

NGHIÊN CỨU MÁY TẠO DUNG DỊCH NANO BẠC DỰA TRÊN CÔNG NGHỆ PLASMA SỬ DỤNG TRONG SẢN XUẤT NÔNG NGHIỆP VÀ NUÔI TRỒNG THỦY SẢN

INVESTIGATION ON THE SILVER NANOPARTICLE SYNTHESIS MACHINE FOR INSTANT USAGES IN AGRICULTURE AND AQUACULTURE BASED ON PLASMA METHOD

Trần Thị Nhân^{1*}, Lê Thị Hồng Dung¹,
Trịnh Thị Thu Hương¹, Đỗ Hoàng Tùng²

TÓM TẮT

Máy tạo dung dịch nano bạc dựa trên công nghệ plasma bao gồm nguồn điện cao áp, bơm nước cao áp nhỏ, buồng phản ứng chứa hai điện cực đặt chìm trong nước trong đó cực âm làm bằng molybden và cực dương làm bằng bạc. Plasma được tạo ra giữa hai điện cực liền kề này. Vật liệu làm cực dương sẽ hòa tan vào trong nước dưới dạng các ion dương và giảm ngay lập tức trong môi trường plasma để tạo thành các hạt nano. Trong quá trình thí nghiệm, màu của dung dịch thay đổi từ màu trong của nước sang màu vàng, thể hiện việc tổng hợp hạt nano bạc thành công. Tốc độ tạo hạt khá ổn định, khoảng 3,3mg/phút. Phổ hấp thụ UV - vis của dung dịch thu được có cực đại tại 408nm, đặc trưng cho cộng hưởng plasma bề mặt của hạt nano bạc. Ảnh TEM mô tả phân bố hạt hình cầu khá đồng đều với đường kính hạt trung bình khoảng 10nm. Máy có kết cấu nhỏ gọn, dễ sử dụng, nguyên liệu dùng để tạo ra dung dịch nano là bạc nguyên khối và nước cất nên có thể đưa vào sử dụng tại các nông hộ phục vụ sản xuất và nuôi trồng thủy sản.

Từ khóa: Máy, dung dịch nano bạc; công nghệ plasma.

ABSTRACT

The silver nanoparticle synthesis machine based on the plasma method comprises of a high voltage power supply, a water micro-pump, a reaction chamber containing molybdenum cathode and silver anode emerged in liquid water. Plasma was generated between these two sinked adjacent electrodes. Anode material is dissolved into water as positive ions and immediately reduced in plasma environment to form nanoparticles. In our experiment, the solution's color rapidly changes from that of pure water to yellow one, showing the successful synthesis of nanoparticles. The particle production rates were measured by weighing the anode before and after plasma. They hold rather constant, about 3.3mg/min. The UV - vis absorption spectrum of the nano solution exhibits a peak at 408nm corresponding to the surface plasma resonant of silver nanoparticles. According to the TEM picture, nanoparticles in the solution are in spherical form and quite homogenous, about 10nm. It is able to use the silver nanoparticle synthesis machine with simple structure for agricultural and aquaculture families because it is easy to operate and raw materials consist of bulk silver and distilled water.

Keywords: Machine; silver nano particles; plasma method.

¹Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: trannhan09@gmail.com

Ngày nhận bài: 20/01/2020

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/6/2020

Ngày chấp nhận đăng: 26/02/2021

1. MỞ ĐẦU

Công nghệ nano đã được ứng dụng rộng rãi để sản xuất các sản phẩm phục vụ cuộc sống của con người, nâng cao chất lượng sản phẩm với chi phí thấp [1 - 8]. Bạc là nguyên tố hóa học có tính kháng khuẩn mạnh nhất được tìm thấy trên Trái đất. Ở dạng hạt nano, đặc tính kháng khuẩn của nó tăng lên đáng kể [9]. Vì vậy, dung dịch nano bạc được sử dụng để ngăn ngừa và tiêu diệt virus, vi khuẩn, các bệnh nấm gây hại cho cây trồng; tránh sử dụng thuốc trừ sâu; hạn chế bệnh xuất hiện trên tôm và cá cũng như thực vật [9, 10]. Sử dụng nano bạc có thể giúp nông dân sản xuất ra sản phẩm sạch hơn, an toàn cho người sử dụng và giảm ô nhiễm môi trường so với việc sử dụng thuốc bảo vệ thực vật hóa học.

