

## HOẠT TÍNH DIỆT KHUẨN CỦA NANO BẠC VÀ NANOCOMPOZIT Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ĐƯỢC KẾT TỬA ĐIỆN HÓA

Đến Tòa soạn 4-7-2008

NGUYỄN CÔNG PHÚC, NGUYỄN ĐỨC HÙNG

Viện Hoá học - Vật liệu, Viện Khoa học và Kỹ thuật quân sự

### ABSTRACT

Anodic aluminium oxide (AAO) membrane has uniform parallel pores and high pore density. The pore diameter is controllable according to practical needs. Ag nanowires have been produced by Alternating Current (AC) electrodeposition in porous AAO template. So nanocomposit films consisting of regularly ordered Ag nanowires embedded in AAO templates. The composition and nanostructures of material was determined by SEM, XRD, EDX methods. The results of studying have showed nanocomposite Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demonstrated a stronger antibacterial activity than Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in air and water.

### I - MỞ ĐẦU

Ngày nay công nghệ nano đã trở thành một hướng nghiên cứu mũi nhọn phát triển trên thế giới. Vật liệu nanocomposit hay vật liệu composite có cấu trúc nano trong đó chỉ có một phần của vật liệu có kích thước nanomet, hoặc cấu trúc của chúng có nano không chiều, một chiều, hai chiều đan xen lẫn nhau đang được nghiên cứu và phát triển ứng dụng rất rộng rãi [1].

Bạc từ xưa đã được ưa chuộng làm đồ dùng hoặc trang sức nhờ đặc tính khử trùng nhưng các mặt hàng bằng kim loại bạc nguyên chất hoặc mạ bạc là rất đắt. Tuy nhiên tạo được vật liệu với hạt nano bạc là một phương pháp thích hợp để khai thác tính chất khử trùng, diệt khuẩn của bạc nên nghiên cứu chế tạo nanocomposit Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và khảo sát tính năng diệt khuẩn nhằm khảo sát các yếu tố ảnh hưởng quyết định đến cấu trúc vật liệu, cũng như thử nghiệm khả năng diệt khuẩn của nano Ag trong composit với Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là cần thiết [2].

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Nguyên liệu - Hoá chất

- Hợp kim nhôm - silic
- Hoá chất: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaCl, NaOH, KOH, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>... đều thuộc loại tinh khiết PA của Việt Nam, Trung Quốc, Nga, Đức.
- Môi trường thử nghiệm vi sinh:
  - + Thành phần thạch Saburo: glucose (20 g/l), pepton (10 g/l), agar (20 g/l).
  - + Thạch thường nuôi cấy vi khuẩn Bacillus subtilis: cao thịt (5 g/l), NaCl (5 g), pepton (10 g/l), agar (20 g/l).
  - + Nuôi cấy chủng vi khuẩn Escherichia.coli PT0021 trong môi trường Mockkey: pepton (20g/l), lactose (10 g/l), NaCl (5 g/l), Bile salt mixture (1,5 g/l), neutral red (0,03 g/l), agar (20 g/l).

#### 2. Phương pháp chế tạo

Vật liệu nanocomposit Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được chế tạo bằng phương pháp điện hóa [3 - 6].

- Giai đoạn 1 tạo pha nền composite bằng quá trình anốt hoá để chế tạo màng  $Al_2O_3$  có lỗ xốp đạt kích cỡ nanomet.

- Giai đoạn 2 kết tủa lắng đọng Ag trong lỗ xốp màng nhôm oxit anốt hóa thu được ở giai đoạn 1 bằng phương pháp điện hóa dòng xoay chiều trong dung dịch  $AgNO_3$ .

### 3. Các phương pháp nghiên cứu

- Đường kính lỗ xốp cũng như hình dạng và kích thước của sản phẩm lắng đọng điện hoá được chụp ảnh SEM trên thiết bị S-4800 của hãng Hitachi.

