
MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài:

Trong nhiều năm qua, có sự phát triển mạnh mẽ về những ứng dụng của các loại vật liệu chứa Ag biểu hiện những tính kháng khuẩn, diệt trùng. Lý do cho việc nghiên cứu về vật liệu nano sinh học là sự nhiễm khuẩn vào những bề mặt trong công nghiệp y học và công nghiệp ống dẫn, làm hình thành những màng sinh học lây nhiễm (Infectious biofilms). Những màng sinh học được hình thành khi những tế bào vi khuẩn bám vào một chất rắn, bề mặt ướt và tập hợp lại thành những khuẩn lạc nhỏ (microcolonies). Những khuẩn lạc nhỏ này lại phát triển thành những quần thể vi khuẩn, tạo thành những lớp màng với sự tập trung cao mà không bị tấn công bởi các tác nhân bảo vệ^[26,27].

Sự hình thành những màng sinh học (biofilm) đã trở thành vấn đề nan giải trong công nghiệp y học và các sản phẩm hàng tiêu dùng.

- Trong công nghiệp y học, sự nhiễm khuẩn và nhiễm trùng là rắc rối thường thấy với các bộ phận cấy ghép dưới da. Vi khuẩn nhiễm vào và ngay lập tức phát triển trên những mô cấy, dẫn tới việc phải cắt bỏ các bộ phận để ngăn chặn những sự lây nhiễm chết người^[26].

- Biofilms cũng là một trở ngại trong công nghệ thực phẩm và công nghiệp bao bì. Vi khuẩn có khuynh hướng bám vào bề mặt bên trong của các loại đường ống dẫn mà nếu không phát hiện kịp thời có thể làm phát tán những bệnh lây nhiễm. Những bệnh có liên quan đến thực phẩm và các trường hợp ngộ độc thức ăn cũng được gây ra bởi sự có mặt của vi khuẩn và biofilms trên bề mặt của vật liệu làm bao bì^[26].

- Với các loại sản phẩm hàng tiêu dùng như: đồ chơi trẻ em, núm vú giả, đồ băng bó vết thương, và thậm chí đồ mặc là những môi trường thuận lợi cho sự phát triển của các tế bào vi khuẩn^[26].

Bạc và các trạng thái oxi hóa của nó (Ag^0 , Ag^+ , Ag^{2+} , và Ag^{3+}) đã được thừa nhận khả năng ngăn chặn sự ảnh hưởng của nhiều loại vi khuẩn và vi sinh vật thường có mặt trong y học và công nghiệp. Là một trong những vật liệu có hoạt tính khử trùng, diệt khuẩn mạnh và ít độc tính với mô động vật. Đưa ion Ag vào các sản phẩm khác nhau sẽ ngăn ngừa sự hình thành các biofilm^[27].

Vật liệu Nanocompozit là một loại composit trong đó có sự kết hợp của các hạt độn có kích thước nano trong nền polymer^[3,24,25].

Việc kết hợp giữa các loại polymer với các hạt nano Ag nhằm mục đích tạo ra một loại vật liệu mới, khai thác những tính chất vật lý, hóa học, sinh học đặc thù. Sản phẩm tạo ra có thể được ứng dụng trong các lĩnh vực y học, sinh học, môi trường, công nghệ hóa học, công nghệ thực phẩm và bao bì^[24,25,27]...

Các hạt nano kim loại quý như Ag hay Au cũng có những tính chất rất quan trọng như: quang học, điện, từ tính, hay xúc tác. Vì vậy hạt nano kim loại có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như bán dẫn, xúc tác, vật lý lượng tử^[24,25]....

Polyvinylalcohol (PVA) được sử dụng để tạo nanocomposit bởi tính công nghệ thuận lợi như: dễ gia công, hay hệ số truyền cao (high transmittance). PVA cũng được biết tới như một chất ổn định tốt (good stabilizer) đối với các hạt kim loại nhỏ, nó có tác dụng bảo vệ cũng như ngăn ngừa sự kết tụ và lắng đọng (agglomeration and precipitation) của các hạt^[31,34].

Đề tài nhằm tìm ra quy trình công nghệ ổn định tạo ra nanocomposit trên cơ sở Ag/PVA. Các tính chất của nanocomposit cũng cần được làm rõ.

2. Cơ sở khoa học của đề tài:

Đề tài được tiến hành dựa trên các kết quả nghiên cứu tổng hợp nano bạc và thử nghiệm hiệu lực diệt vi khuẩn, nấm bệnh của chúng bởi các công trình đã công bố.

Hiện nay, nano bạc được chế tạo bằng nhiều phương pháp, trong đó có phương pháp khử hóa học trong môi trường polyme hình thành vật liệu nanocompozit. Sản phẩm có khả năng tiêu diệt vi khuẩn, nấm bệnh và vi rút cao.

3. Mục tiêu của đề tài:

Bằng phương pháp khử hóa học ion Ag^+ trong môi trường polyvinylancol (PVA), nghiên cứu quy trình tổng hợp hạt nano bạc hình thành vật liệu nanocompozit Ag/PVA. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới kích thước và sự phân bố của hạt nano bạc, nghiên cứu các tính chất hóa lý đặc thù của vật liệu.

4. Nội dung nghiên cứu:

Nội dung của đề tài nghiên cứu bao gồm:

- Bằng phương pháp khử hóa học xây dựng quy trình tổng hợp nanocompozit Ag/PVA với chất khử hydrazine hydrat và sử dụng trinati citrat như là tác nhân trợ phân bố tới sự hình thành hạt nano bạc.
- Khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng AgNO_3 , trinati citrat tới kích thước và sự phân bố của hạt nano bạc trong nanocompozit.
- Nghiên cứu các tính chất hóa lý của vật liệu: tính chất quang học, cấu trúc, kích thước và sự phân bố của hạt nano bạc, tính chất nhiệt của vật liệu.

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Kết quả của luận án sẽ là cơ sở khoa học cho những nghiên cứu tiếp theo của việc chế tạo hạt nano kim loại bằng phương pháp khử hóa học. Các kết quả của luận án cũng là cơ sở cho các nghiên cứu ứng dụng tiếp theo của nano bạc như chất sát khuẩn trong y tế, môi trường, thực phẩm, xúc tác hóa học, chất diệt trừ nấm bệnh trong nông nghiệp...

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

I.1 Tổng quan về công nghệ nano:

I.1.1 Khái niệm và sự ra đời của công nghệ nano:

Thuật ngữ công nghệ nano (nanotechnology) xuất hiện từ những năm 70 của thế kỷ 20, liên quan đến công nghệ chế tạo các cấu trúc vi hình của mạch vi điện tử. Độ chính xác ở đây đòi hỏi rất cao từ 0,1nm đến 100 nm, tức là phải chính xác đến từng lớp nguyên tử, phân tử. Mặt khác quá trình vi hình hóa các linh kiện cũng đòi hỏi người ta phải nghiên cứu các lớp mỏng có bề dày cỡ nm, các sợi mảnh có bề ngang cỡ nm, các hạt có đường kính cỡ nm. Phát hiện ra hàng loạt hiện tượng, tính chất mới mẻ, có thể ứng dụng vào nhiều lĩnh vực rất khác nhau để hình thành các chuyên ngành mới có gắn thêm chữ nano. Hơn nữa, việc nghiên cứu các quy trình của sự sống xảy ra trong tế bào cho thấy sự sản xuất ra các chất cho sự sống như protein, đều được thực hiện bởi việc lắp ráp vô cùng tinh vi, các đơn vị phân tử với nhau mà thành, tức là cũng ở trong phạm vi công nghệ nano^[11].

I.1.2 Cơ sở khoa học của công nghệ nano:

Khoa học nano nghiên cứu các vấn đề cơ bản của vật lý học, hóa học, sinh học của các cấu trúc nano. Dựa trên các kết quả của khoa học nano đi đến nghiên cứu ứng dụng cấu trúc nano. Công nghệ nano dựa trên những cơ sở khoa học chủ yếu sau:

- **Hiệu ứng kích thước lượng tử:** Các hệ bán dẫn thấp chiều là những hệ có kích thước theo một, hai, hay cả ba chiều có thể so sánh với bước sóng De Broglie của các kích thước cơ bản trong tinh thể. Trong các hệ này, các kích thước cơ bản (như điện tử, lỗ trống, exciton) chịu ảnh hưởng của sự giam giữ lượng tử khi chuyển động bị giới hạn dọc theo trục giam giữ. Hiệu ứng giam giữ lượng tử được quan sát thông qua sự dịch đỉnh về phía sóng xanh trong phổ hấp thụ với sự giảm kích thước hạt. Khi kích

thước hạt giảm tới gần bán kính Bohr exciton, thì có sự thay đổi mạnh mẽ về cấu trúc điện tử và các tính chất vật lý^[11,24,27].

- **Hiệu ứng bề mặt:** Các cấu trúc nano có kích thước theo một chiều rất nhỏ nên chúng có diện tích bề mặt trên một đơn vị thể tích rất lớn. Hiệu ứng bề mặt thường liên quan đến các quá trình thụ động hóa bề mặt, các trạng thái bức xạ bề mặt và sức căng của bề mặt vật liệu. Một số tính chất đặc biệt của các vật liệu cấu trúc nano có nguyên nhân là do các tương tác điện – từ giữa chúng qua các lớp bề mặt của những hạt nano cạnh nhau. Lực tương tác này trong nhiều trường hợp có thể lớn hơn lực tương tác Van der Waals^[11,24,27].

Bảng 1.1: Diện tích bề mặt của hạt cầu thay đổi theo kích thước hạt. Ở đây giả thiết khối lượng riêng của hạt cầu là 2 g/cm^3

Đường kính	Diện tích/g (cm^2)
1 cm	3 cm^2
1 mm	30 cm^2
100 μm	300 cm^2
10 μm	3000 cm^2
1 μm	3 m^2
100 nm	30 m^2
10 nm	300 m^2

- **Hiệu ứng kích thước:** Các đại lượng vật lý thường được đặc trưng bằng một số đại lượng vật lý không đổi, ví dụ độ dẫn điện của kim loại, nhiệt độ nóng chảy, từ độ bão hòa của vật liệu sắt từ... Nhưng các đại lượng đặc trưng này chỉ không đổi khi kích thước của vật liệu đủ lớn và ở trên thang nano. Khi giảm kích thước của vật liệu xuống thang nano, tức là vật liệu trở thành cấu trúc nano thì các đại lượng đặc trưng nói trên không còn bất biến nữa, ngược lại chúng sẽ thay đổi theo kích thước và gọi đó là hiệu ứng kích thước. Sự giảm theo kích thước này được giải thích bằng vai trò của tán xạ điện tử trên bề mặt càng tăng khi bề dày lớp nano càng giảm^[11,24,2527].

I.1.3 Ý nghĩa của khoa học nano và công nghệ nano:

Khoa học và công nghệ nano có ý nghĩa rất quan trọng và cực kỳ hấp dẫn vì các lý do sau đây:

- Tương tác của các nguyên tử và các điện tử trong vật liệu bị ảnh hưởng bởi các biến đổi trong phạm vi thang nano. Do đó, khi làm thay đổi cấu hình ở thang nano của vật liệu ta có thể “điều khiển” được các tính chất của vật liệu theo ý muốn mà không phải thay đổi thành phần hóa học của nó. Ví dụ thay đổi kích thước của hạt nano sẽ làm cho chúng đổi màu ánh sáng phát ra hoặc có thể thay đổi các hạt nano từ tính để chúng trở thành hạt một domen thì tính chất từ của nó sẽ thay đổi hẳn^[11].

- Vật liệu nano có diện tích mặt ngoài rất cao nên chúng rất lý tưởng để dùng vào chức năng xúc tác cho hệ phản ứng hóa học, hấp phụ, nhả thuốc chữa bệnh từ từ trong cơ thể, lưu trữ năng lượng và cả trong liệu pháp thẩm mỹ^[11].

- Vật liệu có chứa các cấu trúc nano có thể cứng hơn, nhưng lại bền hơn so với cùng vật liệu đó mà không hàm chứa các cấu trúc nano. Các hạt nano phân tán trên một nền thích hợp có thể tạo ra các vật liệu compozit siêu cứng^[11].

- Tốc độ tương tác và truyền tín hiệu giữa các cấu trúc nano nhanh hơn giữa các cấu trúc micro rất nhiều và có thể sử dụng tính chất siêu việt này để chế tạo các hệ thống nhanh hơn với hiệu quả sử dụng năng lượng cao hơn^[11].

- Vì các hệ sinh học về cơ bản có tổ chức vật chất ở thang nano, nên nếu các bộ phận nhân tạo dùng trong tế bào có tổ chức cấu trúc nano bắt chước tự nhiên thì chúng sẽ dễ tương hợp sinh học. Điều này cực kỳ quan trọng cho việc bảo vệ sức khỏe^[11].

I.2 Giới thiệu về hạt nano kim loại – Hệ keo:

I.2.1 Các hạt nano kim loại – Hệ keo:

Các hạt nano kim loại đã được biết đến từ rất lâu. Người ta đã tìm thấy các hạt kim loại vàng và bạc trong thủy tinh từ trên 2000 năm trước dưới dạng các hạt nano. Chúng được sử dụng làm chất tạo màu, thường dùng trong cửa kính nhà thờ. Năm 1831, Michael Faraday đã nghiên cứu và chứng minh rằng những màu sắc đặc biệt của các hạt kim loại là do kích thước rất nhỏ của chúng chứ không phải là do trạng thái cấu trúc của chúng mang lại^[11].

Hệ keo là hệ phân tán mà pha phân tán bao gồm những hạt có kích thước từ 10^{-9} ÷ 10^{-7} m. Hệ keo chỉ là một trạng thái phân tán của một chất chứ không phải là một chất^[11].

Như vậy một chất bất kỳ cũng đều có thể tồn tại ở trạng thái phân tán keo, nếu được tạo những điều kiện thích hợp.

Để phân loại hệ keo, người ta thường dựa vào độ phân tán để phân loại một cách khái quát. Ngoài ra, theo trạng thái tập hợp của môi trường phân tán người ta phân thành keo lỏng, keo rắn, keo khí. Theo tương tác với môi trường, người ta phân thành keo kỵ lỏng, keo ưa lỏng^[11]...

Theo nghiên cứu hóa keo người ta còn phân hệ thành sol, gel. Sol là những hệ phân tán nhưng giữa các hạt keo không có tương tác liên hệ chúng với nhau. Gel là hệ mà giữa các hạt có tương tác ràng buộc chúng trong một liên hệ nào đó^[11].

1.2.2 Hạt nano kim loại:

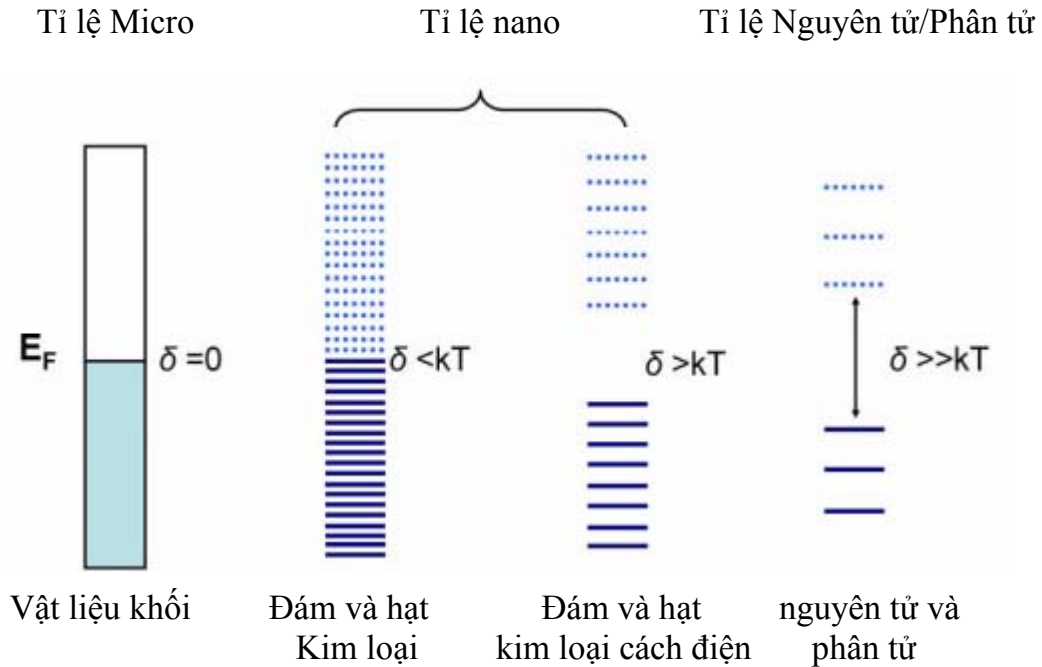
Hạt nano kim loại được phân chia theo tiêu chuẩn:

- Hạt nano (nanoparticle): vật liệu với một hay nhiều chiều ở kích thước nano mét.
- Thang nano (nanoscale): vật liệu với một hay nhiều chiều ở kích thước 100nm hay nhỏ hơn.

Đây là sự thống nhất với giới hạn được sử dụng trong hệ thống khoa học, mặc dù có một vài mức độ chưa rõ ràng liên quan tới giới hạn kích thước cao hơn. Các hạt và vật liệu với mức độ kích cỡ nhỏ hơn cho tới 1µm, thậm chí tới vài µm đôi khi vẫn được coi là “nano”, tuy nhiên điều này không phổ biến với sự gia tăng sự chuẩn hóa trong khoa học nano^[24,25,27].

1.2.2.1 Tính chất:

Những tính chất của hạt nano xuất hiện là hệ quả của nguyên lý giam cầm lượng tử và sự đối xứng cao của bề mặt các nguyên tử - những điều này phụ thuộc trực tiếp vào kích thước hạt nano. Sự điều chỉnh kích thước của hạt nano có thể dẫn tới những thay đổi về tính chất của các hạt, đây là nguyên nhân và chủ đề của nhiều nghiên cứu. Không giống với vật liệu khối có những tính chất vật lý không thay đổi theo khối lượng, hạt nano cho thấy khả năng thay đổi những tính chất như điện, từ và quang học theo đường kính hạt. Sự xuất hiện những hiệu ứng này bởi những mức năng lượng không giống nhau của các hạt nhỏ trong vật liệu khối, nhưng riêng rẽ, bởi hiệu ứng giam cầm điện tử. Những tính chất vật lý của hạt nano vì thế được xác định bởi kích thước của các hạt^[27].



Hình 1.1: Sự mở rộng khe dải và mức năng lượng của các nguyên tử với sự gia tăng kích thước

Mức năng lượng Fermi (E_F) là mức năng lượng đầy cao nhất của hệ thống trong trạng thái đáy. Năng lượng vùng cấm (E_g) của hệ thống này là khe năng lượng giữa trạng thái năng lượng cao nhất và thấp nhất. Trong hệ thống này, từ những nguyên tử cho tới vật liệu khối, sự dàn trải năng lượng được quyết định bởi mức độ xen phủ lên nhau giữa các quỹ đạo (orbital) điện tử. Điều này có thể kết hợp ở trong phân tử để hình thành orbital phân tử, và xa hơn để mở rộng cấu trúc dải, như trong kim loại hay bán dẫn. Giá trị của E_g tương ứng với E_F được tách bởi số electron tự do trong cấu trúc dải mở rộng. Với vật liệu khối, số electron tự do trong cấu trúc dải bằng số nguyên tử trong khối vật liệu. Điều này dẫn đến E_g rất nhỏ, vì thế chỉ quan sát được tại nhiệt độ thấp. Dưới nhiệt độ này, các electron tự do của kim loại có thể dễ dàng nhảy lên một trạng thái năng lượng cao hơn và có thể tự do di chuyển trong cấu trúc. Trong vật liệu bán dẫn, số electron tự do ít hơn đáng kể so với số nguyên tử. Điều này dẫn tới E_g cao hơn tại nhiệt độ thường. Như thế có nghĩa trong bán dẫn các electron sẽ không di chuyển tự do, và dẫn điện, nếu không có nguồn năng lượng kích thích^[27].

Mức năng lượng điện tử trung bình (khe Kubo) được tính:

$$\delta = \frac{4E_F}{3n}$$

Trong đó:

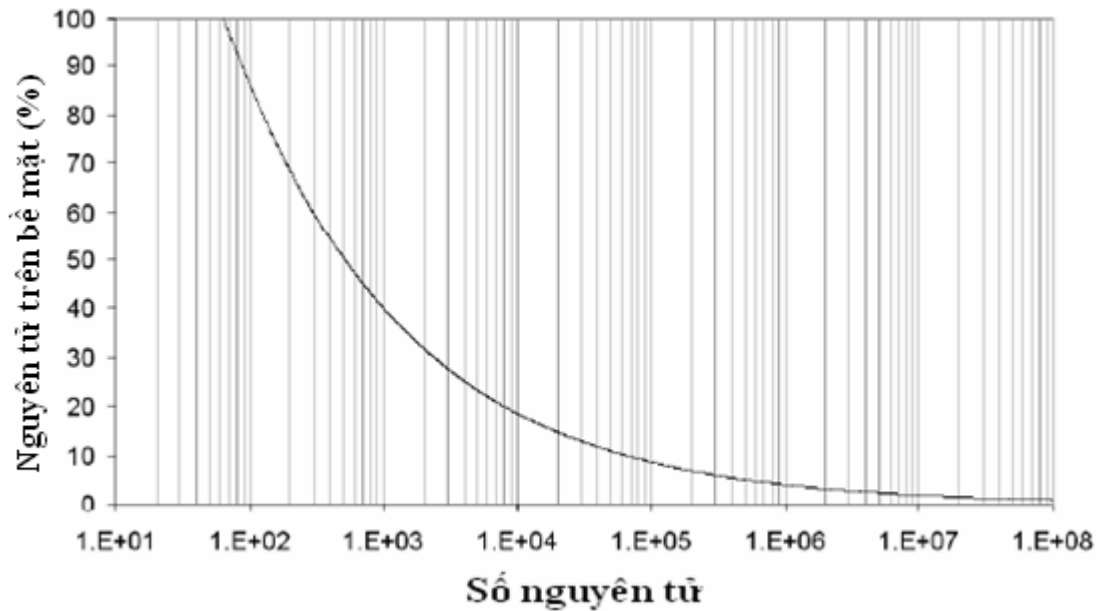
- δ là khe Kubo
- E_F là mức năng lượng Fermi của vật liệu khối
- n là tổng số electron hóa trị trong hạt.

Ví dụ: hạt nano Ag với đường kính 3nm và khoảng 1000 nguyên tử (tương ứng với 1000 electron hóa trị) sẽ có giá trị δ khoảng $5 \div 10\text{meV}$. Nếu năng lượng nhiệt kT cao hơn khe Kubo thì hạt nano sẽ giống với kim loại tự nhiên, nhưng nếu kT hạ xuống dưới khe Kubo, nó sẽ trở thành phi kim loại. Tại nhiệt độ thường, kT có giá trị khoảng 26 meV , vì thế hạt nano Ag cỡ 3nm sẽ biểu hiện tính chất của một kim loại. Tuy nhiên, nếu kích cỡ của hạt nano được giảm đi, hay nhiệt độ thấp hơn thì hạt nano sẽ thể hiện tính chất phi kim loại^[27].

Sử dụng học thuyết này, và mức năng lượng Fermi của kim loại Ag là $5,5\text{ eV}$, khi đó hạt nano Ag sẽ mất tính chất kim loại khi có dưới 280 nguyên tử tại nhiệt độ phòng. Theo Kubo, những tính chất như điện, từ thể hiện qua hiệu ứng kích thước lượng tử. Những hiệu ứng này dẫn tới khả năng ứng dụng của hạt nano trong các lĩnh vực như xúc tác, quang học hay y học^[27].

I.2.2.2 Xúc tác:

Sự hiệu quả của những vật liệu được sử dụng trong xúc tác được mong đợi sẽ tốt hơn đối với hạt nano so với những chất rắn theo học thuyết thông thường. Đây là điều đơn giản bởi hạt nano có một lượng nguyên tử lớn hơn hoạt động trên bề mặt so với hạt lớn hơn^[27].



Hình 1.2: Sự phân bố của các nguyên tử trên bề mặt so với tổng nguyên tử có trong các hạt

Hạt nano có cấu trúc rất chặt chẽ về kích thước nguyên tử mà lượng lớn khác thường của các nguyên tử có trên bề mặt. Có thể đánh giá sự tập trung này bởi công thức^[27]:

$$P_s = 4N^{-1/3} \times 100$$

Trong đó: P_s là tỉ số của số nguyên tử trên bề mặt và tổng số nguyên tử (N) trong hạt vật liệu.

Một hạt nano với 13 nguyên tử ở cấu hình lớp vỏ ngoài thì có tới 12 nguyên tử trên bề mặt và chỉ một ở phía trong. Hạt nano Ag 3nm có chứa khoảng 1000 nguyên tử thì có khoảng 40% tổng số nguyên tử trên bề mặt. Hạt có đường kính 150nm chứa khoảng 10^7 nguyên tử thì chỉ có khoảng 1% nguyên tử trên bề mặt^[27].

Từ hiệu ứng bề mặt này, có sự thay đổi khả năng phản ứng của hạt nano từ hiệu ứng giam cầm lượng tử. Từ sự thay đổi này trong cấu trúc điện tử có thể làm tăng hoạt tính xúc tác một cách đặc biệt trong hạt nano mà khác rất nhiều so với hiệu ứng ở vật

liệu khối. Phổ quang học chỉ ra rằng cấu trúc điện tử của đám kim loại nhỏ hơn khoảng 5nm so với vật liệu khối. Một lượng nhỏ các nguyên tử kéo theo kết quả của sự thành lập các dải electron với phạm vi của các electron hóa trị lớn hơn, và trong vùng nhỏ hơn của dải hóa trị. Sự biến đổi năng lượng và cấu trúc điện tử được phát ra bởi độ cong bề mặt của hạt nano kim loại làm tăng độ co bóp của hàng rào so với vật liệu khối. Thật vậy, hằng số hàng rào nhỏ hơn là nguyên nhân làm thay đổi trung tâm của dải d tới những năng lượng cao hơn, làm tăng khả năng phản ứng của bề mặt chất bị hút bám^[27].

Có sự gia tăng một số cạnh và góc trong hàng rào kim loại và điều này có thể làm cho phản ứng khác so với bề mặt phẳng của kim loại. Sự gia tăng phản ứng tại những vị trí sắp xếp hạt của các hạt có thể rất lớn, nó quyết định một mức độ rất lớn hoạt tính xúc tác của vật liệu, mặc dù sự tập trung này là rất thấp^[27].

Những hạt nano của một dãy lớn của sự chuyển tiếp giữa kim loại và oxit kim loại đã được tìm thấy những hoạt tính xúc tác phụ thuộc kích thước các hạt, điều này đang được nghiên cứu mạnh mẽ. Hình dạng, sự ổn định và sắp xếp của các hạt đã được chứng minh là có ảnh hưởng tới hoạt tính xúc tác và vì thế cũng là đề tài của nhiều nghiên cứu hiện nay. Trong các ứng dụng cụ thể của hạt nano, hoạt tính xúc tác cần đến một chất nền phù hợp để ổn định, bảo vệ, ngăn ngừa sự kết tụ và có thể thu hồi lại. Hiện nay có nhiều sự quan tâm trong việc tìm kiếm các phương pháp có hiệu quả để chế tạo vật liệu xúc tác có hạt nano với các chất nền như các oxit vô cơ, nhôm, silica và titan, hay các polymer^[27].

1.2.2.3 Quang học và lượng tử:

Vật liệu nano tương tác với ánh sáng khác so với vật liệu khối. Những vật liệu với sự sắp xếp trong phạm vi kích cỡ nano thì giá trị đường kính sẽ tương đương hay nhỏ hơn bước sóng ánh sáng. Nếu vật liệu có đường kính gần với bước sóng ánh sáng, và được bao bọc bởi chất nền với chỉ số khúc xạ khác nhau, khi đó ánh sáng với bước

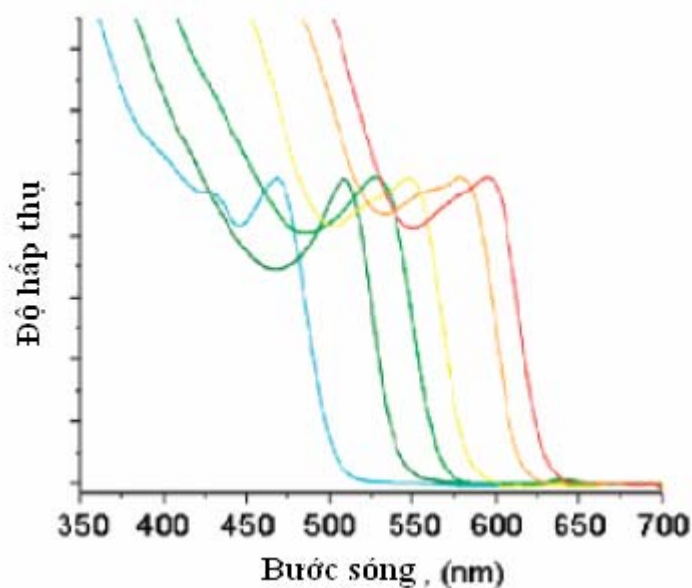
sóng thích hợp sẽ bị tán xạ (scatter). Nguyên nhân của hiệu ứng này là lớp dầu mỏng bị kéo căng qua bề mặt của nước hình thành các màu sắc khác nhau. Hiệu ứng này được sử dụng trong vật liệu quang học như tinh thể photon (photonic crystals), mà được thiết kế với các pha có các chỉ số khúc xạ khác nhau, đường kính đặc trưng, cấu trúc như mong đợi để tạo ra sản phẩm mong muốn tương tác với ánh sáng^[27].

Trong trường hợp vật liệu mà sự phân chia các pha nhỏ hơn đáng kể so với bước sóng ánh sáng, hiệu ứng này không xảy ra. Thay vào đó hai pha thể hiện như một vật liệu riêng biệt có liên quan tới sự truyền ánh sáng. Vì thế, những vật liệu trong suốt được thêm vào những hạt nano vẫn có thể trong suốt với ánh sáng cho dù hạt nano được hình thành từ những vật liệu mờ đục hay phản chiếu. Các compozit, vật liệu trong suốt, hạt vô cơ,... ở kích thước micro thường là mờ đục. Ánh sáng khuếch tán là nguyên nhân gây mờ đục, bị triệt tiêu bởi những vật liệu với chỉ số khúc xạ phù hợp hay sự giảm đường kính của chất độn ở kích thước nhỏ hơn 50nm. Theo đó các nanocompozit khi được thêm vào các hạt nano có thể hoạt động như là vật liệu đồng nhất với các tính chất thay đổi. Thay vì phân tán ánh sáng, sự kết hợp các chỉ số khúc xạ của các hạt nano và vật liệu nền được tạo ra. Hạt nano với chỉ số khúc xạ cao có thể được phân tán vào thủy tinh hay polymer để làm gia tăng hiệu quả chỉ số khúc xạ của dung dịch, phương pháp này có ích với sản phẩm quang học có chỉ số khúc xạ cao dẫn tới việc hấp thụ hiệu quả hơn^[27].

Hạt nano kim loại hay bán dẫn tương tác với ánh sáng thông qua cơ chế khác nhau. Do những tính chất này mà các hạt nano thường được cho vào một chất nền quang học để thực hiện những chức năng mong muốn. Hạt nano kim loại tương tác với ánh sáng theo hiệu ứng cộng hưởng plasmon (Plasmon resonance), xuất hiện từ đám mây điện tử. Hạt nano bán dẫn được biết tới như là chấm lượng tử (Quantum dot), tương tác với ánh sáng theo hiệu ứng giam cầm lượng tử (Quantum confinement effect)^[27].

I.2.2.4 Chấm lượng tử:

Hầu hết các hiệu ứng điện tử quan trọng trong hạt nano bán dẫn là độ rộng của khe hở giữa trạng thái điện tử cao nhất (đỉnh vùng hóa trị) và trạng thái thấp nhất (đáy vùng dẫn). Sự hoạt động này theo sự giam cầm lượng tử do các hạt có đường kính nhỏ, mà ảnh hưởng trực tiếp tới tính chất quang học của các hạt bán dẫn so với vật liệu khối. Năng lượng tối thiểu cần để gây ra một cặp hố điện tử (electron – hole pair) trong hạt nano bán dẫn được quyết định bởi khe dải (Band gap E_g). Ánh sáng với năng lượng thấp hơn E_g không thể bị hấp thụ bởi hạt nano, sự hấp thụ ánh sáng cũng phụ thuộc vào kích thước hạt. Khi kích thước hạt giảm phổ hấp thụ đối với những hạt nhỏ hơn được dịch chuyển về bước sóng ngắn^[27].



Hình 1.3: Phổ hấp thụ của CdSe từ ảnh TEM với kích thước từ trái qua: 2.1, 2.5, 2.7, 3.1, 3.8, và 4.2nm

I.2.2.5 Plasmons:

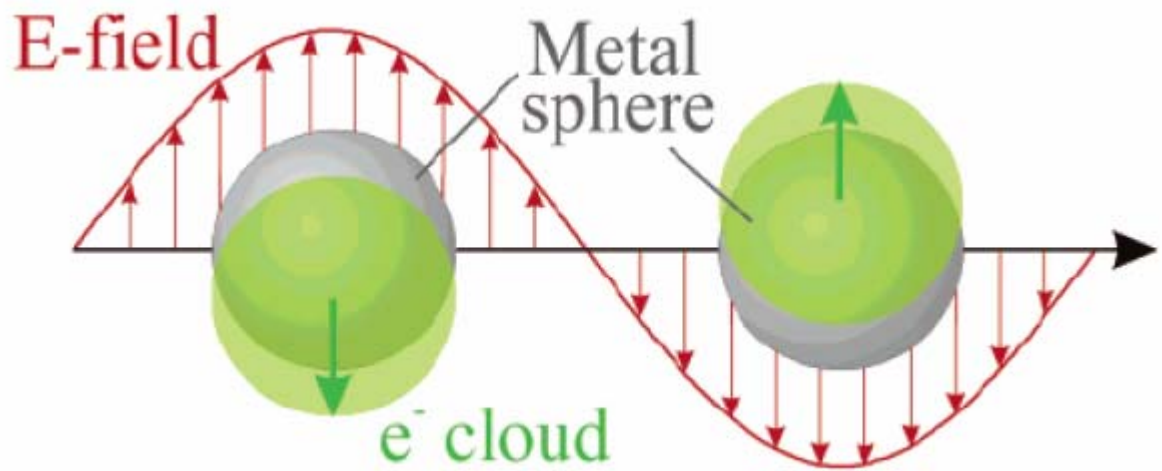
Các hạt nano kim loại có thể có phổ hấp thụ với đỉnh hấp thụ giống với của các hạt nano bán dẫn. Tuy nhiên, sự hấp thụ này không bắt nguồn từ sự chuyển tiếp các trạng thái năng lượng điện tử, thay vào đó hạt ở nano kim loại là phương thức tập hợp

của các di chuyển đám mây điện tử bị kích thích. Dưới tác động của điện trường, có sự kích thích plasmon các electron tại bề mặt các hạt. Sự cộng hưởng này xảy ra tại tần số của ánh sáng tới và kết quả là sự hấp thụ quang học. Hiện tượng này gọi là bề mặt plasmon (surface plasmon), hay hấp thụ cộng hưởng plasma (plasma resonance absorption), hay vùng bề mặt plasmon (localized surface plasmons)^[27].

Khi kích thước hạt giảm, các electron tự do bắt đầu tương tác với ranh giới của các hạt. Khi các hạt nano kim loại bị tác động bởi ánh sáng, điện trường của ánh sáng tới gây ra sự dao động mạnh của các điện tử tự do (các electron dẫn) (hình 5). Đối với các hạt nano có kích thước nhỏ hơn đáng kể so với bước sóng của ánh sáng, sự hấp thụ xảy ra trong phạm vi bước sóng hẹp, dải plasmon^[27].

Độ rộng, vị trí, và cường độ của sự tương tác plasmon biểu lộ bởi hạt nano phụ thuộc:

- Hằng số điện môi của kim loại và vật liệu nền.
- Kích thước và hình dạng hạt.
- Sự tương tác giữa các hạt và chất nền.
- Sự phân bố của các hạt trong chất nền.



Hình 1.4: Sự dao động plasmon của các hạt hình cầu dưới tác động của điện trường ánh sáng.