Hạt nano bạc hiện nay đang được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực nông nghiệp và nuôi trồng thủy sản để phòng ngừa và trị bệnh. Tuy nhiên, nông dân còn khó tiếp cận được với các sản phẩm nano bạc có chất lượng tốt, được sản xuất bởi các cơ sở có uy tín. Giá cao cũng là một rào cản lớn khiến việc sử dụng bạc nano trong sản xuất gặp nhiều khó khăn. Tại Việt Nam, nhu cầu về hạt nano kim loại đã tăng nhanh bởi sự dịch chuyển sản xuất nông nghiệp do biến đổi khí hậu, nước biển xâm nhập và yêu cầu về chất lượng sản phẩm xuất khẩu. Sản xuất nông nghiệp và nuôi trồng thủy sản Việt Nam chủ yếu dựa vào các

trang trại gia đình nhỏ. Do đó, nhu cầu về tự sản xuất nano bạc đơn giản, giá thành rẻ hơn và chất lượng cao hoặc thậm chí sản xuất tại gia đình là rất cần thiết.

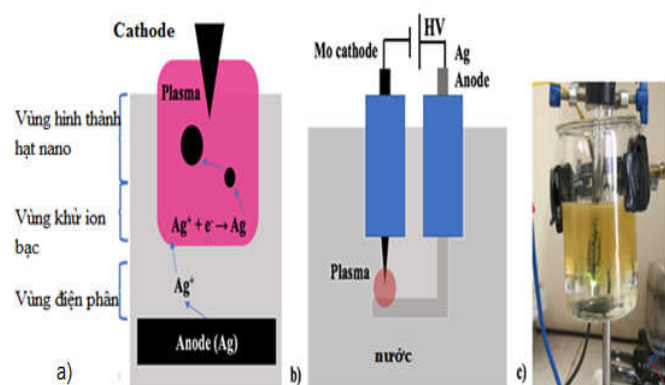
Dung dịch hạt nano bạc có thể được tạo ra bằng nhiều phương pháp như vật lý, cơ học, hóa học, sinh học và điện hóa. Tuy nhiên, chúng có một nhược điểm chung, đó là cần sử dụng tác nhân ổn định để tránh sự kết tụ của các hạt nano trong dung dịch [11].

Gần đây, một số nhóm trong và ngoài nước đã tiến hành nghiên cứu và sản xuất dung dịch hạt nano bạc dựa trên cơ chế tương tác giữa chất lỏng và plasma. Nguyễn Minh Thủy và cộng sự sử dụng hai điện cực bạc, một điện cực chìm trong dung dịch và cái còn lại chạm vào bề mặt dung dịch [12]. Với cấu hình này, có thể tạo ra dung dịch nano bạc khá tinh khiết. Tuy nhiên, phương pháp đó có một số nhược điểm như: hạt có kích thước không đồng đều, từ vài nanomet đến vài trăm nanomet; nồng độ thấp (<300ppm). Đặc biệt, hệ thống tạo dung dịch có buồng phản ứng kích thước lớn, chiều cao gần 1m và nguyên tắc hoạt động phức tạp. Do đó khó áp dụng trong gia đình.

Mục tiêu của chúng tôi là muốn tạo ra một thiết bị tự động tạo ra dung dịch nano bạc không có lẫn tạp chất độc hại. Nguyên lý tạo dung dịch nano bạc dựa trên quá trình tạo plasma chính bên trong dung dịch để giảm thiểu diện tích của buồng phản ứng và làm giảm kích thước của hạt nano bạc. Vì vậy, thiết bị này có giá thành rẻ hơn so với các thiết bị sẵn có trên thị trường, thích hợp sử dụng trong phòng chống dịch bệnh của cây trồng và vật nuôi thủy sản ở các hộ gia đình. Ngoài ra, chúng tôi muốn tạo ra dung dịch nano bạc mà kích thước hạt nano nhỏ, đồng đều để làm tăng khả năng phòng và tiêu diệt các tác nhân gây bệnh trên cây trồng và vật nuôi.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết lập hệ plasma



Hình 1. Hệ thống tổng hợp hạt nano bạc bằng phương pháp plasma điện hóa: (a) sơ đồ phản ứng tổng hợp (b) hệ thống plasma với hai điện cực chìm trong dung dịch (c) sự thay đổi màu trong buồng phản ứng

Hệ thống plasma điện hóa để tạo dung dịch nano bạc của chúng tôi hoạt động dựa trên nguyên lý làm mất điện tích của dung dịch thông qua việc dùng xung điện có hiệu điện thế cao trực tiếp phóng vào dung dịch. Quá trình hình

thành hạt nano dựa vào cơ chế tương tác chất lỏng và plasma được mô tả như trong hình 1a. Thông thường, có hai quá trình chính diễn ra trong buồng phản ứng: Quá trình điện phân diễn ra ở cực dương để hòa tan các ion kim loại vào dung dịch và quá trình khử ion kim loại trong vùng plasma tạo thành hạt nano.

Nghiên cứu cho thấy, khoảng cách giữa điện cực dương và âm lớn sẽ làm cho kích thước hạt nano bạc tạo ra lớn và chúng có thể bám vào buồng phản ứng [12]. Khi thu hẹp khoảng cách giữa hai điện cực, các hạt nano bạc tạo ra sẽ nhỏ hơn và đồng đều hơn. Trong hệ thống plasma của chúng tôi, khoảng cách giữa hai điện cực khá nhỏ, cỡ 1mm. Vì vậy, quá trình điện cực dương do điện phân thành ion hòa tan và quá trình khử các ion diễn ra gần như đồng thời. Với cải tiến này, chúng tôi có được một số các lợi thế sau khi tạo dung dịch nano bạc:

- Hầu như tất cả các ion kim loại được giải phóng từ cực dương sẽ bị khử trong plasma để tạo thành hạt nano. Do đó, hiệu suất tạo hạt nano khá cao.
- Kích thước hạt nano nhỏ và khá đồng đều.
- Các hạt tổng hợp tích điện âm sẽ tránh được sự kết đám. Bề mặt của chúng là plasma bị biến đổi bởi nhóm hydrophilic như OH, làm cho chúng có khả năng hòa tan cao. Do đó, hạt nano dễ dàng phân tán mà không cần chất hoạt động bề mặt.

Máy tạo dung dịch nano bạc được sơ đồ hóa như hình 1b. Dựa trên nguyên tắc nêu ở trên, chúng tôi đề xuất chế tạo máy tạo dung dịch nano bạc gồm 5 phần chính: hệ tạo xung điện cao áp; buồng plasma chứa dung dịch; hệ điện cực; máy bơm nước và bộ điều khiển. Điện cực bạc được mua từ cửa hàng trang sức.

Bằng cách cân khối lượng của điện cực bạc trước và sau khi plasma cũng như thời gian plasma, chúng tôi đã xác định được lượng bạc hòa tan vào dung dịch và sau đó giảm kích thước của chúng để tạo thành các hạt nano bạc. Với phương pháp đơn giản này, chúng tôi cũng có thể dễ dàng ước tính tốc độ tạo thành hạt nano qua hệ thống.

2.2. Nghiên cứu đặc tính cấu trúc của dung dịch nano bạc

2.2.1. Quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua

Dung dịch hạt nano bạc được sản xuất theo lô đã được nghiên cứu sơ bộ nhờ kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương để nghiên cứu kích thước và hình dạng của hạt.

2.2.2. Xác định quang phổ hấp thụ UV-vis

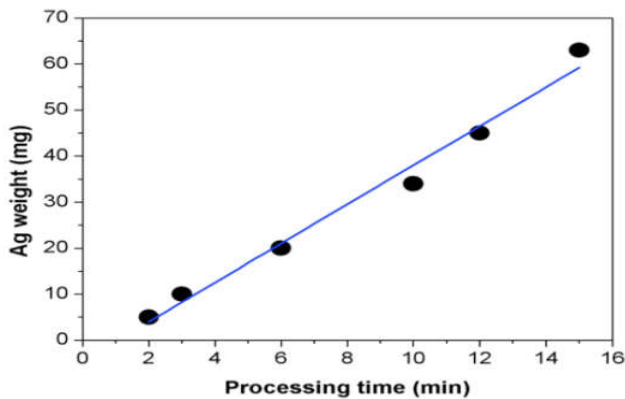
Phổ hấp thụ UV-vis của dung dịch hạt nano bạc tổng hợp được đo bằng máy quang phổ UV/VIS-NIR JascoV-570 tại phòng Thí nghiệm Điện tử lượng tử của Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tốc độ hình thành của hạt nano bạc

Hình 2 cho thấy rõ sự giảm khối lượng điện cực là hàm tuyến tính theo thời gian. Theo hình 2, có thể dễ dàng xác

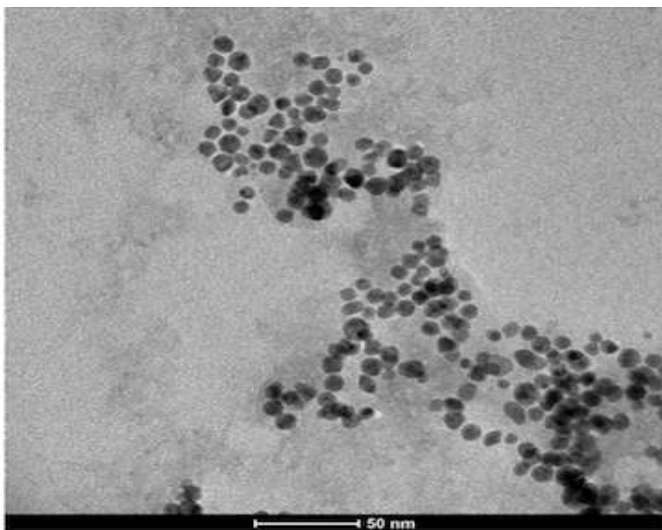
định được tốc độ hình thành hạt nano, khoảng 3mg/phút. Sử dụng kết quả này, chúng tôi hoàn toàn có thể thiết kế các hệ thống sản xuất tự động kiểm soát nồng độ bằng cách bơm nước vào buồng phản ứng.



Hình 2. Khối lượng bạc hòa tan thời gian

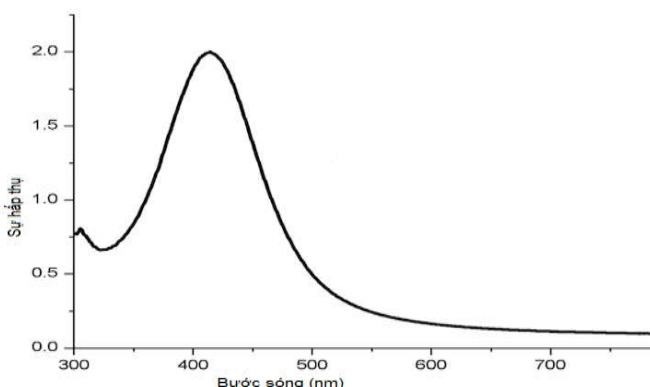
3.2. Hình ảnh hạt nano trên kính hiển vi điện tử truyền qua

Các hạt nano bạc thu được có hình cầu với kích thước trung bình khoảng 10nm, kích thước khá đồng đều (hình 3).



Hình 3. Hình ảnh hạt nano bạc trong dung dịch qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

3.3. Quang phổ hấp thụ UV-vis của dung dịch nano bạc



Hình 4. Phổ hấp thụ của hạt nano bạc được tạo ra bằng phương pháp plasma điện hóa

Phổ UV-vis đo được thể hiện đặc trưng phổ của bạc có cực đại cộng hưởng plasmon bề mặt ứng với bước sóng cỡ 408nm (hình 4). Đỉnh hấp thụ cực đại chứng tỏ trong dung dịch có bạc.

3.4. Đánh giá tính khả thi khi đưa máy tạo dung dịch nano bạc tới các nông hộ

Trong quá trình sản xuất dung dịch nano bạc bằng công nghệ plasma, nguyên liệu đưa vào là bạc nguyên khối và nước cất. Các nguyên liệu này giá thành thấp, tương đối sạch vì không có tồn dư hóa chất như sử dụng nguyên liệu bạc nitrat đối với một số phương pháp tạo dung dịch nano bạc khác. Vì vậy, sản phẩm dung dịch nano tạo ra từ máy tương đối an toàn cho người sử dụng và môi trường, tạo tiền đề quan trọng để hướng tới một nền nông nghiệp xanh - sạch. Mặt khác, giá thành của sản phẩm dung dịch nano bạc tạo ra thấp hơn hàng chục lần do với giá của sản phẩm tương đương sản xuất bằng phương pháp khác đang bán ngoài thị trường. Máy hoạt động với nguồn điện xoay chiều một pha dân dụng nên tiện lợi sử dụng trong hộ gia đình. Công suất tiêu thụ điện của máy cỡ 400W, tiêu thụ khá ít điện năng. Hạt nano bạc tạo ra trong dung dịch có kích thước nhỏ và đồng đều làm tăng khả năng diệt khuẩn. Máy có kết cấu nhỏ gọn, đơn giản, dễ sửa chữa, dễ sử dụng, hoạt động ổn định, giá thành máy không quá cao nên phù hợp đưa máy vào phục vụ cho sản xuất nông nghiệp và nuôi trồng thủy sản tại các nông hộ.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tạo ra một hệ thống plasma lỏng có thể hòa tan điện cực bạc vào dung dịch và gần như đồng thời khử ion bạc trong môi trường plasma để tạo thành các hạt nano. Các hạt nano được tổng hợp bằng phương pháp này có dạng hình cầu với kích thước nhỏ, cỡ 10nm và tương đối đồng đều.

Máy tạo hạt nano của chúng tôi kết cấu nhỏ gọn, dễ vận hành, hoạt động ổn định, có thể tự động sản xuất dung dịch nano bạc siêu sạch. Vì được sản xuất từ nguyên liệu bạc khối và nước cất nên giá thành rẻ hơn so với dung dịch nano bạc có chất lượng tương đương nhưng sản xuất bằng một số công nghệ khác đang được bán trên thị trường. Nó cũng góp phần tăng sự chủ động người sản xuất trong phòng chống dịch bệnh trên cây trồng và vật nuôi, giảm chi phí đầu vào, không có dư lượng thuốc bảo vệ thực vật trong sản phẩm nông nghiệp, an toàn cho cả người sản xuất và người tiêu thụ sản phẩm nông nghiệp. Thiết bị này cũng có thể ứng dụng sản xuất hạt nano của các kim loại khác.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Trường Đại học Công nghệ Hà Nội đã hỗ trợ kinh phí cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. Beck-Broichsitter, 2012. *Controlled pulmonary drug and gene delivery using polymeric nano-carriers*. Journal of Control Release, 161(2), 214-224.
- [2]. H. J. Klasen, 2010. *A historical review of the use of silver in the treatment of burns*. Burns, 26 (2), 117-130.
- [3]. E. Bland, 2009. *Gold Nanospheres Sear Cancer Cells to Death*. Discovery News, Accessed Aug. 19, 2012). <http://dsc.discovery.com/news/2009/04/01/gold-nanospheres.html>
- [4]. C. Dillow, 2012. *A Nanotech Treatment For Your Phone Lets It Survive Dunking In Water*. Assessed Aug. 18, 2012. <http://www.popsci.com/gadgets/article/2012-01/video-clear-nanotech-coating-makes-electronics-impervious-water>
- [5]. B. Gellerman, 2011. *Small Technology, Big Questions (transcript)*. National Center for Environmental Research, U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (Aug. 12, 2012) <http://epa.gov/ncer/nano/video/smalltech.html>
- [6]. H. J. Klasen, 2000. *A historical review of the use of silver in the treatment of burns*. Burns, 26 (2), 117-130.
- [7]. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2012. *EPA Announces Conditional Registration of Nanosilver Pesticide Product*. (Aug. 18, 2102) http://www.epa.gov/oppead1/cb/csb_page/updates/2011/nanosilver.html
- [8]. J. Ventura, 2012. *FDA takes 'first step' toward greater regulatory certainty around nanotechnology*. U.S. Food and Drug Administration (FDA). (Aug. 20, 2012) <http://www.fda.gov/NewsEvents/Newsroom/PressAnnouncements/ucm258377.htm>
- [9]. Lê Quý Kha, Nguyễn Hoài Châu, Hoàng Thị Lụa, 2016. *Xu hướng ứng dụng công nghệ nano trong canh tác cây trồng và thủy sản*. Trung tâm Thông tin và Thống kê Khoa học và Công nghệ, Sở Khoa học và Công nghệ thành phố Hồ Chí Minh.
- [10]. H. C. Nguyen, T. T. Nguyen, T. H. Dao et al., 2016. *Preparation of Ag/SiO₂ nanocomposite and assessment of its antifungal effect on soybean plant (a Vietnamese species DT26)*. Adv. Sci. and technol.: Nanotechnology and Application, 7, 045014.
- [11]. D. S. Ahlawat et. al, 2014. *Synthesis and characterization of silver nanoparticles made from Sol-gel*. International Journal of Nanoscience, 13(1), 1450004.
- [12]. Nguyễn Minh Thùy, 2015. *Nghiên cứu về sự phân ly yếm khí của cực dương tạo ra các hạt nano bạc sử dụng điện áp cao*. Luận án tiến sỹ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

AUTHORS INFORMATION

**Tran Thi Nhan¹, Le Thi Hong Dung¹, Trinh Thi Thu Huong¹,
Do Hoang Tung²**

¹Faculty of Fundamental Science, Hanoi University of Industry

²Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology