# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO TINH THỂ NANO KIM LOẠI ĐỒNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÀN NGUYÊN Ở NHIỆT ĐỘ THẤP NHẰM ỨNG DỤNG TRONG NÔNG NGHIỆP

**Trần Quế Chi*, Vũ Hồng Sơn, Lê Phúc Sơn, Nguyễn Quốc Trung, Đỗ Thế Chân, Trần Thị Hương, Quách Thị Hoàng Yến, Nguyễn Thị Toàn, Nguyễn Hồng Nhung, Bùi Quốc Nam, Hoàng Anh Sơn**

*Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Đến Tòa soạn 25-11-2013

**Abstract**

Copper nanoparticles were prepared by hydrogen reduction by electrolysis of water. The formation, structure and morphology of products were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and the specific surface area (BET) was determined by $N_2$ physisorption Brunauer - Emmitt - Teller (BET) method. The results showed that copper particles are a simple phase and the size about 40-70 nm, the BET-surface area as 15.85 $m^2/g$. The data showed that copper nanoparticles increased germination rate of maize at normal condition.

**Keywords:** Copper nanoparticles, reverting method.

## 1. MỞ ĐẦU

Khoa học và công nghệ nano ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực của đời sống. Các vật liệu nano thực sự có những tính chất kỳ lạ khác hẳn với tính chất của vật liệu khối mà người ta đã nghiên cứu trước đó. Trong số các tính chất đặc biệt của vật liệu nano, cụ thể là các tinh thể nano kim loại như sắt, coban, đồng người ta đang đặc biệt quan tâm đến khả năng kích thích sự phát triển của cây trồng trong nông nghiệp.

Nano đồng có thể chế tạo bằng một số phương pháp như phương pháp điện phân, phương pháp khử bằng tác nhân hóa học. Phương pháp điện phân có khả năng chế tạo kim loại đạt độ tinh khiết cao nhưng đòi hỏi thiết bị phức tạp giá thành cao. Phương pháp khử bằng tác nhân hóa học: dựa trên phản ứng của các muối chứa kim loại tương ứng với các chất khử mạnh trong môi trường nước. Chế tạo nano kim loại đồng Cu bằng phương pháp khử bằng hiđro có nhiều ưu điểm. Kết quả của một số công trình cho thấy phương pháp khử bằng hiđro chế tạo ra nano Cu đạt độ tinh khiết có hiệu suất khá cao khi dùng hidro mới sinh của phản ứng điện phân nước [1-4].

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Thiết bị và điều kiện thí nghiệm

- Lò nung điện trở có điều khiển nhiệt độ, công suất 2000 W.
- Máy sinh khí hydrogen (Parker ChromGas 9090 - Anh).
- Buồng phản ứng bằng ống thạch anh đường kính 25 mm.
- Hệ thống van dây dẫn khí đảm bảo an toàn cháy nổ.

### 2.2. Quy trình chế tạo nano kim loại Cu

Cho 2 g bột oxit CuO vào buồng phản ứng sau đó lắp buồng phản ứng vào lò nung, lắp ống dẫn khí, van an toàn. Điện phân tạo khí $H_2$, lưu lượng khí 80 ml/phút đưa vào buồng phản ứng. Gia nhiệt từ từ điều khiển nhiệt độ duy trì ở các mức nhiệt độ khác nhau. Để lò nguội tự nhiên trong khi tiếp tục điện phân tạo khí $H_2$ để bảo vệ mẫu. Sản phẩm thu được được đo các tính chất đặc trưng và được bảo quản trong túi nilon 2 lớp để trong bình hút ẩm.

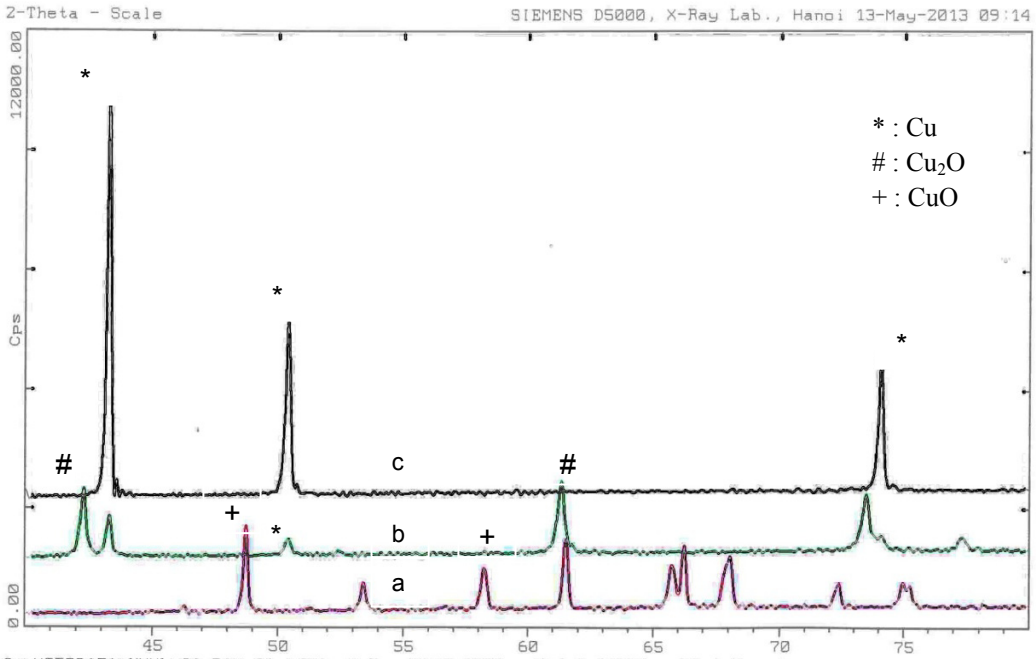
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Xác định cấu trúc bằng phổ nhiễu xạ tia X

Trên hình 1 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của mẫu đồng chế tạo được chụp trên máy nhiễu xạ kế D-5000 để xác định cấu trúc của mẫu.

Quan sát trên hình 1 rõ ràng ta thấy mẫu trước khi đưa vào buồng phản ứng (hình 1a) có cấu trúc tinh thể oxit đồng(II) CuO.

Hình 1b chỉ ra rằng sau thời gian phản ứng 40 phút chỉ có 1 lượng nhỏ kim loại đồng được tạo thành còn lại chủ yếu vẫn ở dưới dạng oxit đồng(I) $Cu_2O$. Ở hình 1c cho thấy sau thời gian phản ứng 90 phút vật liệu có cấu trúc đơn tinh thể kim loại đồng với các pic đặc trưng ở các vị trí góc 2θ là 43,38; 50,48 và 74,18. Như vậy đơn tinh thể nano Cu kim loại đã được tạo thành tại 400 ºC sau thời gian là 90 phút.



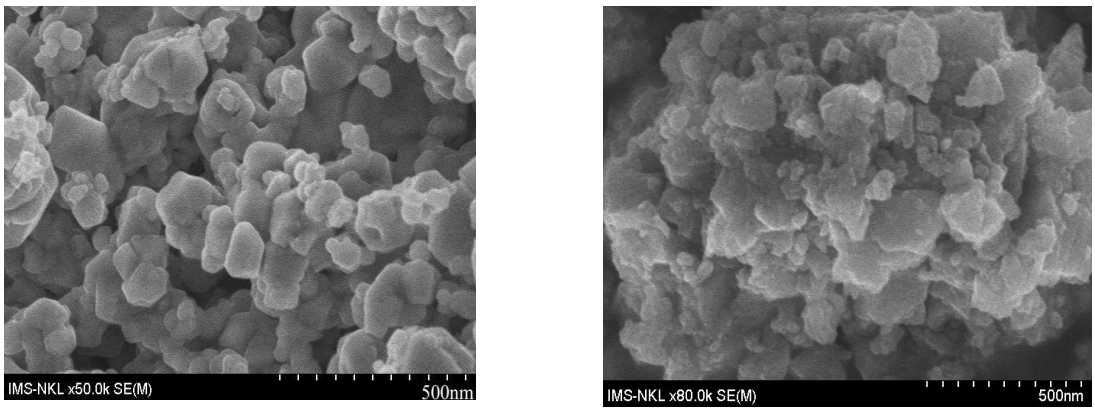

*Hình 1:* Giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu:trước khi đưa vào buồng phản ứng (a), sau thời gian 40 phút (b), sau thời gian 90 phút (c)

### 3.2. Xác định hình thái vật liệu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Kết quả đo SEM trên máy Hitachi S-4800 được trình bày trên hình 2. Trên ảnh SEM quan sát thấy kích thước hạt vật liệu chế tạo được cỡ 40-70 nm. Điều này cũng phù hợp với kết quả tính toán kích thước tinh thể trung bình theo phương trình Scherrer. Trên giản đồ hình 1c mẫu vật liệu Cu sau thời gian khử 90 phút tại 400 ºC theo tính toán có kích thước hạt bằng 56,24 nm.