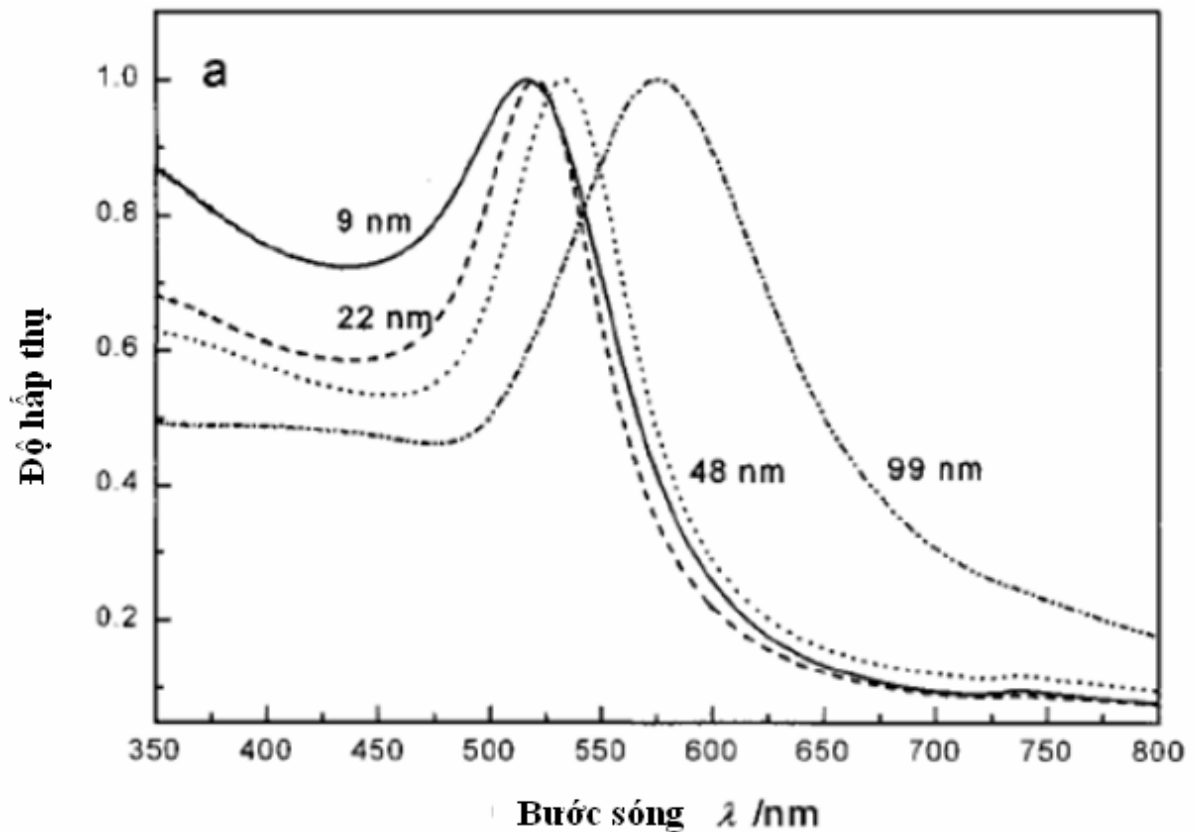
Do ảnh hưởng của các tác yếu tố trên, nên một số tính chất mong muốn của vật liệu có thể được điều khiển. Các kim loại khác nhau sẽ có sự tương tác tương ứng vì thế màu sắc sẽ khác nhau. Sự triệt tiêu của ánh sáng bởi hạt nano kim loại xảy ra theo cả cơ chế phân tán và hấp thụ, nhưng cơ chế hấp thụ xảy ra rõ hơn nhiều với hạt có kích thước nhỏ hơn 20nm. Các hạt nano thường được biết đến với sự tạo hỗn hợp với thủy tinh hay cao su, thể hiện ra như màu đỏ của Au hay vàng của Ag^[27].

Ngày nay hầu hết việc nghiên cứu và sử dụng đều tập trung vào nano Au và nano Ag, bởi chúng thể hiện rõ ràng nhất hiệu ứng plasmon, và cả hai cùng có phổ hấp thụ trong vùng nhìn thấy. Tăng kích thước hạt, hay tăng hằng số điện môi của dung dịch, nguyên nhân của dịch chuyển đỏ (red shift) của sự hấp thụ plasmon^[27].

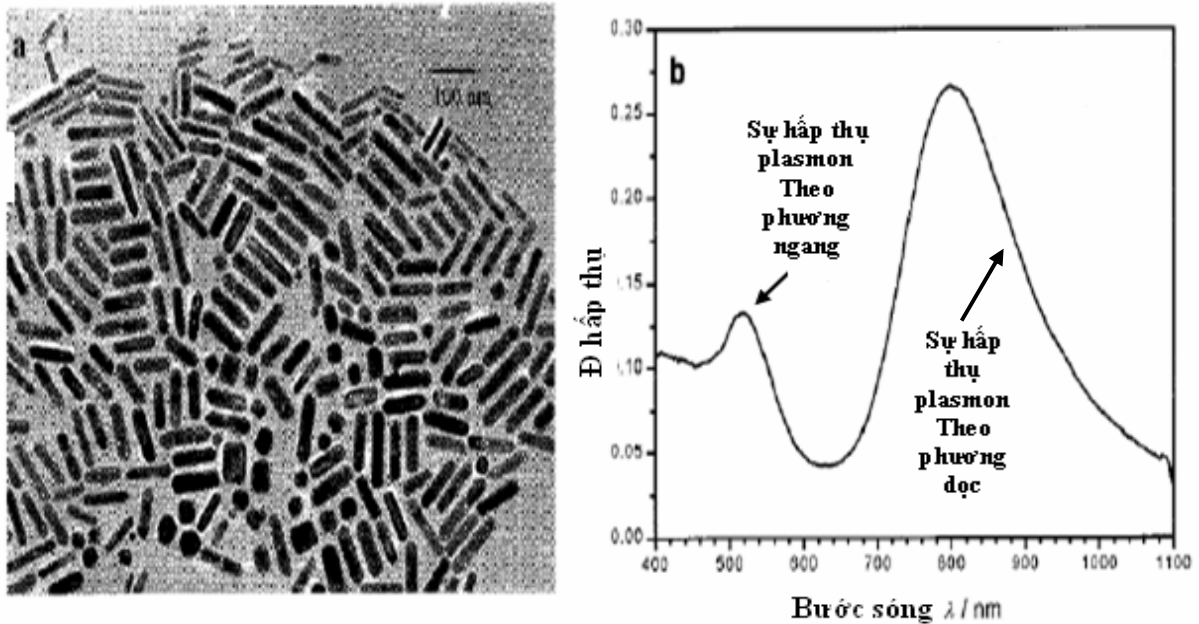
Vị trí của đỉnh hấp thụ trong phổ lượng tử được dịch chuyển khá rõ khi chỉ thay đổi một thông số đường kính ở phạm vi nano. Đối với hạt nano kim loại sự dịch chuyển vị trí của các đỉnh là rất nhỏ với các hạt kích thước bé (<25nm trường hợp Au). Đối với hạt lớn hơn (>25nm trường hợp Au) sự dịch chuyển đỏ của vị trí cộng hưởng plasmon là đáng kể hơn^[27].

Hình 1.6: thể hiện sự ảnh hưởng đường kính của hạt nano Au tới vị trí đỉnh hấp thụ cộng hưởng plasmon. Nếu các hạt có hình dạng méo mó, khi đó dải plasmon tách ra theo các cách khác nhau tương ứng với cách thức dao động của sự dao động các electron.

Chẳng hạn, với các hạt nano hình que (nanorod – shaped), dải plasmon phân tách thành hai dải tương ứng sự dao động của các electron tự do theo chiều dọc (longitudinal) và ngang (transverse). Sự cộng hưởng theo chiều dọc giống với các hạt hình cầu, theo cách thức dịch chuyển đồ^[27].



Hình 1.5: Sự thay đổi phổ bước sóng hấp thu UV – vis của các hạt có kích thước khác nhau



Hình 1.6: Phổ UV – vis của que nano

Các hạt nano kim loại được dùng cho các ứng dụng thuộc quang học và lượng tử, chúng thường được cho vào trong vật liệu nền thích hợp như polymer hay thủy tinh. Sự kết hợp hạt nano kim loại vào các chất nền quang học cho phép xây dựng các thiết bị để sử dụng các tính chất thuận lợi của chúng. Vật liệu nền không chỉ giúp hình thành cấu trúc của sản phẩm mà còn có vai trò bảo vệ và ngăn ngừa sự kết tụ lại của các hạt^[27].

1.2.3 Tổng hợp hạt nano kim loại:

Phương pháp tổng hợp hạt nano được chia thành 2 mảng chính: “Top-down” và “Bottom-up”^[24,25].

1.2.3.1 Top Down:

Phương pháp top-down bao gồm quá trình chia nhỏ vật liệu khối thành kích cỡ nano từ các quá trình nghiền cơ học. Phương pháp này thuận lợi bởi đơn giản và tránh được quá trình bay hơi cũng như các độc tố thường có trong công nghệ bottom-up. Tuy nhiên, chất lượng sản phẩm hạt nano từ quá trình nghiền được thừa nhận là kém hơn so

với sản phẩm từ phương pháp bottom-up. Mặt hạn chế chính của công nghệ này là vấn đề nhiễm tạp chất từ thiết bị nghiền, diện tích bề mặt hạt thấp, sự phân bố về hình dạng và kích thước không đều, và tốn nhiều năng lượng^[24,25].

I.2.3.2 Bottom Up:

Phương pháp bottom-up sử dụng nguyên tử hay ion kết hợp lại tạo thành hạt nano. Phương pháp này có khả năng điều chỉnh hơn phương pháp top-down nhờ quá trình điều chỉnh các phản ứng hóa học, và môi trường phát triển của các hạt, khi đó kích thước, hình dạng và cấu tạo của hạt nano có thể được điều chỉnh. Vì thế hạt nano từ phương pháp bottom up được xây dựng dựa trên cơ sở hóa học, các phản ứng hóa học thường tạo ra sản phẩm có chất lượng cũng như khả năng ứng dụng tốt hơn^[24,25].

Các công nghệ này nói chung có thể áp dụng được trong chất khí, lỏng, rắn và thậm chí là trạng thái siêu tới hạn. Vì thế sản phẩm của phương pháp này rất đa dạng. Phương pháp này thường đòi hỏi phức cơ kim thích hợp hay dung dịch muối để sử dụng như là các tác nhân hóa học, mà có thể điều khiển kết quả quá trình phân ly hay khử thành các hạt nhân và lớn lên^[24,25].

I.2.3.3 Tổng hợp dung dịch:

Khoa học về tổng hợp dung dịch hạt nano được đề cập bởi thí nghiệm của Michael Faraday vào giữa thế kỷ XIX. Dung dịch đỏ sẫm của hạt nano Au được tạo ra bằng cách khử $(\text{AuCl}_4)^-$ với phosphorus là tác nhân khử. Gần đây các cách này được làm lại, và đường kính của các hạt nằm trong khoảng từ 3 ÷ 30nm. Đây là một ví dụ về phản ứng khử hóa học, phương pháp thông thường để tạo ra hạt vật liệu nano, ngoài ra có các phương pháp khác như phân hủy nhiệt, hay khử quang học các ion kim loại^[24].

Quy trình mà tác nhân là phức cơ kim hay muối kim loại là phản ứng khử hóa học, điều này có thể được thực hiện bởi dung dịch chất khử như alcohol được biết đến trước tiên bởi Hirai và Toshima, sử dụng tác nhân khử hòa tan hay những chất khác được thêm vào dung môi. Đa số cách tiếp cận đơn giản để tổng hợp hạt nano Ag đều

dựa trên sự khử bạc nitrat bởi sodium borohydride hay sodium formaldehyde. Hydrogen trước đây được sử dụng là tác nhân khử hiệu quả đối với việc tổng hợp các kim loại quý. Chẳng hạn, dung dịch hạt nano Ag có thể được tổng hợp bởi tác nhân khử hydrogen tương tác với Ag_2O , hay các phương pháp tổng hợp sử dụng tác nhân phân hủy microwave (hoạt tính trên AgCO_3) hay điện phân các muối kim loại (sử dụng KNO_3 hay AgNO_3)^[24].

I.2.3.4 Một số phương pháp chế tạo hạt nano:

- Phương pháp ăn mòn laser:

Đây là phương pháp từ trên xuống, Vật liệu ban đầu là một tấm Ag được đặt trong một dung dịch có chứa một chất hoạt hóa bề mặt. Một chùm Laser xung có bước sóng 532 nm, độ rộng xung là 10 ns, tần số 10 Hz, năng lượng mỗi xung là 90 mJ, đường kính vùng kim loại bị tác dụng từ 1-3 mm. Dưới tác dụng của chùm Laser xung, các hạt nano có kích thước khoảng 10 nm được hình thành và được bao phủ bởi chất hoạt hóa bề mặt $\text{CnH}_{2n+1}\text{SO}_4\text{Na}$ với $n = 8, 10, 12, 14$ với nồng độ từ 0,001 đến 0,1M^[25].

- Phương pháp khử hóa học:

Phương pháp khử hóa học là dùng các tác nhân hóa học để khử ion kim loại thành kim loại. Thông thường các tác nhân hóa học ở dạng dung dịch lỏng nên còn gọi là phương pháp hóa ướt. Đây là phương pháp từ dưới lên, dung dịch ban đầu có chứa các muối của các kim loại như AuCl_4 , H_2PtCl_6 , AgNO_3 . Tác nhân khử ion kim loại Ag^+ , Au^+ thành Ag, Au ở đây là các chất hóa học như Citric acid, Vitamin C, Sodium Borohydride NaBH_4 , Ethanol (cồn), Ethylene Glycol. Để các hạt phân tán tốt trong dung môi mà không bị kết tụ thành đám, người ta sử dụng phương pháp tĩnh điện để làm cho bề mặt các hạt nano có cùng điện tích và đẩy nhau hoặc dùng phương pháp bao bọc chất hoạt hóa bề mặt. Phương pháp tĩnh điện đơn giản nhưng bị giới hạn bởi một số chất khử. Phương pháp bao phủ phức tạp nhưng vận năng hơn, hơn nữa phương

pháp này có thể làm cho bề mặt hạt nano có các tính chất cần thiết cho các ứng dụng^[25].

- Phương pháp khử vật lý:

Phương pháp vật lý dùng các tác nhân vật lý như điện tử, sóng điện từ năng lượng cao như tia gamma, tia tử ngoại, tia laser khử ion kim loại thành kim loại. Dưới tác dụng của các nhân tố vật lý, có nhiều quá trình biến đổi của dung môi và các phụ gia trong dung môi để sinh ra các gốc hóa học có tác dụng khử ion thành kim loại^[25].

Ví dụ: người ta dùng chùm laser xung có bước sóng 500nm, độ dài xung 6ns, tần số 10Hz, công suất 12-14mJ chiếu vào dung dịch có chứa AgNO_3 như là nguồn ion kim loại và Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) như là chất hoạt hóa bề mặt để thu được hạt nano Ag^[25].

- Phương pháp khử hóa lý:

Đây là trung gian giữa hóa học và vật lý. Nguyên lý là dùng phương pháp điện phân kết hợp với siêu âm để tạo hạt nano. Phương pháp điện phân thông thường chỉ có thể tạo được màng mỏng kim loại. Trước khi xảy ra sự hình thành màng, các nguyên tử kim loại sau khi được điện hóa sẽ tạo các hạt nano bám lên điện cực âm. Lúc này người ta tác dụng một xung siêu âm đồng bộ với xung điện phân thì hạt nano kim loại sẽ rời khỏi điện cực và đi vào dung dịch^[25].

- Phương pháp khử sinh học:

Dùng vi khuẩn là tác nhân khử ion kim loại. Người ta cấy vi khuẩn MKY3, các loại nấm *Verticillium*... vào trong dung dịch có chứa ion Ag để thu được hạt nano Ag. Phương pháp này đơn giản, thân thiện với môi trường và có thể tạo hạt với số lượng lớn^[25].

I.3 Hạt nano kim loại bạc:

I.3.1 Cơ bản về kim loại bạc :

Bạc có cấu hình như sau :

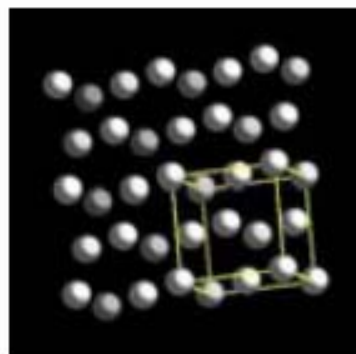
$1s^2$

$2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^6 3d^{10}$

$4s^2 4p^6 4d^{10}$

$5s^1$



Hình 1.7 : Cấu trúc tinh thể của bạc

Bán kính nguyên tử Ag: 0,288 nm

Bán kính ion bạc: 0,23 nm

Bảng 1.2: Số nguyên tử bạc trong một đơn vị thể tích

Kích thước hạt nano Ag (nm)	Số nguyên tử trong đó
1	31
5	3900
20	250000

Bạc nano là vật liệu có diện tích bề mặt riêng rất lớn, có những đặc tính độc đáo sau:

- Tính khử khuẩn, chống nấm, khử mùi, có khả năng phát xạ tia hồng ngoại đi xa, chống tĩnh.
- Không có hại cho sức khỏe con người với liều lượng tương đối cao, không có phụ gia hóa chất.

-
- Có khả năng phân tán ổn định trong các loại dung môi khác nhau (trong các dung môi phân cực như nước và trong các dung môi không phân cực như benzene, toluene).
 - Độ bền hóa học cao, không bị biến đổi dưới tác dụng của ánh sáng và các tác nhân oxy hóa khử thông thường.
 - Chi phí cho quá trình sản xuất thấp.
 - Ổn định ở nhiệt độ cao.

I.3.2 Hiệu ứng kháng khuẩn của nano Ag:

Cơ chế chính xác của việc ức chế sự phát triển của các loại vi khuẩn chưa thật sự được làm rõ. Một số nghiên cứu đã đưa ra cơ chế này gồm có^[24÷27]:

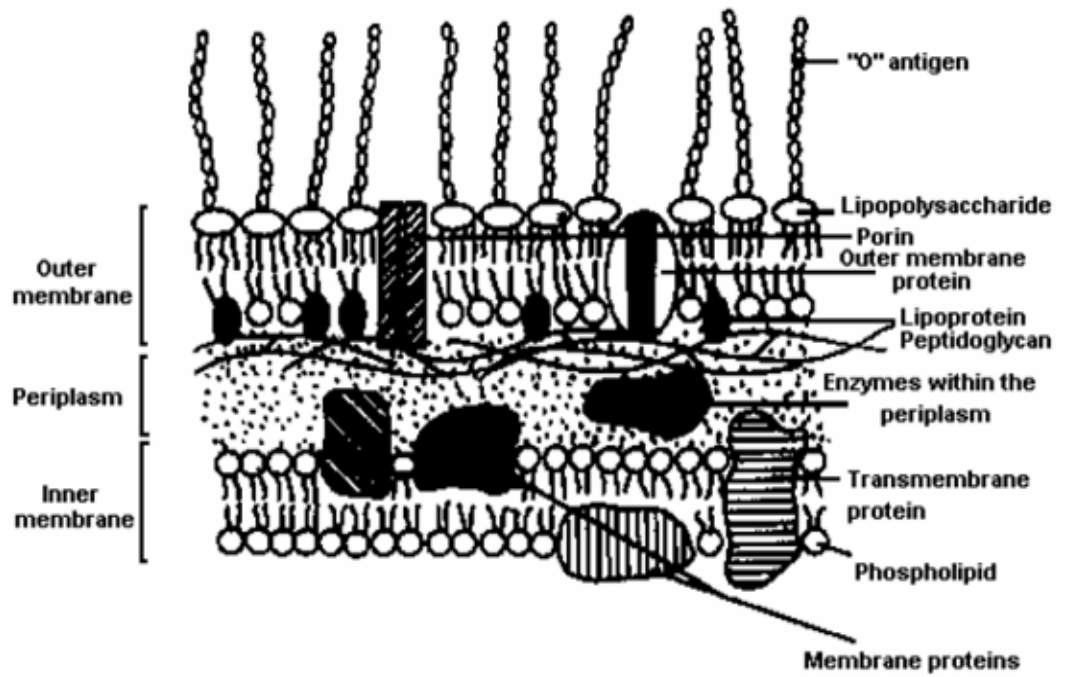
I.3.2.1 Ngăn chặn sự tiếp xúc của vi khuẩn với oxy:

Tất cả vi khuẩn sử dụng enzym như một lớp “phôi hóa học” để chuyển hóa oxy. Các ion bạc phân hủy enzym và ngăn chặn quá trình hút oxy. Tác động này làm chết tất cả các vi khuẩn, tiêu diệt chúng trong vòng 6 phút. Các vi rút phát triển bằng cách kí sinh trong tế bào sống khác và đưa vào nhân mới để tái tạo và nhân bản, còn tế bào sẽ bị bệnh. Các ion bạc còn ngăn oxy đưa vào tế bào sản sinh ra vi rút và chúng chết do ngột thở^[26].

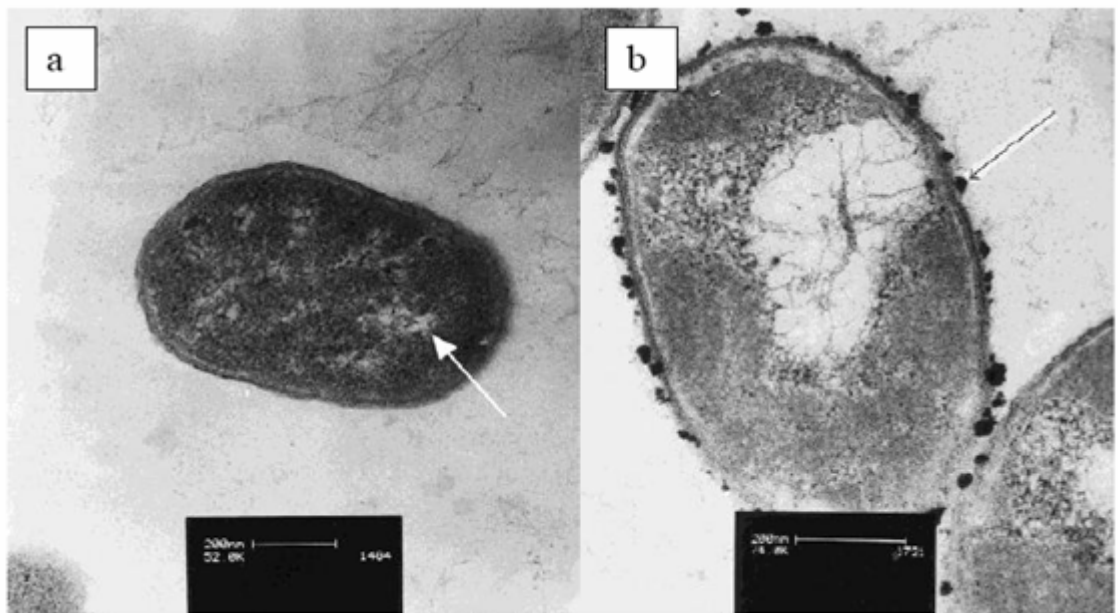
I.3.2.2 Tương tác của ion Ag^+ với các phân tử sinh học:

Các kim loại nặng giải phóng ion và kết hợp với nhóm $-\text{SH}$ của protein. Protein thông qua màng nhày tế bào vi khuẩn, cho phép vận chuyển dinh dưỡng qua thành tế bào.

Ion bạc (Ag^+) thay thế cation hydro (H^+) của nhóm thiol, làm giảm hoạt tính thẩm thấu của màng nhày và thậm chí làm chết tế bào.



Hình 1.8: Cấu tạo tế bào vi khuẩn

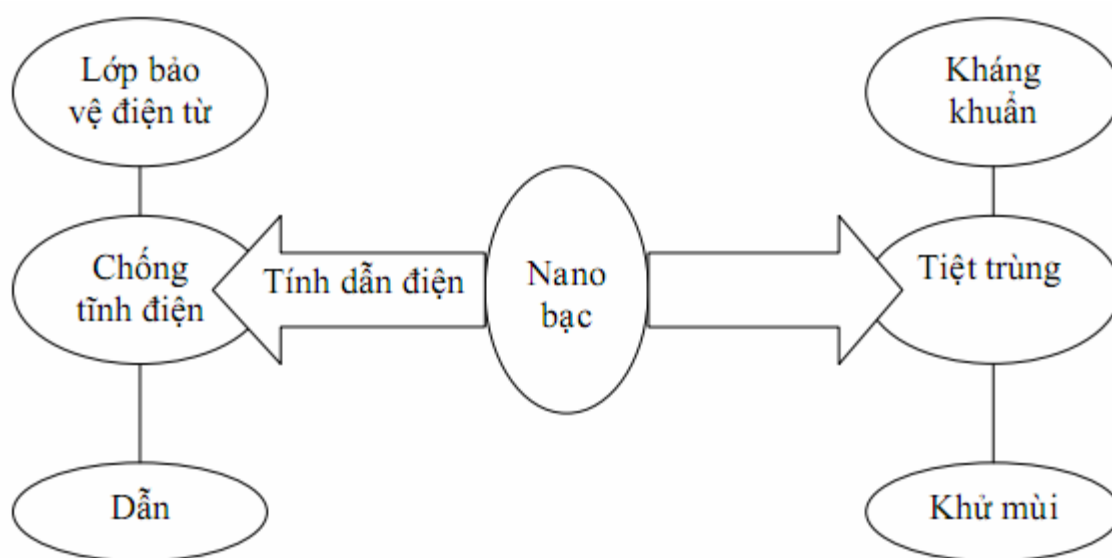


Hình 1.9: Cấu trúc bên trong của (a) tế bào *E. coli* mạnh khỏe và (b) sau khi chịu tác động của nano Ag

Hình 1.8: (a) thể hiện cấu trúc bên trong tế bào khỏe mạnh của vi khuẩn *Escherichia coli* và (b) là cấu trúc của tế bào *E. coli* sau khoảng 12h với chất dinh dưỡng có chứa Ag. Mũi tên là lớp dày các hạt điện tử bám trên thành tế bào vi khuẩn. Lớp điện tử này được giải thích là để ngăn cản sự thâm thấu qua màng tế bào.

Sự tương tác của ion Ag^+ với nhóm sulfhydryl chỉ ổn định ở bề mặt tế bào vi khuẩn. Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng không có Ag ở bên trong tế bào vi khuẩn, chỉ bề mặt nhóm $-\text{SH}$ là bị tác động. Điều này cũng giải thích tại sao chỉ những loại vi khuẩn và vi rút bị tác động bởi ion Ag^+ , trái ngược với tế bào động vật có vú không có nhóm sulfhydryl bên ngoài. Ion Ag^+ cũng không có khả năng thấm qua màng nhày tế bào để tương tác với nhóm $-\text{SH}$ bên trong, điều này cho thấy Ag không có độc tính với con người và động vật^[26].

1.3.3 Ứng dụng của nano Ag:



Bạc có 2 đặc điểm nổi bật là tính dẫn điện tốt và tính kháng khuẩn cao. Theo đó, nano bạc cũng có 2 ứng dụng quan trọng là làm vật liệu dẫn điện và làm chất khử trùng. Về vật liệu dẫn điện, nano bạc thường được dùng trong keo dẫn điện, nano dẫn

điện và lớp bảo vệ từ...Về tính khử trùng, nano bạc thường được ứng dụng làm chất diệt trùng, kháng khuẩn, khử mùi hôi^[24÷35]...

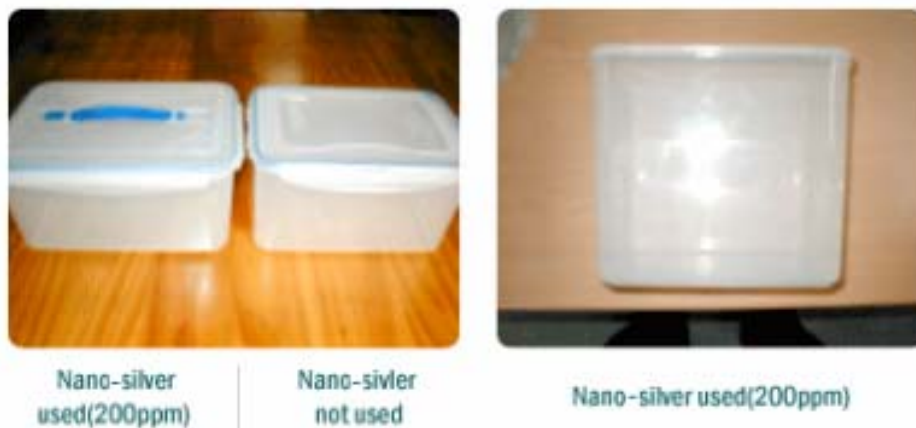
Hiện nay thế giới đã sản xuất nhiều sản phẩm tiêu dùng có chứa nano bạc như:

Cung cấp thiết bị cho trẻ em: Những đồ dùng bằng nhựa có pha thêm nano bạc vào có tác dụng khử trùng. Qua kiểm tra xác định cho thấy chúng có khả năng tiêu diệt trên 99.9% vi khuẩn.



Hình 1.10: Ứng dụng của nano bạc trong đồ dùng trẻ em

Hộp đựng thức ăn: Bột nano bạc được kết hợp với các hộp chứa thức ăn được phát triển bởi các nhà sản xuất Hàn Quốc. Các hộp này có thể diệt vi khuẩn như *E. coli*, *S. aureus* mà không làm giảm giá trị của sản phẩm.



Hình 1.11: Ứng dụng của nano bạc trong đồ đựng thức ăn

Thiết bị gia đình (tủ lạnh, máy hút bụi, điều hòa, máy giặt...)



Hình 1.12: Ứng dụng của nano bạc trong máy giặt, tủ lạnh

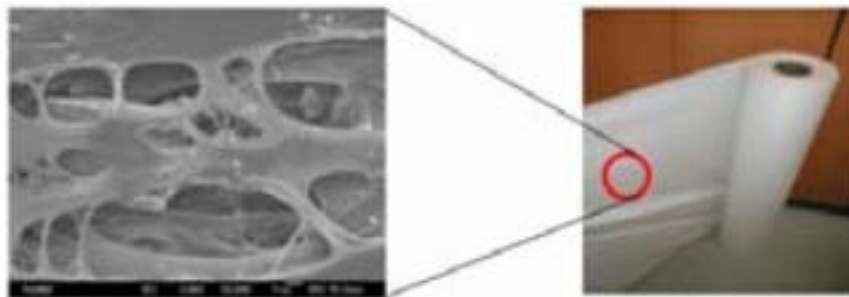
Y tế:

- Thuốc chữa bệnh:



Hình 1.13: Ứng dụng của nano bạc trong dược phẩm

- **Màng hô hấp:** Đó là một tấm màng mỏng có thể cho khí và hơi nước qua nhưng không thể cho chất lỏng đi qua, có vô số những lỗ khí nhỏ tồn tại trong tấm film. Các hạt nano bạc gần đây đã được kết hợp với film polyolefin với đặc tính kháng khuẩn rất tốt.



Hình 1.14: Ảnh SEM của màng polyolefin kết hợp nano Ag

- Đồ dùng y tế:



Hình 1.15: Ứng dụng của nano bạc trong một số đồ y tế

Sơn kháng khuẩn: Bột nano bạc được trộn với sơn và phủ lên các phím điện thoại di động. Chúng có các đặc tính kháng vi khuẩn cao.



Hình 1.16: nano bạc trong sơn kháng khuẩn và phím điện thoại

Thiết bị điện tử: Các nhà khoa học của hãng IBM cũng đang nghiên cứu ứng dụng nano bạc để sản xuất linh kiện điện tử phục vụ nhu cầu ngày càng cao của người tiêu dùng.



Hình 1.17: Nano bạc trong một số thiết bị điện tử

I.4 Vật liệu compozit:

I.4.1 Tổng quan về compozit:

Vật liệu compozit hay compozit là vật liệu tổng hợp từ hai hay nhiều vật liệu khác nhau tạo nên vật liệu mới có tính năng hơn hẳn các vật liệu ban đầu, khi những vật liệu này làm việc riêng rẽ^[3].

Nhìn chung, mỗi vật liệu compozit gồm một hay nhiều pha gián đoạn được phân bố trong một pha liên tục duy nhất. (Pha là một loại vật liệu thành phần nằm trong cấu trúc của vật liệu compozit). Pha liên tục gọi là vật liệu nền (matrix), thường làm nhiệm vụ liên kết các pha gián đoạn lại. Pha gián đoạn được gọi là cốt hay vật liệu tăng cường (renfot) được trộn vào pha nền làm tăng cơ tính, tính kết dính, chống mòn, chống xước^[3]...

Nhựa nền trong vật liệu compozit là chất kết dính, giúp chuyển ứng suất sang cho sợi gia cường khi có ngoại lực tác động vào vật liệu. Nhựa nền quyết định khả năng bền môi trường, chịu nhiệt của vật liệu. Nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g) của compozit cũng chính là T_g của nhựa nền^[3].

Trong vật liệu compozit, thành phần cốt gia cường được sử dụng phổ biến hiện nay là các loại sợi như: sợi thủy tinh, sợi Aramid, sợi carbon, sợi sisal, sợi amiang... Độ

cứng, tỷ trọng, khả năng chịu nhiệt, chịu môi trường hóa chất...là các tính chất của cốt gia cường cần được quan tâm khi chọn loại sợi cho vật liệu compozit^[3].

Ngoài hai thành phần cơ bản trên thì trong vật liệu compozit còn có các phụ gia khác như chất xúc tác, chất xúc tiến, chất tạo màu...

Vật liệu compozit có ưu điểm là nhẹ, bền, cơ tính cao, chịu nhiệt, chịu hóa chất và giá thành phù hợp nên được sử dụng rất rộng rãi. Hiện nay, compozit đã có mặt ở hầu hết các lĩnh vực của đời sống con người như giao thông vận tải, xây dựng, công nghiệp, y tế, hàng không, vũ trụ^[3]..

Vật liệu compozit cao cấp là loại compozit đắt tiền, khả năng chịu nhiệt độ cao, bền chắc. Loại vật liệu này chủ yếu dùng trong ngành hàng không dân dụng, quân sự, vũ trụ và để làm một số vật dụng trong thể thao như golf, tennis^[3]...

I.4.2 Nanocompozit:

Vật liệu nanocompozit là loại vật liệu compozit với hàm lượng chất gia cường thấp (1 – 7%) và chất gia cường này phải ở kích thước nanomet^[1,3].

Vật liệu Nano compozit (Nanocompozit) là hướng khác của công nghệ nano. Nanocompozit được sản xuất bằng cách đưa vật liệu vô cơ cấu trúc lớp có kích thước nanomet như khoáng sét tự nhiên (nanoclay), hay các hạt nano kim loại, ống cac bon vào polymer để đạt độ phân tán đến mức độ nano. Những vật liệu mới dưới dạng các nanocompozit có thể dùng để chế tạo chất ức chế tia tử ngoại, vật liệu khử trùng, vật liệu chống cháy và các ứng dụng khác^[1,3].

I.4.3 Nanocompozit trên cơ sở Kim loại/Polymer:

Với những ứng dụng của hạt nano kim loại thì polymer đặc biệt được quan tâm là chất bao bọc bởi khi đó chúng có thể có nhiều tính chất đa dạng và thú vị: chúng có thể là chất dẫn điện, dẫn nhiệt hay cũng có thể cách điện cách nhiệt. Có thể ở trạng thái

ura nước hay kỵ nước, có thể có cơ tính cao (nhựa) hay mềm (cao su),... Cuối cùng, polymer bao bọc dễ dàng và thuận tiện đối với sự ổn định hạt nano kim loại^[24,25].

Loại composit này thông thường được tạo bởi ở dạng màng hay bột, bởi công nghệ đơn giản, và cũng dễ dàng khai thác cũng như điều khiển các tính chất mong muốn^[24,25].

Công nghệ chế tạo có nanocomposit kim loại/polymer có thể chia thành phương pháp in situ và ex situ^[24,25,27].

- Phương pháp in situ: monomer được trùng hợp, ion kim loại được đưa vào trước hay sau quá trình trùng hợp. Sau đó ion kim loại trong nền polymer được khử bởi tác nhân hóa học, bởi nhiệt hay bức xạ, để hình thành hạt nano.
- Phương pháp ex situ: hạt nano kim loại được tổng hợp trước, và bề mặt được thụ động hữu cơ (organically passivated). Từ đó hạt nano được phân tán vào dung dịch polymer hay dịch monomer sau đó tiến hành trùng hợp.

I.4.3.1 Ex situ:

Hạt nano kim loại được chuẩn bị trước, trước tiên là phải điều khiển tránh sự lắng đọng, đồng thời ổn định ngay mầm tinh thể. Điều này được thực hiện bởi sự khử dung dịch muối trong dung môi thích hợp, thường chất ổn định có chứa polymer. Việc tạo hạt bằng phương pháp này thường làm giảm bề mặt để ngăn ngừa sự kết tụ của các hạt. Các hạt này sau đó được đưa vào polymer. Điều này được thực hiện bởi sự trộn với dung dịch của polymer hoặc monomer, mà sự khuấy trộn này tùy thuộc vào quá trình gia công polymer. Tuy nhiên, phương pháp này bị giới hạn bởi sự phân tán. Điều cần thiết là phải làm giảm bề mặt các hạt, vì thế làm biến đổi các tính chất của chúng, để phân tán chúng. Dẫu vậy, với bước này thì khó để thu được composit với sự phân bố tốt, và phần nào đó sẽ bị kết tụ lại. Ngoài ra, quy trình này bị giới hạn bởi sự tương thích (compatible) trong hệ thống polymer – hạt – dung môi^[27].

