

Nghiên cứu tổng quan về nano bạc: Từ tổng hợp đến ứng dụng

A mini review on silver nanoparticles: From synthesis to applications

Võ Thị Quý Vinh^a, Lê Quốc Chơn^{b,*}
Quy Vinh Vo, Quoc Chon Le

^aKhoa Môi trường và Công nghệ Hóa, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Department of Environmental and Chemical Engineering, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

^bTrung tâm Hóa Tiên tiến, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân,
03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam
Center for Advanced Chemistry, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 16/11/2018, ngày phản biện xong: 20/11/2018, ngày chấp nhận đăng: 20/1/2019)

Tóm tắt

Khoa học và công nghệ nano có nhiều ảnh hưởng tích cực đến đời sống con người. Trong số các vật liệu, nano kim loại Bạc (Ag) được nghiên cứu nhiều và có ứng dụng rộng trong đời thường từ máy giặt, thiết bị lọc khí, áo quần, bút tất, đến dụng cụ y tế, thiết bị xử lý nước, xúc tác và các thiết bị điện tử. Nano Ag có nhiều ứng dụng là nhờ tính kháng khuẩn cao, tính dẫn điện, dẫn nhiệt tốt và tính năng xúc tác hiệu quả. Ngoài những ưu điểm, nano Ag cũng đặt ra các thách thức đến môi trường sống. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tóm tắt quá trình phát triển của nano Ag từ tổng hợp cho đến ứng dụng. Các quy trình tổng hợp, kỹ thuật phân tích và những ứng dụng quan trọng của nano Ag, các thách thức và bỏ hớng nghiên cứu trong tương lai sẽ được tóm lược và thảo luận.

Từ khóa: Nano Bạc, tính kháng khuẩn của nano Bạc, tổng hợp nano Bạc, ứng dụng của nano Bạc.

Abstract

Nanoscience and nanotechnology have been brought about great impact on human life. Among the popular materials, nanoparticle of silver has been studied a lot and widely applied in different fields such as washing machine, air filter, clothes, medical devices, wastewater treatment devices, catalysis and electronics. These various implications result from the antimicrobial, optical and catalytic characteristic of silver nanoparticles. Besides, silver nanoparticles also pose some challenges regarding environmental issues. In this mini review, we summarize the pipeline from synthesis and characterization to the applications of silver nanoparticles. Synthesis methods, characterization techniques, significant applications, future research trends and potential challenges of silver nanoparticles are opened up for discussion.

Keywords: Silver nanoparticles, antimicrobial of silver nanoparticle, silver nanoparticle synthesis and applications

1. Giới thiệu

Lịch sử của công nghệ nano có thể được tìm thấy từ những ứng dụng trang trí họa tiết trên gốm sứ, ly tách (Hình 1) ở thế kỷ thứ IX sau công nguyên [1]. Faraday là người đầu tiên tổng hợp hạt nano Au vào năm 1857 và ông gọi là hạt

vàng hoạt tính. Những năm 1940, hạt nano SiO₂ được thương mại hóa ở Mỹ và Đức. Vậ khoa học nano và công nghệ nano thực sự bắt đầu phát triển cách đây tầm 60 năm [1, 2]. Vật liệu nano có kích thước của ít nhất một trong ba chiều nhỏ hơn 100 nm [3]. Kích thước nhỏ này làm cho bề

mặt của hạt có nhiều nguyên tử tiếp xúc với môi trường bên ngoài làm tính chất của vật liệu nano (hóa, quang, xúc tác) rất khác với tính chất của vật liệu khối lớn [4]. Những tính chất đặc trưng của vật liệu nano thu hút nhiều nghiên cứu cơ bản và để tạo sản phẩm thương mại.



Hình 1. Những chiếc cốc Lycurgus thời cổ đại La Mã (thế kỷ thứ IV) được trưng bày ở bảo tàng nước Anh [1]

Trong số các vật liệu được quan tâm có nano Ag [5, 6]. Bạc có nhiều tính chất đặc trưng và hữu ích mà con người đã biết đến từ lâu [7] như tính kháng khuẩn [8, 9], tính xúc tác [10], tính dẫn điện và nhiệt tốt [11, 12]. Các tính chất của nano Ag phụ thuộc vào kích thước, hình dáng và hóa bề mặt [13]. Do đó, nhiều phương pháp tổng hợp được phát triển để khai thác các tính năng của hạt nano Ag. Vì có nhiều nghiên cứu được công bố, và sự ứng dụng rộng rãi của nano Ag khiến cho việc theo dõi cập nhật những thông tin liên quan trở nên khó khăn, và tốn nhiều thời gian. Do đó một nghiên cứu tổng quan ngắn thảo luận về các phương pháp tổng hợp hạt nano Ag và mối tương quan đến tính chất, cùng các hướng ứng dụng là cần thiết. Trên cơ sở đó, một số xu hướng nghiên cứu và phát triển trong tương lai sẽ được đề cập.

2. Các phương pháp tổng hợp nano Ag

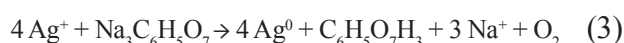
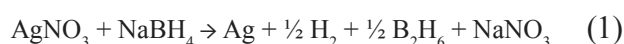
Tính chất của hạt nano Ag phụ thuộc vào nhiều yếu tố: hình dáng, kích thước và sự phân bố kích thước hạt [14]. Do đó, để kiểm soát tốt tính chất của vật liệu, nhiều phương pháp tổng hợp được phát triển [15]. Hạt nano Ag được tổng hợp theo hai hướng (1) từ các nguyên tử kết hợp

lại thành hạt nhỏ, rồi kết dính lại với nhau tạo ra hạt lớn hơn (gọi là bottom-up) và (2) đi từ vật liệu khối lớn, phân chia nhỏ ra thành các hạt có kích thước nano (gọi là top-down) [16 - 18]. Tùy theo phương pháp tiến hành, ta lại chia ra (i) phương pháp hóa học, (ii) phương pháp vật lý và (iii) phương pháp sinh học [19]. Sau đây, chúng tôi sẽ trình bày chi tiết hơn về các phương pháp đó.

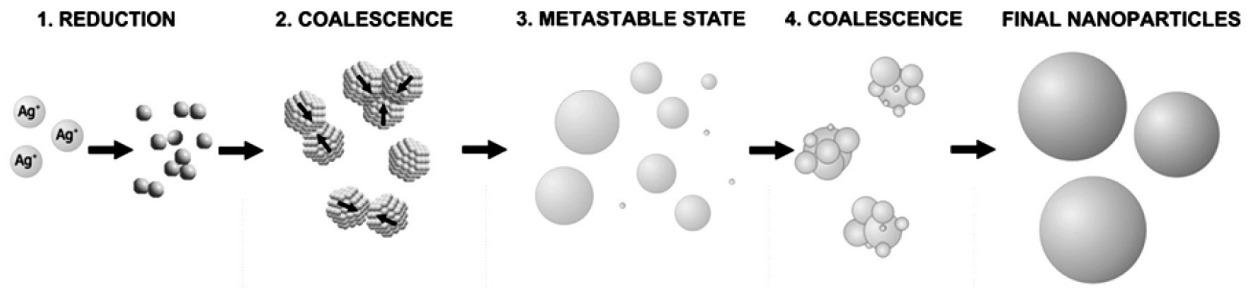
2.1. Phương pháp hóa học

Nguyên tắc của phương pháp này là chuyển electron lên ion Ag^+ để đưa ion về nguyên tử Ag^0 . Các nguyên tử Ag^0 này kết dính với nhau tạo ra hạt Ag có kích thước lớn hơn [20]. Theo phương pháp này, các chất sử dụng gồm nguyên liệu đầu vào chứa ion Ag^+ như Ag_2SO_4 , $AgNO_3$ hay $AgClO_4$, và chất khử như muối citrate [21], borohydride [21], ascorbic acid [22], glucose, formaldehyde [23], ethylene glycol [24] hay dung dịch chiết từ cây [22].

Phương trình khử Ag^+ bằng các chất khử $NaBH_4$, ascorbic acid và citrate có thể được viết gọn như sau [22]:



Sự hình thành hạt nano Ag diễn ra theo trình tự từ ion Ag^+ đến nguyên tử Ag^0 và kết dính lại tạo ra hạt Ag có kích thước vài nm (Hình 2) [25]. Nếu trong dung dịch không có các tác nhân làm bền thì các hạt nhỏ này (gọi là cluster) sẽ liên kết với nhau tạo ra hạt lớn hơn và có thể tách ra khỏi dung dịch. Để duy trì dung dịch nano Ag ta phải sử dụng các chất làm bền. Thông thường là các chất hoạt động bề mặt, ion citrate [21], polyvinyl-pyrrolidone, polyvinyl alcohol [23], hay là ion BH_4^- . Các nhóm chất này ngăn cản sự kết dính của các hạt Ag, duy trì kích thước nhỏ của hạt Ag và như vậy sẽ làm cho dung dịch nano Ag bền trong thời gian dài hơn.



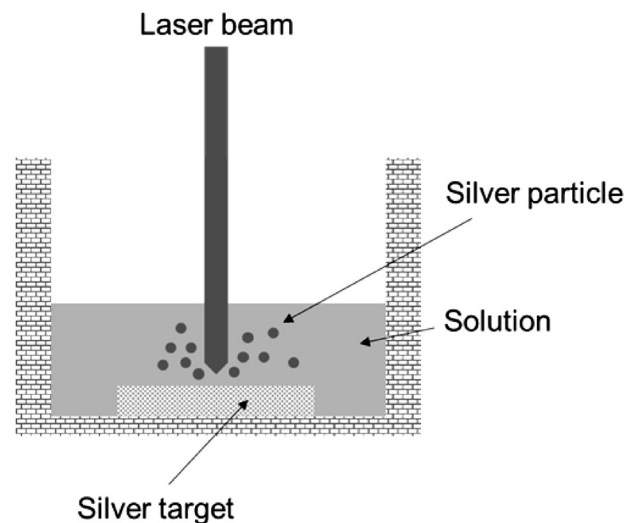
Hình 2. Quá trình hình thành hạt nano Ag: (1) khử, (2) kết dính, (3) bền tạm thời và (4) tụ lại ở trạng thái bền [25]

Phương pháp khử hóa học có ưu điểm dễ thực hiện, chi phí thấp, hiệu suất tổng hợp cao, tuy nhiên những phương pháp này sử dụng các hóa chất có thể gây ô nhiễm môi trường, độc hại như NaBH₄, hydrazine. Để hạn chế sử dụng các chất độc hại, những năm gần đây các chất khử này được thay thế bằng các hóa chất thân thiện môi trường hơn như ascorbic acid, glucose, amino acids, dung dịch chiết từ cây [26], tinh bột [14], enzyme [27, 28], tảo [29] hay dung dịch chiết từ côn trùng [30]. Tuy nhiên, mức độ công nghiệp hóa của các phương pháp này khó hơn, do các chất này thường có tính khử yếu nên hiệu suất thấp, và còn chứa nhiều tạp chất không mang tính khử do đó dung dịch Ag tạo ra không có độ tinh khiết cao.

2.2. Phương pháp vật lý

Ngoài phương pháp hóa học ở trên, nano Ag có thể được tổng hợp theo phương pháp bay hơi – ngưng tụ (evaporation – condensation) [31, 32], phương pháp ăn mòn laser (laser ablation) [33, 34], dùng âm thanh (sono-decomposition), nhiệt phân, in thạch bản (lithography), khử quang hóa (photochemical reduction) [15, 35], hay chiếu xạ tia gamma [36]. Với phương pháp bay hơi – ngưng tụ, kim loại Ag được đưa đến nhiệt độ cao (hơn 2000°C) và bay hơi. Hơi này sẽ ngưng tụ thành hạt kim loại nano Ag khi gặp môi trường lạnh (dòng khí lạnh trợ hay dùng dung môi) [32]. Hạt Ag thu được theo phương pháp này có kích thước tầm 10 - 20 nm. Trong khi đó phương pháp ăn mòn laser cho hạt Ag với kích thước rất nhỏ, 2 - 5 nm [34]. Điều đặc biệt là dung dịch nano

Ag tạo ra theo phương pháp này bền đến nhiều tháng mà không cần sử dụng chất làm bền. Để đạt được kết quả đó, Pyatenko và đồng nghiệp đã sử dụng laser có năng lượng lớn (340 mJ/pulse) và có kích thước chùm tia nhỏ 0.5 mm [34].



Hình 3. Mô hình của phương pháp ăn mòn laser tạo hạt nano Ag trong môi trường dung dịch lỏng

Phương pháp vật lý có ưu điểm là tạo ra hạt nano Ag có kích thước nhỏ, phân bố kích thước hẹp, và độ tinh khiết cao do không dùng hóa chất. Tuy nhiên, chi phí đầu tư thiết bị lớn (như nguồn phóng xạ gamma, laser) và tốn nhiều năng lượng (như sử dụng nhiệt).

2.3. Phương pháp sinh học

Phương pháp này sử dụng các vi khuẩn, nấm, tảo, peptide để tổng hợp tạo hạt Ag [28, 37 - 44]. Ưu điểm của nhóm phương pháp này là thực hiện đơn giản, chi phí thấp, thân thiện môi trường. Ví dụ một số loài vi khuẩn có thể tổng hợp nano Ag cả bên trong lẫn bên ngoài mặt màng tế bào

vi khuẩn [40]. Nguyên lý dựa trên phương pháp khử, các protein của vi khuẩn có khả năng khử đưa ion Ag^+ về dạng nguyên tử tạo tâm kết tinh, phát triển và kết nối tạo hạt nano Ag. Và để sử dụng được phương pháp này, ta cần nuôi cấy vi khuẩn trong môi trường chứa nhiều ion Ag^+ . Đối với nấm, cơ chế tổng hợp nano Ag diễn ra dựa trên khả năng khử của enzyme do nấm tạo ra. Enzyme khử các ions Ag^+ và tạo ra nano Ag. Khi ở trong môi trường chứa nhiều Ag^+ , các ion này sẽ bám lên tế bào nấm nhờ lực hút tĩnh điện giữa màng tế bào tích điện âm và ion Ag^+ tích điện dương. Và các enzyme trên màng tế bào sẽ khử ion Ag^+ để tạo nguyên tử, và dần dần tạo ra nano Ag. Các nghiên cứu cho thấy nấm tạo ra nano Ag có hình cầu, khá đồng nhất. Khác với vi khuẩn - loại có thể tạo ra nano Ag với nhiều

kích thước và hình dáng khác nhau. Tảo biển cũng được sử dụng để tổng hợp nano Ag, điển hình như *Sargassum wightii* tạo ra nano Ag trong dung dịch khá bền vững. Tuy nhiên, với phương pháp sinh học thì khó có thể đạt được khối lượng lớn nano Ag. Vì vậy khả năng nâng cấp để sản xuất ở quy mô công nghiệp là khó khả thi hơn so với phương pháp vật lý và hóa học.

3. Kỹ thuật khảo sát các tính chất đặc trưng của nano Ag

Tính ứng dụng của nano Ag phụ thuộc vào các tính chất của nano Ag. Do đó, khảo sát tính chất của nano Ag là quan trọng, được tiến hành ngay sau quá trình tổng hợp. Một số thiết bị được sử dụng phổ biến cho quá trình khảo sát tính chất nano Ag được tóm tắt trong bảng sau:

Bảng 1. Một số thiết bị phân tích thường dùng cho khảo sát tính chất hạt/sợi nano Ag

Tên phương pháp	Viết tắt	Mục đích khảo sát
Scanning Electron Microscope	SEM	Kích thước, hình dáng (giới hạn tầm 100 - 200 nm)
Tunnelling Electron Microscope	TEM	Kích thước, hình dáng, tinh thể (giới hạn đến vài nm)
Atomic Force Microscope	AFM	Đo hình dáng và kích thước, thể tích hạt 3D
Dynamic light scattering	DLS	Sự phân bố kích thước, có thể đo trong dung dịch
Energy Dispersive X-ray spectroscopy	EDS	Thành phần hóa học, sự phân bố thành phần trên đơn vị diện tích
X-ray photoelectron spectroscopy	XPS	Thành phần hóa học, môi trường hóa học bề mặt
X-ray diffractometry	XRD	Cấu trúc tinh thể, loại tinh thể
UV-Vis spectroscopy	UV-Vis	Đo hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt của hạt nano Ag

4. Các ứng dụng của nano Ag

Ứng dụng của Bạc đã được biết đến từ thời xưa khi người ta dùng bình bằng Bạc đựng nước hay dùng đồng xu bằng kim loại Bạc để kháng khuẩn [45]. Từ thế kỷ thứ XVII, con người cũng dùng kim loại Bạc cho nhiều ứng dụng khác nhau trong chữa bệnh. Từ 1980 đến 2010, thế giới có khoảng 7500 bằng phát minh, sáng chế liên quan đến nano Ag [46]. Điều này cho thấy tiềm năng ứng dụng của nano Ag là rất lớn. Nghiên cứu năm 2011 cho thấy có khoảng trên 300 sản phẩm tiêu dùng sử dụng nano Ag. Trong số các ứng dụng của nano Ag thì chủ yếu là đến từ khả năng kháng khuẩn của nano Ag, sau đó là đặc tính quang học

cho cảm biến, và số khác ứng dụng tính xúc tác. Bạc với kích thước vài micrometre (5 - 10 μm) được ứng dụng rộng rãi trong các thiết bị điện tử nhờ tính dẫn điện cao.

4.1. Ứng dụng làm vật liệu kháng khuẩn

Ứng dụng này dùng Ag dưới dạng hạt nano hay dung dịch ion Ag^+ . Hạt nano được trộn vào trong vật liệu polymer, ceramic để lọc nước, hay tráng lên bề mặt thiết bị y tế [5, 47, 48], giấy [47], sơn kháng khuẩn [49] hay dụng cụ gia dụng như máy giặt, thiết bị điều ẩm, lọc khí, máy điều hòa, quần áo sử dụng trong môi trường y tế, bát tất, miếng lót giày chống mùi hôi. Nano Ag cũng được ứng dụng trong bảo quản thực phẩm, dệt

may. Dạng ion của Bạc (Ag^+) được sử dụng để tẩy thiết bị lọc nước trên nền đất sét để kháng khuẩn.

Tính kháng khuẩn của Bạc còn có tác dụng quan trọng trong chữa bệnh vì hiện nay hiện tượng kháng thuốc kháng sinh của vi khuẩn ngày càng trầm trọng [50 - 52]. Các tổ chức quốc tế đang kêu gọi các nhà khoa học tìm kiếm giải pháp để hạn chế, thay thế một số loại thuốc kháng sinh hiện nay [53, 54]. Các nghiên cứu cho thấy sự kết hợp của Bạc với thuốc kháng sinh như gentamicin, ofloxacin và ampicilin làm tăng khả năng diệt khuẩn lên hai lần so với trường hợp chỉ sử dụng thuốc kháng sinh [55 - 58]. Điều này cho thấy Ag có tác dụng tích cực trong ứng dụng kháng khuẩn gây bệnh. Ngoài ra, nano Ag còn được khảo sát cho các ứng dụng kháng nấm [48], kháng virus, chống sưng tấy, chống ung thư [59] và hạn chế sự phát triển mất cân bằng của mô (anti-angiogenic) [60].

4.2. Ứng dụng làm xúc tác và vật liệu dẫn điện

Bên cạnh các ứng dụng phổ biến cho kháng khuẩn, Ag còn được biết đến như chất xúc tác cho các phản ứng hóa học để điều chế các hóa chất hữu cơ phân tử nhỏ có giá trị cao [10, 61 - 66], hay để phá hủy các chất ô nhiễm màu nhuộm [67, 68]. Ag cũng được dùng kết hợp với TiO_2 để tăng cường hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 . Trong hệ này, Ag đóng vai trò hạn chế hiện tượng kết tụ phá hủy hạt điện tử do và làm tăng hiệu quả xúc tác quang của hệ.

Bạc dạng micro được sử dụng phổ biến làm keo dẫn điện ứng dụng trong công nghiệp sản xuất hàng điện tử [69, 70] hay các bo mạch điện tử co giãn được [71]. Hiện nay các hình dạng khác của Ag như sợi mỏng, aerogel sử dụng cho các ứng dụng không những trong ngành điện tử mà còn trong các vật liệu lưu trữ năng lượng [72, 73] do cấu trúc lỗ tốt hơn và nhẹ hơn.

5. Các hạn chế của nano Ag

Bên cạnh các ưu điểm đã và đang được nghiên

cứ ứng dụng, nano Ag cũng có hai hạn chế chính (1) tiềm năng độc hại đối với các sinh vật trong môi trường nước, không khí và thậm chí đối với con người [5, 14, 38, 45, 74, 75] và (2) hiện tượng phân tán Bạc xảy ra trong bo mạch điện tử dẫn đến cháy, nổ, hư mạch điện [76, 77]. Tính năng độc hại của nano Ag đã được nghiên cứu trong môi trường nước [78], trên tế bào [79, 80], động vật [81]. Chen và cộng sự cho thấy nano Ag gây vỡ màng tế bào và phá vỡ hồng cầu [79] và hạt 10 nm có tính phá hủy cao hơn hạt 50 và 100 nm. Nallanthighal cho thấy nano Ag gây đứt chuỗi DNA của chuột hoang [82]. Nghiên cứu khác cho thấy nano Ag xâm nhập theo đường hô hấp và thực quản, bám lên trên thành thực quản, và phân bố ở các cơ quan nội tạng như phổi, gan, thận [82]. Antsiferova và cộng sự cho thấy nano Ag có xu hướng tụ lại trong não chuột [83] và có thể nguy hại đến não. Tuy nhiên bản chất của Bạc, là kim loại hay ion, tụ trong não vẫn chưa rõ ràng. Yang và đồng nghiệp cũng cho thấy nano Ag tụ lại trong các nội tạng của chuột và gây rối loạn quá trình biểu hiện gene [84]. Cơ chế về tính độc hại của nano Ag, ở mức độ tế bào và phân tử, đến nay vẫn chưa được biết đầy đủ, có thể liên quan đến gốc tự do có tính oxy hóa cao. Tính độc hại của nano Ag phụ thuộc vào nhiều yếu tố như hóa bề mặt, kích thước, hình dạng. Nghiên cứu hiện nay cho thấy ảnh hưởng của kích thước hạt, liều lượng nano Ag lên tính độc hại là thấy rõ [84]; hạt nhỏ có tiềm năng độc hại lớn hơn [79, 80] và liều lượng cao cũng gây tác hại nhiều hơn. Tuy nhiên để có câu trả lời hoàn chỉnh, cần thêm nhiều nghiên cứu khác, đặc biệt là nghiên cứu *in-vivo* sẽ cho kết quả gần với thực tế. Từ đó, việc khai thác sử dụng các tính năng của hạt nano Ag sẽ trở nên bền vững hơn. Một trong những giải pháp để giảm sự phân tán của Ag trong môi trường là đưa Ag lên vật liệu khác như TiO_2 [85] hay giấy [86]. Giải pháp này giúp giảm hàm lượng Ag cần sử dụng, và dễ kiểm soát sự phân tán hơn.

Trong các ứng dụng dẫn điện, Ag khuếch tán làm tụ nhiệt, gây cháy nổ [87]. Hiện nay kim loại Cu đang được nghiên cứu để thay thế một phần Ag [88 - 91]. Ngoài ra giá thành cao của Bạc cũng gây trở ngại một phần cho các ứng dụng rộng rãi của kim loại này.

6. Những xu hướng đang nghiên cứu ứng dụng nano Ag hiện nay

Những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đang phát triển theo hướng kiểm soát cấu trúc của hạt nano Ag sao cho tạo ra các hiệu ứng thích hợp như làm cảm biến [92 - 96] hay sử dụng cho thiết bị lọc ánh sáng [17]. Hiện tượng cộng hưởng plasmon ở bề mặt của Ag trong vùng sáng nhìn thấy làm cho vật liệu này trở nên quan trọng cho các ứng dụng để nhận biết các hóa chất, đặc biệt là hạt siêu nhỏ (< 2 nm). Vì các hạt siêu nhỏ có một số tính chất đặc trưng, như hiện tượng tích điện lượng tử, từ tính và phát quang, mà các hạt có kích thước lớn hơn không có (hoặc không quan sát được). Tính dẫn điện của Bạc cũng hấp dẫn nhiều nghiên cứu hiện nay, chủ yếu tạo ra loại mực dẫn điện để chế tạo các thiết bị điện tử mềm dẻo linh hoạt [11, 97, 98]. Bên cạnh các hướng ứng dụng tinh khiết, nano Ag trong hỗn hợp composite với vật liệu khác như TiO_2 có thể tạo ra vật liệu nhạy với ánh sáng (photochromism) và có thể mang lại ứng dụng làm các thiết bị như giấy có thể viết nhiều lần, giấy điện tử [99, 100]. Ngoài ra nano Ag cũng được nghiên cứu cho ứng dụng làm tăng độ bền sử dụng của pin ion lithium [101].

Ngoài các nghiên cứu theo hướng khai thác ứng dụng nano Ag, tìm hiểu cơ chế tác động của nano Ag lên tế bào và sinh vật cũng đang thu hút nhiều sự quan tâm [102 - 105]. Những nghiên cứu này giúp hiểu hơn về cơ chế tác động của nano Ag, đặc biệt là ở mức độ phân tử, qua đó đề ra giải pháp kiểm soát tốt hơn quá trình sử dụng nano Ag.

7. Kết luận

Nano Ag được sử dụng rộng rãi chủ yếu nhờ vào đặc tính kháng khuẩn. Hiện nay nano Ag được dùng trong xử lý nước, cảm biến, điện tử, y

học, nông nghiệp, dệt may, công nghệ sinh học và xúc tác. Với nhiều ứng dụng như vậy, nano Ag có mặt trong nhiều môi trường sống của con người và các loài sinh vật khác. Tính kháng khuẩn của Ag cũng có thể gây những rủi ro đến con người và các sinh vật. Do đó, việc khai thác sử dụng vật liệu này cần được nghiên cứu nhiều hơn để có thể sử dụng hiệu quả và bền vững hơn. Hạn chế sự phân tán ra môi trường là cách làm hiệu quả để ngăn chặn ảnh hưởng tiêu cực của nano Ag. Một số chủ đề cần được quan tâm nghiên cứu đó là cơ chế kháng khuẩn của nano Ag – đến nay vẫn chưa được biết triệt để; như vai trò của gốc tự do có tính oxy hóa cao trong diệt khuẩn, tương tác của hạt nano Ag với màng tế bào ở cấp độ phân tử.

Tài liệu tham khảo

- [1] Sudha PN, Sangeetha K, Vijayalakshmi K, Barhoum A. Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. *Emerg. Appl. Nanoparticles Archit. Nanostructures Curr. Prospect. Futur. Trends*, Elsevier Inc.; 2018, p. 341–84. doi:10.1016/B978-0-323-51254-1.00012-9.
- [2] Luby S, Lubyova M, Siffalovic P, Jergel M, Majkova E. A brief history of nanoscience and foresight in Nanotechnology. *Nanomater. Nanoarchitectures*, Springer; 2015, p. 63–86. doi:10.1007/978-94-017-9921-8.
- [3] Goesmann H, Feldmann C. Nanoparticulate functional materials. *Angew Chemie - Int Ed* 2010;49:1362–95.
- [4] Murty BS, Shankar P, Raj B, Rath BB, Murday J. Unique properties of nanomaterials. *Textb. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. d, 2013, p. 29–65. doi:10.1007/978-3-642-28030-6.
- [5] Naidu K, Govender P, Adam J. Biomedical applications and toxicity of nanosilver: a review. *Med Technol SA* 2015;29:13–9. doi:10.4102/MTSA.V29I2.116.
- [6] Calderón-Jiménez B, Johnson ME, Montoro Bustos AR, Murphy KE, Winchester MR, Vega Baudrit JR. Silver Nanoparticles: Technological Advances, Societal Impacts, and Metrological Challenges. *Front Chem* 2017;5:1–26. doi:10.3389/fchem.2017.00006.
- [7] Alexander JW. History of the Medical Use of Silver. *Surg Infect (Larchmt)* 2009;10:289–92.
- [8] Eckhardt S, Brunetto PS, Gagnon J, Priebe M, Giese B, Fromm KM. Nanobio silver: Its interactions with peptides and bacteria, and its uses in medicine. *Chem*

- Rev 2013;113:4708–54. doi:10.1021/cr300288v.
- [9] Chernousova S, Epple M. Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal. *Angew Chemie - Int Ed* 2013;52:1636–53. doi:10.1002/anie.201205923.
- [10] Dong XY, Gao ZW, Yang KF, Zhang WQ, Xu LW. Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. *Catal Sci Technol* 2015;5:2554–74.
- [11] Matsuhisa N, Kaltenbrunner M, Yokota T, Jinno H, Kuribara K, Sekitani T, et al. Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications. *Nat Commun* 2015;6:1–11.
- [12] Chen D, Qiao X, Qiu X, Chen J. Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications. *J Mater Sci* 2009;44:1076–81. doi:10.1007/s10853-008-3204-y.
- [13] Almayahi BA, Alhusseini LB. Synthesis and applications of silver nanoparticles on bacterial pathogens activity. *Int J ChemTech Res* 2016;9:287–98. doi:10.1016/j.arabjc.2010.04.008.
- [14] Sharma VK, Yngard RA, Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv Colloid Interface Sci* 2009;145:83–96. doi:10.1016/j.cis.2008.09.002.
- [15] Jin R, Cao Y, Mirkin CA, Kelly KL, Schatz GC, Zheng JG. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science (80-)* 2001;294:1901–3. doi:10.1126/science.1066541.
- [16] Hultheen JC, Treichel DA, Smith MT, Duval ML, Jensen TR, Van Duyne RP. Nanosphere lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays. *J Phys Chem B* 1999;103:3854–63.
- [17] Brust M, Kiely CJ. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: A short topical review. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2002;202:175–86.
- [18] Pacioni NL, Borsarelli CD, Rey V, Veglia A V. Synthetic routes for the preparation of silver nanoparticles. *Silver Nanoparticle Appl. Fabr. Des. Med. biosensing devices*, Springer; 2015, p. 13–46.
- [19] Natsuki J. A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications. *Int J Mater Sci Appl* 2015;4:325. doi:10.11648/j.ijmsa.20150405.17.
- [20] Hynning DL Van, Zukoski CF. Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles. *Langmuir* 1998;14:7034–46.
- [21] Jiang XC, Chen CY, Chen WM, Yu AB. Role of citric acid in the formation of silver nanoplates through a synergistic reduction approach. *Langmuir* 2010;26:4400–8. doi:10.1021/la903470f.
- [22] Pinero S, Camero S, Blanco S. Silver nanoparticles: influence of the temperature synthesis on the particles' morphology. *IOP Conf Ser J Phys* 2017;9:533–9. doi:10.1088/1742-6596/755/1/011001.
- [23] Chou K Sen, Ren CY. Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method. *Mater Chem Phys* 2000;64:241–6. doi:10.1016/S0254-0584(00)00223-6.
- [24] Sun Y, Yin Y, Mayers BT, Herricks T, Xia Y. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). *2002* 2002;14:4736–45.
- [25] Polte J, Tuaeov X, Wuithschick M, Fischer A, Thuenemann AF, Rademann K, et al. Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: analogies and differences to the growth of gold nanoparticles. *ACS Nano* 2012;6:5791–802. doi:10.1021/nm301724z.
- [26] Loo YY, Chieng BW, Nishibuchi M, Radu S. Synthesis of silver nanoparticles by using tea leaf extract from *Camellia sinensis*. *Int J Nanomedicine* 2012;41:4263–7. doi:10.3233/WOR-2012-0659-2925.
- [27] Cinelli M, Coles SR, Nadagouda MN, Blaszczynski J, Slowinski R, Varma RS, et al. A green chemistry-based classification model for the synthesis of silver nanoparticles. *Green Chem* 2015;136:2825–39.
- [28] Rauwel P, Küünal S, Ferdov S, Rauwel E. A review on the green synthesis of silver nanoparticles and their morphologies studied via TEM. *Adv Mater Sci Eng* 2015;2015. doi:10.1155/2015/682749.
- [29] El-Sheekh MM, El-Kassas HY. Algal production of nano-silver and gold: Their antimicrobial and cytotoxic activities: A review. *J Genet Eng Biotechnol* 2016;14:299–310. doi:10.1016/j.jgeb.2016.09.008.
- [30] Goudarzi M, Mir N, Mousavi-Kamazani M, Bagheri S, Salavati-Niasari M. Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles prepared from two novel natural precursors by facile thermal decomposition methods. *Sci Rep* 2016;6:1–13. doi:10.1038/srep32539.
- [31] Backman U. Studies on nanoparticle synthesis via gas-to-particle conversion. University of Helsinki, 2005.
- [32] Baker C, Pradhan A, Pakstis L, Pochan DJ, Shah SI. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol* 2005;6:1221–31. doi:10.1002/cphc.200500113.
- [33] Mafune F, Kohno J, Takeda Y, Kondow T. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *J Phys Chem B* 2000;104:9111–7. doi:10.1021/jp001336y.
- [34] Pyatenko A, Shimokawa K, Yamaguchi M, Nishimura

- O, Suzuki M. Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2004;79:803–6.
- [35] Jin R, Cao Y, Charles H, Hao E, Metraux GS, Schatz GC, Mirkin CA. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature* 2003;425:1–10. doi:10.1038/nature02014.1.
- [36] Chen P, Song L, Liu Y, Fang Y e. Synthesis of silver nanoparticles by γ -ray irradiation in acetic water solution containing chitosan. *Radiat Phys Chem* 2007;76:1165–8. doi:10.1016/j.radphyschem.2006.11.012.
- [37] Sintubin L, Verstraete W, Boon N. Biologically produced nanosilver: Current state and future perspectives. *Biotechnol Bioeng* 2012;109:2422–36. doi:10.1002/bit.24570.
- [38] Siddiqi KS, Husen A, Rao RAK. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. *J Nanobiotechnology* 2018;16. doi:10.1186/s12951-018-0334-5.
- [39] Naik A, Pechtold L a RM, Potts RO, Guy RH. Mechanism of oleic acid-induced skin penetration enhancement in vivo in humans. *J Control Release* 1995;37:299–306. doi:10.1016/0168-3659(95)00088-7.
- [40] Klaus T, Joerger R, Olsson E, Granqvist C-G. Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated. *Proc Natl Acad Sci* 1999;96:13611–4. doi:10.1073/pnas.96.24.13611.
- [41] Mukherjee D, Barghi S, Ray A. Preparation and Characterization of the TiO₂ Immobilized Polymeric Photocatalyst for Degradation of Aspirin under UV and Solar Light. *Processes* 2013;2:12–23.
- [42] Klaus-Joerger T, Joerger R, Olsson E, Granqvist CG. Bacteria as workers in the living factory: Metal-accumulating bacteria and their potential for materials science. *Trends Biotechnol* 2001;19:15–20.
- [43] Kowshik, M. et al. Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a silver-tolerant yeast strain MKY3. *Nanotechnology* 2003;14:95–100.
- [44] Kathiraven T, Sundaramanickam A, Shanmugam N, Balasubramanian T. Green synthesis of silver nanoparticles using marine algae *Caulerpa racemosa* and their antibacterial activity against some human pathogens. *Appl Nanosci* 2015;5:499–504. doi:10.1007/s13204-014-0341-2.
- [45] Behra R, Sigg L, Clift MJD, Herzog F, Minghetti M, Johnston B, et al. Bioavailability of silver nanoparticles and ions: From a chemical and biochemical perspective. *J R Soc Interface* 2013;10.
- [46] Lem KW, Choudhury A, Lakhani AA, Kuyate P, Haw JR, Lee DS, et al. Use of Nanosilver in Consumer Products Products Delivery Systems Hierarchy Formulation/Compounding Clusters/Structures Molecules Features Identify the Unmet Needs from Materials to/from Applications. *Bentham Sci Publ* 2012;6:60–72.
- [47] Gottesman R, Shukla S, Perkas N, Solovoyov LA, Nitzan Y, Gedanken A. Sonochemical coating of paper by microbicidal silver nanoparticles. *Langmuir* 2011;27:720–6. doi:10.1021/la103401z.
- [48] Zhang X-F, Liu Z-G, Shen W, Gurunathan S. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *Int J Mol Sci* 2016;17:1534. doi:10.3390/ijms17091534.
- [49] Kumar A, Vemula PK, Ajayan PM, John G. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil. *Nat Mater* 2008;7:236–41. doi:10.1038/nmat2099.
- [50] Neu HC. The Crisis in Antibiotic Resistance. *Science* (80-) 1992;257:1064–73.
- [51] Ventola CL. The Antibiotic Resistance Crisis Part 1: Causes and Threats. *P&T* 2015;40:277–83.
- [52] Ventola CL. The Antibiotic Resistance Crisis Part 2: Management Strategies and New Agents. *P&T* 2015;40:344–52.
- [53] Gottlieb T, Nimmo GR. Antibiotic resistance is an emerging threat to public health: An urgent call to action at the antimicrobial resistance summit 2011. *Med J Aust* 2011;194:281–3.
- [54] WHO. High levels of antibiotic resistance found worldwide, new data shows. *Glob Antimicrob Resist Surveill Syst* 2017;3–12. (accessed November 16, 2018).
- [55] Ruben J, Morones-ramirez JR, Winkler JA, Spina CS, Collins JJ. Silver Enhances Antibiotic Activity Against Gram-Negative Bacteria. *Sci Transl Med* 2013;5:1–11. doi:10.1126/scitranslmed.3006276.
- [56] Hwang I sok, Hwang JH, Choi H, Kim KJ, Lee DG. Synergistic effects between silver nanoparticles and antibiotics and the mechanisms involved. *J Med Microbiol* 2012;61:1719–26. doi:10.1099/jmm.0.047100-0.
- [57] Zou L, Wang J, Gao Y, Ren X, Rottenberg ME, Lu J, et al. Synergistic antibacterial activity of silver with antibiotics correlating with the upregulation of the ROS production. *Sci Rep* 2018;8:1–11.
- [58] Li R, Chen J, Cesario TC, Wang X, Yuan JS, Rentzepis PM. Synergistic reaction of silver nitrate, silver nanoparticles, and methylene blue against bacteria. *Proc Natl Acad Sci* 2016;113:13612–7.
- [59] Venugopal K, Rather HA, Rajagopal K, Shanthi MP, Sheriff K, Illiyas M, et al. Synthesis of silver nanoparticles (Ag NPs) for anticancer activities (MCF

- 7 breast and A549 lung cell lines) of the crude extract of *Syzygium aromaticum*. *J Photochem Photobiol B Biol* 2017;167:282–9.
- [60] Gurunathan S, Lee KJ, Kalishwaralal K, Sheikpranbabu S, Vaidyanathan R, Eom SH. Antiangiogenic properties of silver nanoparticles. *Biomaterials* 2009;30:6341–50. doi:10.1016/j.biomaterials.2009.08.008.
- [61] Shiraishi Y, Toshima N. Colloidal silver catalysts for oxidation of ethylene. *J Mol Catal A Chem* 1999;141:187–92. doi:10.1016/S1381-1169(98)00262-3.
- [62] Skrzyńska E, et al. Performance of Ag/Al₂O₃ catalysts in the liquid phase oxidation of glycerol-effect of preparation method and reaction conditions. *Catal Sci Technol* 2016;6:3182–96. doi:10.1039/c5cy01581b.
- [63] Nagy A, Mestl G. High temperature partial oxidation reactions over silver catalysts. *Appl Catal A Gen* 1999;188:337–53. doi:10.1016/S0926-860X(99)00246-X.
- [64] Lewis LN. Chemical catalysis by colloids and clusters. *Chem Rev* 1993;93:2693–730.
- [65] Dumée LF, Yi Z, Tardy B, Merenda A, Des Ligneris E, Dagastine RR, et al. Silver metal nano-matrixes as high efficiency and versatile catalytic reactors for environmental remediation. *Sci Rep* 2017;7:1–10.
- [66] Vellaichamy B, Periakaruppan P. Ag nanoshell catalyzed dedying of industrial effluents. *RSC Adv* 2016;6:31653–60. doi:10.1039/c6ra02937j.
- [67] Jiang ZJ, Liu CY, Sun LW. Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres. *J Phys Chem B* 2005;109:1730–5. doi:10.1021/jp046032g.
- [68] Nirmohi K. Catalytic Degradation of Methylene Blue as a Model Dye using Silver Nanoparticles. Thapar University, 2016.
- [69] Yim MJ, Li Y, Moon KS, Paik KW, Wong CP. Review of recent advances in electrically conductive adhesive materials and technologies in electronic packaging. *J Adhes Sci Technol* 2008;22:1593–630.
- [70] Sancaktar E, Bai L. Electrically Conductive Epoxy Adhesives. *Polymers (Basel)* 2011;3:427–66.
- [71] Matsuhisa N, Inoue D, Zalar P, Jin H, Matsuba Y, Itoh A, et al. Printable elastic conductors by in situ formation of silver nanoparticles from silver flakes. *Nat Mater* 2017;16:834–40. doi:10.1038/nmat4904.
- [72] Qian F, Lan PC, Freyman MC, Chen W, Kou T, Olson TY, et al. Ultralight Conductive Silver Nanowire Aerogels. *Nano Lett* 2017;17:7171–6. doi:10.1021/acs.nanolett.7b02790.
- [73] Li Y, Wu Y, Ong S. Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Useful for Fabrication of High-Conductivity Elements for Printed Electronics. *J Am Chem Soc* 2005;127:3266–7.
- [74] Zhang C, Hu Z, Deng B. Silver nanoparticles in aquatic environments: Physicochemical behavior and antimicrobial mechanisms. *Water Res* 2016;88:403–27. doi:10.1016/j.watres.2015.10.025.
- [75] Benn T, Vavanagh B, Hristovski K, Posneer JD, Westerhoff P. The release of nanosilver from consumer products used in home. *J Environ Qual* 2010;39:1875–82. doi:10.1016/j.trsl.2014.08.005. The.
- [76] Riva R, Buttay C, Allard B, Bevilacqua P. Migration issues in sintered-silver die attaches operating at high temperature. *Microelectron Reliab* 2013;53:1592–6. doi:10.1016/j.microrel.2013.07.103.
- [77] Li Y, Wong CP. Silver migration control in electrically conductive adhesives. *Proceeding DHP'06 IEEE* 2006:206–12. doi:10.1109/HDP.2006.1707594.
- [78] Shoultz-wilson WA, Reinsch BC, Tsyusko O V, Bertsch PM, Lowry G V, Unrine JM. Effect of silver nanoparticle surface coating on bioaccumulation and reproductive toxicity in earthworms (*Eisenia fetida*). *Nanotoxicology* 2010:1–13. doi:10.3109/17435390.2010.537382.
- [79] Chen LQ, Fang L, Ling J, Ding CZ, Kang B, Huang CZ. Nanotoxicity of silver nanoparticles to red blood cells: Size dependent adsorption, uptake, and hemolytic activity. *Chem Res Toxicol* 2015;28:501–9.
- [80] Pratsinis A, Hervella P, Leroux JC, Pratsinis SE, Sotiriou GA. Toxicity of silver nanoparticles in macrophages. *Small* 2013;9:2576–84. doi:10.1002/sml.201202120.
- [81] Mao BH, Tsai JC, Chen CW, Yan SJ, Wang YJ. Mechanisms of silver nanoparticle-induced toxicity and important role of autophagy. *Nanotoxicology* 2016;10:1021–40. doi:10.1080/17435390.2016.1189614.
- [82] Nallanthighal S, Chan C, Murray TM, Mosier AP, Cady NC, Reliene R. Differential effects of silver nanoparticles on DNA damage and DNA repair gene expression in Ogg1-deficient and wild type mice. *Nanotox* 2017;11:1–8. doi:10.1016/j.compmedimag.2015.12.001.Uncertainty.
- [83] Antsiferova A, Buzulukov Y, Demin V, Kashkarov P, Kovalchuk M, Petritskaya E. Extremely low level of Ag nanoparticle excretion from mice brain in in vivo experiments. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2015;98.
- [84] Yang L, et al. Comparisons of the biodistribution and toxicological examinations after repeated intravenous administration of silver and gold nanoparticles in mice. *Sci Rep* 2017;7:1–12.

- [85] Albert E, Albouy PA, Ayrál A, Basa P, Csík G, Nagy N, et al. Antibacterial properties of Ag–TiO₂ composite sol–gel coatings. *RSC Adv* 2015;5:59070–81. doi:10.1039/C5RA05990A.
- [86] Praveena SM, Karuppiyah K, Than LTL. Potential of cellulose paper coated with silver nanoparticles: a benign option for emergency drinking water filter. *Cellulose* 2018;25:2647–58.
- [87] Li D, Gong Y, Pan C. Facile synthesis of hybrid CNTs/NiCo₂S₄ composite for high performance supercapacitors. *Sci Rep* 2016;6:29788. doi:10.1038/srep29788.
- [88] Nishikawa H, Mikami S, Miyake K, Aoki A, Takemoto T. Effects of Silver Coating Covered with Copper Filler on Electrical Resistivity of Electrically Conductive Adhesives. *Mater Trans* 2010;51:1785–9.
- [89] Zhao J, Zhang D. Epoxy-based adhesives filled with flakes Ag-coated copper as conductive fillers. *Polym Compos* 2015;116:37–43. doi:10.1002/pc.
- [90] Zhang R. Novel conductive adhesives for electronic packaging applications: a way towards economical, highly conductive, low temperature and flexible interconnects. School of Chemistry and Biochemistry, 2011.
- [91] Ren HM, Guo Y, Huang SY, et al. One-Step Preparation of Silver Hexagonal Microsheets as Electrically Conductive Adhesive Fillers for Printed Electronics. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:13685–92.
- [92] Amendola V, et al. A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: Effect of shape, size, structure, and assembly. *Plasmonics* 2010;5:85–97.
- [93] Stampelcoskie KG, Scaiano JC, Tiwari VS, Anis H. Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced raman spectroscopy. *J Phys Chem C* 2011;115:1403–9. doi:10.1021/jp106666t.
- [94] Rycenga M, Cobley CM, Zeng J, Li W, Moran CH, Zhang Q, et al. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chem Rev* 2011;111:3669–712.
- [95] Lu Y, Liu GL, Lee LP. High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate. *Nano Lett* 2005;5:5–9.
- [96] Yuan Xun. Ultrasmall silver nanoparticles as advanced materials: from synthesis to properties and applications. National University of Singapore, 2014.
- [97] Xu F, Zhu Y. Highly conductive and stretchable silver nanowire conductors. *Adv Mater* 2012;24:5117–22.
- [98] Zhang C, Kinsey N, Chen L, Ji C, Xu M, Ferrera M, et al. High-Performance Doped Silver Films: Overcoming Fundamental Material Limits for Nanophotonic Applications. *Adv Mater* 2017;29:1–10.
- [99] Ohko Y, Tatsuma T, Fujii T, Naoi K, Niwa C, Kubota Y, et al. Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles. *Nature* 2003;2:29–31. doi:10.1038/nmat796.
- [100] Choi CH, Allan-Cole E, Chang CH. Room temperature fabrication and patterning of highly conductive silver features using in situ reactive inks by microreactor-assisted printing. *J Mater Chem C* 2015;3:7262–6.
- [101] Kim C, et al. A High-Capacity and Long-Cycle-Life Lithium-Ion Battery Anode Architecture: Silver Nanoparticle-Decorated SnO₂/NiO Nanotubes. *ACS Nano* 2016;10:11317–26.
- [102] Zhang R, Piao MJ, Kim KC, Kim AD, Choi JY, Choi J, et al. Endoplasmic reticulum stress signaling is involved in silver nanoparticles-induced apoptosis. *Int J Biochem Cell Biol* 2012;44:224–32.
- [103] Li L, Cui J, Liu Z, Zhou X, Li Z, Yu Y, et al. Silver nanoparticles induce SH-SY5Y cell apoptosis via endoplasmic reticulum- and mitochondrial pathways that lengthen endoplasmic reticulum-mitochondria contact sites and alter inositol-3-phosphate receptor function. *Toxicol Lett* 2018;285:156–67.
- [104] Cameron SJ, Hosseinian F, Willmore WG. A current overview of the biological and cellular effects of nanosilver. *Int J Mol Sci* 2018;19:1–40. doi:10.3390/ijms19072030.
- [105] Chen R, Zhao L, Bai R, Liu Y, Han L, Xu Z, et al. Silver nanoparticles induced oxidative and endoplasmic reticulum stresses in mouse tissues: Implications for the development of acute toxicity after intravenous administration. *Toxicol Res (Camb)* 2016;5:602–8. doi:10.1039/c5tx00464k.