Diện tích bề mặt riêng (BET) được đo trên hệ Quantachrome Instruments version 3.0. Hình 3 biểu diễn đường đẳng nhiệt hấp phụ (a) và giải hấp phụ (b) của mẫu nano Cu.

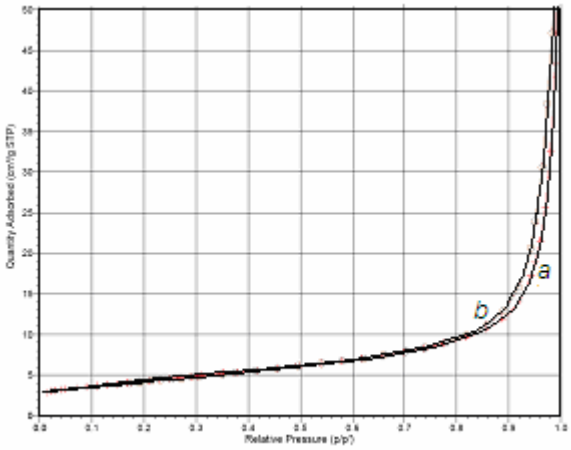
Hình thái đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ cho thấy vật liệu chế tạo được có cấu trúc xốp. Từ hình 3 chúng ta có thể thiết lập được bảng các giá trị $p/p^0$ và $1/[Q(p^0/p-1]$ và xác định được giá trị BET là 15,85 $m^2/g$ .




*Hình 2:* Ảnh SEM của nano Cu kim loại

### 3.3. Đánh giá hiệu quả

Để đánh giá hàm lượng Cu tạo thành sau phản ứng nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp EDX xác định được %Cu tạo thành. Hiệu suất hoàn nguyên nano Cu theo nhiệt độ được trình bày trong bảng 1.




*Hình 3:* Đường đẳng nhiệt hấp phụ (a) và giải hấp phụ (b) của mẫu nano Cu

*Bảng 1:* Hiệu suất hoàn nguyên nano Cu tại các nhiệt độ khác nhau với cùng thời gian phản ứng

| STT | Nhiệt độ, $^oC$ | Thời gian, phút | Hiệu suất, % |
|---|---|---|---|
| 1 | 300 | 90 | 0 |
| 2 | 350 | 90 | 14,5 |
| 3 | 400 | 90 | 99,57 |
| 4 | 450 | 90 | 99,32 |
| 5 | 500 | 90 | 99,69 |

Trên bảng 1 chúng ta nhận thấy tại nhiệt độ 300 $^oC$ chưa xảy ra phản ứng tạo thành Cu, tại 350 $^oC$ chỉ có 14,5 % Cu được tạo thành. Từ 400 $^oC$ trở lên xảy ra phản ứng khử tạo thành 99,57 % Cu. Điều này có thể giải thích cần thiết mức năng lượng để phá vỡ liên kết thực hiện phản ứng: $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$

Tuy nhiên tại các nhiệt độ cao các hạt nano có xu hướng kết tụ thành các hạt kích thước lớn hơn, do đó nhóm nghiên cứu lựa chọn điều kiện chế tạo nano Cu tại 400 $^oC$.

### 3.4. Khảo sát sự kích thích tăng trưởng của hạt giống

Nhóm thực hiện đề tài đã khảo sát sự kích thích tăng trưởng của hạt giống được gieo trồng sau khi xử lý với tinh thể nano đồng. Hạt giống được thử nghiệm là giống ngô nếp MX10. Hạt giống trước khi ươm mầm được ngâm trong nước ấm 60 $^oC$ trong 20 giờ. Khay số 1 được chăm sóc trong điều kiện bình thường ngày tưới nước 2 lần đủ để giữ độ ẩm cần thiết. Khay số 2 được tưới bằng dung dịch nano Cu hàm lượng 3 mg/1lit. Cả hai khay ươm mầm được đặt trong buồng tối.