- Phân tích định tính thành phần hợp chất của vật liệu được tiến hành trên máy nhiễu xạ Ronghen SIEMENS D5005. Quá trình xử lý số liệu đã được chương trình hoá với các mã vạch chuẩn do hội tinh thể quốc tế cung cấp.

- Phương pháp đo EDX để xác định các nguyên tố và tỷ lệ phần trăm của chúng có trong vật liệu được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu - Viện KHCNVN.

- Phương pháp phân tích vi sinh dựa trên cơ sở các tế bào còn khả năng sống sót sau khi tiếp xúc với vật liệu gặp điều kiện thuận lợi khi nuôi cấy chúng trên môi trường thạch dinh dưỡng được tiến hành tại phòng Thí nghiệm Sinh học - Viện Hoá học - Vật liệu. Dịch huyền phù của hai chủng vi sinh vật *B. subtilis* và *E. coli* được hút bằng pipet 20 ml cho vào các hộp lồng thủy tinh rồi dùng panh gấp các mẫu vật liệu cho ngập trong dịch huyền phù của từng loại vi khuẩn trên. Kiểm tra mật độ tế bào sau 24 giờ để trong điều kiện nhiệt độ phòng và xác định khả năng sống sót của tế bào của các dịch huyền phù vi khuẩn đã được xử lý bởi các mẫu trên. Hút 5ml dịch huyền phù đã được xử lý lên các đĩa thạch Saburo rồi trải đều lên mặt đĩa. Ủ đĩa thạch đã trải dịch được xử lý ở 30°C trong 24 giờ rồi kiểm tra số lượng khuẩn lạc tương ứng với các tế bào sống sót.

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Tạo pha nền composit bằng màng nhôm anốt hoá

Quá trình anốt hoá điện hoá nhôm và hợp kim nhôm để tạo màng nhôm oxit với các lỗ xốp có kích thước nanomet đã được nhiều đề tài trong và ngoài nước đề cập nghiên cứu [5, 6]. Các thông số như mật độ dòng, nhiệt độ, nồng độ axit sunfuric, thời gian anốt hoá có ảnh hưởng đến chiều dày và cấu trúc của màng nhôm oxit anốt hoá. Để màng nhôm oxit có đường kính lỗ xốp cỡ nanomet, chế độ anốt hoá qua khảo sát xác định được là  $C_{H_2SO_4} = 180$  g/l;  $T = 20^\circ C$ ;  $D_A = 1$  A/dm<sup>2</sup>;  $t = 60$  phút. Đường kính lỗ xốp trung bình của sản phẩm tạo thành xác định từ các ảnh SEM khoảng 15 nm còn chiều dày màng nhôm oxit tương ứng chiều sâu của lỗ xốp đo được là 15  $\mu m$ .

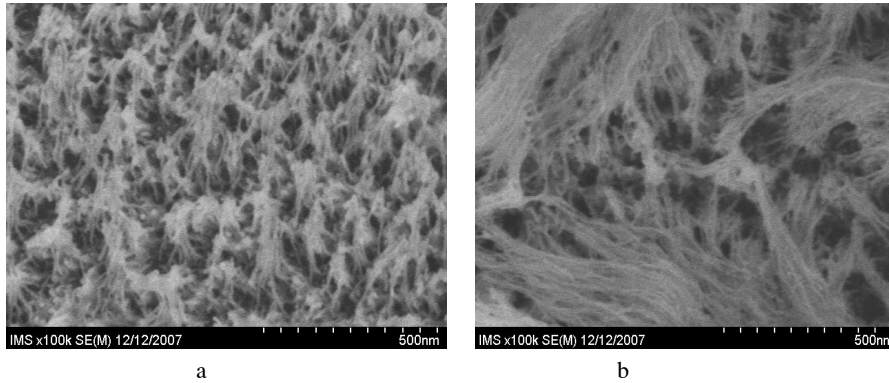
### 2. Cấu trúc của Ag trong màng nhôm oxit

Do lỗ xốp màng  $Al_2O_3$  có đường kính nanomet nên kích thước của bạc kim loại kết tủa lắng đọng ở chế độ:  $U_{AC} = 12$  V, thời gian  $t = 4$  phút,  $C_{AgNO_3} = 2$  g/l,  $T_{phòng}$  (27°C) sẽ bị khống chế bởi kích thước lỗ xốp nên ảnh SEM xác định cũng sẽ có kích thước nanomet. Thật vậy, sau khi tẩy lớp màng  $Al_2O_3$  bằng dung dịch NaOH 5 g/l ta có thể quan sát được trên ảnh SEM (hình 1) sản phẩm dạng sợi của bạc kim loại đã được kết tủa trên màng. Kích thước của các sợi Ag tương đối đều với đường kính trung bình khoảng 10 - 15 nm.

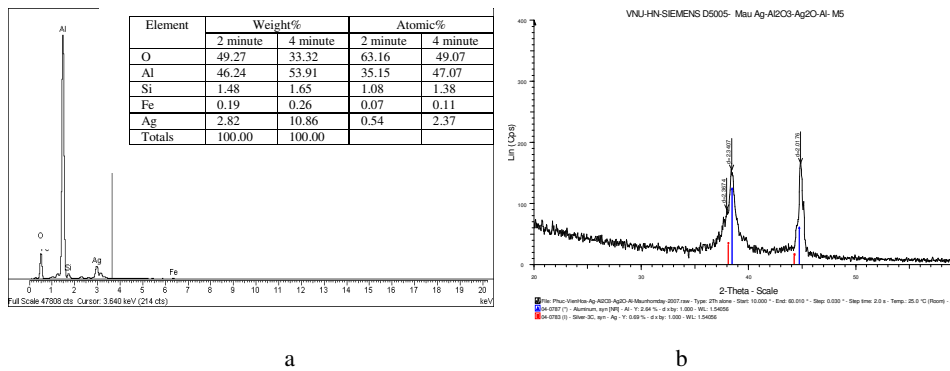
### 3. Thành phần của Ag kết tủa lắng đọng trong lỗ xốp

Bản chất của quá trình lắng đọng điện hóa là sự khử catốt ion  $Ag^+$  thành  $Ag^0$  ở trong lỗ xốp của màng nhôm oxit anốt hóa. Các thông số công nghệ của quá trình điện cực sẽ quyết định quá trình khử chỉ xảy ra trong lỗ xốp cũng như tính chất và chất lượng của sản phẩm sợi nano bạc. Bằng dòng xoay chiều 12V với nồng độ muối bạc thấp sẽ thực hiện được quá trình kết tủa trong lỗ xốp màng nhôm oxit anốt hoá.

Kết quả phân tích EDX (hình 2a) cho thấy nanocomposit Ag/ $Al_2O_3$  thu được bao gồm Ag được kết tủa và các nguyên tố có trong vật liệu nền hợp kim nhôm như: O, Al, Si, Fe. Hàm lượng Ag trong Ag/ $Al_2O_3$  đã đạt đến 10,86% trọng lượng sau 4 phút kết tủa.



Hình 1: Ảnh SEM sợi nano bạc (a) và điểm (b) với thang đo 500 nm



Hình 2: Phổ EDX (a) của sản phẩm Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kết tủa sau 2 phút; 4 phút và Ronghen (b) của sợi nano bạc

Thành phần pha của Ag kim loại lắng đọng trong lỗ xốp màng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được xác định bằng phổ Ronghen (hình 2b) cho thấy thành phần sản phẩm kết tủa trong lỗ xốp của màng nhôm oxit tồn tại cả ở dạng tinh thể Ag kim loại.

#### 4. Khả năng diệt khuẩn của nanocompozit Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong không khí

Qua hình 3 so sánh khả năng diệt khuẩn trong không khí của mẫu sản phẩm M1 và mẫu trắng M2 dễ dàng nhận thấy trên bề mặt áp mẫu trắng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M2) vi khuẩn và nấm mốc phát triển nhiều trên bề mặt thạch, chứng tỏ tế bào vi sinh vật không bị tiêu diệt. Trên bề mặt thạch được áp bởi mẫu Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M1) số lượng khuẩn lạc

hầu như không có chứng tỏ các tế bào vi sinh vật đã bị tiêu diệt khi bám dính trên bề mặt vật liệu nanocompozit Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

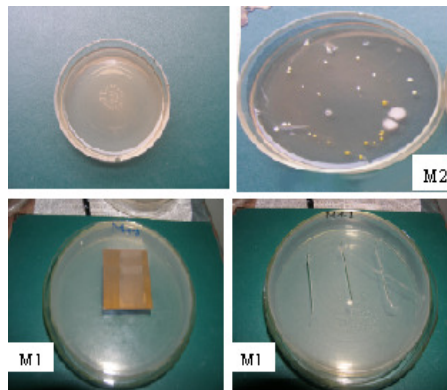
#### 5. Khả năng diệt khuẩn của nanocompozit Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong môi trường nước

Kết quả ở bảng 1 và hình 4 cho thấy với mật độ vi khuẩn *B. subtilis* được cấy trong dịch là 1500CFU/hộp, *E. coli* là 500 CFU/hộp mẫu M1 nanocompozit Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có khả năng diệt khuẩn tốt với cả hai chủng vi khuẩn *B. subtilis* và *E. coli*. Với vi khuẩn *B. subtilis* ta thấy mẫu trắng không có hiệu quả xử lý, nhưng đối với vi khuẩn *E. coli* cả mẫu trắng cũng cho thấy có hiệu quả xử lý nhưng ở mức tỷ lệ thấp 56,8%

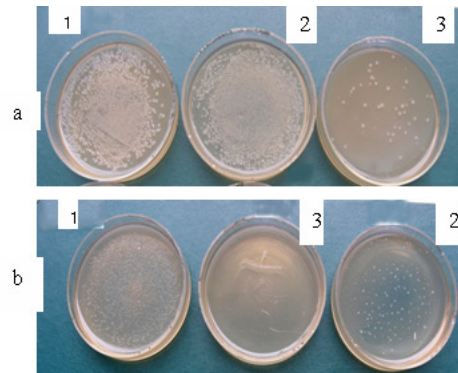
còn mẫu nanocompozit Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đạt 99,4%.

Bảng 1: Kết quả xử lý *B. subtilis* và *E. coli* trên nanocompozit Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mẫu	B.subtilis (CFU/hộp)	<i>E.coli</i> PT0021 (CFU/hộp)	Tỷ lệ chết (%)	
			B.subtilis	<i>E.coli</i>
hộp lồng chưa cấy dịch	0	0	-	-
hộp lồng đã cấy dịch	1500	500	0	0
M1 (Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	204	3	86,4	99,4
M2 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1500	216	0	56,8



Hình 3: So sánh khả năng diệt khuẩn của nanocompozit Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M1) và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M2) trong không khí



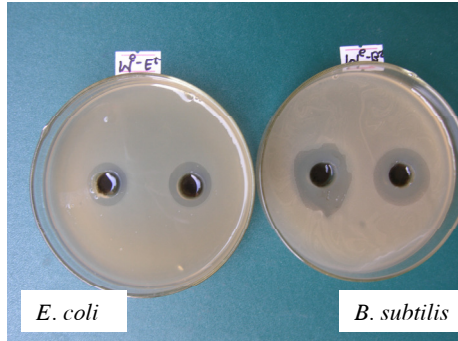
Hình 4: So sánh khả năng diệt khuẩn của nanocompozit Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M1) và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M2) trong nước: 1. hộp lồng cấy dịch, 2. xử lý bằng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3. xử lý bằng Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
a. hộp lồng cấy dịch *B. subtilis* 1500CFU/hộp  
b. hộp lồng cấy dịch *E. coli* 500CFU/hộp

### 6. Khả năng diệt khuẩn của sợi nano Ag

Nanocompozit Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau khi lắng đọng được hoà tan nền nhôm oxit bằng dung dịch NaOH 10% để tách lấy các sợi nano Ag trong nước cất (M3) với nồng độ 100 mg/100 ml nước.

Khả năng diệt khuẩn của mẫu M3 cũng được thử nghiệm đối với hai loại vi khuẩn *B. subtilis* và *E. coli*. Hai loại vi khuẩn trên được

nuôi cấy và lắc 130 vòng/phút, sau 24 giờ cho vào môi trường thạch có bổ sung agar đã khử trùng của các hộp lồng thuỷ tinh vô trùng. Với 2 ml dung dịch M3 cho vào các giếng thạch đã khoan rồi để tủ lạnh 4°C để các sợi nano Ag khuếch tán vào thạch trong khoảng 24 giờ. Trong tủ ấm 30°C với thời gian 24 - 48 giờ đã quan sát thấy vòng vô trùng (hình 5) chứng tỏ các vi khuẩn đã bị ức chế không thể phát triển.



Hình 5: So sánh vòng tròn kháng khuẩn *E. coli* và *B. subtilis* của mẫu M3

#### IV - KẾT LUẬN

- Sợi nano Ag kim loại được kết tủa lắng đọng trong lỗ xốp có kích thước nano của màng  $Al_2O_3$  trên nền vật liệu kim loại hợp kim nhôm. Kích thước sợi nano Ag bị giới hạn bởi đường kính lỗ xốp, chiều dày màng và đạt được đường kính trung bình cỡ 10 - 15 nm và chiều dài 15  $\mu m$ .

- Vật liệu nanocompozit Ag/ $Al_2O_3$  trên bề mặt nhôm có khả năng diệt khuẩn cả trong không khí (nấm mốc, vi khuẩn) và trong môi trường nước với hai chủng vi khuẩn *B. subtilis* (loại vi khuẩn có bào tử) và *E. coli* (loại vi khuẩn không có bào tử) đạt hiệu quả cao.

Liên hệ: **Nguyễn Đức Hùng**

Viện Hóa học - Vật liệu  
Viện Khoa học Kỹ thuật Quân sự  
17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội  
Email: nguyenduchung1954@yahoo.com

- Các sợi nano kim loại Ag được tách ra riêng rẽ khỏi vật liệu nanocompozit cũng có khả năng diệt hai chủng vi khuẩn *B. subtilis* và *E. coli* rất tốt.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Xuân Chánh, Vũ Đình Cự. Công nghệ nano điều khiển đến từng phân tử nguyên tử, NXB khoa học và kỹ thuật, Hà Nội (2004).
2. Virginia Davis, Characteristics and applications of antibacterial nano-silver, Department of Chemical Engineering Auburn University (2006).
3. Nguyễn Đức Hùng, Đặng Văn Đường, Ngô Hoàng Giang, Trần Ngọc Tâm. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, tập 38, Hà Nội (2000).
4. H. Lin, F. Favier, K. Ng, MP.Zach, R.M.Penner, Size-selective electrodeposition of meso-scale metal particles - A general method, University of California (2001).
5. Huixin He, Nongjian J.Tao, Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires, Chemistry Department, Rutgers University, Department of Electrical Engineering, Arizona State University, USA (2003).
6. Kaniyankandy, Sreejith, J. Nuwad, C. Thinaharan, G. K. Dey, C. G. K. Pillai. Nanotechnology, Vol. 18(12), 125610.

Comment [U1]: