green synthesis of monodisperse silver nanoparticles using hydroxy propyl methyl cellulose. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;583:267-71; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.207>.
29. Donahue ND, Francek ER, Kiyotake E, Thomas EE, Yang W, Wang L. Assessing nanoparticle colloidal stability with single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2020;412(22):5205-16; PMID: 32627086. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02783-6>.
30. Bindhu MR, Umadevi M, Esmail GA, Al-Dhabi NA, Arasu MV. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles from *Moringa oleifera* flower and assessment of antimicrobial and sensing properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2020;205:111836; PMID: 32172135. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111836>.
31. Vasyliov G, Vorobyova V, Skiba M, Khrokalo L. Green synthesis of silver nanoparticles using waste products (Apricot and black currant pomace) aqueous extracts and their characterization. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020;2020:4505787; Available from: <https://doi.org/10.1155/2020/4505787>.
32. Vidal JC, Torrero D, Menés S, de La Fuente A, Castillo JR. Voltammetric sensing of silver nanoparticles on electrodes modified with selective ligands by using covalent and electropolymerization procedures. Discrimination between silver(I) and metallic silver. *Microchimica Acta*. 2020;187(3):183; PMID: 32088789. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00604-020-4139-5>.
33. Subramaniam S, Kumarasamy S, Narayanan M, Ranganathan M, Rathinavel T, Chinnathambi A, et al. Spectral and structure characterization of *Ferula assafoetida* fabricated silver nanoparticles and evaluation of its cytotoxic, and photocatalytic competence. *Environmental Research*. 2022;204:111987; PMID: 34474035. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111987>.
34. Hassanien AS, Khatoun UT. Synthesis and characterization of stable silver nanoparticles, Ag-NPs: Discussion on the applications of Ag-NPs as antimicrobial agents. *Physica B: Condensed Matter*. 2019;554:21-30; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.11.004>.
35. Shamelii K, Bin Ahmad M, Jazayeri SD, Sedaghat S, Shabanzadeh P, Jahangirian H. Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method. *International Journal of Molecular Sciences*. 2012;13(6):6639-50; PMID: 22837654. Available from: <https://doi.org/10.3390/ijms13066639>.
36. Wan H, Li C, Mahmud S, Liu H. Kappa carrageenan reduced-stabilized colloidal silver nanoparticles for the degradation of toxic azo compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021;616:126325; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126325>.
37. Chen J, Wei D, Liu L, Nai J, Liu Y, Xiong Y. Green synthesis of Konjac glucomannan templated palladium nanoparticles for catalytic reduction of azo compounds and hexavalent chromium. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;267:124651; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124651>.

# Green synthesis of well-dissolved high-stable silver nanoparticles using hydroxypropylmethyl cellulose as a protective agent

Nguyen Thi Ha, Le Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Bich Tuyen, Nguyen Thi Kim Loc, Nguyen Thai Ngoc Uyen, Vu Nang An\*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## ABSTRACT

This paper presented the synthesis of Ag nanoparticles (Ag NPs) by the chemical reduction method which is simple and environmentally friendly. Silver nitrate, hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC), and glucose were used as silver precursors, protective agents, and reducing agents, respectively. The effects of AgNO<sub>3</sub> concentration, glucose concentration, HPMC content, reaction time, and reaction temperature on the formation of Ag NPs were investigated. The properties of Ag NPs were analyzed by transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, and X-ray diffraction (XRD). The results indicated that when the HPMC content was 0.01%, AgNO<sub>3</sub> concentration was 0.05 M and glucose reducing agent concentration was 0.4%, the best reaction occurred in 9 hours at 90°C. The Ag NPs prepared under HPMC protection possessed a face-centered cubic crystal structure (FCC), a spherical shape having average sizes in the range of 8 – 12 nm. The Ag colloidal solution had a suitable zeta potential (-37.21 mV) to maintain the stability and to avoid the agglomeration of Ag NPs. In addition, the paper proposed a method to indirectly determine the Ag NPs content through the separation of Ag NPs from the colloidal solution by coagulation, using the electrolyte Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O.

**Key words:** chemical reduction method, flocculation, hydroxypropylmethyl cellulose, silver nanoparticles

University of Science, VNUHCM,  
Vietnam

## Correspondence

**Vu Nang An**, University of Science,  
VNUHCM, Vietnam

Email: vnan@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 27-1-2022
- Accepted: 30-8-2022
- Published: 30-9-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i3.1164



## Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Cite this article :** Ha N T, Hoa L T N, Tuyen N T B, Loc N T K, Uyen N T N, An V N. **Green synthesis of well-dissolved high-stable silver nanoparticles using hydroxypropylmethyl cellulose as a protective agent.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(3):2181-2192.