Quan sát sự nảy mầm và phát triển rễ cây, lá cây của 2 khay trong cùng một thời điểm, nhận thấy hạt ngô được tưới bằng dung dịch nano Cu phát triển ngay từ giai đoạn đầu mạnh hơn tưới bằng nước.

Cơ chế kích thích tăng trưởng của hạt nano kim loại đối với các hạt giống hiện chưa được lý giải một cách rõ ràng, tuy nhiên nghiêng về giả thuyết như sau: Hạt nano kim loại sau khi được phân tán bằng rung siêu âm để tạo chất lỏng huyền phù, nhờ vào hiệu ứng bề mặt lớn với trạng thái đặc biệt của các nguyên tử, điện tử giải phóng ra một nguồn năng lượng (E) lớn quyết định hoạt tính xúc tác của hạt nano kim loại đối với tế bào và mô của cây trồng.

$Me + nH_2O = Me(OH)_n + ne + nH^+ \rightarrow E = m\ eV.$

(a)

(b)

*Hình 4*: Hạt ngô sau 3 ngày gieo hạt trong điều kiện thường (a), hạt ngô được xử lý bằng dung dịch nano Cu (b)

Nano Cu liên quan đến nhiều quá trình lý sinh như quang hợp và vận chuyển điện tử và là 1 phần của nhiều enzym quan trọng tham gia vào quá trình tổng hợp bao gồm cả quá trình tổng hợp ATP (trung tâm của trao đổi chất của tế bào). ATP tham gia vào các quá trình trao đổi hydratcarbon, trao đổi axit béo, trao đổi các hợp chất chứa nitơ (axit amin, protein, axit nucleic...) trong quá trình phát triển của thực vật.

(a) (b)

*Hình 5*: Hạt ngô sau 7 ngày gieo hạt trong điều kiện thường (a), hạt ngô được xử lý bằng dung dịch nano Cu (b)

## 4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng quy trình công nghệ chế tạo tinh thể nano đồng bằng phương pháp khử bằng hiđro.

Kích thước hạt nano đồng chế tạo được trong khoảng 40-70 nm, diện tích bề mặt = 15,85 $m^2/g$.

Đã khảo sát sự kích thích tăng trưởng của hạt ngô khi sử dụng nano đồng $Cu^0$ do nhóm đề tài chế tạo được. Kết quả trong thời gian 2 tuần đầu các hạt ngô sử dụng nano đồng để ủ hạt có sự phát triển rõ rệt so với các hạt ngô trong điều kiện thường ở cả 3 bộ phận mầm ngô, rễ ngô và lá ngô.

**Lời cảm ơn:** *Công trình được hỗ trợ kinh phí từ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.*

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G. I. Churilov, S. D. Polishchuk, N. Chau. *Ecological and biological effects of nanocrystalline metals*, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology - Halong - Vietnam (2012).
2. S. D. Polishchuk, A. A. Nazarova, G. I. Churilov. *Biological activity of nanocopper and nanocobalt added to animal fodder ration*, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology - Halong - Vietnam (2012).
3. G. I. Churilov, N. Q. Buu, N. H. Chau. *Physiological and biological effects of nanocrystalline metals on maize plant*, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology - Halong - Vietnam (2012).
4. Archana Agrawal, Sarita Kumari, D. Bagchi, V. Kumar, B. D. Pandey. *Hydrogen reduction of copper bleed solution from an Indian copper smelter for producing high purity copper powders*, Hydrometallurgy, **84**, 218-224 (2006).
5. F.Van Assche, H. Clijsters. *Effects of metals on enzyme activity in plants*, Plant Cell Environ., **13**, 195-206 (1990)
6. Lai-qing Lou, Zhen-guo Shen, Xiang-dong Li. *The copper tolerance mechanisms on the plant from copper-enriched soils*, Environmental and Experimental Botany, **51**, 111-120 (2004).

*Liên hệ*: **Trần Quế Chi**
Viện Khoa học Vật liệu,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
Email: quechit3@gmail.com; Điện thoại: 04.38360404; 01256100821.