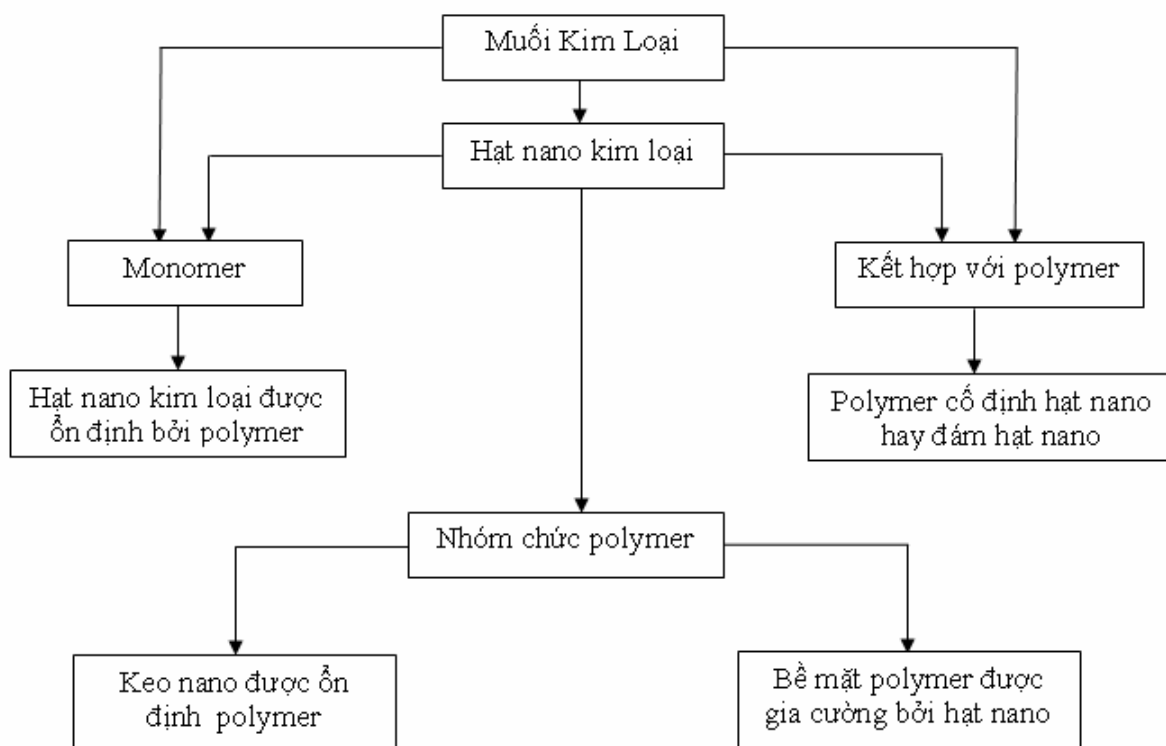
I.4.3.2. In situ:

Phương pháp in situ được áp dụng để chế tạo nanocompozit kim loại/ polymer với nhiều công nghệ khác nhau. Phương pháp này thường không đơn giản và thuận lợi như ex situ, nhưng cho kết quả tốt hơn và có thể điều chỉnh chất lượng sản phẩm vật liệu nanocompozit^[27].

I.4.4 Tổng hợp nanocompozit kim loại/polymer bằng phương pháp hóa học:

Phương pháp hóa học là phương pháp phổ biến nhất trong sản xuất nanocompozits. Chúng được đặc trưng bởi sự phân bố cơ hạt nano hẹp, liên quan đến quá trình điều khiển tổng hợp đơn giản và sự ổn định thật sự của hạt nano trong hệ thống. Những phương pháp này đều dựa vào những tiến trình khử khác nhau liên quan đến polymer hoặc copolymer, dendrimer, càng tốt khi phân hủy nhiệt^[25].

Quy trình tổng quát của tổng hợp nanocompozit kim loại – polymer bằng cô định hóa chất trong polymers theo hình sau^[25].



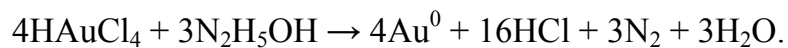
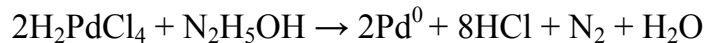
Hình 1.18: Sơ đồ tổng quát quy trình tổng hợp nanocompozit kim loại/polymer

I.4.4.1 Chất khử và tiến trình khử:

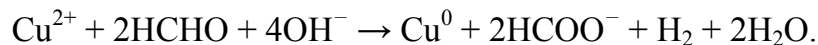
Những chất khử thường dùng là H_2 , những hỗn hợp có chứa hydrogen NH_3 , $NaBH_4$, NH_2NH_2 , $NH_2NH_2.H_2O$ (chất khử mạnh liệt), hydrazine borane, phenylhydrazine, và những chất khử photographic (hydroquinone, n-phenylene diamine, pyrogallol và thứ khác^[24,25,27]).

Những chất khử hiệu quả cao là sodium borane liên quan đến nhóm chất khử mạnh, superhydride $LiAlEt_3H$, triethylsilane Et_3SiH (chất khử mạnh nhưng chậm), những rượu khác nhau (cả monatomic và polyatomic) thường dùng là ethylene glycol (EG), diethylene glycol (DG), triethylene glycol (TG), etc..., dextrans, aldehydes (formaldehyde, benzaldehyde), hydrogen peroxide, và tetraethylammonium chloride hydrate $(C_2H_5)_4NCl.xH_2O$.

Sự khử vẫn tiếp tục cho đến khi kim loại có thể xuất hiện trong polymer dưới dạng huyền phù. Những kim loại thường dùng tạo kim loại nano bằng phương pháp này thì thường sử dụng nhóm chất khử có chứa hydrogen. Những ion kim loại có tiềm năng cao thì khử rất dễ dàng. Sự khử ion kim loại với sự điện phân điện hóa học thì có hiệu quả về khía cạnh nhiệt động lực. Chúng ta hãy xem vài phản ứng điển hình, đặc biệt sự hình thành Pd và Au giá trị zero khi khử bằng dung dịch hydrazine:



Phản ứng khử ion Cu^{2+} bằng formaldehyde trong dung dịch kiềm:



Điều thú vị là những chất khử có phân tử cao có chức năng như là những chất khử và chất ổn định ion kim loại của sự hình thành huyền phù của hạt nano. Hạt keo của Ag, Au và Pd được sản xuất từ dung dịch muối tương ứng của chúng bằng chất khử Polyvinyl Alcohol và Polyethylene Glycol như là chất ổn định. Kết quả là, hạt nano kim loại phân tán thấp thì gần với dạng hình cầu. Bạc khử nhanh và hình thành hạt nano khi muối bạc thêm vào dung dịch chloroform solution poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide).

Thường thì chất khử cho vào từ từ trong điều kiện không khí trơ tại nhiệt độ phòng hoặc nhiệt độ cao hơn (trong trường hợp kim loại quý). Những tiến trình này trong suốt sự sôi của alcohol, nước, alcohol-nước và chất trung gian khác khi nào tỷ lệ phân tử của chất khử và ion kim loại $\geq 1:1$. Thịnh thoảng cơ hạt trung bình của hạt nano trong polymer thì bắt đầu lớn lên từ từ tại tốc độ vừa phải của việc đưa ion kim loại vào. Trái lại, sự khử thường dừng tại giai đoạn hình thành phức ion kim loại giá trị thấp khi tốc độ cho vào nhanh^[24,25,27].

I.4.4.2 Phương pháp khử:

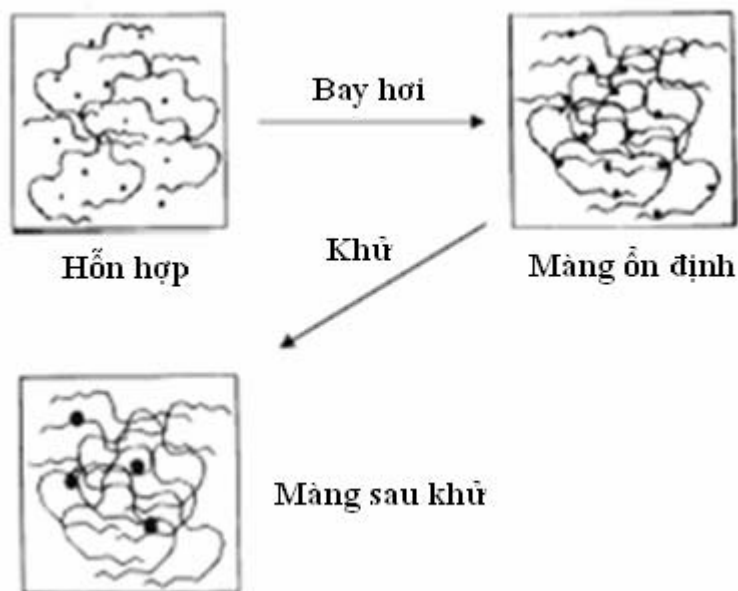
Các phương pháp khử có thể được chia làm hai nhóm:

Phương pháp tạo mầm: là phương pháp khử hóa học các kim loại trong dung dịch muối của chúng. Các kim loại như Cu, Cr, Ag thường được điều chế bằng phương pháp khử điện hóa hay khử bằng bức xạ hóa học. Trong trường hợp này thực tế một lượng nhất định kim loại có thể cho vào polymer^[25].

Phương pháp khử trong môi trường polymer: phương pháp này bao gồm sự khử các phân tử kim loại trong một hỗn hợp tạo với polymer. Hỗn hợp này khoảng 1 – 3% kim loại, đôi khi từ 3 – 15%. Sự tập trung của các ion kim loại được giới hạn bởi các nhóm chức của polymer và phụ thuộc vào cấu tạo của hỗn hợp tạo thành. Có sự tương tác của hỗn hợp chất khử với nền polymer, trong phân tử polymer tồn tại những khoảng trống là nơi chứa đựng và cản trở sự gia tăng kích thước của các hạt nano^[25].

I.4.4.3 Sự khử trong dung dịch polymer:

Sự hình thành kích thước hạt nano trong môi trường polymer bị tác động bởi bản chất của polymer, khối lượng phân tử, trong trường hợp copolymer, là cấu tạo và thậm chí là sự phân bố liên kết trong mạch copolymer^[25].



Hình 1.19: Cơ chế hình thành hạt nano kim loại trong môi trường polymer

Cơ chế hình thành hạt màng mỏng nanocompozit kim loại/ polymer gồm 3 giai đoạn:

- Giai đoạn 1: Sự trộn hợp tạo thành một hỗn hợp phân bố đều của ion kim loại vào dung dịch polymer.
- Giai đoạn 2: Hình thành màng mỏng bằng phương pháp cho bay hơi cho tới khi còn lại phần dư 5 – 10%.
- Giai đoạn 3: Xảy ra phản ứng khử rất nhanh hình thành hạt nano kết hợp với mạch polymer.

I.5 Tổng quan về PVA:

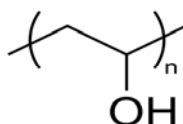
Polyvinylancol (PVA), được tổng hợp đầu tiên ở Đức năm 1925, được đưa ra thị trường ở Mỹ năm 1939 bởi công ty Du Pont. Sự kết hợp các thuộc tính chỉ có ở PVA khiến chúng trở thành một trong những loại nhựa tan trong nước đa dạng nhất sẵn có cho công nghiệp.

Polymer này không thể tổng hợp trực tiếp từ monomer vì vinyl ancól không bền và không thể phân lập. Vì vậy, nó được tạo ra từ quá trình thủy phân polyvinyl axetat. Cũng giống như dẫn xuất xenlulozo được đặc trưng bởi DS và DP khác nhau, một loạt các hợp chất PVA có thành phần khác nhau có thể được tổng hợp nhờ thay đổi mức độ thủy phân (mức độ thế, DS), và khối lượng phân tử (độ trùng hợp, DP) của vật liệu polyvinyl axetat ban đầu.

Ngoài các ứng dụng trong cùng một lĩnh vực cạnh tranh như các polymer tan trong nước khác, PVA được sử dụng như một hợp chất trung gian với khối lượng đáng kể. Các dẫn xuất quan trọng nhất của PVA là polyvinyl butyral (được sử dụng như là vật liệu giữa các lớp thủy tinh bảo vệ) là một axetal được tạo ra từ phản ứng của butyraldehyt với PVA. Tương tự, polyvinyl formal được tạo ra từ phản ứng của

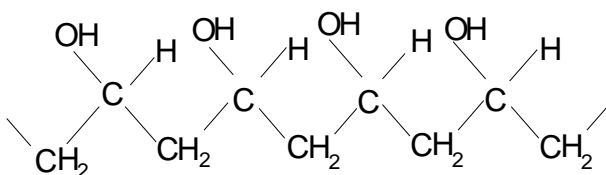
formaldehyt với PVA, được dùng để bọc dây điện hoặc các lớp lót kim loại. Polyvinyl formal cũng có các ứng dụng như làm sợi giá rẻ^[10].

I.5.1 Công thức:



Công thức phân tử: $-(C_2H_4O)_n$

Cấu trúc lập thể của PVA:



I.5.2 Tính chất:

Tất cả các PVA được thủy phân một phần và hoàn toàn đều có nhiều tính chất thông dụng, làm cho polymer có giá trị cho nhiều ngành công nghiệp. Các tính chất quan trọng nhất là khả năng hòa tan trong nước, dễ tạo màng, chịu dầu mỡ và dung môi, độ bền kéo cao, chất lượng kết dính tuyệt vời và khả năng hoạt động như một tác nhân phân tán ổn định^[10].

Tóm tắt các tính chất của PVA (đặc trưng bởi loại Elvanol) trình bày trong bảng sau:

Bảng 1.3: Tính chất của PVA

Dạng	Bột
Màu sắc	Trắng tới kem

Tỉ trọng riêng, g/cm ³	1.27 – 1.31
Thể tích riêng, in ³ /lb	22.9 – 21.1
Chỉ số khúc xạ, nD ²⁵	1.49 – 1.53
Độ dẫn dài, màng đã dẻo hóa %	Dưới 600
Độ bền kéo, khô, chưa dẻo hóa, psi	Dưới 22 000
Độ cứng, độ dẻo hóa, Shore	10 – 100
Nhiệt độ hàn gắn nhiệt, khô, chưa dẻo hóa, °C	165 – 210
Nhiệt độ đúc ép, đã dẻo hóa, °C	100 – 150
Độ bền nhiệt, trên 100 ⁰ C Trên 150 ⁰ C Trên 200 ⁰ C	Làm thẫm màu chậm Làm thẫm màu nhanh Phân hủy
Độ bền bảo quản (một vài năm)	Không gây hỏng
Nhiệt dung riêng, cal/g/ ⁰ C	0.4
Tính bắt cháy	Cháy với tốc độ của giấy
Ảnh hưởng của ánh sáng	Không ảnh hưởng
Ảnh hưởng của axit mạnh	Hòa tan hoặc phân hủy
Ảnh hưởng của kiềm mạnh	Chảy mềm hoặc hòa tan

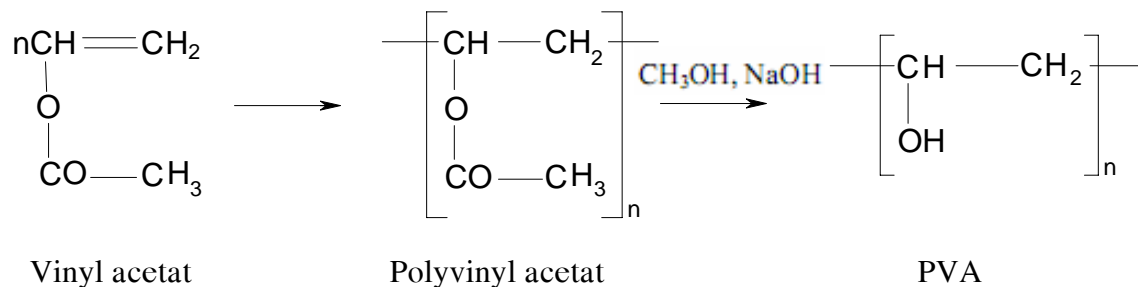
Ảnh hưởng của axit yếu	Chảy mềm hoặc hòa tan
Ảnh hưởng của kiềm yếu	Chảy mềm hoặc hòa tan
Ảnh hưởng của dung môi hữu cơ	Không ảnh hưởng

Khi đun sôi trong dung dịch nước, PVA sẽ tách ra khỏi nước và kết tủa. Tính chất phụ thuộc vào độ polymer hóa và mức độ thủy phân polyvinyl acetate như độ tan trong nước tăng khi khối lượng phân tử giảm.

PVA chứa mức acetat thấp không thể tan ở hầu hết các nhiệt độ hoặc ở nhiệt độ thường như: xăng, xylene, eter...

I.5.3 Điều chế:

PVA được điều chế bằng phản ứng xà phòng hóa polyvinyl ester:



I.5.4 Ứng dụng:

Dùng làm chất kết dính binder, mực in, bột phủ, chất gắn kết trong bột ceramic hoặc bột kim loại, chất chống lắng...

I.5.5 Vai trò của PVA trong tổng hợp nanocompozit:

Polymer thường dùng như một chất ổn định hạt trong tổng hợp hóa chất keo kim loại, chúng ngăn chặn được sự kết tụ và lắng đọng của hạt. Khi gắn nhiều hạt vào trong chất nền polymer thì cũng thuận lợi trong việc tạo thành màng. Màng có hạt kim loại

trong đó được xem là một tiềm năng ứng dụng rất cao trong thực tiễn. Polyvinyl alcohol được biết đến là một chất ổn định tốt đối với hạt nano kim loại. Vì thế tiến hành thí nghiệm trên chất nền PVA với chất khử là hydrazin hydrat (một chất khử mạnh) để tạo hạt nano bạc là hướng khả thi^[31,32].

I.6 Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước:

I.6.1 Trong nước:

Vật liệu nano chỉ mới được tập trung nghiên cứu trong vài năm trở lại đây. Về vật liệu polymer nanocompozit, tính từ trước năm 2008 mới chỉ thấy các báo cáo về tổng hợp cũng như ứng dụng vật liệu polymer nanocompozit trên cơ sở Clay biến tính. Các báo cáo về nanocompozit trên cơ sở Nano Ag chỉ thấy từ năm 2008.

1. *Vật liệu nanocompozit trên cơ sở Caosu epoxy và đất sét Lâm Đồng biến tính*

- **Trương Phước Nghĩa¹, Hà Thúc Huy²** - ¹. Bộ môn Khoa học Vật liệu - Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên - ² Khoa Hoá - Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên.

2. *Nghiên cứu và triển khai ứng dụng vật liệu composit trên cơ sở vật liệu Nanoclay biến tính (vật liệu polymer – nanocompozit)* - Phạm Quang Hiến, Đỗ Thành Thanh Sơn, Nguyễn Hữu Niều - Khoa Công Nghệ Vật liệu – Trường Đại Học Bách Khoa TP. Hồ Chí Minh (2007).

3. *Chế tạo Nano bạc bằng phương pháp chiếu xạ tia gamma và ứng dụng chế tạo chai xịt khử mùi hôi nách* – Trung tâm nghiên cứu và triển khai công nghệ bức xạ thành phố Hồ Chí Minh (2007).

4. *Chế tạo Nano bạc bằng phương pháp hóa ướt ứng dụng diệt khuẩn *E. Coli** – Trung tâm vật liệu Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc Gia Hà Nội (2008).

5. *Năm 2008*, TS. Nguyễn Thị Phương Phong tại PTN nano Đại Học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh cùng các cộng sự đã thực hiện việc điều chế hạt nano Ag trong các

nền polymer như PVP bằng bức xạ, nền cao su thiên nhiên bằng phương pháp khử hóa học, hay nền vải cotton. Các kết quả thực hiện từ các đề tài này đều cho kết quả tốt.

I.6.1 Ngoài nước:

6. **Năm 2006**, Yongzhi Wang Khoa hóa, Đại Học Jilin, Changchun 130023, Công hòa Trung Hoa cùng các công sự với đề tài “ *Tổng hợp vật liệu nanocompozit trên cơ sở Polyvinyl pyrrolidone/Ag bằng phương pháp mạ in xoay*” có nội dung và đạt được các kết quả sau:

- **Nội dung:** Tổng hợp nano Ag bằng phản ứng khử hóa học với tác nhân khử là ethanol trong môi trường Polyvinyl pyrrolidone (PVP), Các hạt nano Ag được điều chỉnh phân bố trong PVP bằng phương pháp mạ điện xoay.

- **Kết quả:**

- Tính chất quang học của nanocompozit bằng phổ UV – vis.
- Cấu trúc của nano Ag phân bố trong Polyvinyl pyrrolidone là cấu trúc tâm mặt (Fcác) được xác định bằng XRD.
- Hình thái và sự phân bố của Ag trong PVP được xác định bằng TEM.
- Sự liên kết của nano Ag với PVP được xác định bằng phổ XPS.

7. **Năm 2007**, Wenjun Ding tại Khoa Sinh Học, Học viện khoa học Trung Hoa, Bắc Kinh, Công hòa Trung Hoa cùng các công sự với đề tài “*Chế tạo màng PVA trong suốt có tính kháng khuẩn*” có nội dung và đạt được các kết quả sau:

- **Nội dung:** Tổng hợp nano Ag trong môi trường PVA bằng phương pháp in situ với tác nhân khử là nhiệt, sau quá trình này làm bay hơi thu được màng nanocompozit Ag/PVA.

- **Kết quả:**

- Kích thước của nano Ag từ 5 ÷ 20nm thể hiện qua ảnh của TEM
- Phổ UV – vis cho thấy nanocompozit có sự gia tăng độ hấp thụ.
- Màng Ag/PVA có tính kháng khuẩn cao với các chủng loại trong đó có E. coli

8. Năm 2004, N. V. Serebryakova tại Học Viện hóa lý, Viện khoa học Nga, Leninskii pr. 31, Matxcova, Nga với đề tài “*Các phương thức hình thành hạt nano Ag trong dung dịch polymer*” có nội dung và đạt được các kết quả:

- **Nội dung:** Tổng hợp nano Ag bằng các phương pháp khử hóa học trong PVA có khối lượng phân tử khác nhau, xác định tính chất quang học của vật liệu, theo dõi hình thái của của nano Ag trên ảnh TEM.

- **Kết quả:**

Có hai hình thức thành lập nano Ag, một có kích thước ổn định theo thời gian, và hình thức còn lại kích thước lớn dần theo thời gian. Với PVA (MW 22000) các hạt nano Ag được hình thành có kích thước ổn định, sự phân bố cao nhất ở kích thước 7,4 nm, sự hấp thụ đặc trưng ở bước sóng 412nm. Còn với PVA có MW (72000, 145000) sự hình thành hạt nano Ag là không đều và không ổn định, theo thời gian kích thước hạt lớn dần và có sự gia tăng bước sóng hấp thụ.

9. Năm (2006), Deng Yan cùng các cộng sự tại Viện khoa học vật liệu nano, Trung Quốc với đề tài “*Tính chất quang học của màng polymer nanocompozit Ag/PMMA*” có nội dung và đạt được các kết quả:

- **Nội dung:** Tổng hợp nanocompozit Ag/PMMA bằng phương pháp in situ

- **Kết quả:** Nanocompozit có sự gia tăng của cường độ hấp thụ khi có mặt Nano Ag tới bước sóng 532nm.

10. Năm 2006, F Faupel cùng các cộng sự tại Viện công nghệ vật liệu, Kaiserstrasse, Đức với đề tài “*Tính chất vật lý, hóa học và tính kháng khuẩn của lớp phủ nanocompozit Au – Ag/ PTFE*” với nội dung và kết quả:

Nội dung:

- Tổng hợp màng nanocompozit với các hạt nano kim loại quý là Au và Ag phân tán trong môi trường PTFE bằng phương pháp khử, lớp màng nanocompozit có khả năng kháng khuẩn.
- Màng nanocompozit được chuẩn bị với độ dày $100 \div 300\text{nm}$, các hạt kim loại sắp xếp từ $10 \div 40\%$.
- Tác động kháng khuẩn của lớp phủ nanocompozit được ước tính với hai xét nghiệm. Tác động kháng khuẩn của vật liệu được đánh giá bằng tốc độ phát triển của các chủng vi khuẩn là *Staphylococcus aureus* and *S. Epidermidis* – những loài gây nhiễm trùng.

Kết quả:

- Lớp phủ nanocompozit của Ag có tác dụng diệt khuẩn/ m^2 với 0,1g Ag.
- Lớp phủ nanocompozit của Au có tác dụng diệt khuẩn/ m^2 với 1mg Au.

11. Năm 2007, Radhakrishnan cùng cộng sự tại Khoa Hóa, Đại Học Toronto chi nhánh Mississauga, Mississauga, Canada với đề tài “*Chuẩn bị và những tính chất của hạt nano Ag, Ag₂S trong nền polymer sinh học*” có nội dung và kết quả:

Nội dung: Tổng hợp nanocompozit với các hạt nano Ag, Ag₂S trong nền polymer là tinh bột Sagu. Kết quả của việc tạo ra nanocompozit này được kiểm tra bằng phương pháp xác định cấu trúc, tính chất quang học và tính chất nhiệt.

Kết quả:

- Phổ XRD cho ra cấu trúc trong nền polymer của Nano Ag là dạng khối (cubic), còn của Ag₂S là monoclinic..
- TEM cho biết các hạt nano chủ yếu có dạng hình cầu kích thước từ 10 ÷ 30nm.
- TGA cho thấy vật liệu có sự ổn định nhiệt tới nhiệt độ 670°K.

12. Năm 2005, P.K. Khanna cùng cộng sự tại Phòng thí nghiệm vật liệu nano, Viện công nghệ vật liệu, Đường Off Dr. Bhaba, Panchawati, Ấn Độ với đề tài “Tổng hợp nano Ag bằng phương pháp khử hóa học” có nội dung và kết quả:

Nội dung: Tổng hợp Ag/PVA nanocompozit bằng phương pháp khử trong dung dịch muối Ag với các tác nhân khử là Hydrazin hydrat (HH) và formaldehyde sulfoxylate (SFS), nghiên cứu tính chất quang học, cấu trúc, kích thước và sự phân bố hạt nano, tính chất nhiệt của vật liệu.

Kết quả:

- Vật liệu có khả năng độ hấp thụ ở bước sóng khoảng 418nm
- XRD cho biết cấu trúc dạng cubic của nano Ag
- SEM và TEM xác định được kích thước của các hạt nano Ag vào khoảng 20nm.
- TGA cho kết quả chịu nhiệt của nanocompozit là 430°C..

13. Năm 1999, Kan Sen Chou cùng cộng sự tại Khoa Công Nghệ Hoá Học Trường Đại Học Tsing Hua - Đài Loan với đề tài “*Tổng hợp Ag/PVA, PVP nanocompozit bằng phương pháp khử hoá học*” với nội dung và kết quả:

Nội dung: Tổng hợp nano Ag bằng phương pháp khử với tác nhân là formaldehyt trong dung dịch muối AgNO₃, môi trường PVP và PVA, Khảo sát ảnh hưởng của môi trường bazo và tỉ lệ các chất quá trình tổng hợp, xác định cấu trúc của nano Ag, Xác định kích thước nano Ag bằng TEM.

Kết Quả:

- Sử dụng nồng độ $\text{AgNO}_3 = 0.01\text{M}$, Tỉ lệ các chất cho quá trình tổng hợp là:
 - $[\text{formaldehyt}]/[\text{AgNO}_3]=4$, $[\text{NaOH}]/[\text{AgNO}_3]=1$, $[\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{Ag}]=1$
 - $\text{PVP/Ag} = 9,27$; $\text{PVA/Ag} = 3,37$.
- XRD cho biết cấu trúc của nano Ag là cubic
- TEM cho thấy kích thước của nano Ag từ $7 \div 20\text{nm}$.

14. Năm 2008, Young Key Shim cùng cộng sự tại Trường Hệ Thống Công Nghệ Nano, Đại Học Inje, Kimhae, Hàn Quốc với đề tài “*Tổng hợp nano Ag sử dụng nhóm chức hydroxyl và hoạt tính diệt khuẩn của chúng*” có nội dung và kết quả:

Nội dung: tổng hợp nano Ag bằng phương pháp khử, sử dụng các hợp chất có chứa nhóm hydroxyl như là tác nhân khử và tác nhân bảo vệ. Nghiên cứu các tính chất quang học, xác định kích thước hạt nano, khả năng kháng khuẩn của vật liệu.

Kết quả:

- Vật liệu có cường độ hấp thụ ở bước sóng 420nm .
- Nano Ag có cấu trúc ở dạng cubic
- Nano Ag có độ phân bố kích thước từ $2 \div 8\text{nm}$.
- Nano Ag có hoạt tính kháng khuẩn cao.

15. Năm 2005, Noritsugu Kometani cùng cộng sự tại Khoa Hóa, Đại Học Osaka, Osaka, Nhật Bản với đề tài “*Tổng hợp Nano Ag Bằng phương pháp khử nhiệt*” với nội dung và kết quả:

Nội dung: Tổng hợp nano Ag với PVP như là tác nhân bảo vệ và tác nhân khử, áp suất thực hiện phản ứng 40Mpa , ở các nhiệt độ khác nhau.

Kết quả:

- Ở nhiệt độ 250°C: hạt nano tạo ra có kích thước nhỏ hơn 50nm, cường độ hấp thụ lớn nhất ở 400nm.
- Ở nhiệt độ 300 - 350°C: hạt nano tạo ra có kích thước nhỏ hơn 30nm, cường độ hấp thụ gia tăng lên tới 500nm.

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM

II.1 Hóa chất và dụng cụ:

II.1.1 Hóa chất:

Bảng 2.1: Danh sách các hóa chất sử dụng nghiên cứu

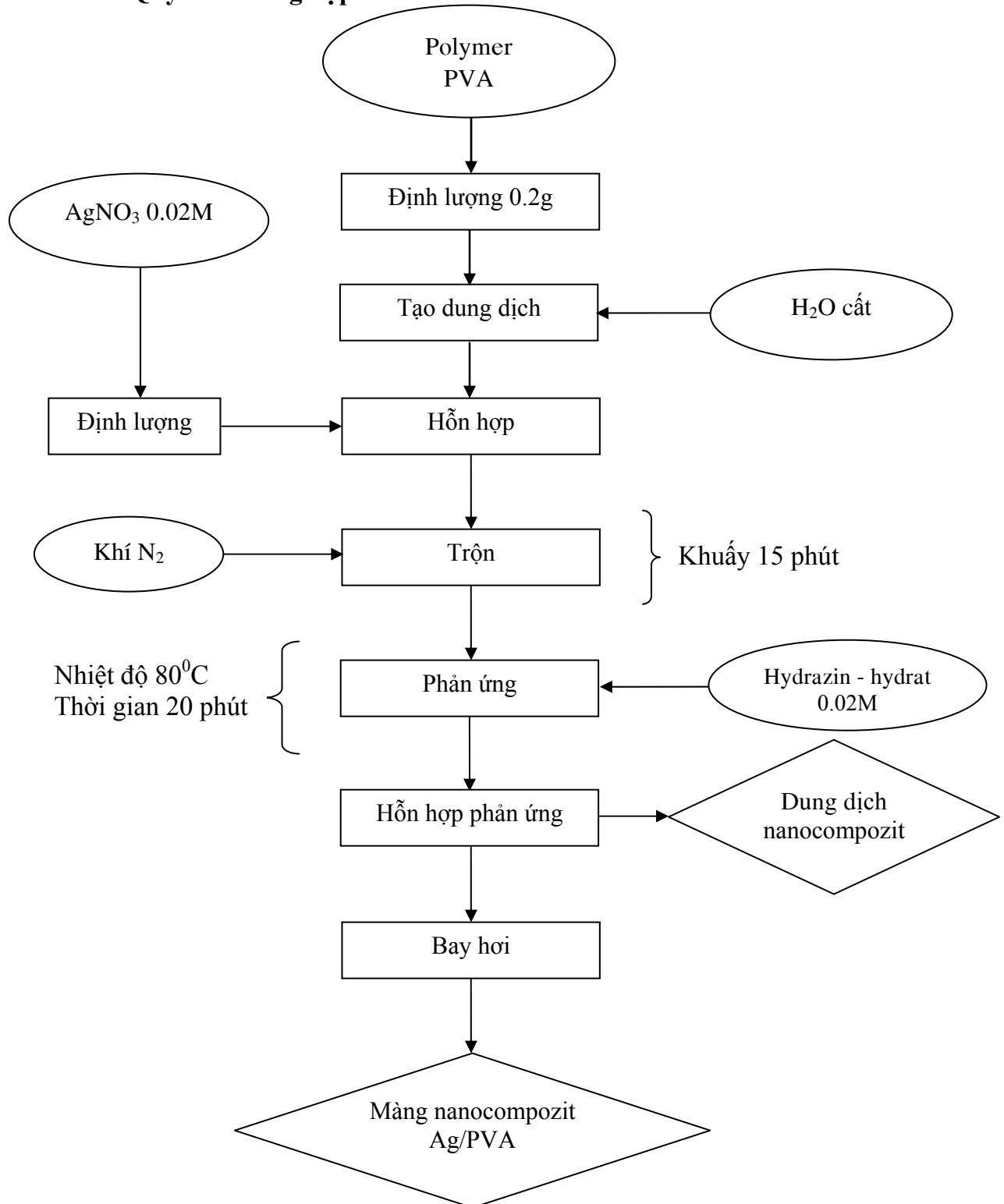
Tên hóa chất	Công thức	Hãng sản xuất	Thành phần
PVA (MW60.000)	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right)_n$	Merck – Đức	99%
Bạc Nitrat	AgNO_3	Merck – Đức	99%
Hydrazin hydrat	$\text{NH}_2\text{-NH}_2\text{.H}_2\text{O}$	Merck – Đức	99%
Trinatri citrat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	Merck – Đức	99%
Nước cất			

II.1.2 Dụng cụ:

Bình cầu 3 cổ	Máy khuấy từ gia nhiệt
Becher 250ml	Cá từ
Becher 50ml	Đũa khuấy
Ống đong 50ml	Van xả khí
Bình định mức 100ml	Giấy nhôm
Pipet 1ml	Nhiệt kế 200°C
Pipet 2ml	Bình khí Nito
Pipet 5ml	Bong bóng
Pipet 10ml	Kim tiêm
Cân phân tích 4 số	

II.2 Tổng hợp nanocompozit Ag/PVA:

II.2.1 Quy trình tổng hợp:



II.2.2 Thuyết minh quy trình:

- Chuẩn bị dung dịch PVA: cân một lượng 0.2g PVA, và một lượng nước cất định trước vào bình phản ứng trên máy khuấy từ và gia nhiệt tới 80°C tới khi đồng nhất.

- Sau khi tạo dung dịch PVA đồng nhất, dung dịch AgNO_3 0.02M sẽ được thêm vào theo một lượng thích hợp đã định trước. Hỗn hợp sẽ được làm sạch bởi khí nitơ và tiếp tục khuấy trong 15 phút.

- Dung dịch hydrazine hydrat 0.02M sau đó được thêm vào bằng kim tiêm theo tỉ lệ mol hydrazin/ $\text{AgNO}_3 = 1/1$, thời gian phản ứng được thực hiện 20 phút dưới sự khuấy trộn của máy khuấy từ.

- Sản phẩm là dung dịch nanocompozit Ag/PVA có màu vàng đặc trưng được chuẩn bị để kiểm tra bằng phổ UV – vis.

- Tạo màng nanocompozit bằng cách cho bay hơi dung dịch nanocompozit và đem phân tích phổ XRD, đường TGA, ảnh TEM

II.3 Các thiết bị phân tích vật liệu:

II.3.1 Máy quang phổ hấp thụ (UV – vis):

Khi tiến hành đo mẫu trên máy quang phổ hấp thụ sẽ cho một dạng phổ có chiều cao mũi xác định tương ứng với từng chất khác nhau. Các hạt nano Ag sẽ cho dải hấp thụ bước sóng ánh sáng trong khoảng $390 \div 450\text{nm}$ ^[27÷38], như vậy từ kết quả của phổ UV – vis cho phép ta dự đoán về khả năng tổng hợp được nano Ag, từ đó có thể đưa ra những hiệu chỉnh cần thiết cho quy trình tổng hợp nanocompozit.

II.3.2 Phổ hồng ngoại IR:

Dưới bức xạ hồng ngoại vật liệu sẽ hấp thụ một số tần số thích hợp. Năng lượng hấp thụ làm nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử dao động mạnh hơn. Tần số

hấp thụ tương ứng với tần số dao động chuẩn (đặc trưng cho các nhóm nguyên tử có trong phân tử). Từ đó xác định cấu trúc của nanocompozit cũng như bản chất liên kết giữa Ag và PVA.

II.3.3 Nhiễu xạ tia X (XRD):

XRD cho ta biết sự có mặt hay không có mặt của tinh thể nano Ag (định tính pha tinh thể). Mỗi pha gồm một loại ô mạng và khi chụp nhiễu xạ tia X sẽ cho một hệ vạch đặc trưng. Từ kết quả này so sánh với phổ chuẩn có thể kết luận thành phần các pha có trong mẫu. Trong đề tài này XRD để chứng minh đã có sự hiện diện của các hạt nano Ag trong sản phẩm nanocompozit hay là chưa.

II.3.4 Phép phân tích nhiệt (TGA):

Phép phân tích này có khả năng xác định khả năng chịu nhiệt của vật liệu nanocompozit. Nhiệt độ bắt đầu của sự phân hủy cho tới sự phân hủy của vật liệu đều được xác định trên TGA.

II.3.5 Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM):

Nguyên tắc truyền sáng của thiết bị này giống như của kính hiển vi quang học truyền qua, ngoại trừ việc sử dụng bức xạ điện tử thay cho bức xạ khả kiến. Kính hiển vi điện tử truyền qua có khả năng xác định chính xác kích thước, cũng như hình dáng hay sự phân bố của hạt nano Ag tạo thành nhờ có độ phân giải tốt vào khoảng từ $0.1 \div 1\text{nm}$.

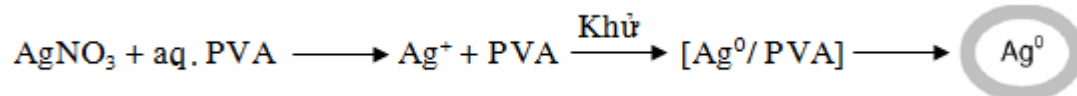
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

III.1 Tổng hợp nanocompozit Ag/PVA:

III.1.1 Phản ứng tạo hạt nano Ag trong môi trường PVA:

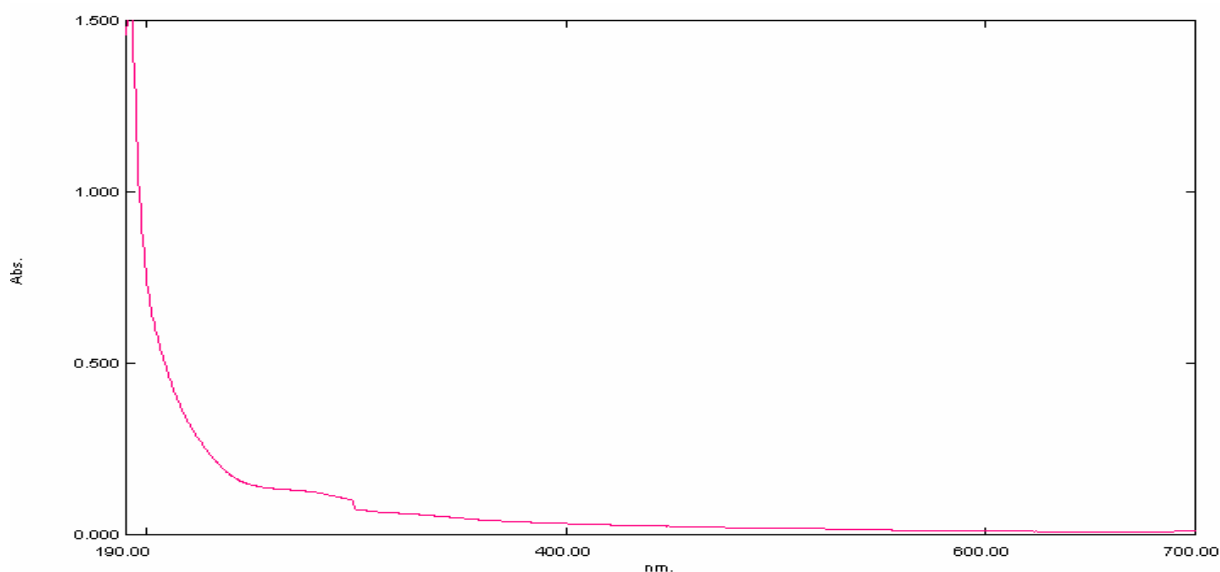
Khi cho từ từ dung dịch hydrazin hydrat vào khử muối AgNO_3 thì màu dung dịch thay đổi, từ không màu chuyển sang màu vàng đặc trưng theo hàm lượng AgNO_3 thay đổi. Dung dịch màu vàng ổn định trong một thời gian dài vì các hạt nano Ag phân bố trong môi trường PVA. PVA có vai trò bảo vệ, ngăn ngừa sự kết tụ và lắng đọng của các hạt nano Ag.

PVA chứa nhóm $-\text{OH}$ hoạt động có thể tạo phức với ion Ag^+ của dung dịch AgNO_3 . Dưới tác dụng của chất khử hydrazin hydrat, Ag^+ chuyển hóa thành Ag^0 ^[31].

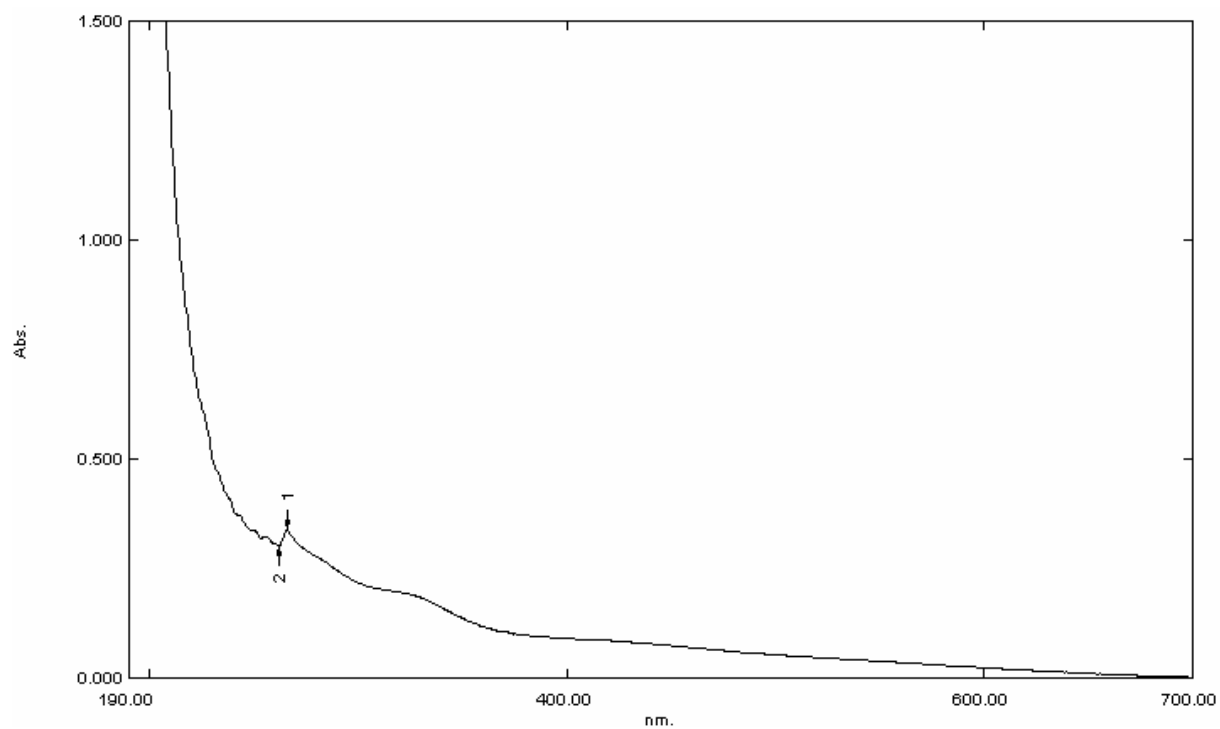


III.1.2 Kết quả chụp phổ UV – vis:

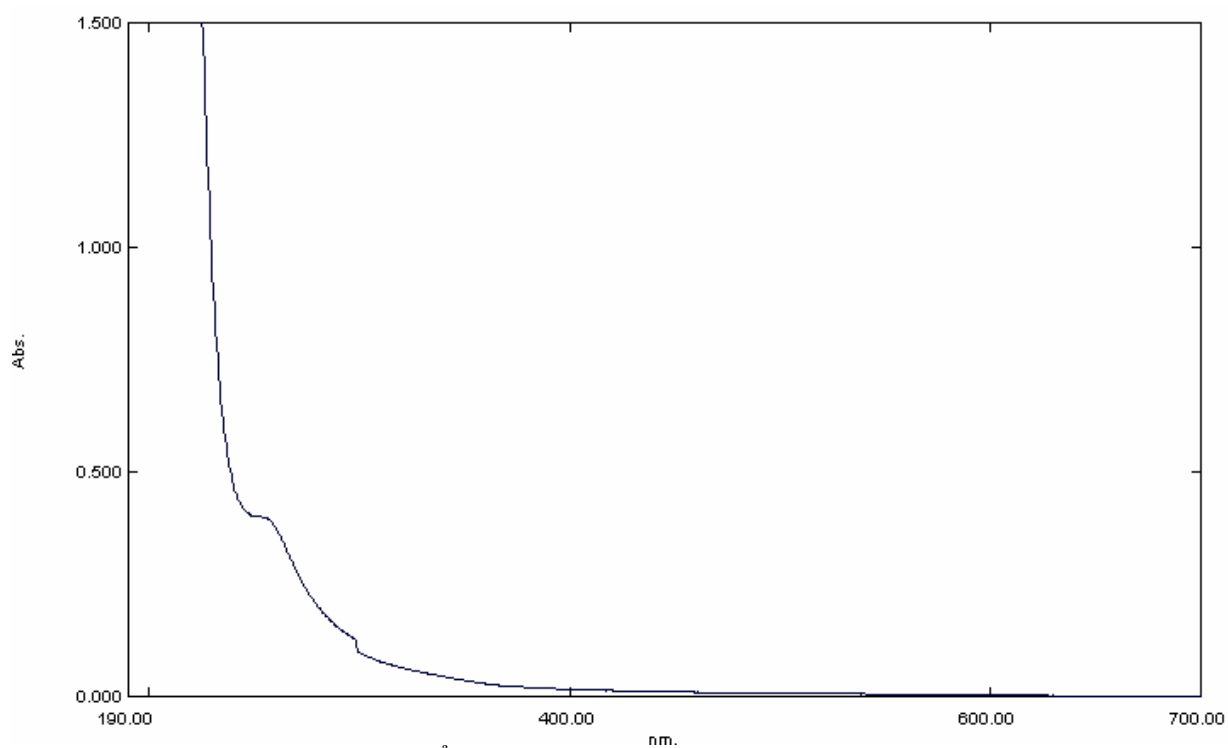
III.1.2.1 Phổ UV – vis của dung dịch PVA, dung dịch AgNO_3 , dung dịch AgNO_3/PVA và dung dịch nanocompozit Ag/PVA:



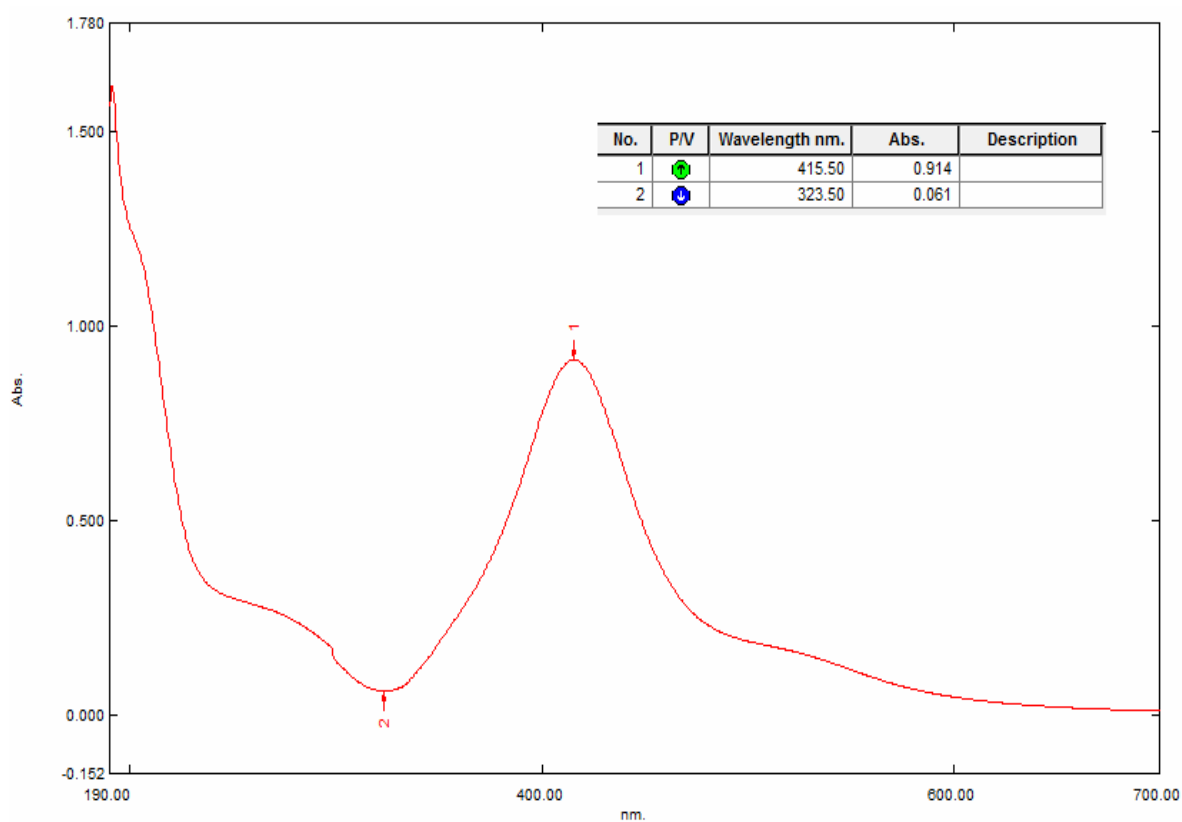
Hình 3.1: Phổ UV – vis của dung dịch PVA



Hình 3.2: Phổ UV – vis của dung dịch AgNO_3



Hình 3.3: Phổ UV – vis của dung dịch AgNO_3/PVA



Hình 3.4: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA

Nhận xét:

Hình 3.1, 3.2 và 3.3 cho thấy các dung dịch PVA, AgNO_3 và AgNO_3/PVA hoàn toàn không thấy đỉnh hấp thụ trong vùng bước sóng từ $390 \div 450\text{nm}$.

Đối với phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit trên hình 3.4 cho thấy có một đỉnh rất rõ ở bước sóng 415.5nm trong dải bước sóng đo từ $190 \div 700\text{nm}$. Như vậy có thể kết luận trong dung dịch đã có sự hiện diện của các hạt nano Ag sau phản ứng khử AgNO_3 trong PVA, đỉnh hấp thụ này là kết quả của hiện tượng cộng hưởng plasmon xảy ra trên bề mặt của các hạt nano Ag^[5,24,25,27÷38].

Kết quả này cho phép đánh giá tính hiệu quả của quy trình tổng hợp nanocompozit với chất khử hydrazin hydrat, là nền tảng cho phép khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng AgNO_3 tới khả năng tổng hợp vật liệu nanocompozit.

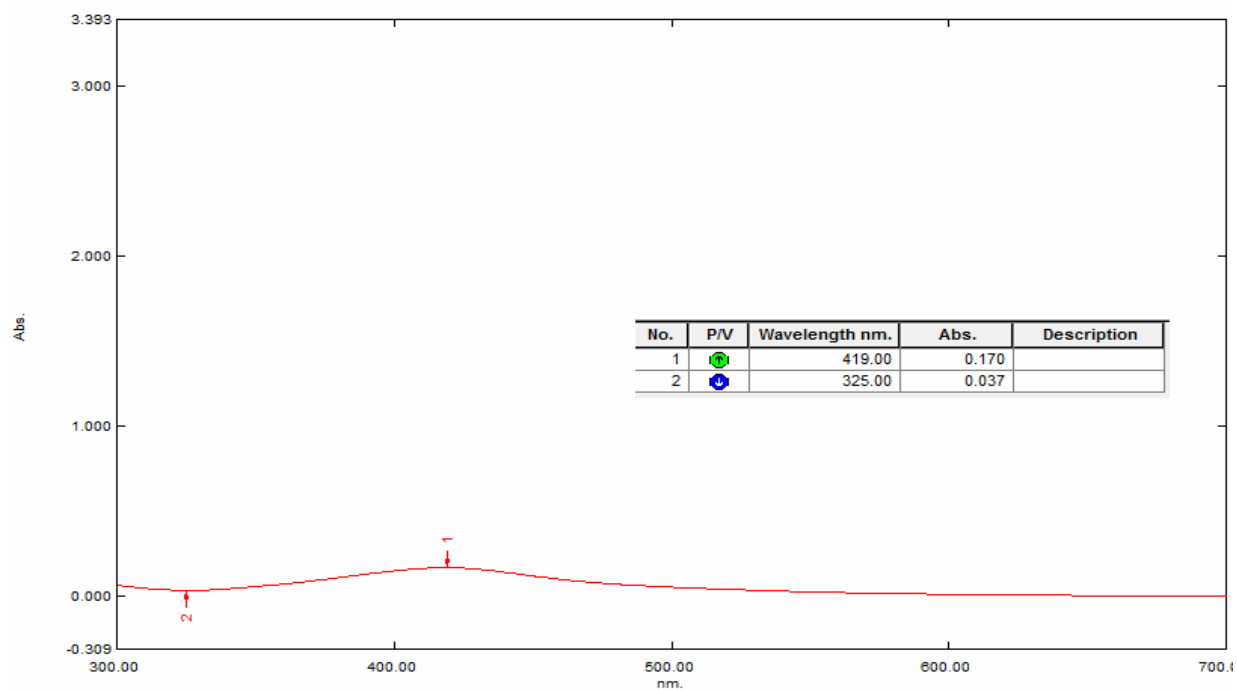
III.1.2.2 Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit theo hàm lượng AgNO_3 :

Đánh giá sự ảnh hưởng của hàm lượng AgNO_3 tới quá trình tổng hợp nanocompozit, các thí nghiệm sẽ được tiến hành với hàm lượng AgNO_3 thay đổi (tính theo khối lượng của PVA) từ 1 ÷ 7% theo số lượng ở bảng sau:

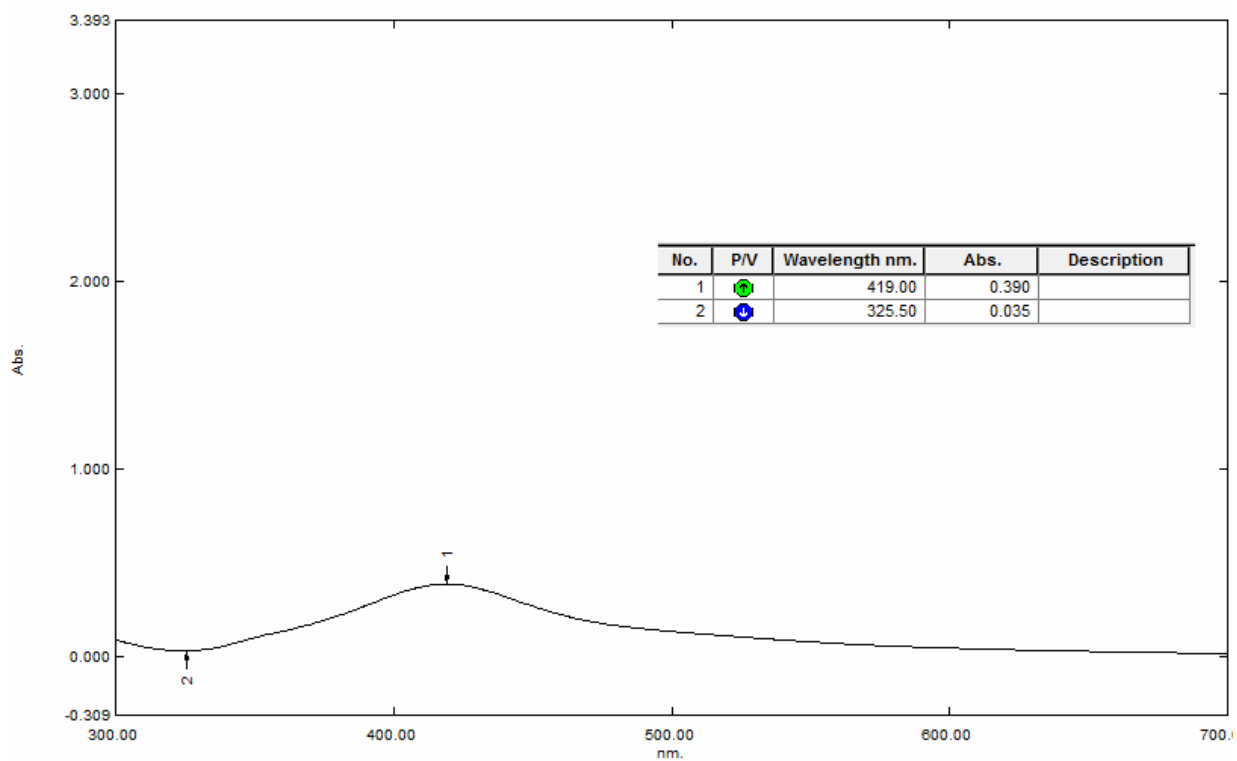
Bảng 3.1: Bảng số liệu khảo sát ảnh hưởng hàm lượng AgNO_3 tới quá trình tổng hợp nanocompozit

STT	AgNO_3 / PVA (%)	m_{PVA} (g)	ml (H_2O)	ml (AgNO_3)	ml (HH)
1	1	0.2	28,8	0.6	0.6
2	2	0.2	27.6	1.2	1.2
3	3	0.2	26,4	2.4	2.4
4	4	0.2	24	3.0	3.0
5	5	0.2	23	3.5	3.5
6	6	0.2	21.8	4.1	4.1
7	7	0.2	20.6	4.7	4.7

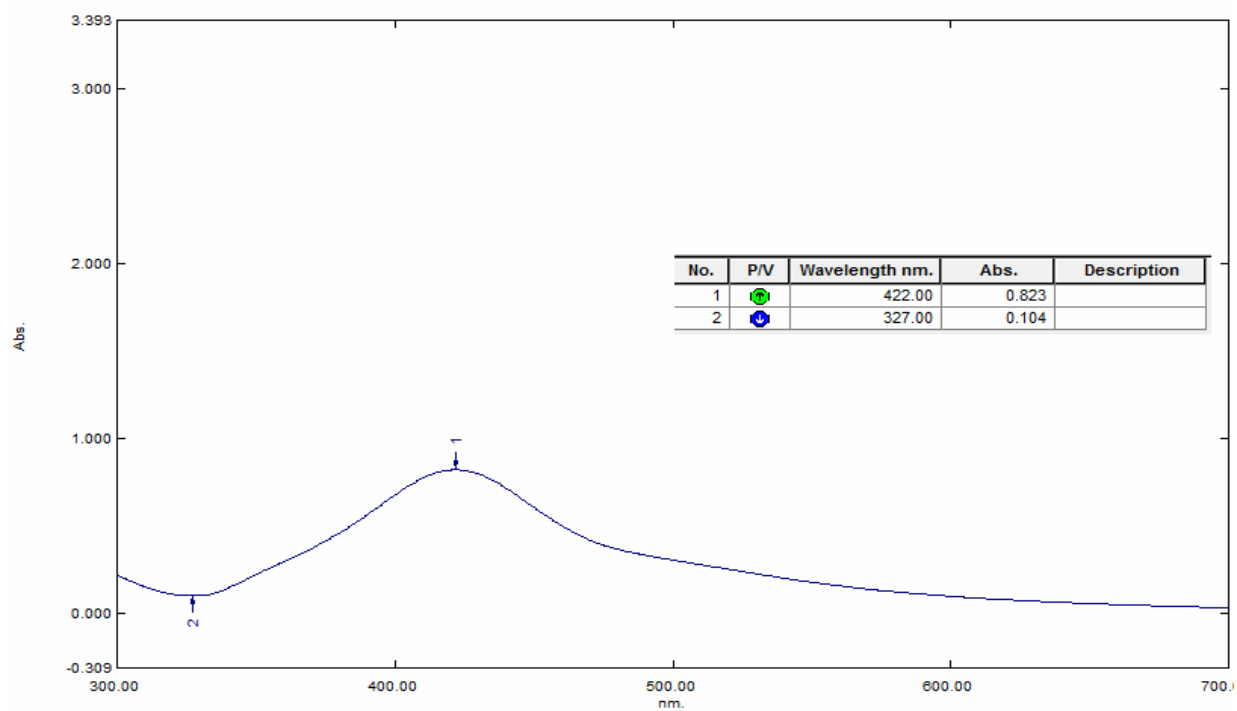
Dung dịch thu được sau quá trình tổng hợp với các số liệu trên được đo trên máy UV – vis cho các kết quả như sau:



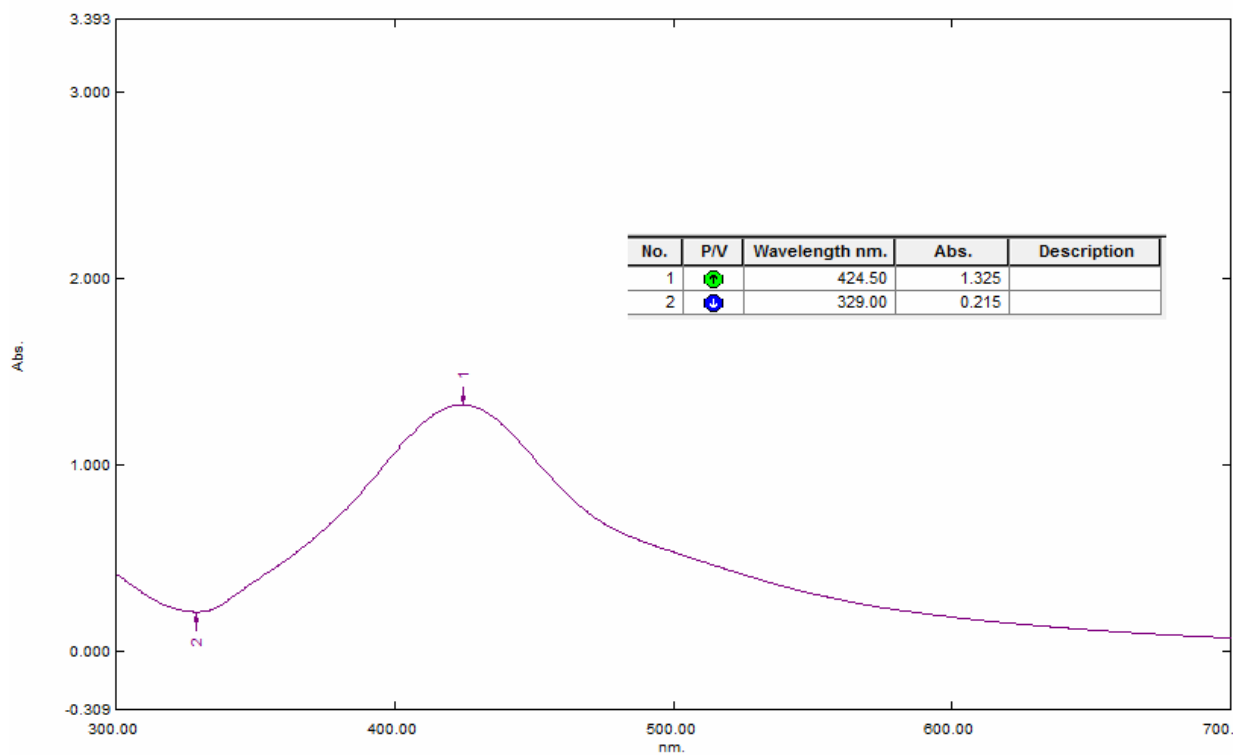
Hình 3.5: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (1%)



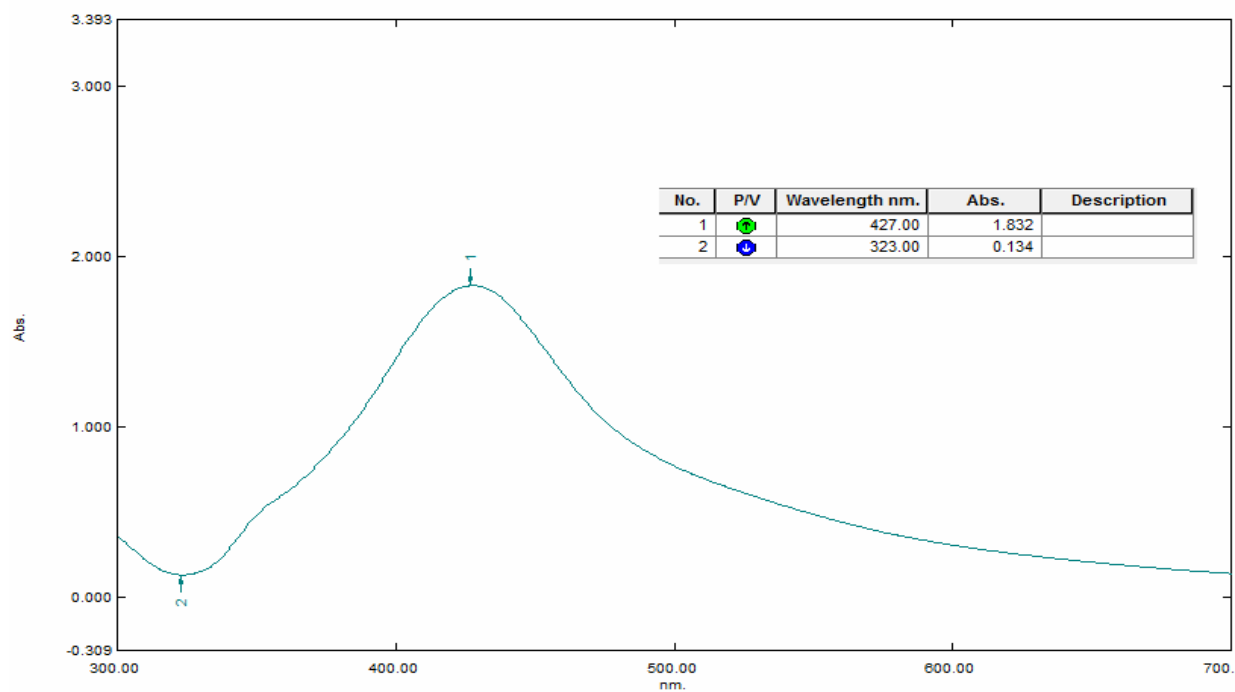
Hình 3.6: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (2%)



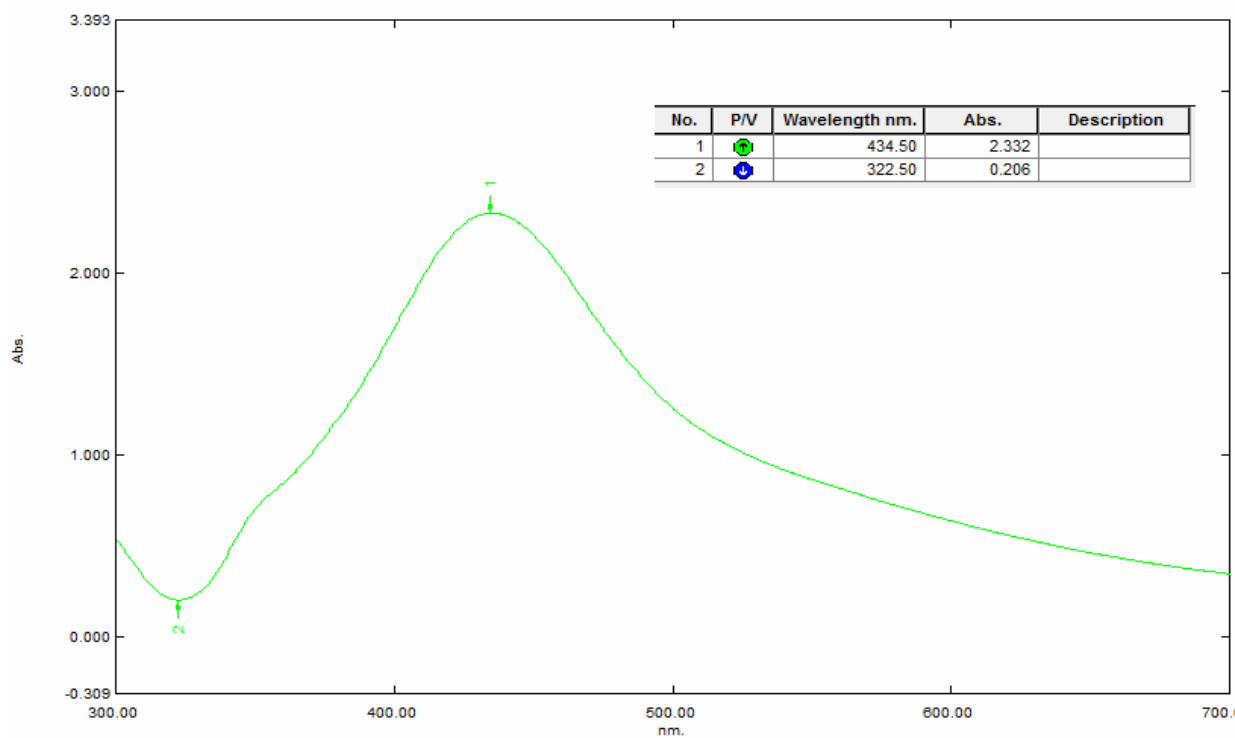
Hình 3.7: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (3%)



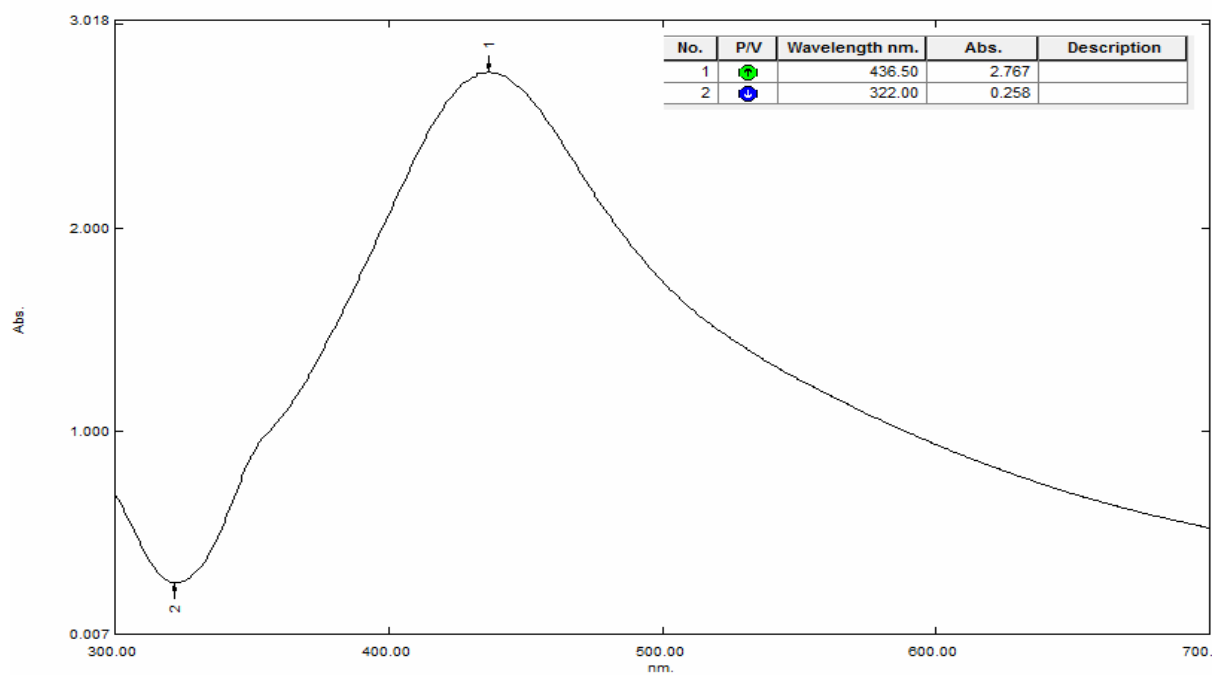
Hình 3.8: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (4%)



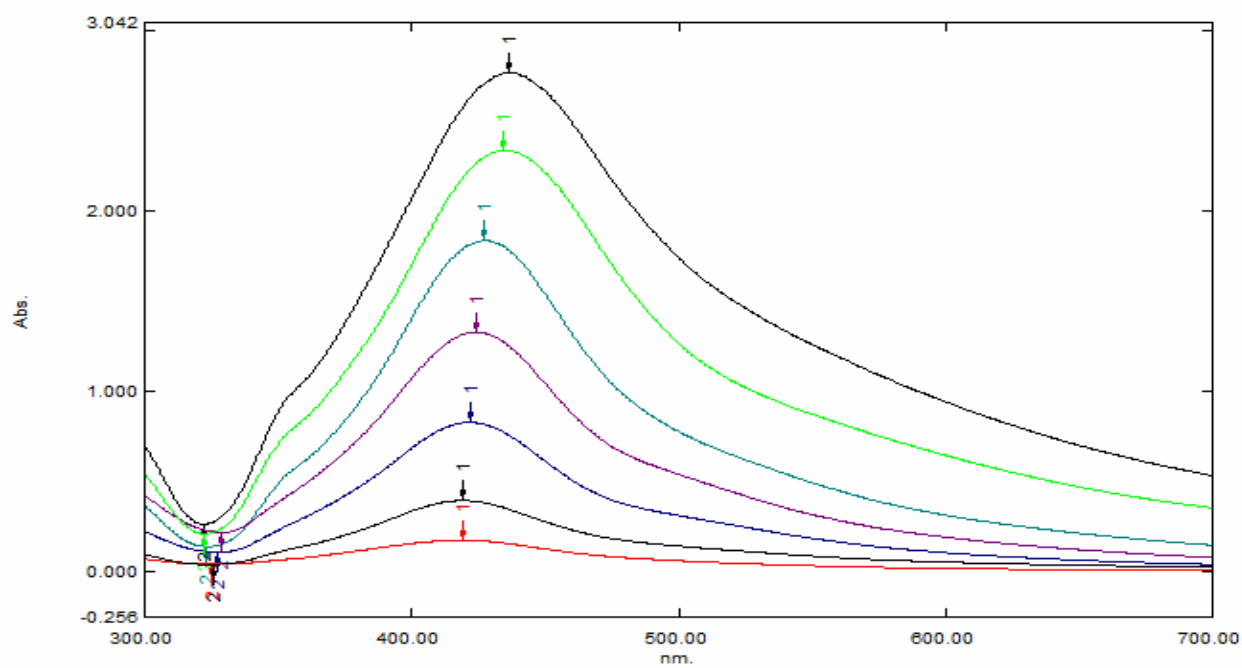
Hình 3.9: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (5%)



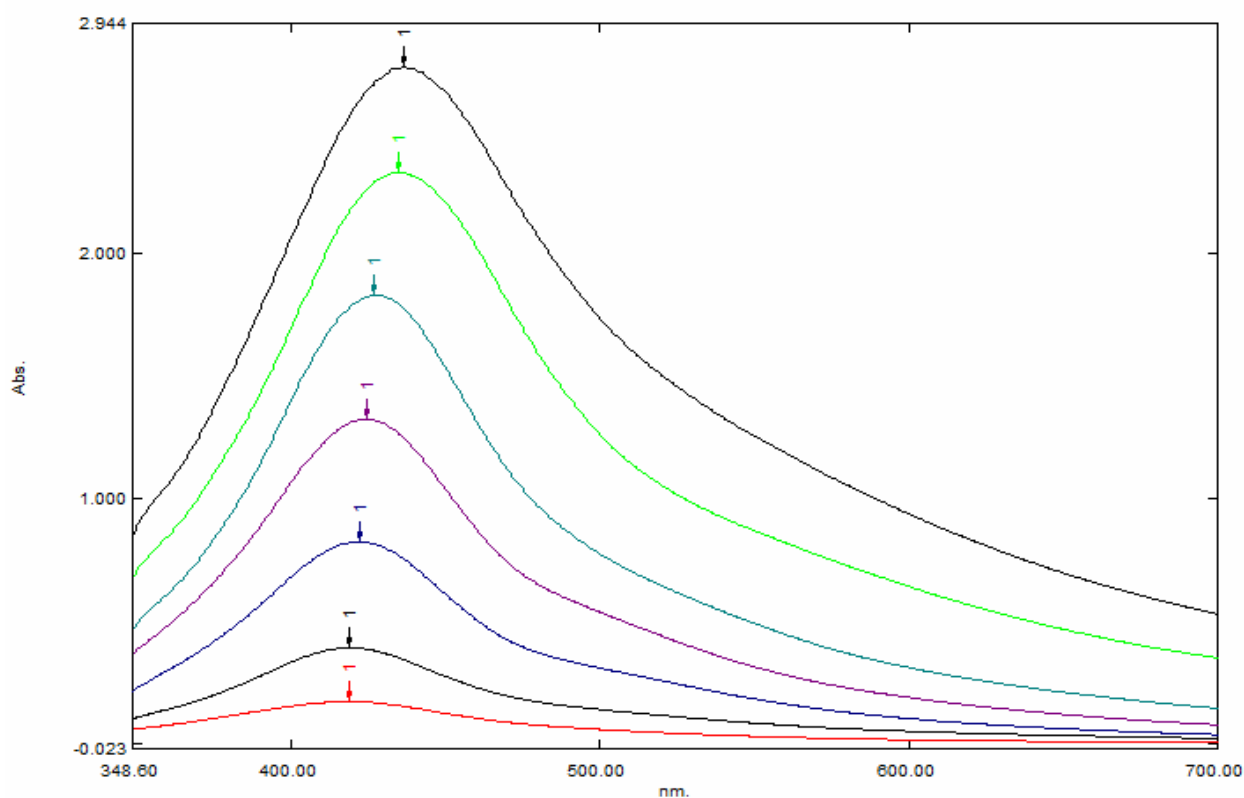
Hình 3.10: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (6%)



Hình 3.11: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (7%)



Hình 3.12: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (1 ÷ 7%) trong dải bước sóng từ 300 ÷ 700nm



Hình 3.13: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (1 ÷ 7%) trong dải bước sóng từ 350 ÷ 700nm

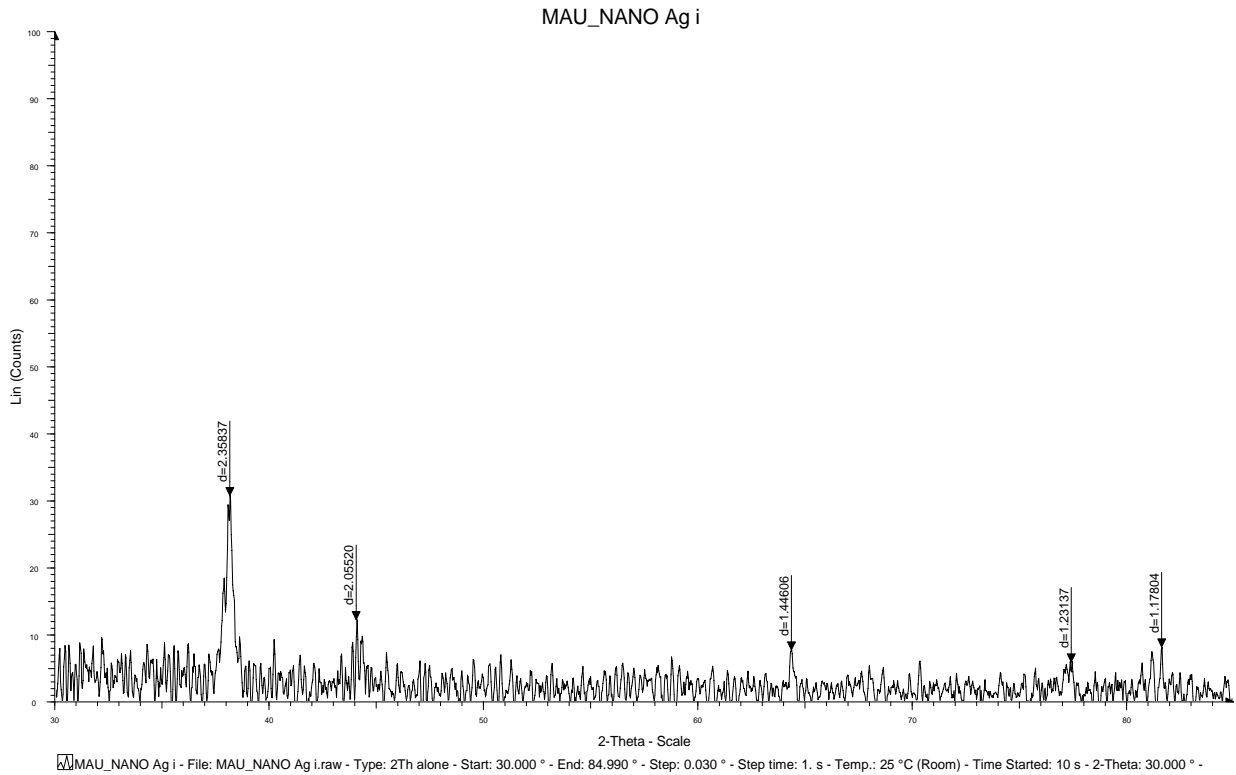
Nhận xét:

Hình 3.5 ÷ 3.11 là các kết quả chụp phổ UV – vis của các mẫu nanocompozit tổng hợp với hàm lượng AgNO_3 thay đổi (từ 1 ÷ 7%). Các kết quả này được đưa lên trên cùng một biểu đồ như hình 3.12 và 3.13. Kết quả cho thấy sự ảnh hưởng của hàm lượng AgNO_3 tới quá trình tổng hợp nanocompozit là rất rõ. Cụ thể:

Khi hàm lượng AgNO_3 trong hỗn hợp AgNO_3/PVA tăng (từ 1 ÷ 7%) thì độ hấp thụ của nanocompozit Ag/PVA tăng dần và đỉnh hấp thụ của nanocompozit Ag/PVA cũng dịch chuyển dần theo các bước sóng lớn hơn (từ 419 ÷ 436,5nm). Điều đó chứng tỏ rằng: khi hàm lượng AgNO_3 tăng, các hạt Ag tạo thành dễ dàng tụ hợp lại với nhau hơn, dẫn tới kích thước của hạt nano Ag cũng tăng lên.

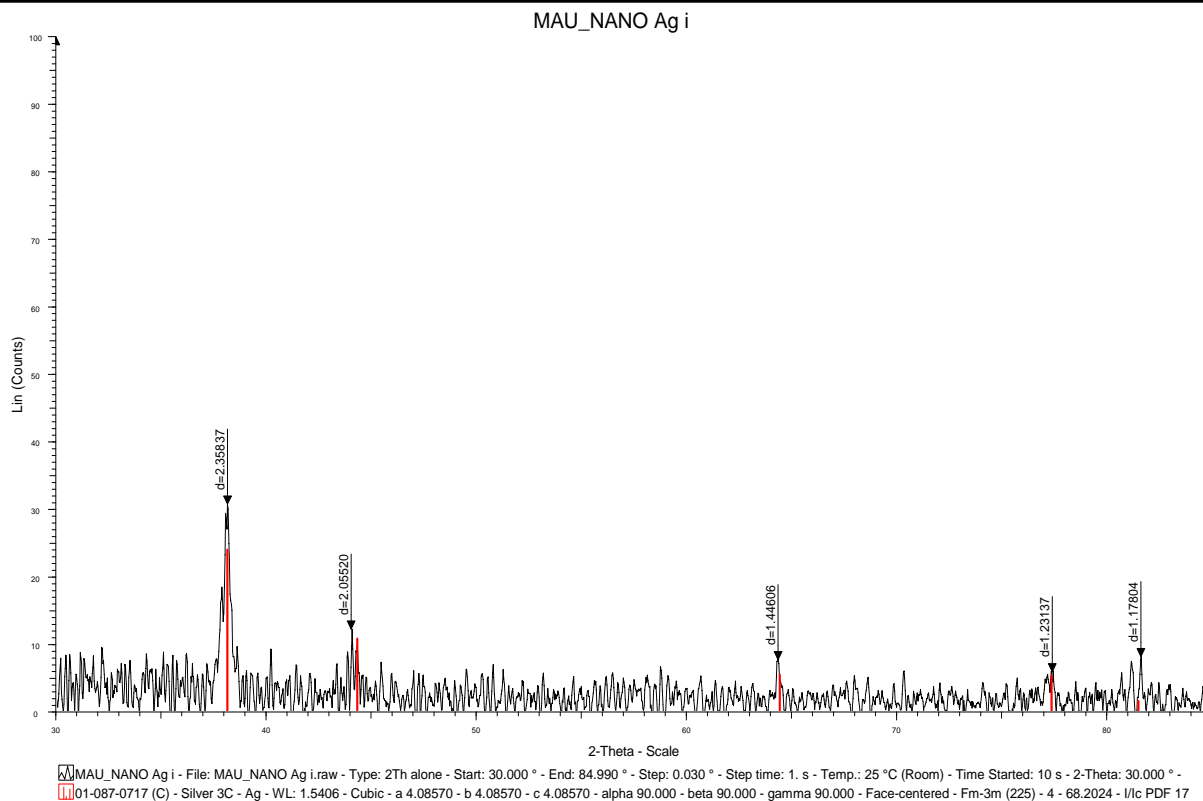
III.1.3 Kết quả chụp XRD:

Dung dịch nanocompozit sau quá trình tổng hợp được cho bay hơi tạo màng và đem phân tích nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả như sau:



Hình 3.14: Phổ XRD của nanocompozit Ag/PVA

Từ kết quả XRD trên hình 3.14 cho thấy 5 đỉnh có cường độ cao nhất hoàn toàn trùng hợp với phổ chuẩn của kim loại Ag (hình 3.15) tại vị trí giá trị các góc $2\theta = 38^\circ$ ($d = 2.35837\text{\AA}$); $44,2^\circ$ ($d = 2.05520\text{\AA}$); $64,4^\circ$ ($d = 1.44606\text{\AA}$); $77,6^\circ$ ($d = 1.23137\text{\AA}$) và $81,6^\circ$ ($d = 1.17804\text{\AA}$) tương ứng với các mặt $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, $\{311\}$ và $\{222\}$ thuộc ô mạng Bravais trong cấu trúc Fcc của kim loại Ag^[28÷33].



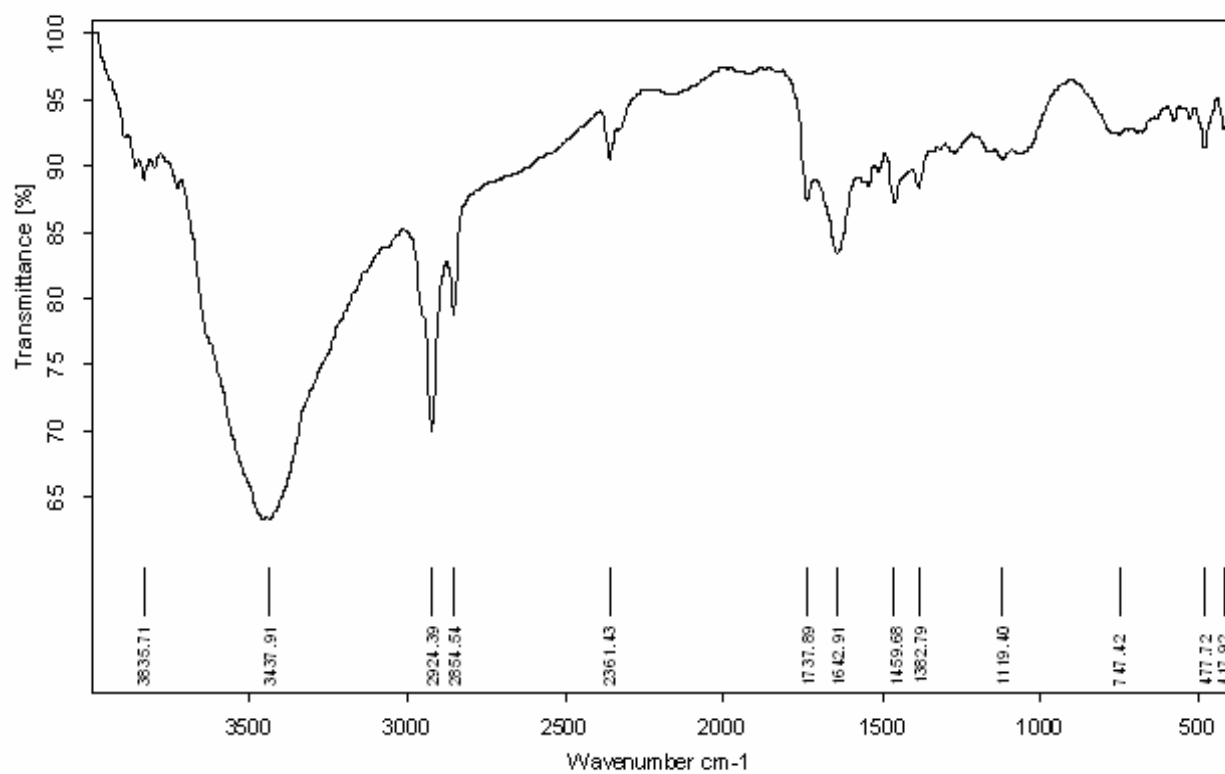
Hình 3.15: Phổ XRD của nanocompozit Ag/PVA so sánh với đỉnh chuẩn của Ag

III.1.4 Kết quả chụp IR:

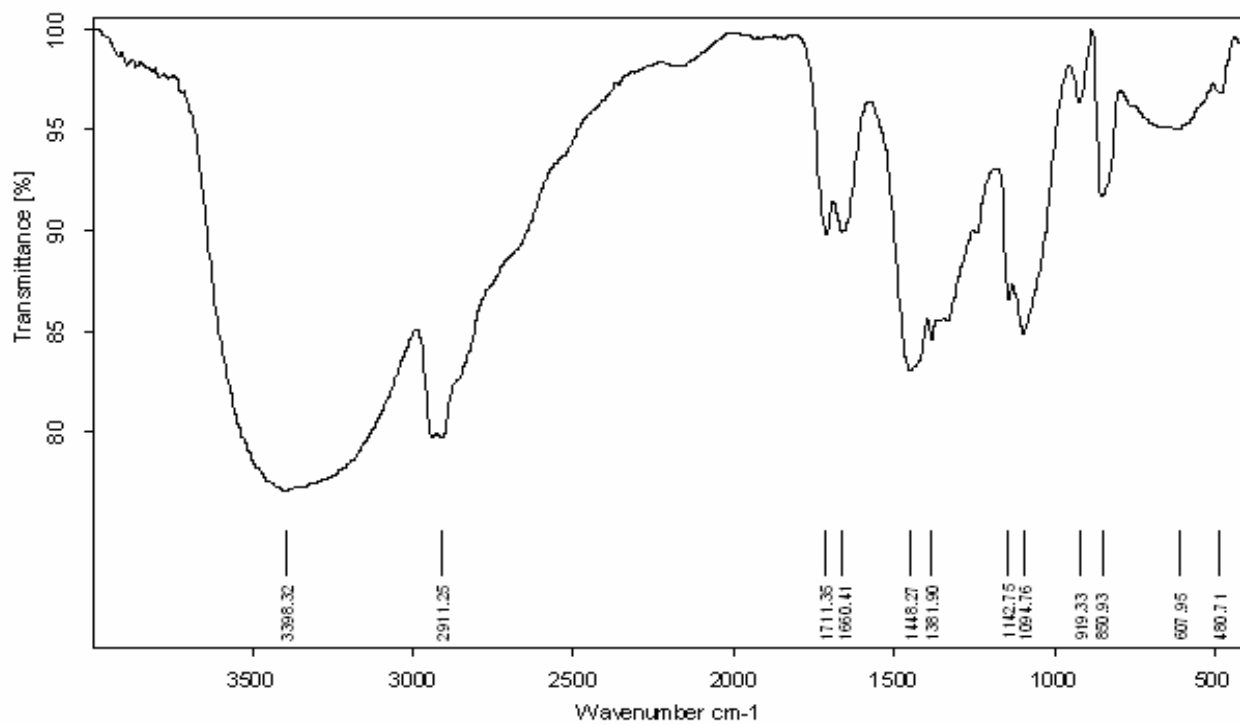
Màng nanocompozit được phân tích trên phổ hồng ngoại (IR), kết quả như hình 3.16 và 3.17:

Phân tích phổ IR của PVA hình 3.16: theo lý thuyết vân hấp thụ của -OH vào khoảng $3640\text{--}3590\text{ cm}^{-1}$, nhưng do liên kết hydro sẽ làm dịch chuyển vân -OH về vùng có tần số thấp 3437.91 cm^{-1} , vân hấp thụ của -CH₂ - tại 2924.39 và 2854.54 cm^{-1} . Dao động của OH tại 1459.68 và của C-H tại 1382.79 cm^{-1} .

Theo hình 3.17: vân hấp thụ của -OH tại 3398.32 cm^{-1} . Vân của -CH₂- có một mũi tại 2911.25 cm^{-1} . Dao động của -OH tại 1448.27 và của C-H 1381.90 cm^{-1} . Ngoài ra còn có vân biến dạng của nhóm -OH tại 607.95 cm^{-1} và C-H tại 850.93 cm^{-1} mà trong PVA không có. Điều này cho thấy đã có liên kết hóa học giữa PVA và kim loại bạc^[31,33].



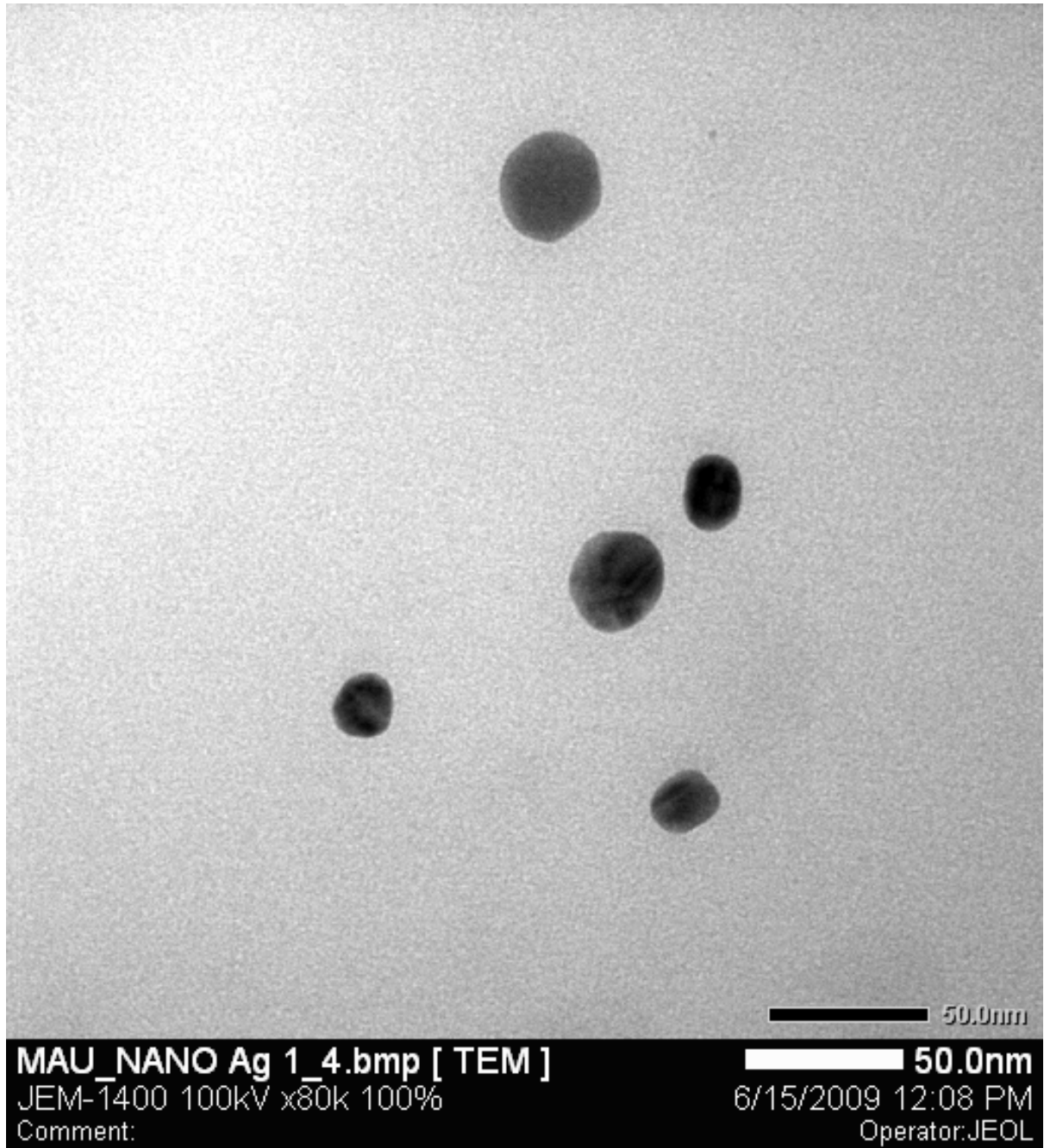
Hình 3.16: Phổ IR của PVA



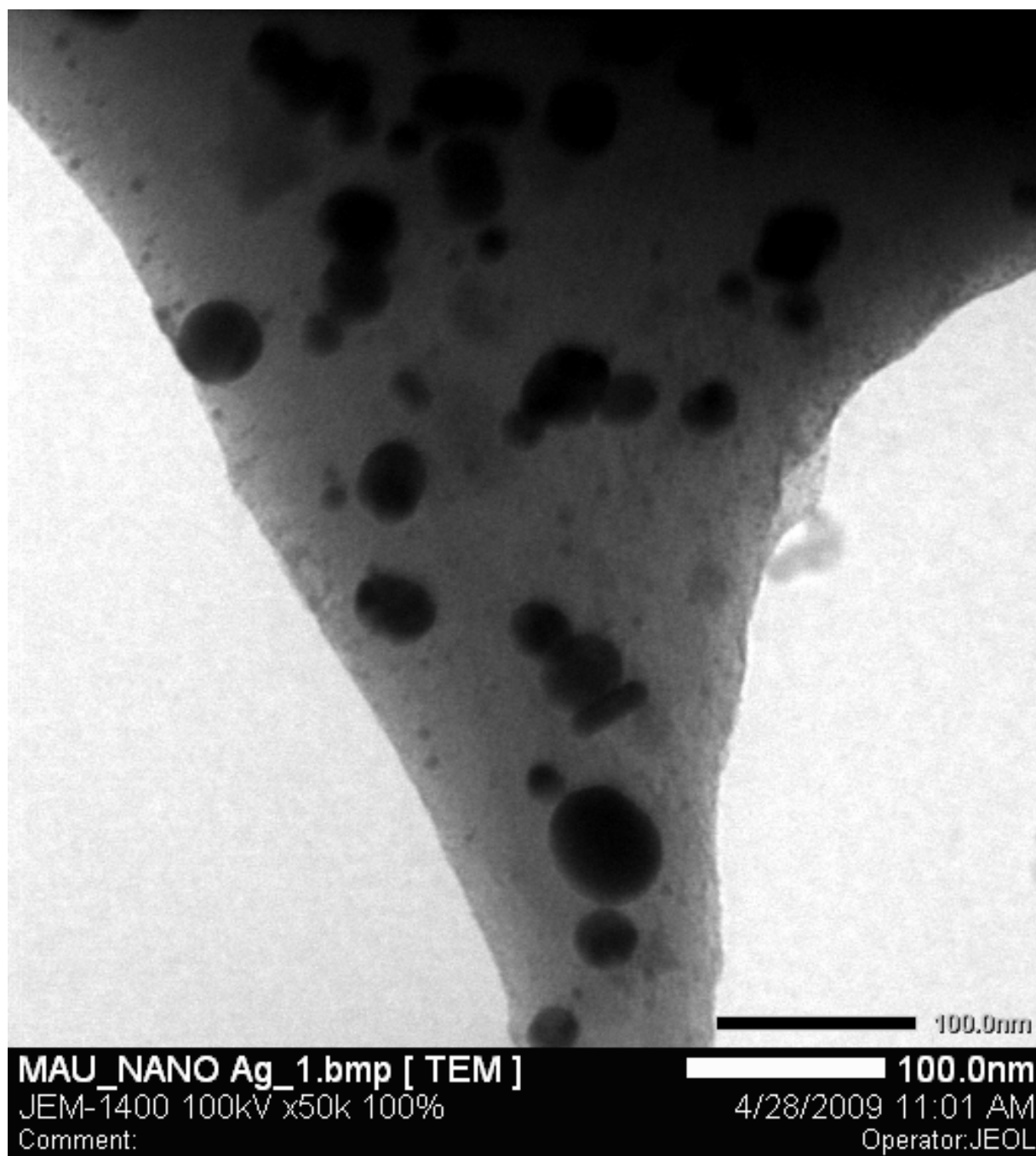
Hình 3.17: Phổ IR của Ag/PVA

III.1.5 Kết quả chụp TEM:

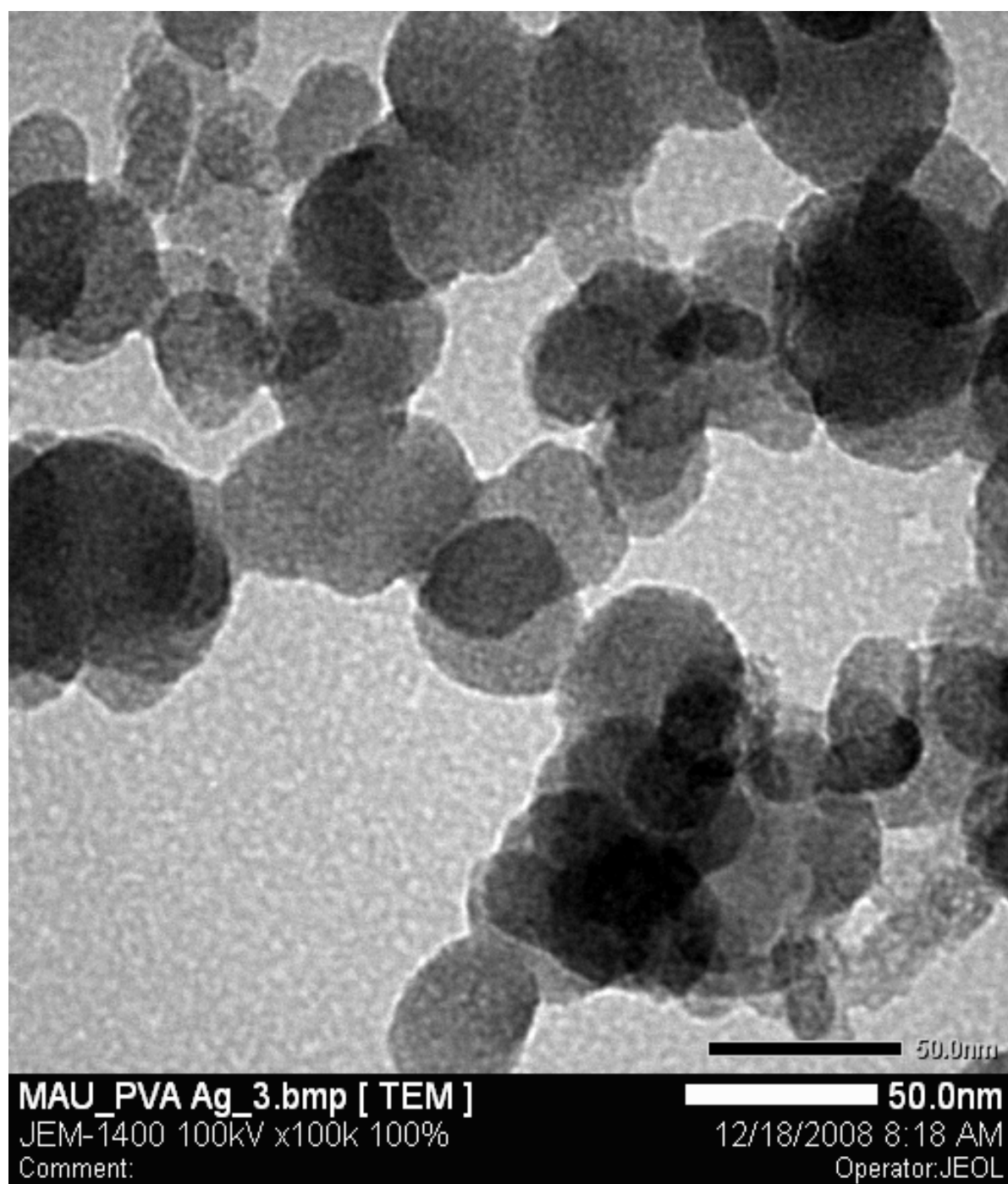
Màng nanocompozit được đem chụp TEM để xác định kích thước, hình dáng, cũng như đặc điểm phân bố hạt nano Ag.



Hình 3.18: Ảnh TEM của hạt nano Ag trong nanocompozit Ag/PVA (1%)
(thang đo 50nm)



Hình 3.19: Ảnh TEM của hạt nano Ag trong nanocompozit Ag/PVA (4%)
(thang đo 100nm)



Hình 3.20: Ảnh TEM của hạt nano Ag trong nanocompozit ($\text{Ag/PVA} = 6\%$)
(thang đo 100nm)

Nhận xét:

Hình 3.18 cho thấy: với hàm lượng AgNO_3 là 1% so với PVA, các hạt nano Ag được tạo thành chủ yếu là hình cầu với kích thước trong khoảng từ $10 \div 30\text{nm}$ và phân bố đều trong compozit.

Hình 3.19 cho thấy: với hàm lượng AgNO_3 là 4% so với PVA, các hạt nano Ag được tạo thành chủ yếu là hình cầu với kích thước từ $10 \div 50\text{nm}$ và phân bố không đều, có hiện tượng dính tụ lại nhau.

Hình 3.20 cho thấy: với hàm lượng AgNO_3 là 6% so với PVA, các hạt nano Ag được tạo thành chủ yếu là hình cầu với kích thước từ $10 \div 50\text{nm}$ và kết dính lại với nhau.

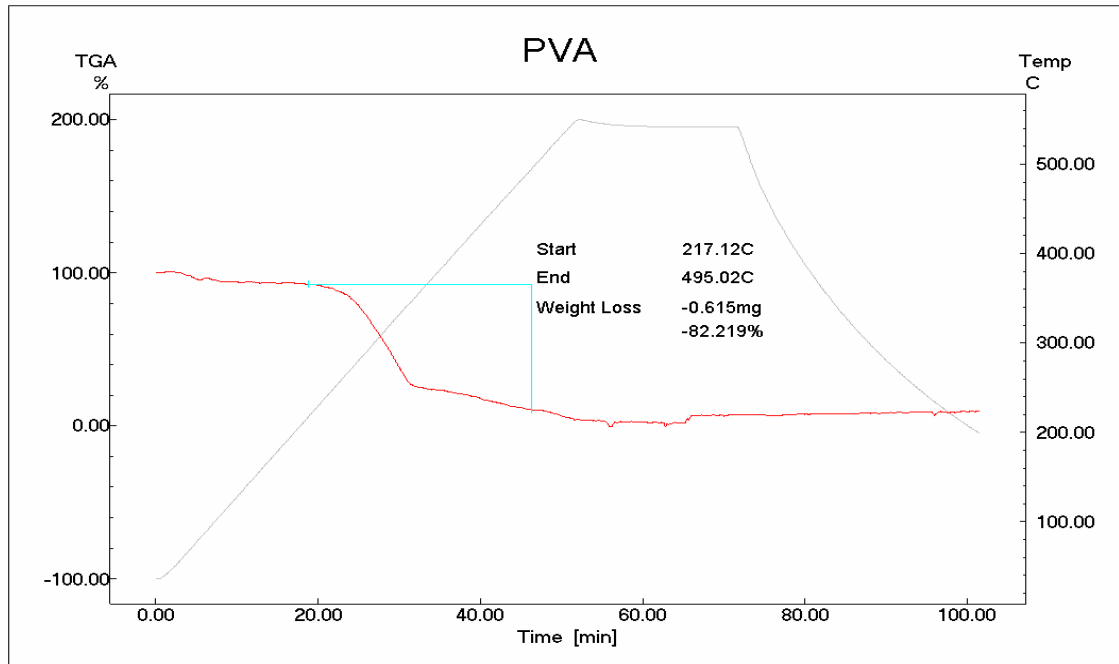
Như vậy, khi hàm lượng AgNO_3 tăng thì kích thước hạt nano Ag cũng tăng theo, kết quả này phù hợp với kết quả chụp UV – vis. Và khi hàm lượng AgNO_3 nhỏ (1%) thì độ phân bố của hạt nano Ag đều, nhưng khi hàm lượng AgNO_3 tăng (4%) thì có hiện tượng kết dính lại với nhau và khi hàm lượng AgNO_3 tăng lên 6% thì các hạt nano Ag kết dính lại với nhau.

III.1.6 Kết quả chụp TGA:

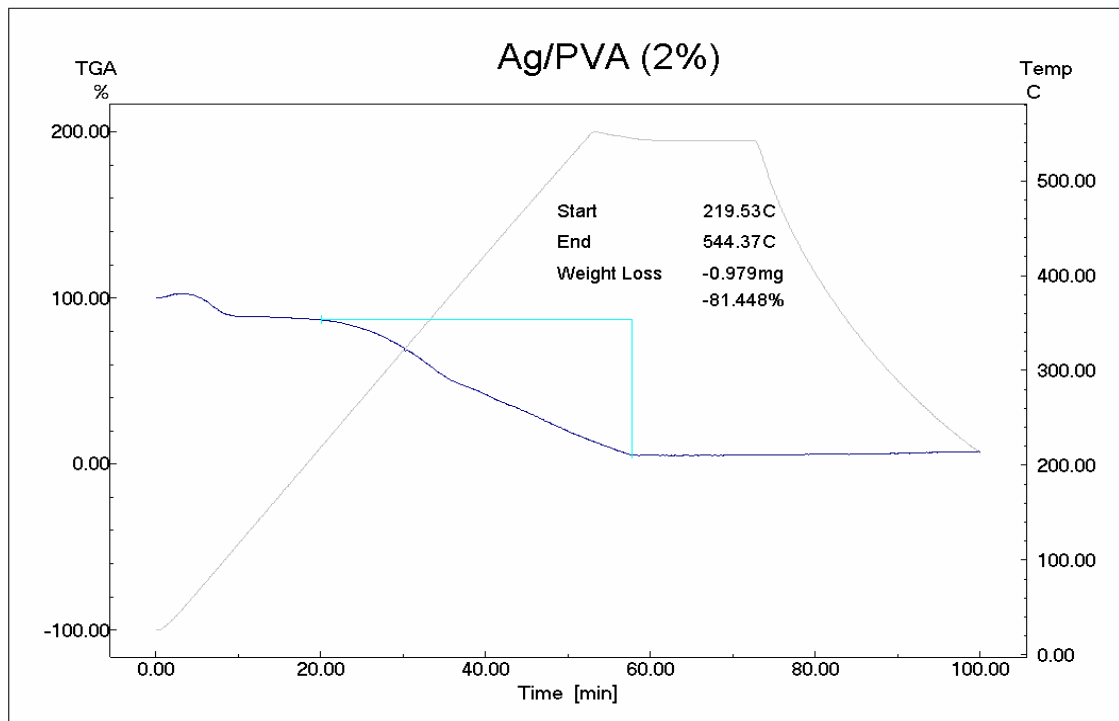
Màng nanocompozit Ag/PVA được đem phân tích TGA để xác định khả năng chịu nhiệt so với PVA.

Hình 3.21, 3.22, 3.23 là các kết quả chụp TGA cho thấy nanocompozit với hàm lượng Ag thấp (2% AgNO_3) và cao hơn (6% AgNO_3) đều có khả năng chịu nhiệt tốt hơn PVA. Nhưng có sự khác biệt trong quá trình giảm khối lượng các mẫu:

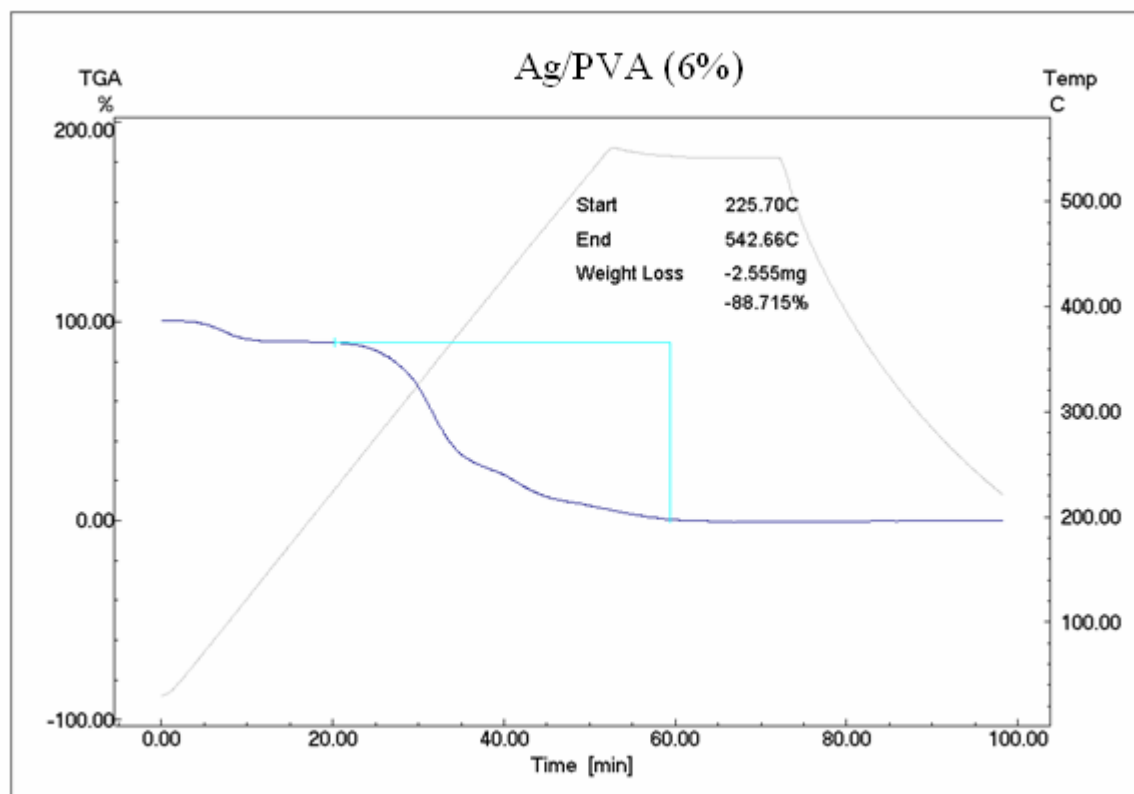
- Khối lượng thất thoát của PVA giảm nhanh trong khoảng 10 phút từ phút $20 \div 30$.
- Khối lượng thất thoát của Ag/PVA (2%) giảm từ từ.
- Khối lượng thất thoát của Ag/PVA (6%) giảm nhanh hơn 2%



Hình 3.21: Đường TGA của PVA



Hình 3.22: Đường TGA của nanocompozit Ag/PVA (2%)



Hình 3.23: Đường TGA của nanocompozit Ag/PVA (6%)

III.2 Tổng hợp nanocompozit Ag/PVA với sự có mặt trinati citrat:

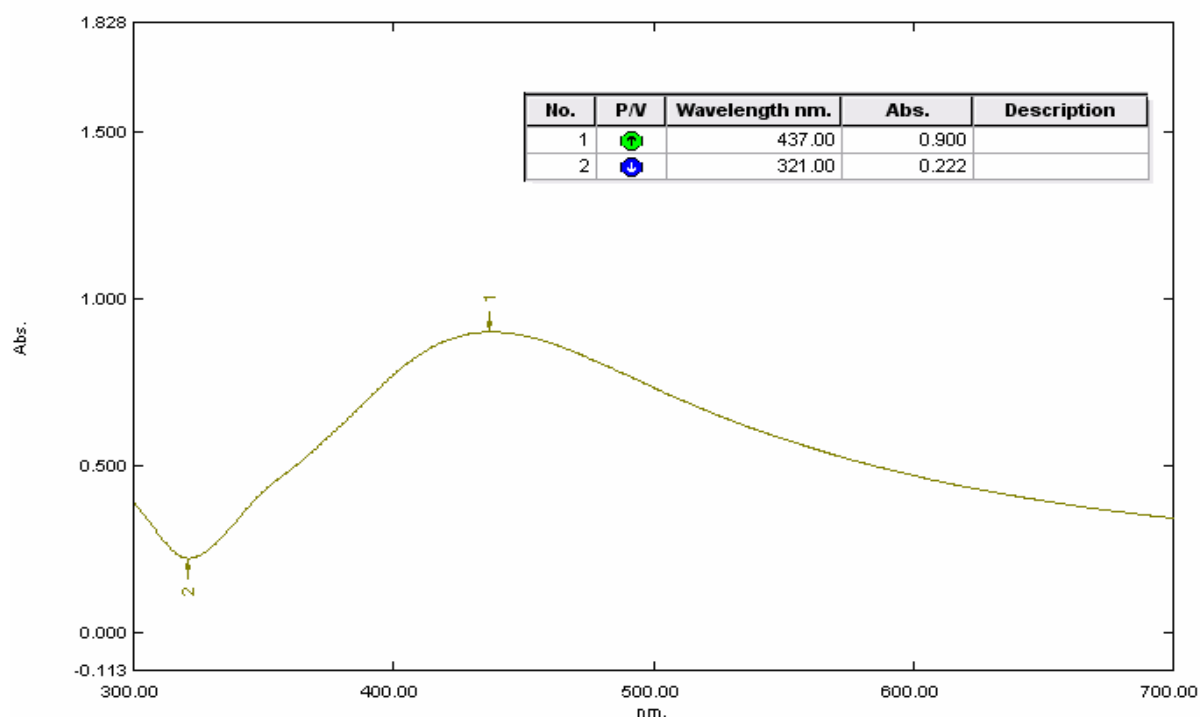
III.2.1 Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit theo hàm lượng Trinati citrat:

Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của trinati citrat tới kích thước hạt nano Ag, các thí nghiệm được tiến hành với hỗn hợp cố định $\text{AgNO}_3/\text{PVA} = 7\%$, trinati citrat được định lượng theo tỉ lệ khối lượng trinati citrat/ $\text{AgNO}_3 = 0.0; 0.05; 0.1; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0; 1.25; 1.5$ theo bảng số liệu sau:

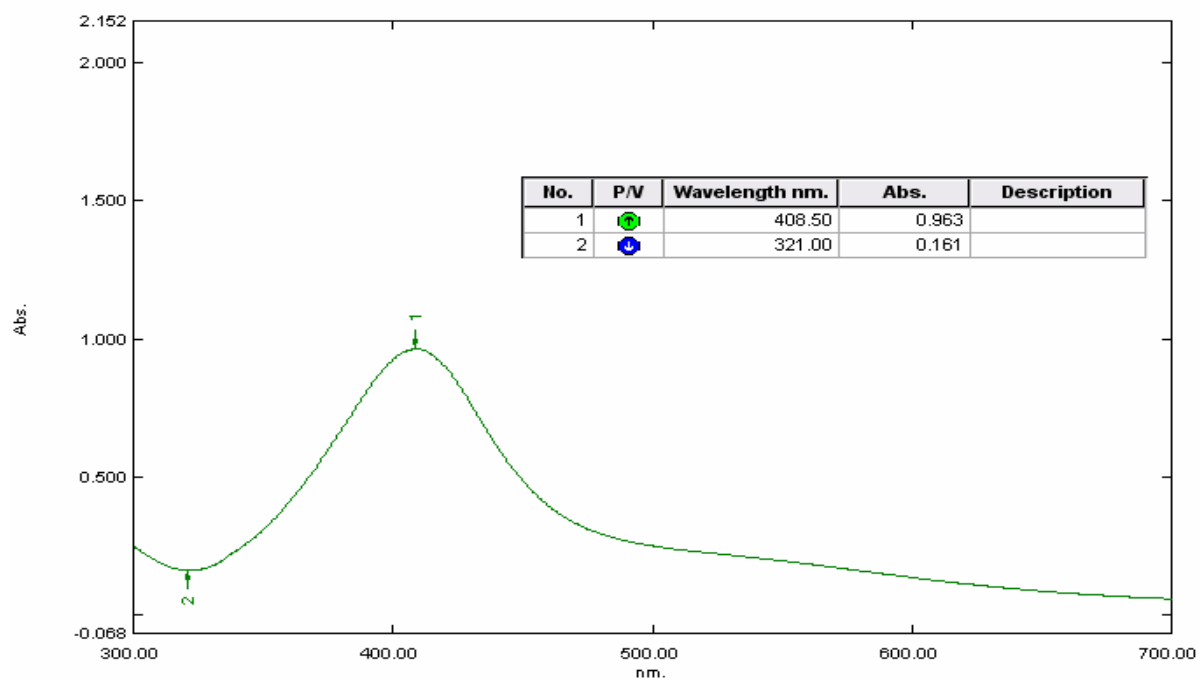
Bảng 3.2: Số liệu khảo sát ảnh hưởng hàm lượng trinati citrat tới quá trình tổng hợp nanocompozit

STT	Trinati citrat/ AgNO_3	m_{PVA} (g)	ml (H_2O)	ml (Trinati citrat)	ml(AgNO_3)	ml (HH)
1	0.0	0.2	22.0	0.0	4	4
2	0.05	0.2	21.87	0.13	4	4
3	0.1	0.2	21.74	0.26	4	4
4	0.25	0.2	21.34	0.66	4	4
5	0.5	0.2	20.7	1.3	4	4
6	0.75	0.2	20	2.0	4	4
7	1.0	0.2	19.4	2.6	4	4
8	1.25	0.2	18.7	3.3	4	4
9	1.5	0.2	18	4	4	4

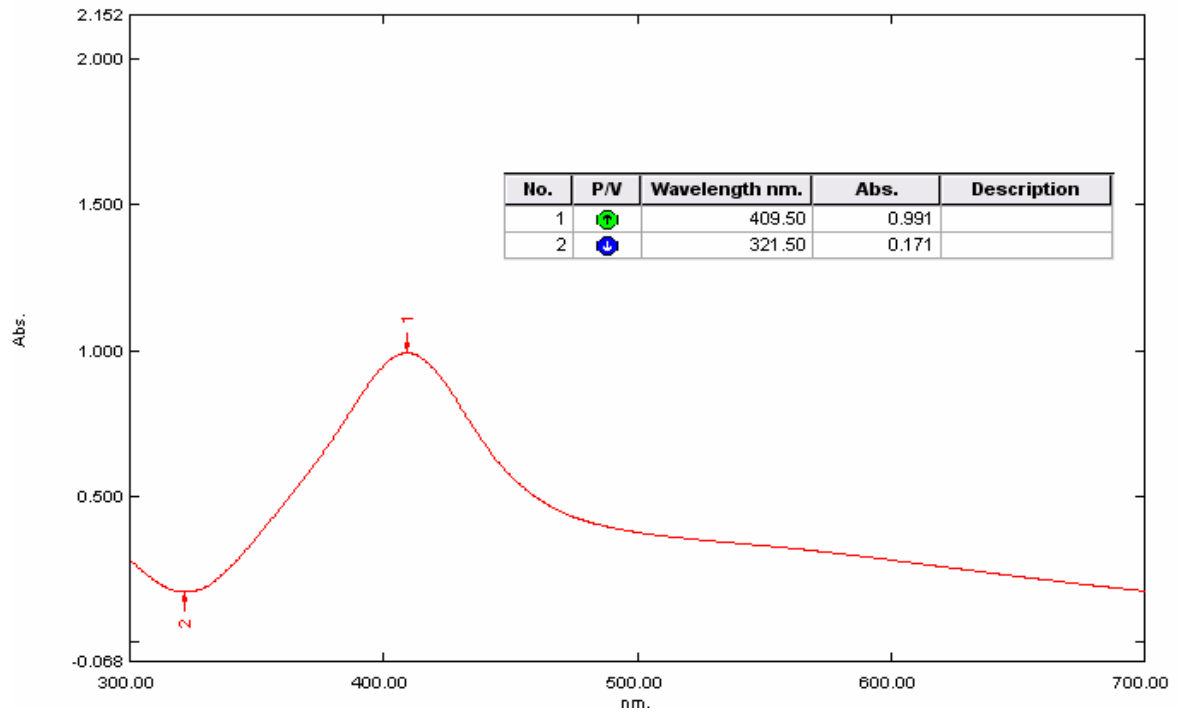
Dung dịch sau quá trình tổng hợp đem phân tích UV – vis có kết quả như sau:



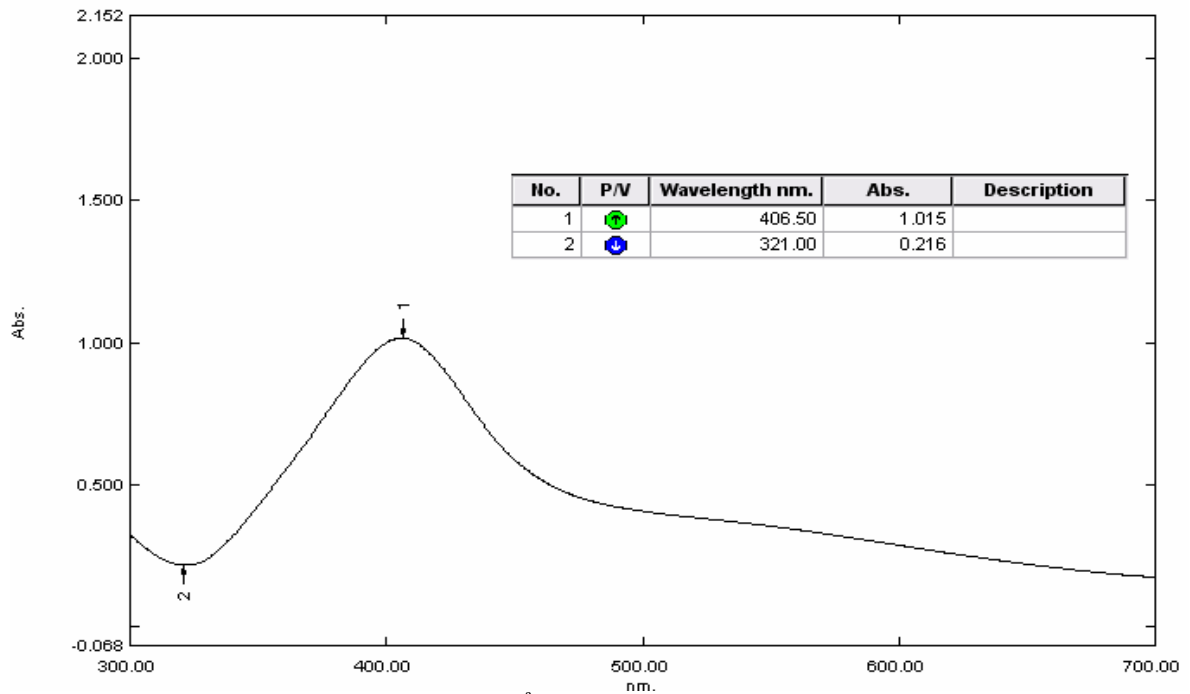
Hình 3.24: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA 7% (trinatri citrat/ $\text{AgNO}_3 = 0.0$)



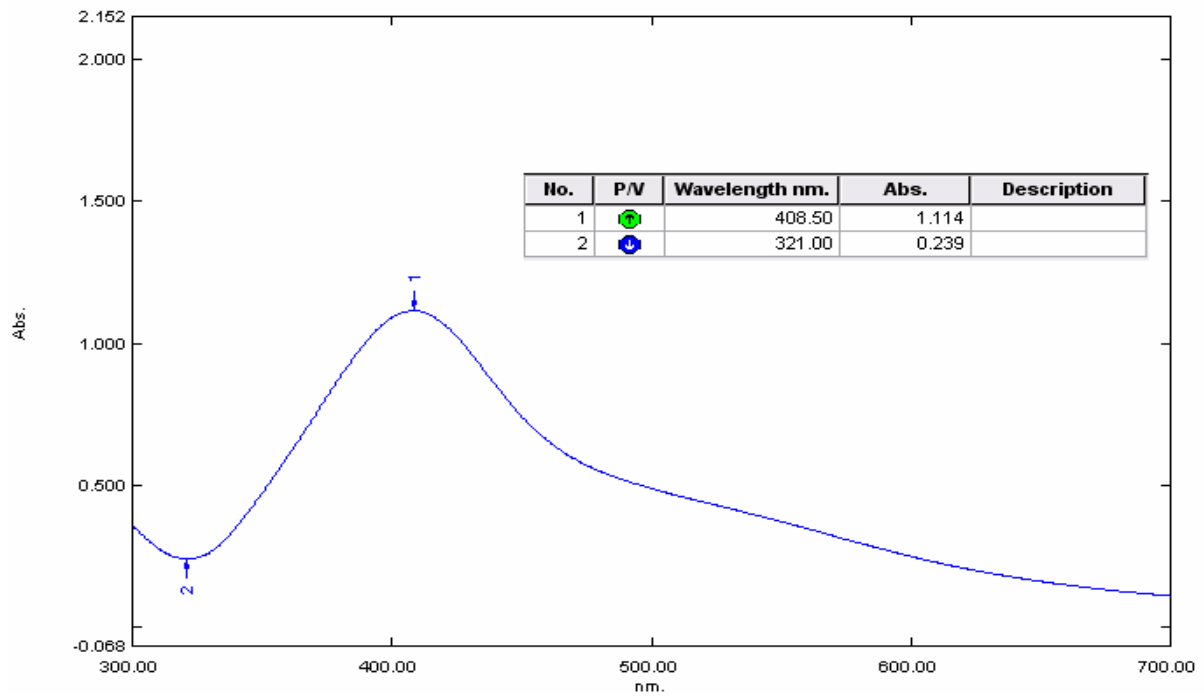
Hình 3.25: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA 7% (trinatri citrat/ $\text{AgNO}_3 = 0.05$)



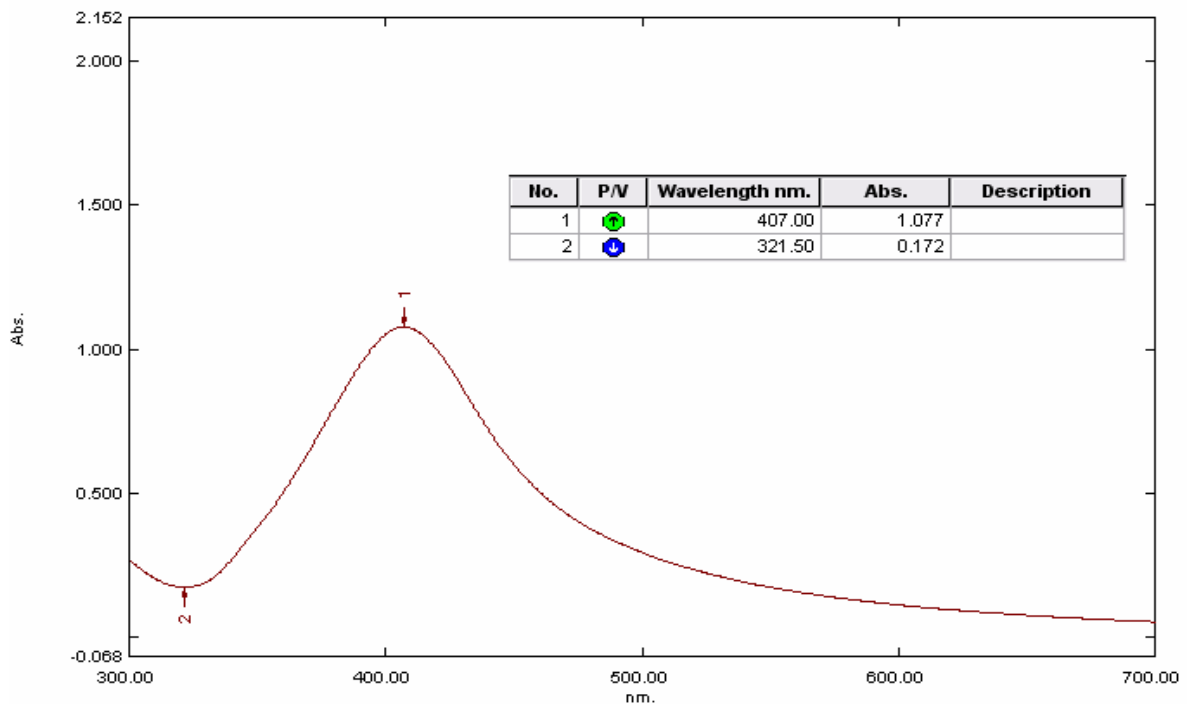
Hình 3.26: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA 7% (trinatri citrat/ $\text{AgNO}_3 = 0.1$)



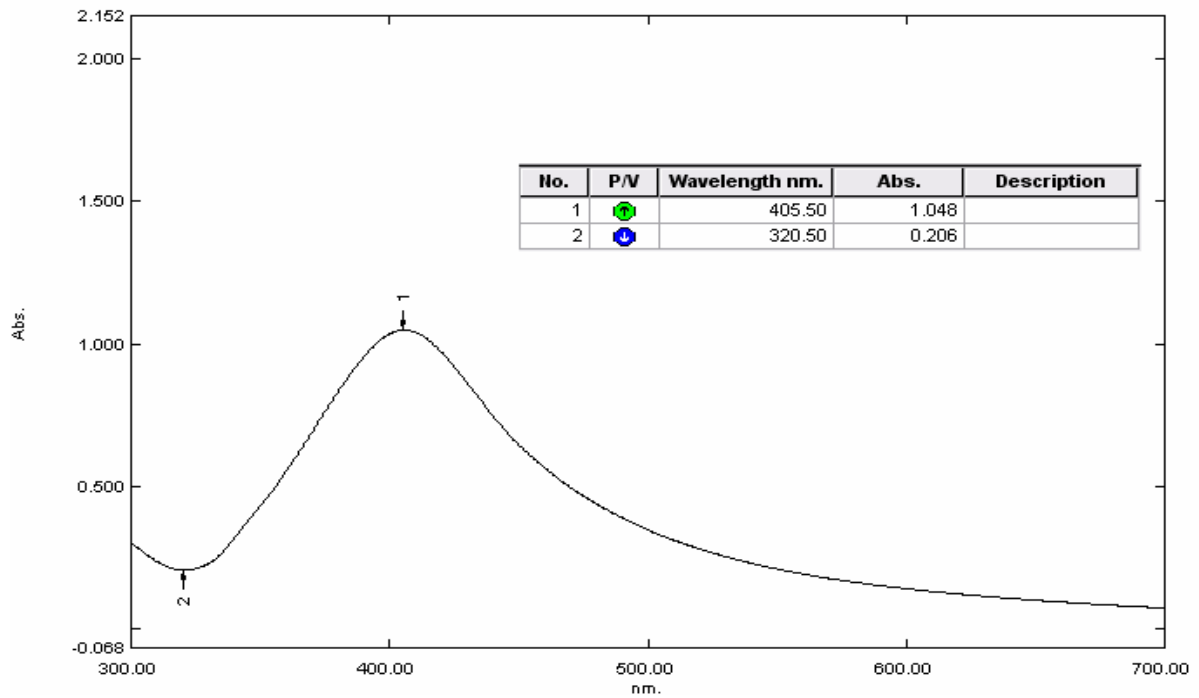
Hình 3.27: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA 7% (trinatri citrat/ $\text{AgNO}_3 = 0.25$)



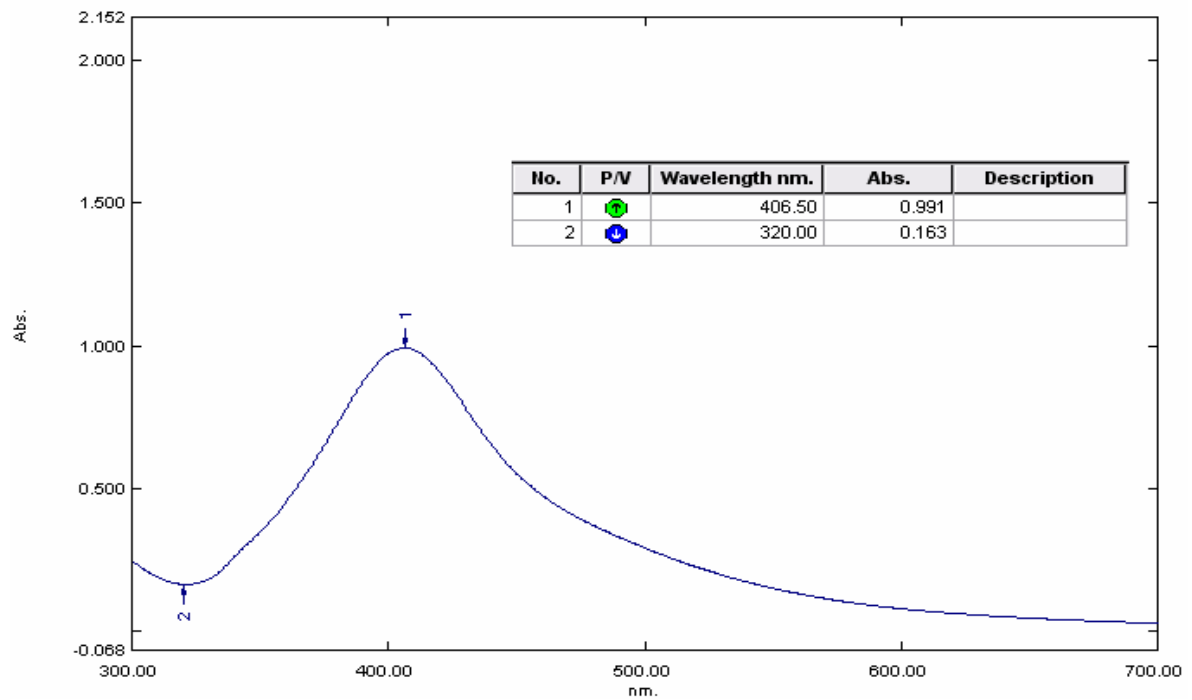
Hình 3.28: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA 7% (trinatri citrat/ $\text{AgNO}_3 = 0.5$)



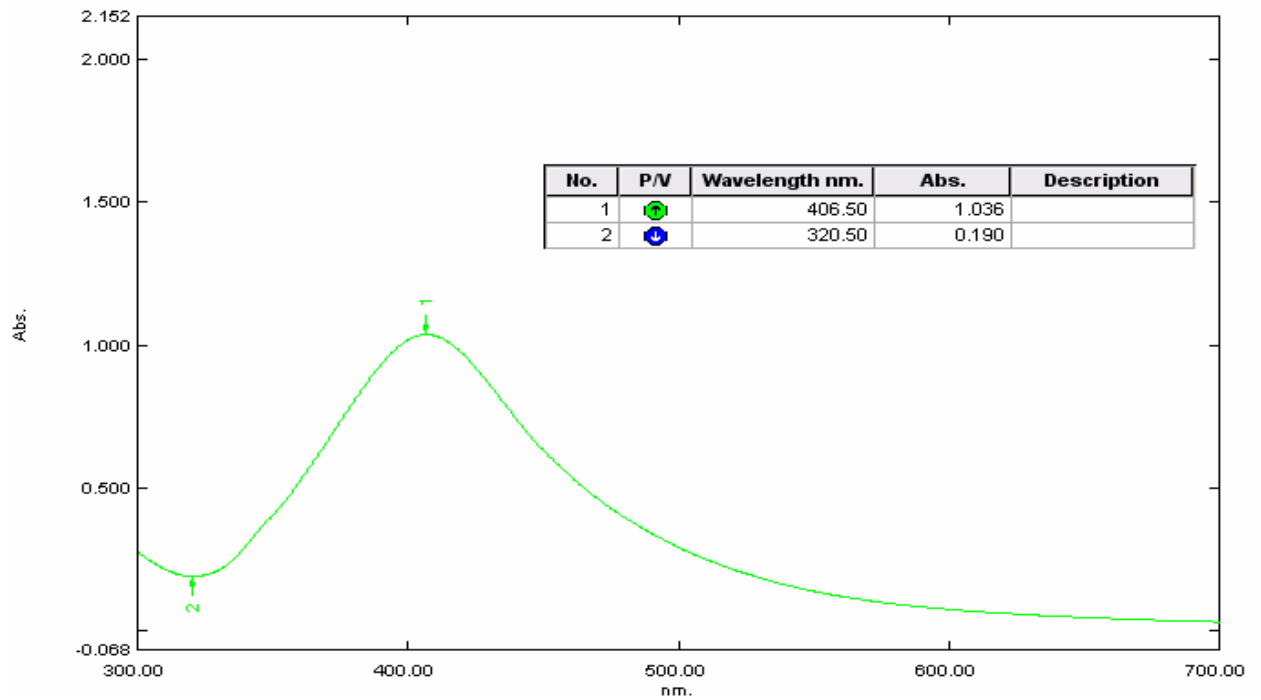
Hình 3.29: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA 7% (trinatri citrat/ $\text{AgNO}_3 = 0.75$)



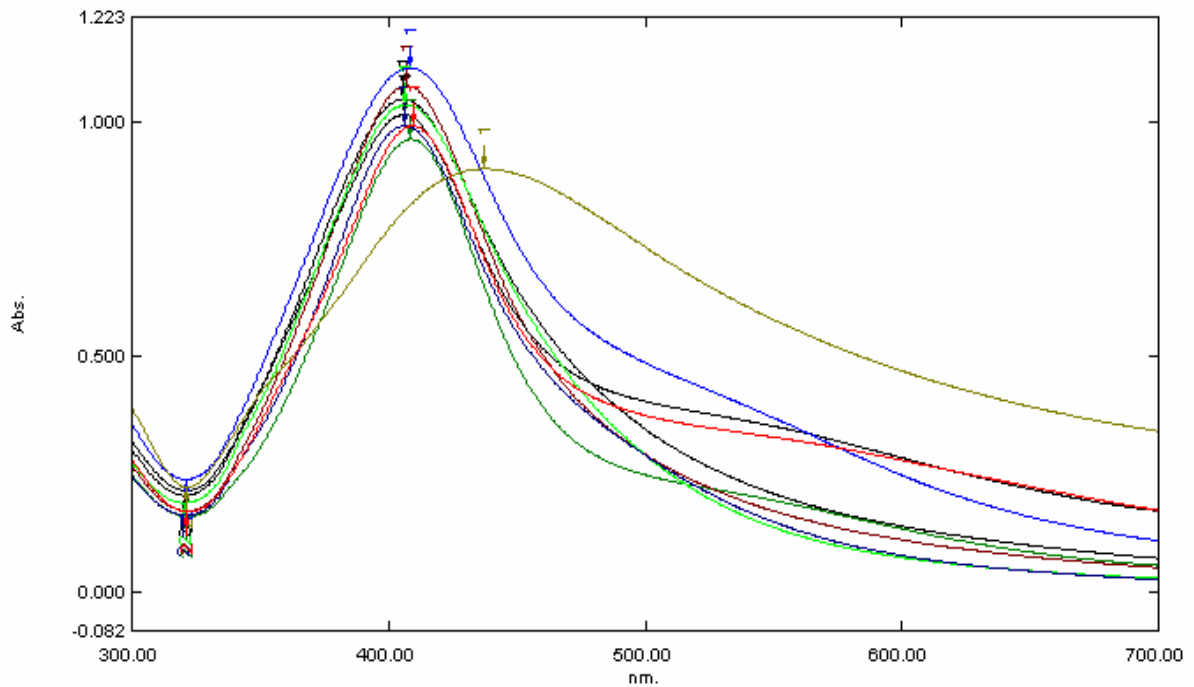
Hình 3.30: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA 7% (trinitrat/ $\text{AgNO}_3 = 1.0$)



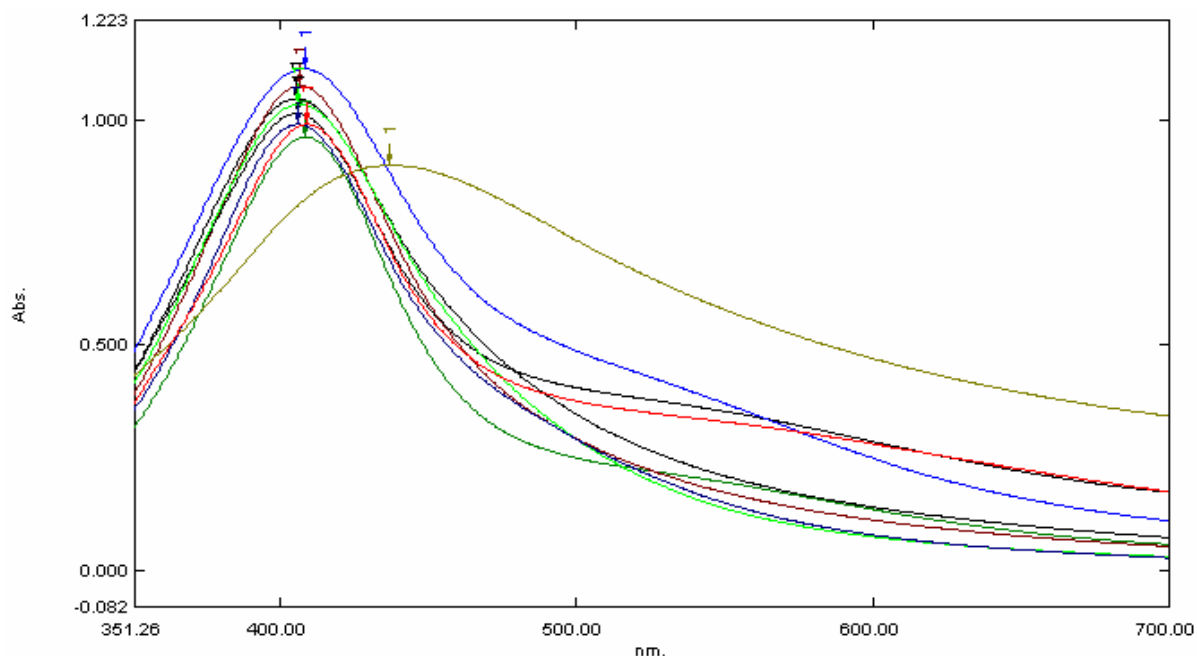
Hình 3.31: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA 7% (trinitrat/ $\text{AgNO}_3 = 1.25$)



Hình 3.32: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA 7% (trinati citrat/ $\text{AgNO}_3 = 1.5$)



Hình 3.33: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA 7% (trinati citrat/ $\text{AgNO}_3 = 0.0 \div 1.5$) trong dải bước sóng từ 300 ÷ 700nm



Hình 3.34: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA 7% (trinitrat citrat/ $\text{AgNO}_3 = 0.0 \div 1.5$) trong dải bước sóng từ 351 ÷ 700nm

Hình 3.24 ÷ 3.32 là các kết quả chụp phổ UV – vis của các mẫu nanocompozit tổng hợp với sự có mặt của trinitrat citrat với các hàm lượng khác nhau. Các kết quả này được đưa lên trên cùng một biểu đồ như hình 3.33 và 3.34. Kết quả cho thấy có sự ảnh hưởng rất rõ của trinitrat citrat tới kích thước hạt nano Ag cụ thể:

- Trên hình 3.24 là kết quả chụp UV – vis của mẫu nanocompozit Ag/PVA 7% không có trinitrat citrat (trinitrat citrat/ $\text{AgNO}_3 = 0.0$), kết quả cho thấy có đỉnh hấp thụ ở bước sóng 437nm.

- Với các mẫu có trinitrat citrat (hình 3.25 ÷ 3.32) có các đỉnh hấp thụ ổn định từ 405,5 ÷ 409,5nm.

Các kết quả được so sánh rõ hơn trên cùng một biểu đồ như hình 3.33 và 3.34. Như vậy kích thước các hạt nano Ag tạo thành khi có mặt trinitrat citrat sẽ nhỏ hơn so với khi không có trinitrat citrat và kích thước này không thay đổi theo hàm lượng trinitrat citrat.

III.2.2 Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit theo hàm lượng AgNO_3 có Trinatri citrat:

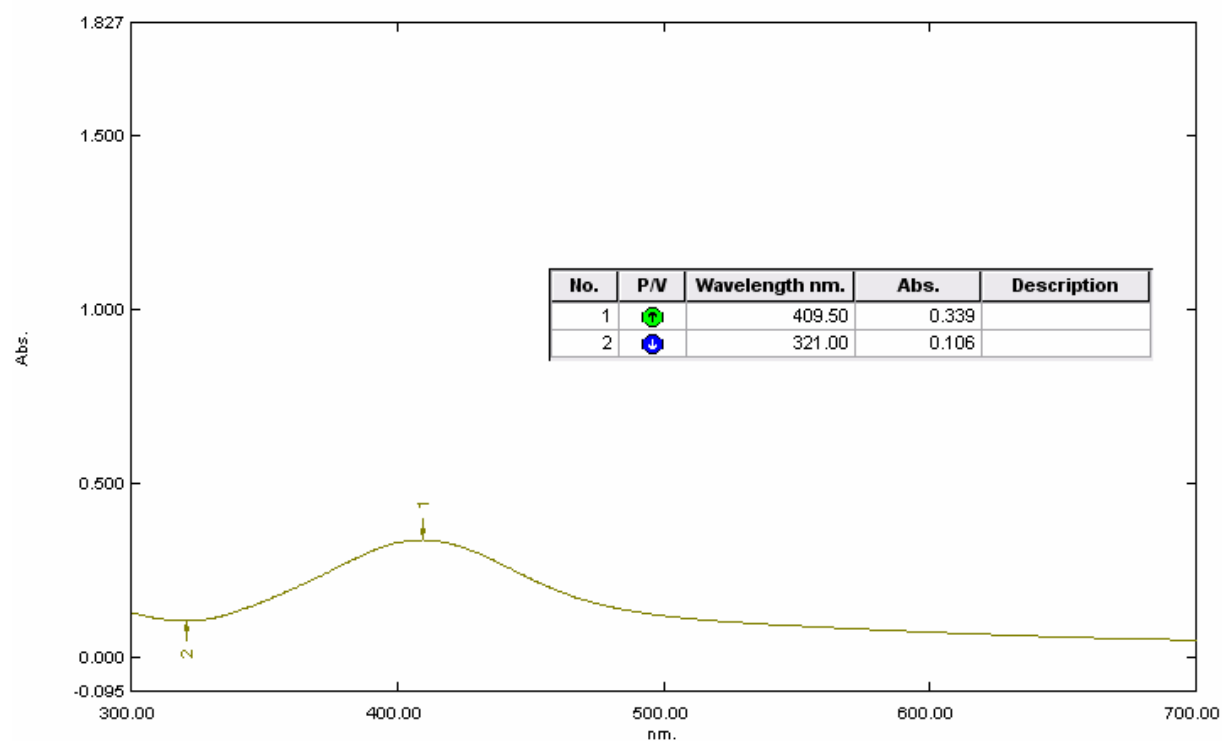
Nghiên cứu sự ảnh hưởng của hàm lượng AgNO_3 tới kích thước hạt nano Ag khi có mặt trinatri citrat các thí nghiệm được tiến hành với hàm lượng AgNO_3 (tính theo khối lượng PVA) khác nhau từ 1 ÷ 16%, hàm lượng trinatri citrat sử dụng theo tỉ lệ khối lượng trinatri citrat/ AgNO_3 = 0.1 trong quá trình tổng hợp nanocompozit Ag/PVA. Số liệu cho các thí nghiệm như bảng sau:

Bảng 3.3: Số liệu khảo sát ảnh hưởng hàm lượng AgNO_3 tới quá trình tổng hợp nanocompozit với sự có mặt của trinatri citrat.

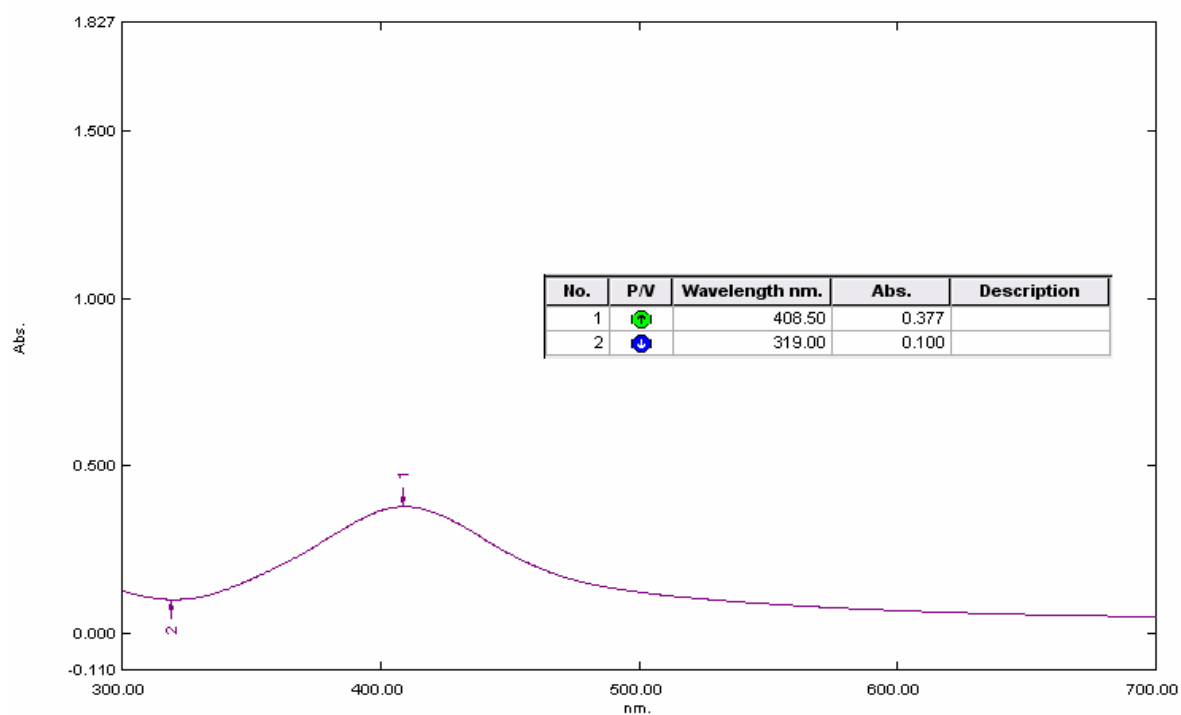
STT	AgNO_3 / PVA (%)	m_{PVA} (g)	ml (H_2O)	ml (Trinatri citrat)	ml (AgNO_3)	ml (HH)
1	1	0.2	28.4	0.4	0.6	0.6
2	2	0.2	26.8	0.8	1.2	1.2
3	3	0.2	25.2	1.2	1.8	1.8
4	4	0.2	23.6	1.6	2.4	2.4
5	5	0.2	22.0	2.0	3.0	3.0
6	6	0.2	20.7	2.3	3.5	3.5
7	7	0.2	19.3	2.7	4	4
8	8	0.2	17.5	3.1	4.7	4.7
9	9	0.2	15.9	3.5	5.3	5.3
10	10	0.2	14.3	3.9	5.9	5.9
11	11	0.2	12.7	4.3	6.5	6.5
12	12	0.2	10.5	4.7	7.1	7.1

13	13	0.2	9.6	5.0	7.7	7.7
14	14	0.2	8.2	5.4	8.2	8.2
15	15	0.2	6.6	5.8	8.8	8.8
16	16	0.2	5.0	6.2	9.4	9.4

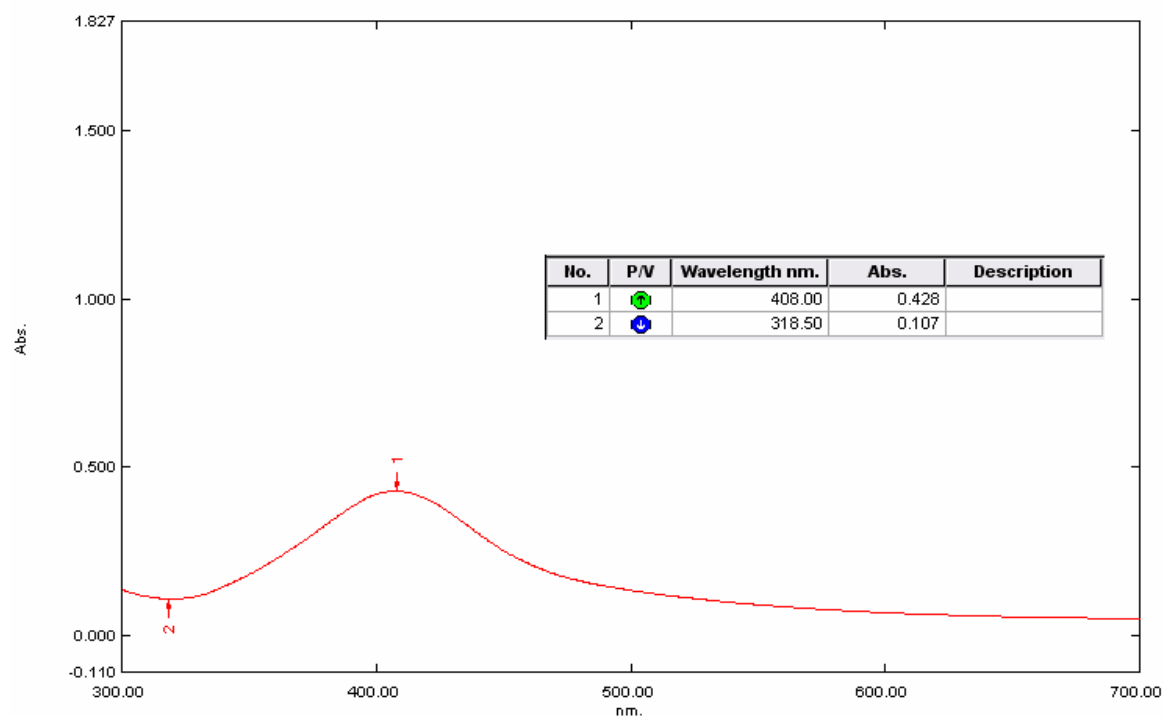
Các kết quả đo UV – vis như sau:



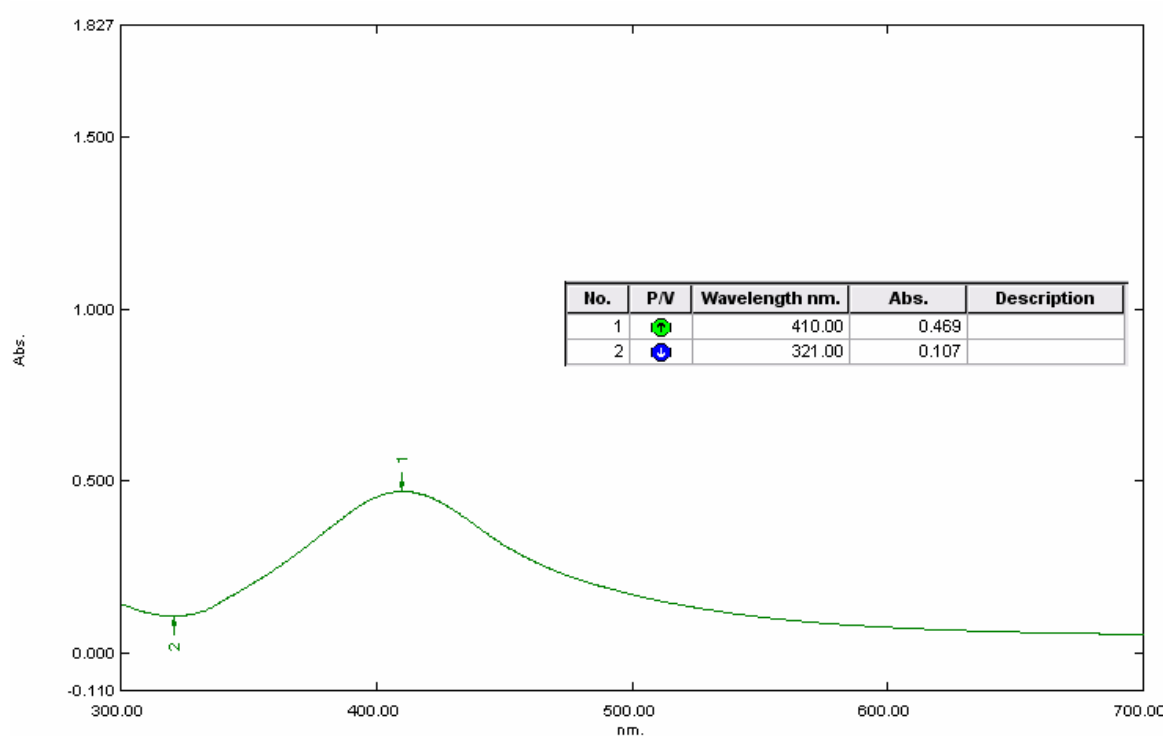
Hình 3.35: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (1%) có trisatri citrat



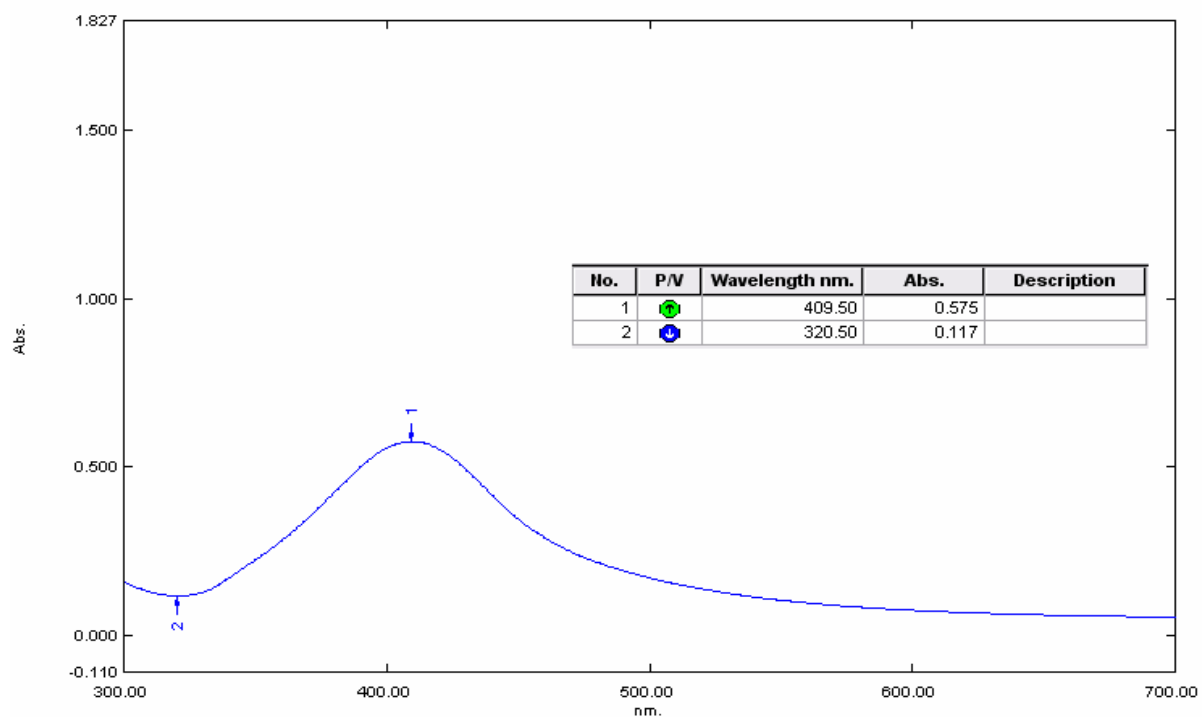
Hình 3.36: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (2%) có trinati citrat



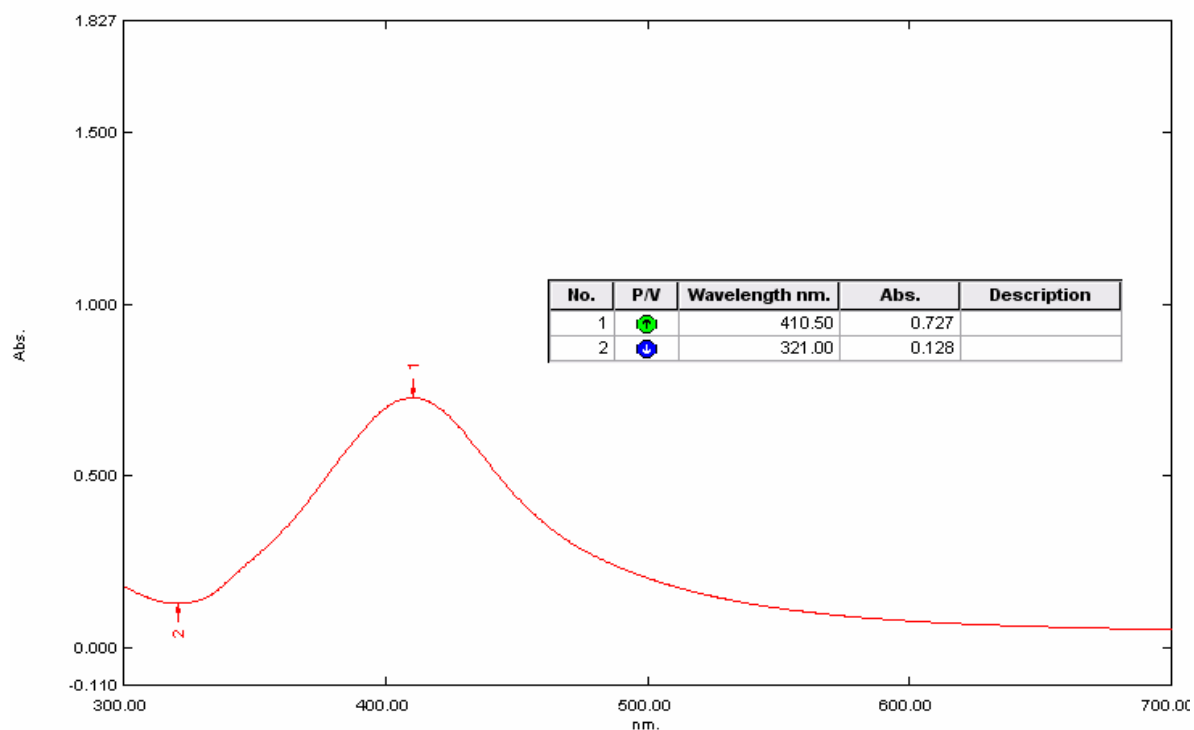
Hình 3.37: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (3%) có trinati citrat



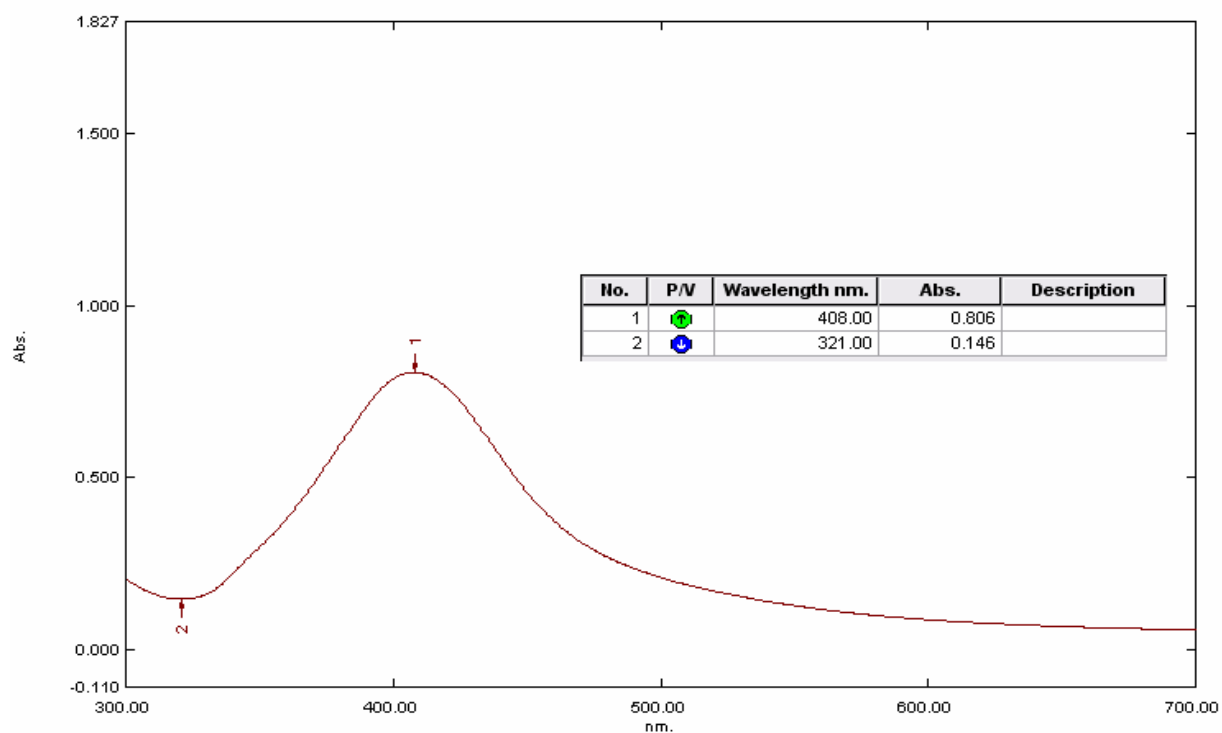
Hình 3.38: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (4%) có trinati citrat



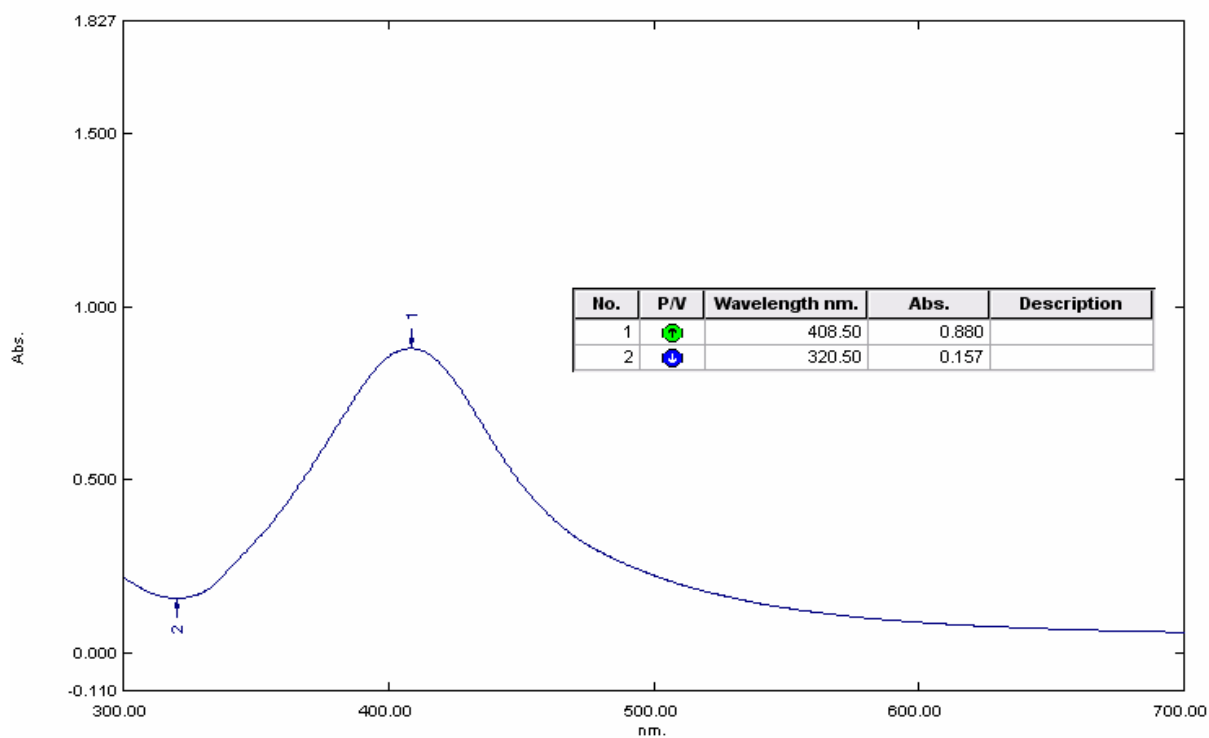
Hình 3.39: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (5%) có trinati citrat



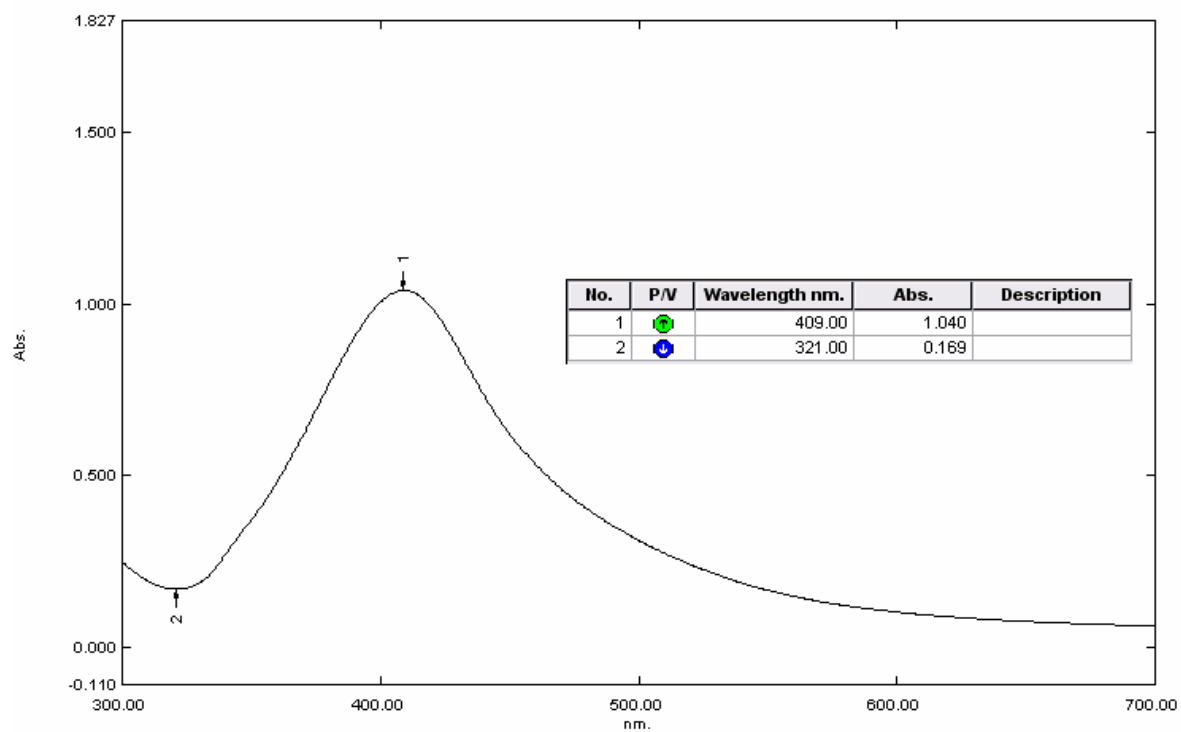
Hình 3.40: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (6%) có trinati citrat



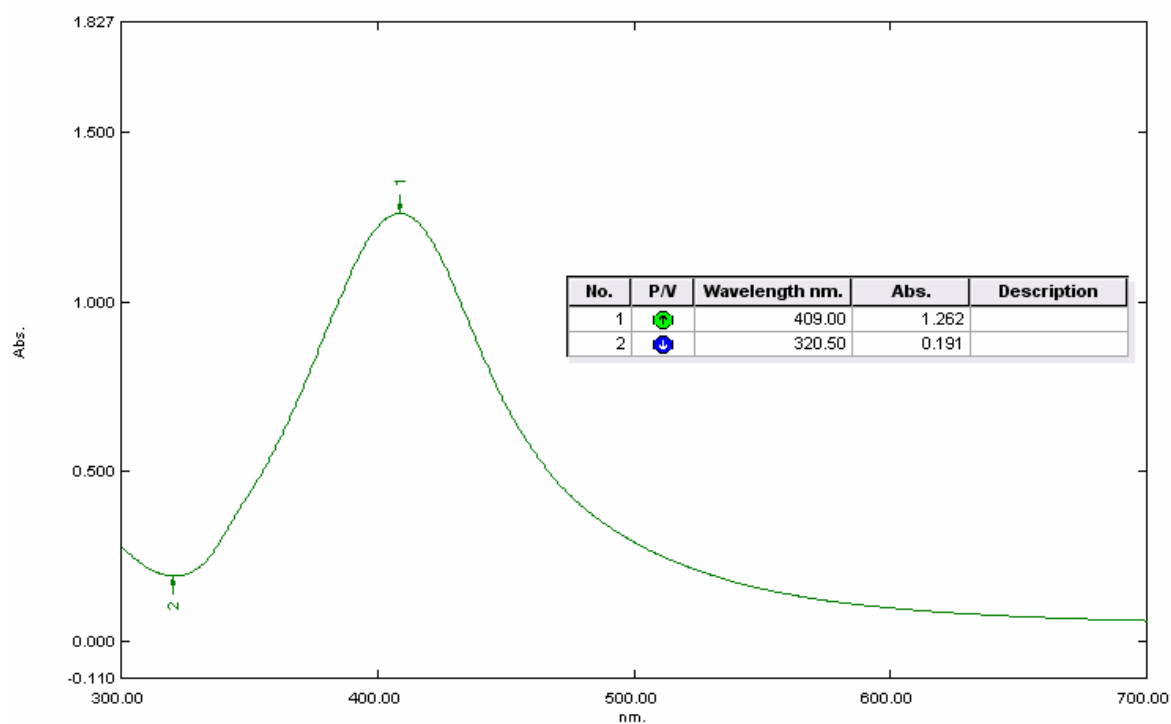
Hình 3.41: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (7%) có trinati citrat



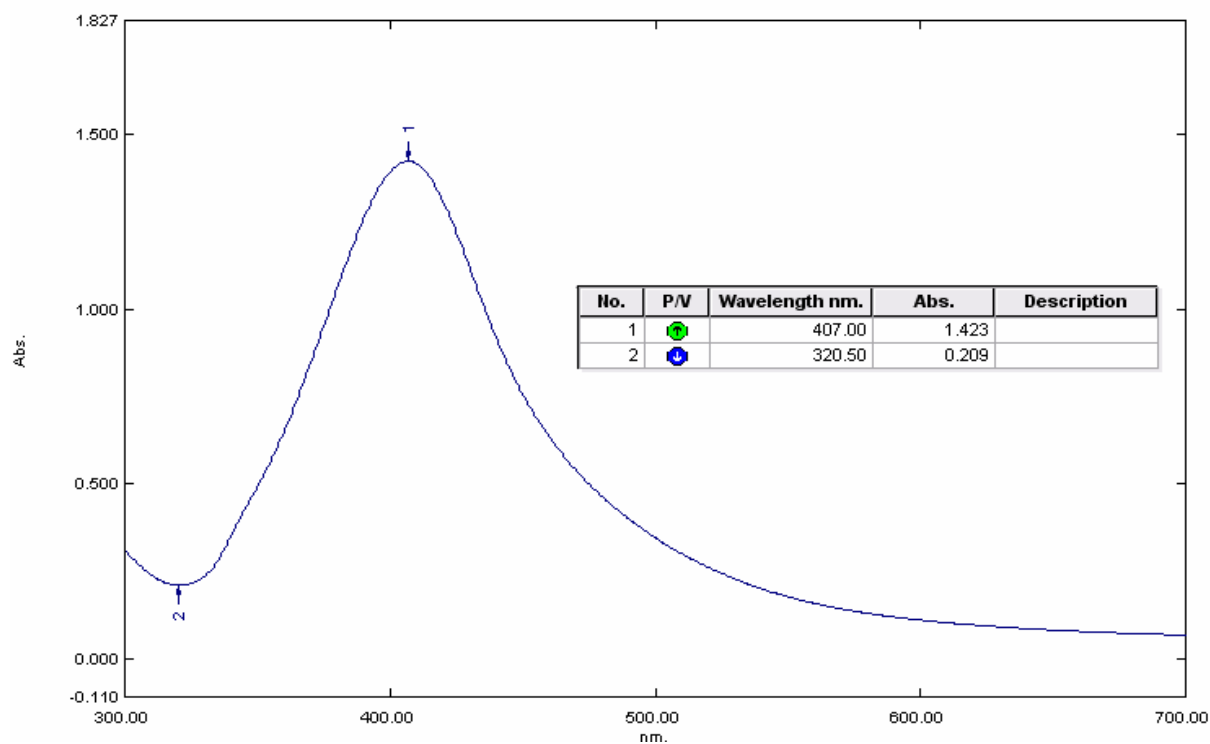
Hình 3.42: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (8%) có trisatri citrat



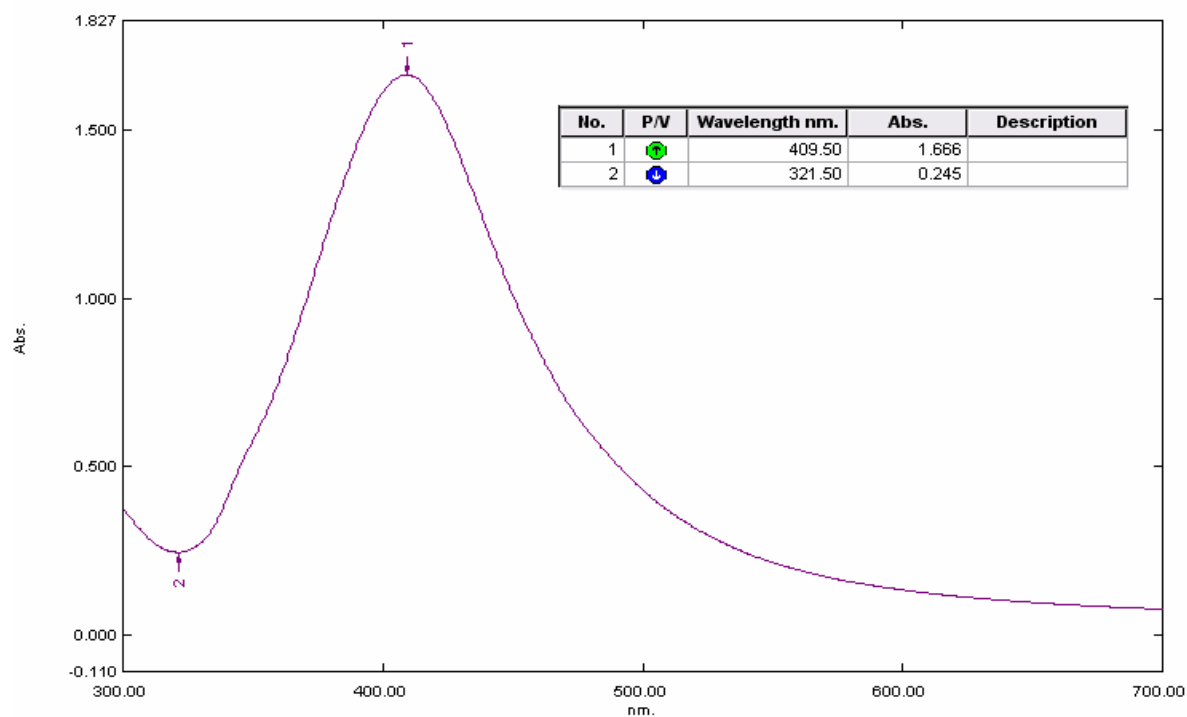
Hình 3.43: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (9%) có trisatri citrat



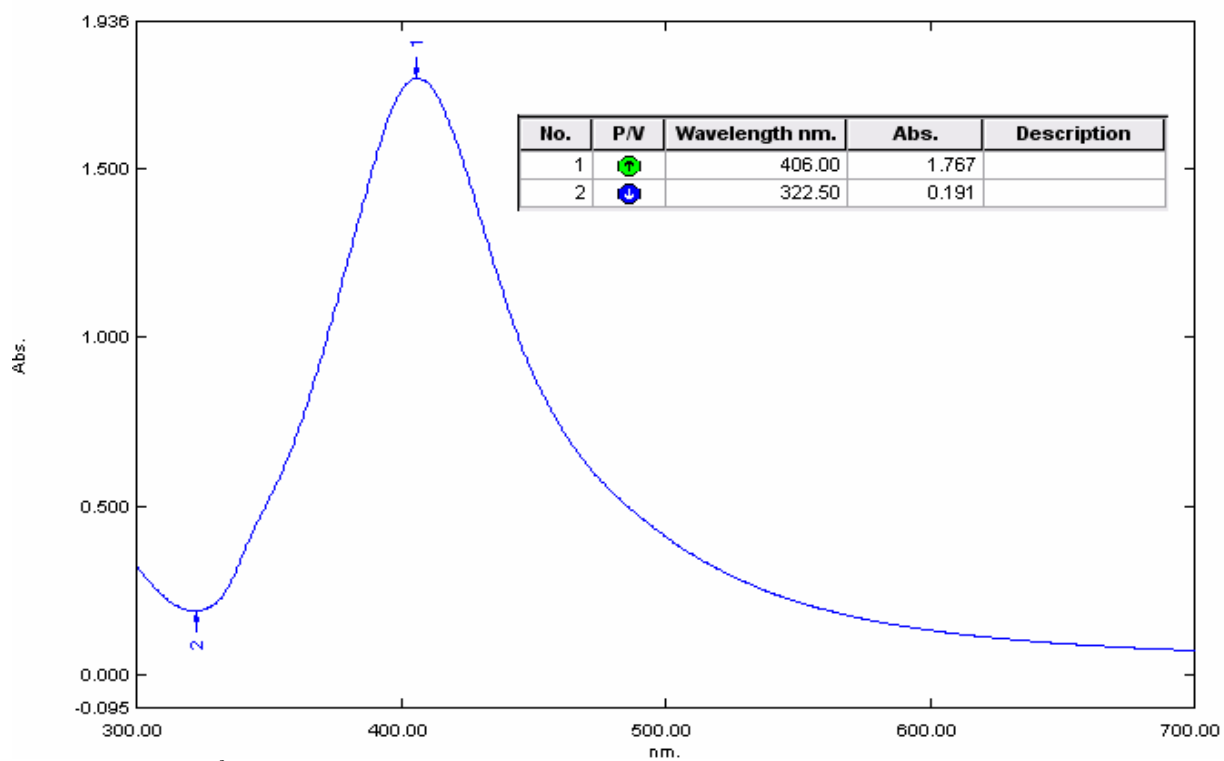
Hình 3.44: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (10%) có trisatri citrat



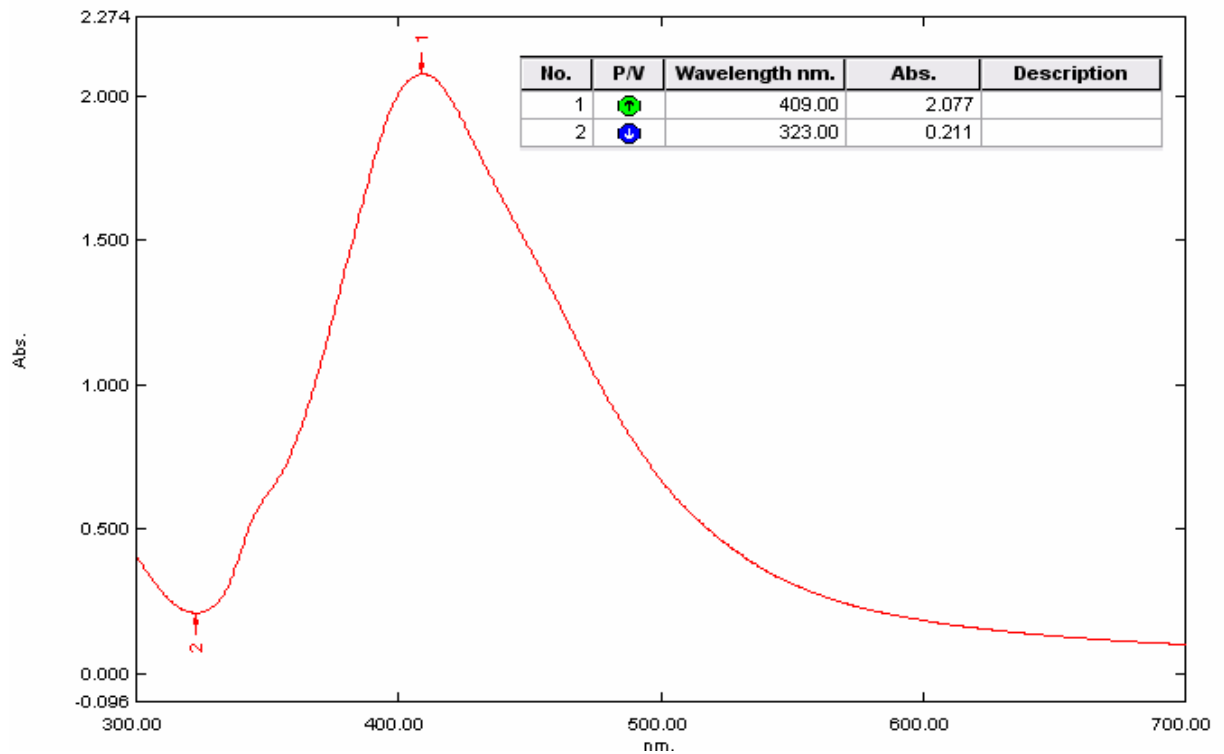
Hình 3.45: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (11%) có trisatri citrat



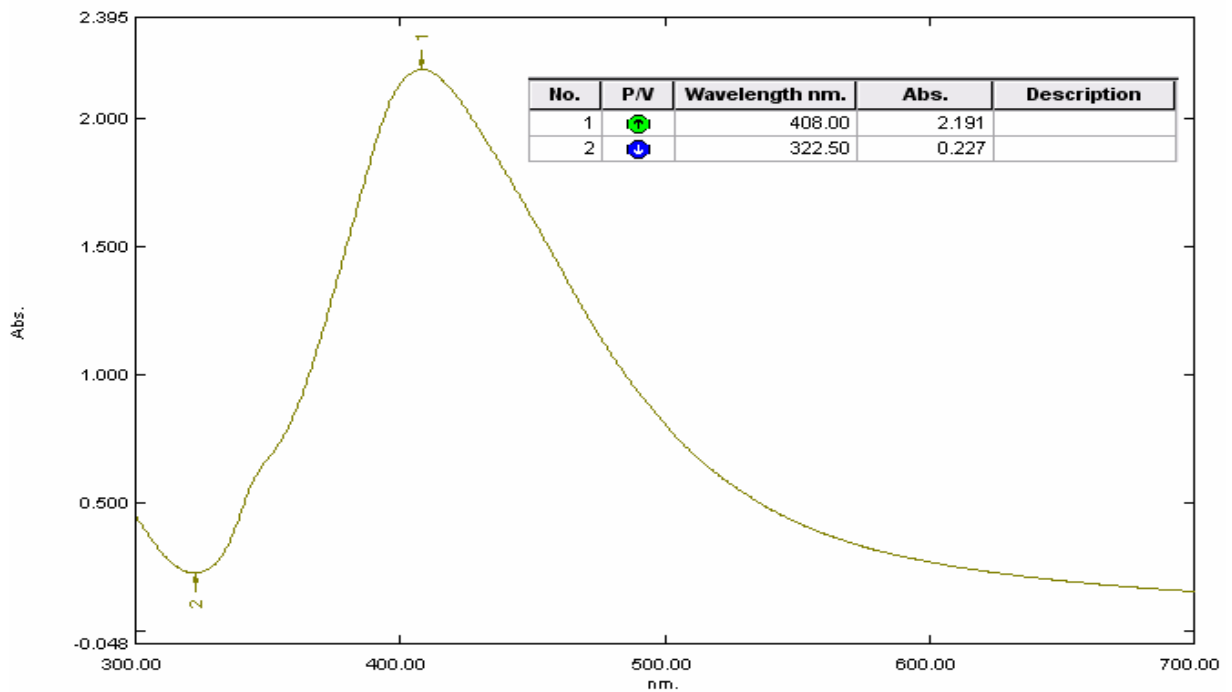
Hình 3.46: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (12%) có trinatri citrat



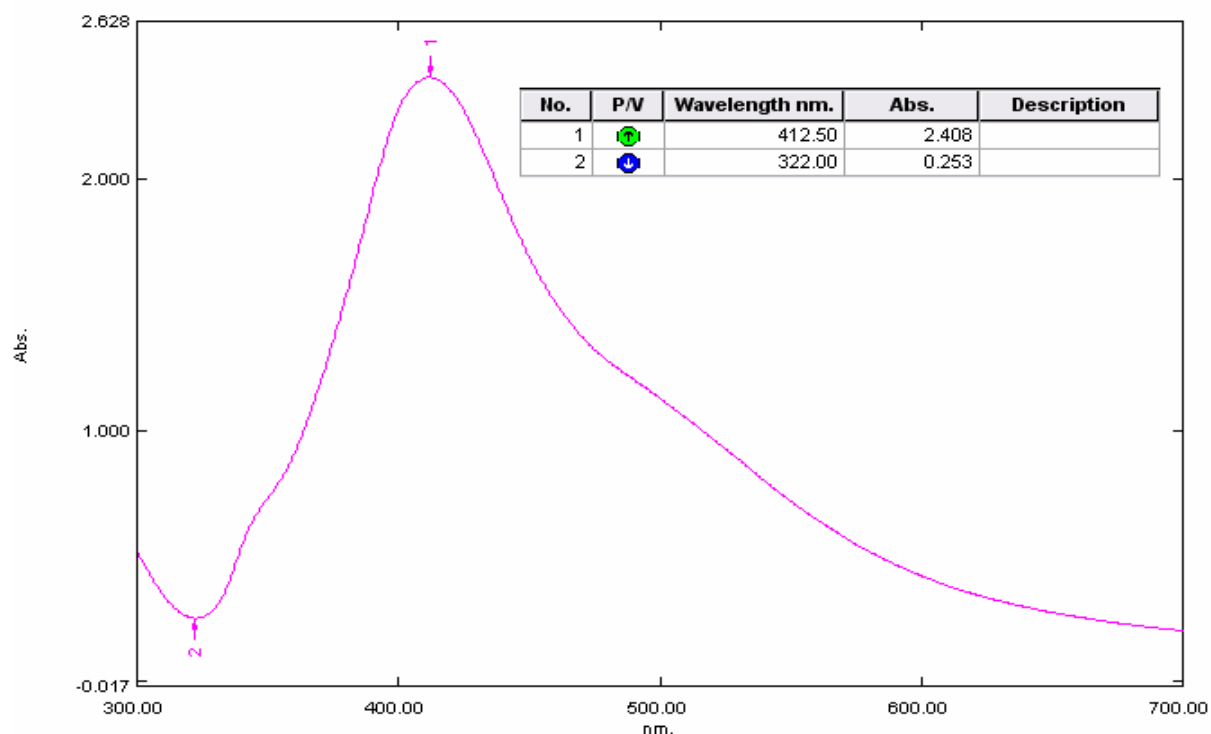
Hình 3.47: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (13%) có trinatri citrat



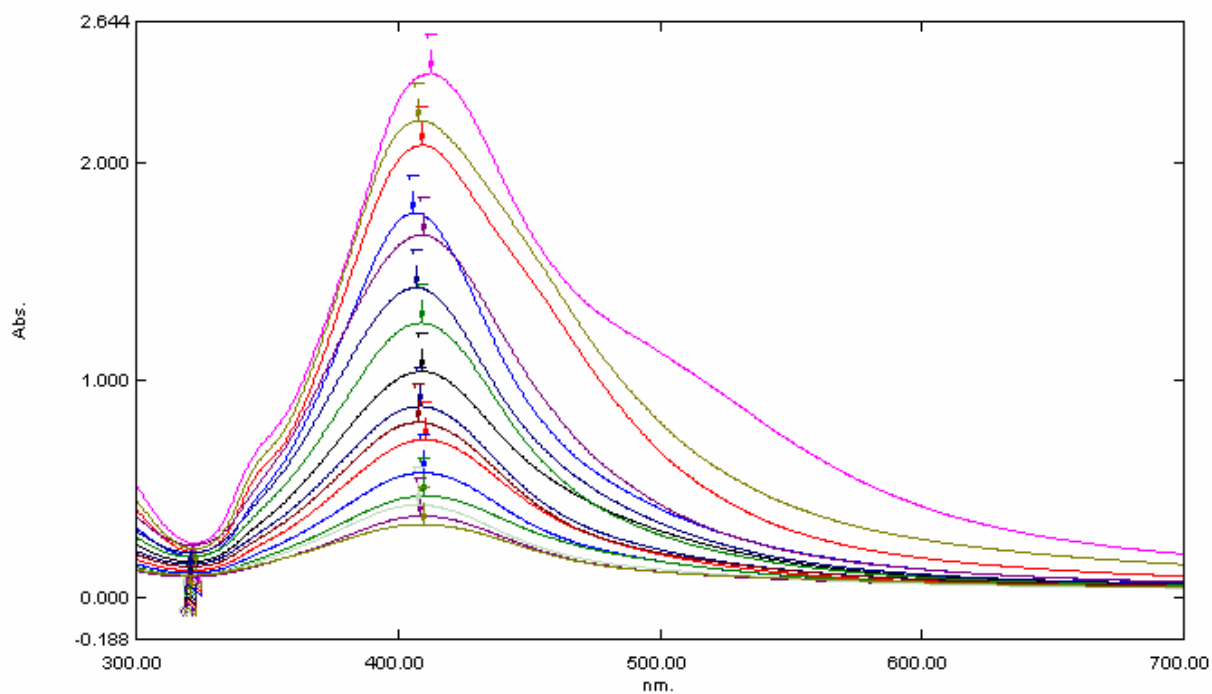
Hình 3.48: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (14%) có trinatri citrat



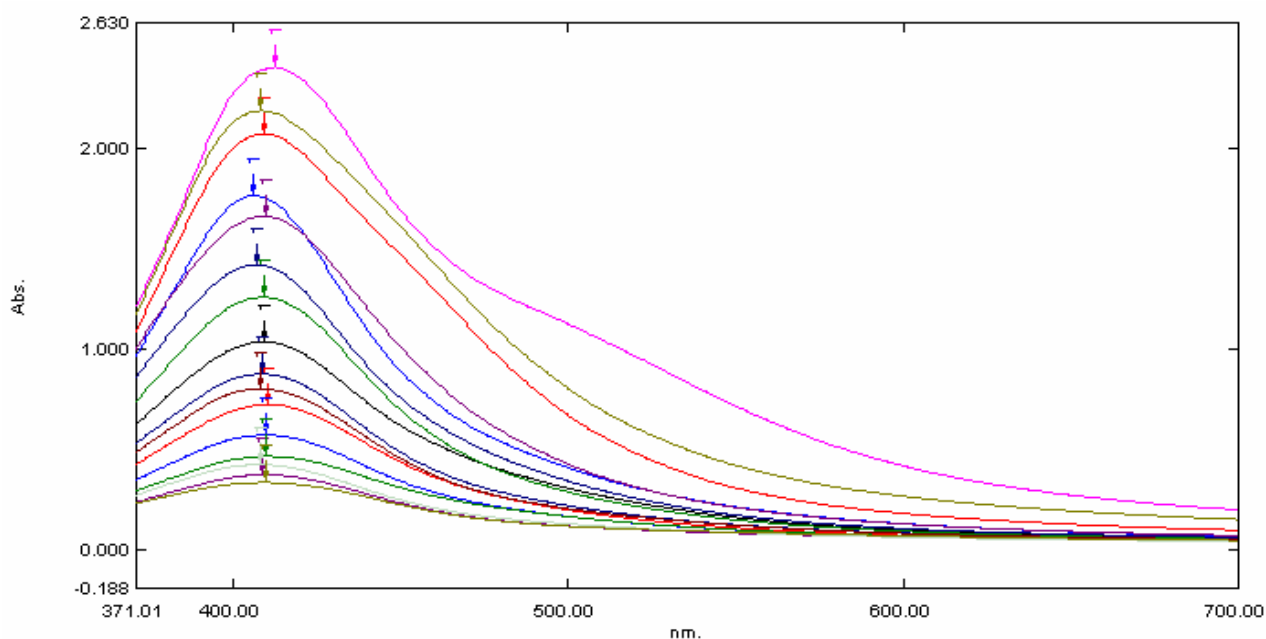
Hình 3.49: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (15%) có trinatri citrat



Hình 3.50: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (16%) có trisatri citrat



Hình 3.51: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (1 ÷ 16% có trisatri citrat) trong dải bước sóng từ 300 ÷ 700nm



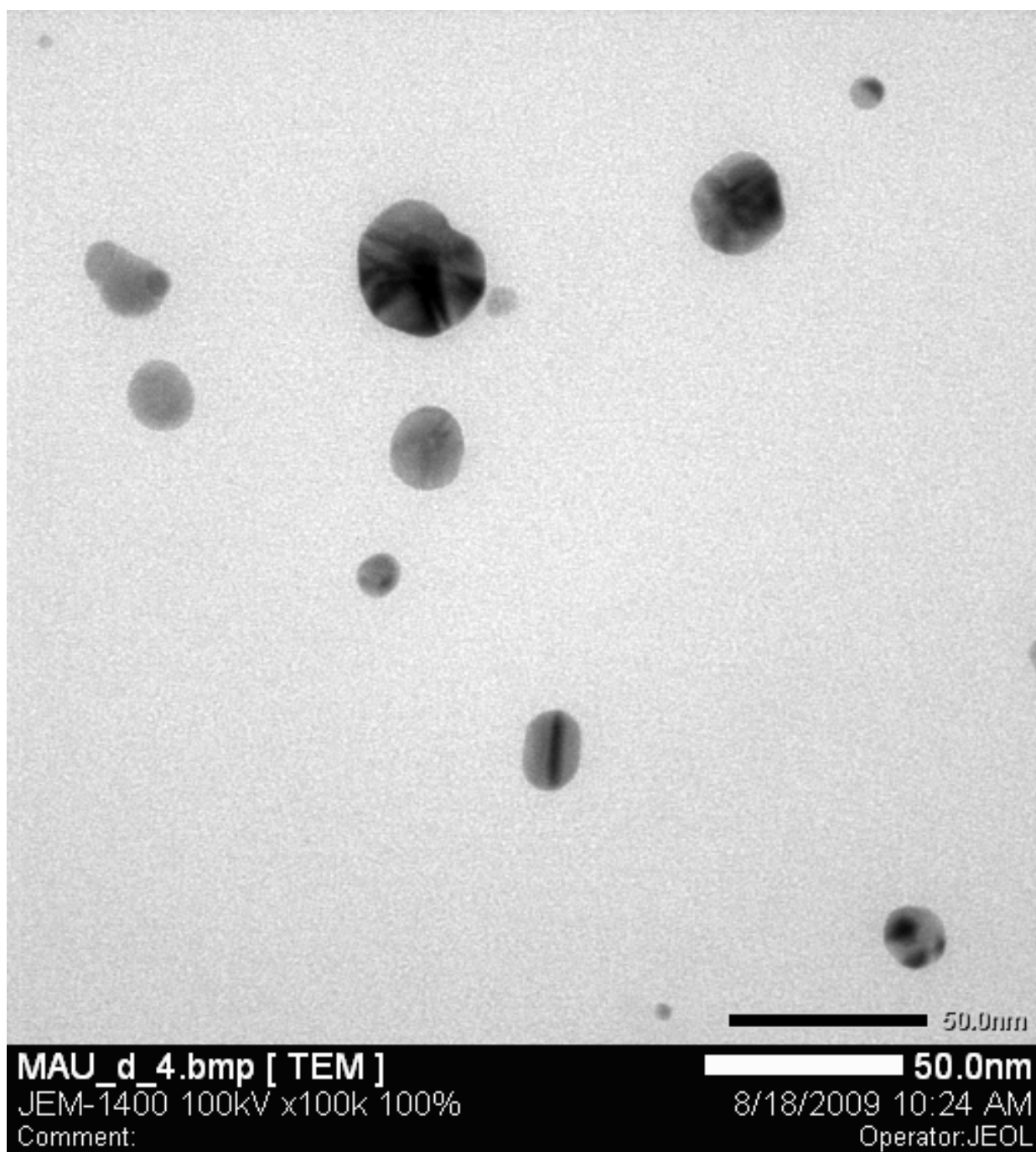
Hình 3.52: Phổ UV – vis của dung dịch nanocompozit Ag/PVA (1 ÷ 16% có trinitrat citrat) trong dải bước sóng từ 370 ÷ 700nm)

Nhận xét:

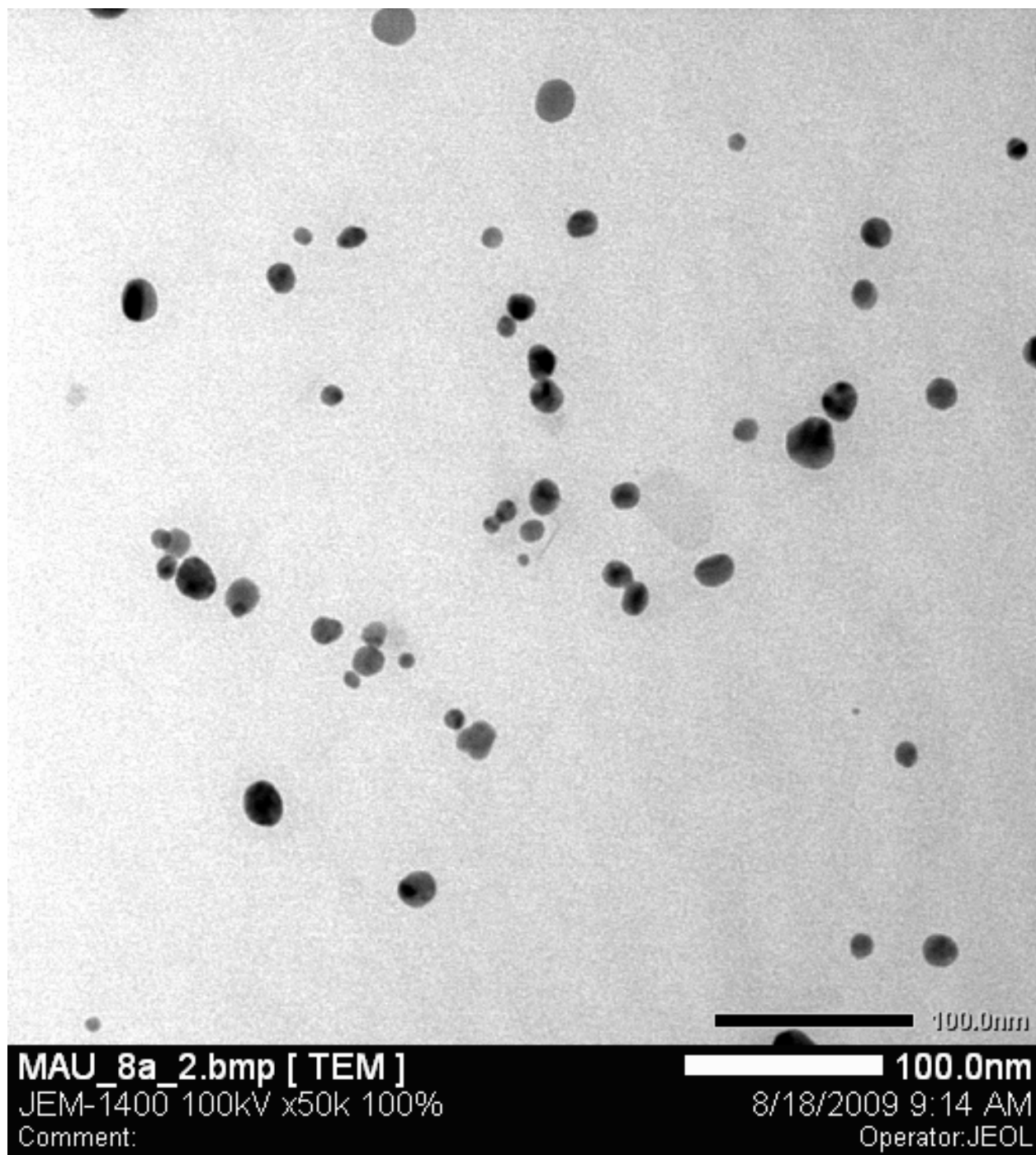
Hình 3.14 ÷ 3.29 là các kết quả chụp UV – vis của nanocompozit khi có mặt trinitrat citrat với hàm lượng AgNO_3 khác nhau (1 ÷ 16%), tổng hợp các kết quả được thể hiện trên hình 3.30 và 3.31. Kết quả này cho thấy:

- Độ hấp thụ của nanocompozit tăng theo hàm lượng Ag.
- Giá trị bước sóng các đỉnh hấp thụ với hàm lượng AgNO_3/PVA từ 1 ÷ 15% dao động từ 406 ÷ 410nm. Như vậy, khi có mặt trinitrat citrat, các hạt nano Ag sinh ra sẽ có kích thước ổn định với hàm lượng AgNO_3 thay đổi từ 1 ÷ 15%.
- Khi hàm lượng AgNO_3 lên tới 16%, giá trị đỉnh hấp thụ dịch lên 412.5nm, cho thấy có dấu hiệu gia tăng kích thước của nano Ag khi sử dụng hàm lượng AgNO_3 cao tới 16%.

III.2.3 Kết quả chụp TEM nanocompozit với sự có mặt của trinati citrat:



Hình 3.53: Ảnh TEM của hạt nano Ag trong vật liệu nanocompozit Ag/PVA có mặt trinati citrat (3%) (thang đo 50nm)



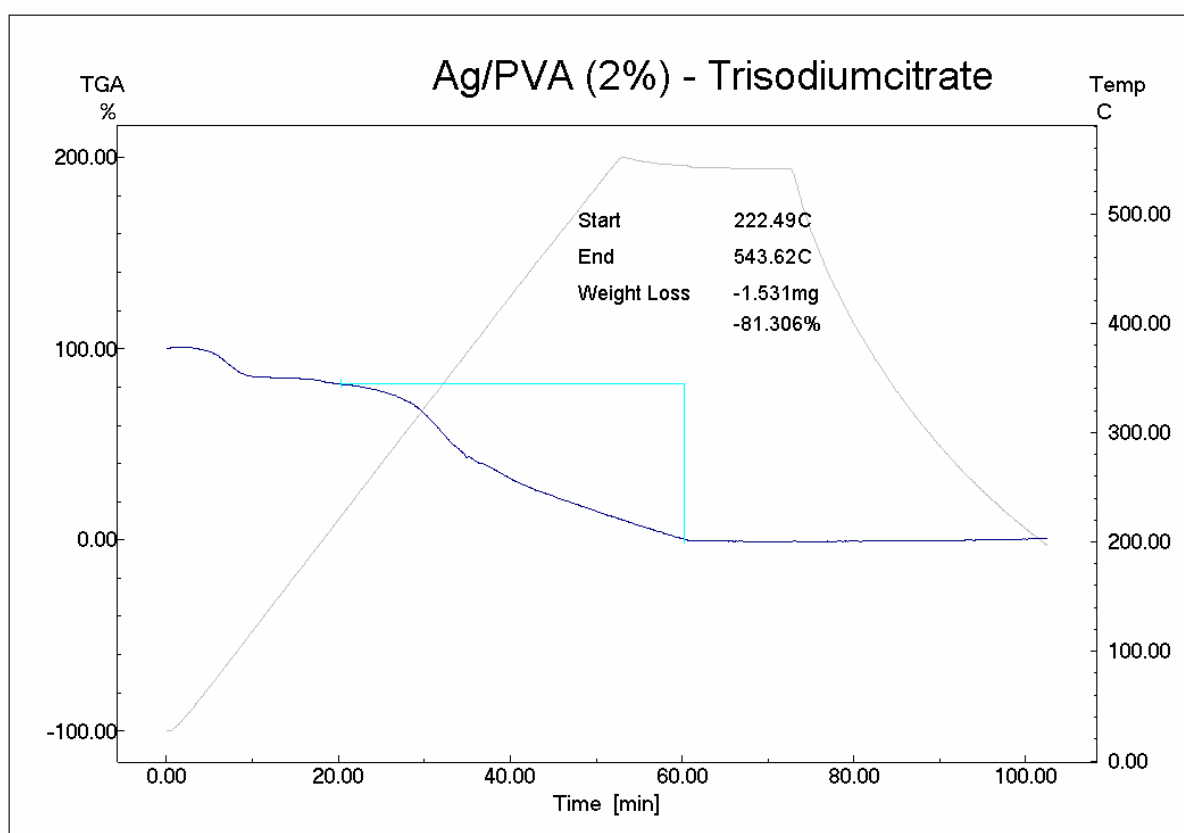
Hình 3.54: Ảnh TEM của hạt nano Ag trong vật liệu nanocompozit Ag/PVA có mặt trisatri citrat (7%) (thang đo 100nm)

Hình 3.32 và 3.32 cho thấy: với hàm lượng AgNO_3 là 3% và 7% so với PVA, các hạt nano Ag được tạo ra có dạng hình cầu với kích thước khoảng từ $5 \div 30\text{nm}$ và phân bố đều trong nền PVA.

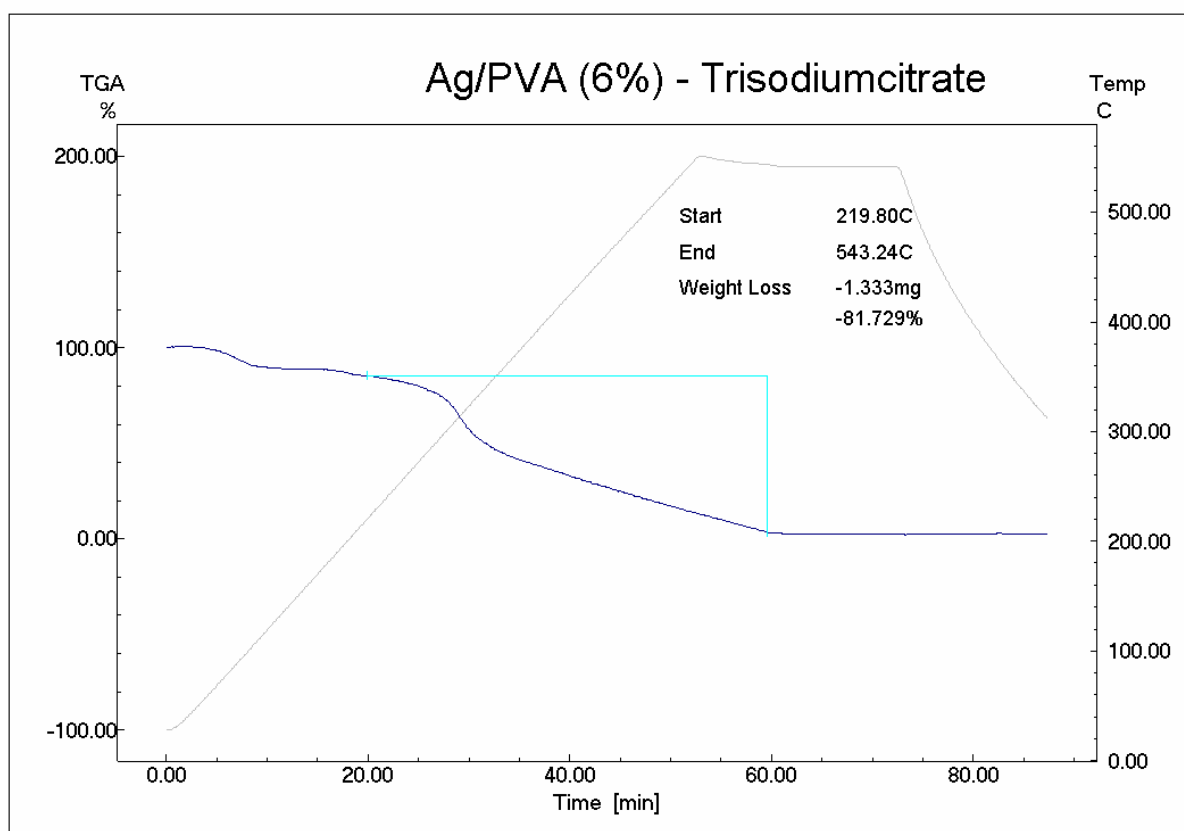
Như vậy, với sự có mặt của trisatri citrat sẽ làm tăng độ phân ly của của dung dịch, làm cho ion Ag^+ phân bố đều hơn khi đó các hạt nano Ag tạo thành vẫn có kích thước nhỏ và phân bố đều ngay cả khi hàm lượng AgNO_3 tăng đến 7%. Kết quả này phù hợp với phổ UV – vis.

III.2.3 Kết quả chụp TGA của nanocompozit với sự có mặt của trisatri citrat:

Màng nanocompozit với sự có mặt của trisatri citrat cũng được phân tích TGA để xác định khả năng chịu nhiệt so với PVA và Ag/PVA.



Hình 3.55: Đường TGA của nanocompozit Ag/PVA (2%) có mặt trisatri citrat



Hình 3.56: Đường TGA của nanocompozit Ag/PVA (6%) có mặt trisatri citrat

Kết quả cho thấy:

- Nanocompozit Ag/PVA (2% AgNO_3) và Ag/PVA (6% AgNO_3) khi có mặt trisatri citrat đều có khả năng chịu nhiệt cao hơn PVA (hình 3.21) và cũng cao hơn nanocompozit Ag/PVA (6% AgNO_3) không có trisatri citrat (hình 3.23).

- Khả năng chịu nhiệt của nanocompozit lúc này là gần giống nhau và tương đương với nanocompozit Ag/PVA (2% AgNO_3) không có trisatri citrat.

CHƯƠNG IV: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

IV.1 Kết luận:

Đã tổng hợp nanocompozit trên cơ sở Ag/PVA bằng phương pháp hóa học với tác nhân khử là hydrazin hydrat và chất trợ phân bố trinati citrat. Nanocompozit Ag/PVA được kiểm tra bằng phổ UV – vis, IR, XRD, TEM và TGA.

Khi không có trinati citrat, với hàm lượng AgNO_3 tăng thì kích thước nano Ag cũng tăng. Tuy nhiên, khi có mặt trinati citrat thì kích thước của nano Ag được ổn định tốt, không thay đổi theo hàm lượng trinati citrat và các hạt nano Ag cũng được phân bố đều hơn trong nền PVA.

IV.2 Kiến nghị:

Trên cơ sở nội dung đã nghiên cứu, tiếp tục hoàn thiện quy trình tổng hợp nanocompozit Ag/PVA với các chất khử khác như sodium borane, hydrazine borane, phenylhydrazine...

Nghiên cứu các tính chất của màng nanocompozit Ag/PVA như tính chất cơ lý, khả năng chịu môi trường...

Nghiên cứu khả năng kháng khuẩn, kháng nấm của vật liệu từ đó tiến hành các nghiên cứu ứng dụng vật liệu chứa nano bạc.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

1. Tổng Hợp nanocompozit Ag/PVA bằng phương pháp khử hóa học, Tạp chí Hóa học, T. 47, 4A, 2009. Có bài báo đính kèm.
2. Nghiên cứu tổng hợp nanocompozit Ag/PVA, Tuyển tập các báo cáo tóm tắt hội nghị vật lý chất rắn và khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 6, Đà Nẵng 11 - 2009. Có bài báo đính kèm.

V. TÀI LIỆU THAM KHẢO

VI.1 Việt Nam

1. Âu Duy Thành, *Phân tích nhiệt các khoáng vật trong mẫu địa chất*, NXB Khoa Học và Kỹ Thuật Hà Nội, 2001.
2. Bùi Duy Du, Tóm tắt luận án tiến sĩ “Nghiên cứu chế tạo keo bạc nano bằng bức xạ Gamma Co-60 và một số ứng dụng trong y học và nông nghiệp“, Hà Nội, 2009
3. Lê Công Dưỡng, *Vật liệu học*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 2003.
4. Nguyễn Đức Nghĩa, *Hóa học nano*, Hà Nội, 2007
5. Nguyễn Đình Triều, Nguyễn Đình Thành, *Các phương pháp phân tích Vật lý và Hóa lý*, NXB Khoa Học và Kỹ Thuật Hà Nội, 2001.
6. Nguyễn Đình Triều, Nguyễn Đình Thanh, *Các phương pháp phân tích Vật lý và Hóa lý – Câu hỏi và bài tập*, NXB Khoa Học và Kỹ Thuật Hà Nội, 2001.
7. Nguyễn Hữu Đình, Trần Thị Đà, *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nhà xuất bản Giáo dục, 1999.
8. Nguyễn Hữu Niều, Trần Vĩnh Diệu, *Hóa lý polymer*, NXB Đại Học Quốc Gia TP Hồ Chí Minh, 2004.
9. Nguyễn Thị Thu Vân, *Phân tích định lượng*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, 2004.
10. Nguyễn Văn Dán, *Công nghệ vật liệu mới*, NXB Đại Học Quốc Gia TP Hồ Chí Minh, 2003.
11. Nguyễn Văn Đến, *Quang phổ nguyên tử và Ứng dụng*, NXB Đại Học Quốc Gia TP Hồ Chí Minh, 2002.
12. Nguyễn Văn Khôi, *Polyme ưa nước và Hóa học ứng dụng*, NXB Khoa học tự nhiên, Hà Nội, 2007.

-
13. Phan Đình Châu, *Các quá trình cơ bản tổng hợp hữu cơ*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2005
 14. Phan Minh Tân, *Tổng hợp hữu cơ và hóa dầu*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, 2000.
 15. Phan Thanh Bình, *Hóa học - Hóa lý polymer*, NXB Đại Học Quốc Gia TP Hồ Chí Minh, 2002.
 16. Thái Doãn Tĩnh, *Hóa học các hợp chất cao phân tử*, NXB Khoa Học và Kỹ Thuật Hà Nội, 2006.
 17. Trịnh Hân, Quan Hán Khang, Lê Nguyên Súc, và Nguyễn Tất Trâm, *Tinh thể học đại cương*, NXB Đại Học và Trung Học chuyên nghiệp, Hà Nội, 1979.
 18. Trần Thị Việt Hoa, Phạm Thành Quân, Trần Văn Thanh, *Kỹ thuật thực hành tổng hợp hữu cơ*, NXB Đại Học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh, 2002.

V.2. Nước ngoài:

19. GauTam, P. Tripathy, S. Ram, J mater SCI 41, 3007–3016, 2006.
20. D. K. Bozaníc, V. Djo Kovic, J. Blanusa, P. S. Nair, M. K. Georges, and T. Radhakrishnan, Eur. Phys. J. E 22, 51–59, 2007.
21. Dembereinyamba Dorjnamjin, Maamaa Ariunaa and Young Key Shim, International Journal of Molecular Sciences, 9, 807 – 820, 2008.
22. E. Jiménez, Kamal Abderrafi, Juan Martínez-Pastor, Rafael Abargues, José Luís Valdés, Rafael Ibáñez, Superlattices and Microstructures, 2007.
23. James E. Mark, *Polymer data handbook*, Oxford University Press, 1999.
24. Jun Ping ZHANG, Li Qi SHENG, Ping CHEN, Chinese Chemical Letters Vol. 14, No. 6, pp 645 – 648, 2003

-
25. Lon Mathias, *Polymers*, Department of Polymer Science, University of Southern Mississippi, 2004.
 26. Luigi Nicolais Gianfranco Carotenuto, *Metal – polymer nanocomposit*, Institute of composited and Biomedical Materials National Research Council Napple, Italy, 2005.
 27. M. Alexandre and P. Dubois, *Materials Science and engineering*, University of Chongqing, 2001.
 28. N. V. Serebryakova, O. Ya. Uryupina, and V. I. Roldugin, *Colloid Journal*, Vol. 67, No. 1, pp. 79–84, 2005
 29. P.K. Khanna, Narendra Singh, Shobhit Charan, V.V.V.S. Subbarao, R. Gokhale, U.P. Mulik, *Materials Chemistry and Physics* 93, 117–121, 2005.
 30. Raymond B. Seymour, Charles E. Carash, *Polymer Chemistry*, 1981.
 31. R. Hull, R.M. Osgood, J. Parisi, H. Warlimont, *Metallopolymer Nanocomposites*, University of Nottingham, 2005.
 32. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, *Materials Science and Technology*, Department of Material Engineering Auburn University, 2003.
 33. Shuxia Liu, Junhui He, Jianfeng Xue, Wenjun Ding, *Nanopart Res*, DOI 10.1007/s11051-007-9321-8, 2007.
 34. S. Navaladian, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan and R. P. Viswanath, *IOP Publishing nanotechnology*, *Nanotechnology* 19, 045603 (7pp), 2008.
 35. Szilvia Papp, Rita Patakfalvi, and Imre Dékány, *Original Scientific Paper* 80, 493–502 2007.
 36. Tom Hasell, Thesis submitted for the degree of doctor of philosophy “Synthesis of metal–polymer nanocomposites”, University of Nottingham, 2008.

-
37. Yuanfang Lin, Jinbo Cao, Jinghui Zeng, Cun Li, Yitai Qian, Journal of materials science letters 21, 1737 – 1741, 2002.