

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP NANO Ag/ZnO ỨNG DỤNG TRONG SƠN NỘI THẤT

RESEARCH ON SYNTHETIC NANO Ag/ZnO TO USED INTERIOR PAINT

Lưu Trần Thiên¹, Trần Văn Hoàn¹, Trần Văn Tiến²,
Phạm Thị Cẩm Ly³, Nguyễn Thị Thùy Linh³, Nguyễn Thế Hữu^{4,*}

TÓM TẮT

Chế tạo thành công hạt lai Ag/ZnO bằng phương pháp quang với kích thước hạt nano Ag từ 5 - 20nm bám vào các hạt nano ZnO. Điều kiện thời gian tổng hợp hạt lai khác nhau cho thấy sự phân bố Ag/ZnO cũng khác nhau và ở thời gian 8 giờ cho kết quả hạt phân bố đồng đều. Cùng với đó, nồng độ Ag/NO₃ phù hợp nhất là 0,02 cho kết quả ổn định. Kết quả đo BET cho thấy diện tích bề mặt riêng của Ag là 147,7m²/g, diện tích bề mặt riêng tương đối lớn. Hạt lai không bị chuyển đổi về mặt khối lượng cũng như không xảy ra hiệu ứng nhiệt tại thời điểm nhiệt độ dao động từ 50°C đến 350°C. Việc kết hợp các hạt lai nano Ag/ZnO trong màng sơn mang lại hiệu quả diệt khuẩn cao đối với vi khuẩn *E.coli* khoảng 1,83log sau 24 giờ.

Từ khóa: Công nghệ nano, sơn kháng khuẩn.

ABSTRACT

Successfully manufacturing Ag/ZnO hybrid particles using optical method with Ag nanoparticle size from 5-20nm attached to ZnO nanoparticles. Different hybrid particle synthesis time conditions show that the Ag/ZnO distribution is also different and at a time of 8 hours gives a evenly distributed particle result. At the same time, the most suitable Ag/NO₃ concentration is 0.02 for stable results. Bet measurement results show that Ag's own surface area is 147.7m²/g, the specific surface area is relatively large. Hybrid particles are not converted in terms of mass nor occur heat effects at a time when temperatures range from 50°C to 350°C. The combination of Ag/ZnO nanoparticles in the paint film has a high bactericidal effect on *E.coli* bacteria by about 1.83log after 24 hours.

Keywords: Nanotechnology, antibacterial paint.

¹Lớp ĐH kỹ thuật Hóa học 02 - K13, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Lớp ĐH Kỹ thuật Hóa học 01- K13, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

³Lớp Đại học Kỹ thuật Hóa học 01 - K14, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

⁴Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: huudhcnhn@gmail.com

1. MỞ ĐẦU

Công nghệ chế tạo vật liệu nanocomposite là một lĩnh vực được nhiều nhà khoa học quan tâm. Công nghệ nano là công nghệ mới, có tính đột phá và đang được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực [1, 5]. Trong đời sống, các sản phẩm

ứng dụng công nghệ nano trong quá trình chế tạo phong phú và đa dạng như các thiết bị viễn thông, thiết bị gia dụng, thiết bị y tế..., đặc biệt công nghệ nano được ứng dụng phổ biến trong lĩnh vực sản xuất vật liệu xây dựng [2, 3, 4].

Những năm gần đây, tính chất tối ưu của vật liệu composite sử dụng chất gia cường với kích thước micro đã đạt đến mức tới hạn do tính chất chung của composite luôn là sự hài hòa của các tính chất riêng biệt [7]. Trong đó, vật liệu kháng khuẩn cũng đang rất được quan tâm. Hiện nay, trong đời sống, nano bạc được biết đến nhiều nhất vì khả năng diệt khuẩn của vật liệu này. Nhiều lĩnh vực từ y tế đến sản xuất hàng tiêu dùng đã sử dụng nano bạc như một tác nhân giúp cho các sản phẩm tạo ra có được khả năng chống khuẩn, giúp chăm sóc và bảo vệ sức khỏe con người [8].

Sơn nano có rất nhiều ưu điểm như có các tính chất hóa lý như độ bền, nhiệt độ phân hủy lớn, không độc hại... [3,4] kết hợp với các hạt nano bạc với ZnO có khả năng kháng khuẩn, tạo nên vật liệu nanocomposite kháng khuẩn [6].

Chính vì vậy việc nghiên cứu để tạo ra những sản phẩm, vật liệu mới ưu việt hơn, phục vụ đời sống con người cũng như ứng dụng trong các ngành công nghiệp, hàng tiêu dùng phổ biến vừa có khả năng kháng khuẩn, giá thành sản phẩm thấp là hết sức cần thiết, được người tiêu dùng quan tâm.

2. HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

ZnO: Hàm lượng 99,5%; kích thước < 100nm, Sigmar.

AgNO₃: Hàm lượng 99,5%; Sigmar.

Nhũ tương Acrylat, Bodex AA261T là polyme acrylat do Ấn Độ sản xuất, 40%.

Phụ gia phân tán Teric N9 (nonionic nonyl phenol ethoxylat) - Huntsman.

Phụ gia điều chỉnh độ nhớt Natrosol 250 HHBR (hydroxyl etyl xenlulo) - Hercules, Ấn Độ.

Phụ gia phá bọt Foamaster NXZ (dầu khoáng) - Cognis.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

* Chế tạo hạt lai Ag/ZnO

Cân 0,1g ZnO và các nồng độ của AgNO₃ lần lượt từ 0,01M đến 0,04M cho vào trong cốc thủy tinh chứa 100ml

nước cất rồi cho cốc thủy tinh có chứa hỗn hợp ZnO và AgNO₃ lên máy khuấy từ có con khuấy, khuấy trong thời gian khảo sát từ 6 giờ đến 10 giờ dưới ánh sáng của đèn UV. Để lắng lọc phần chất rắn phía dưới đem đi sấy ở 95 - 100°C đến khi khô.

Mẫu hạt lai đo UV-VIS, TEM để đánh giá kích thước hạt, khả năng phân tán của vật liệu.

*** Chế tạo màng sơn**

Cho lượng nước theo tính toán cùng với polyacrylat vào thùng khuấy, bật máy khuấy chạy với tốc độ vừa phải (600 vòng/phút), để máy khuấy chạy 15 phút rồi bổ sung phụ gia phá bọt, nano Ag/ZnO, khuấy tiếp 15 phút. Cuối cùng cho phụ gia làm đặc đã được ngâm với nồng độ 2% đến độ nhớt tối đa vào máy khuấy, khuấy tiếp với các khoảng thời gian 75 phút rồi dừng lại. Mẫu vật liệu đem đi sơn lên tấm kim loại hoặc tấm kính để khô và ổn định trong 7 ngày sau đó đo tính chất cơ lý, khả năng kháng khuẩn của vật liệu.

3. YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP HẠT LAI Ag/ZnO

3.1. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình tổng hợp hạt lai Ag/ZnO

Quá trình tổng hợp hạt lai được tiến hành ở các khoảng thời gian khác nhau để khảo sát độ hoạt tính của hạt lai. Kết quả về kích thước hạt hạt lai như bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình tổng hợp hạt lai

Thời gian tổng hợp hạt lai (giờ)	Kích thước hạt lai (nm)	Sự phân bố Ag/ZnO
6	Hạt tạo ra rất ít	Hạt tạo ra ít
7	4-15	Phân tán chưa đều
8	5-20	Phân tán đồng đều
9	13-25	Co cụm
10	16-30	Co cụm

Chọn thời gian cho quá trình tổng hợp hạt lai là 8 giờ cho các quá trình khảo sát tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ AgNO₃

Phản ứng được tiến hành ở điều kiện cố định các yếu tố khác chỉ thay đổi nồng độ của dung dịch AgNO₃ lần lượt là 0,01; 0,02; 0,03; 0,04(M)

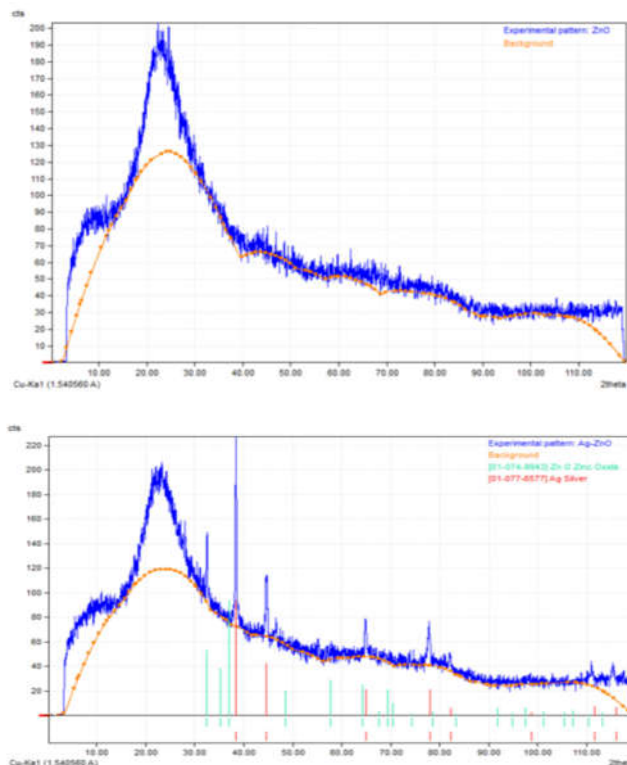
Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ AgNO₃ đến quá trình tổng hợp hạt lai

Tính chất	Nồng độ (M)			
	0,01	0,02	0,03	0,04
Kích thước hạt nano bạc (nm)	Hạt tạo ra rất ít	10-20	20-40	40-60
Độ phân bố	Hạt tạo ra rất ít	Phân tán đồng đều	Phân tán đồng đều	Co cụm
Độ ổn định	Không ổn định	Ổn định	Ổn định	Ổn định

Kết luận: Từ kết quả khảo sát lựa chọn nồng độ dung dịch AgNO₃ là 0,02M để cho các quá trình khảo sát tiếp theo.

3.3. Kết quả phân tích cấu trúc hạt lai

3.3.1. Kết quả XRD

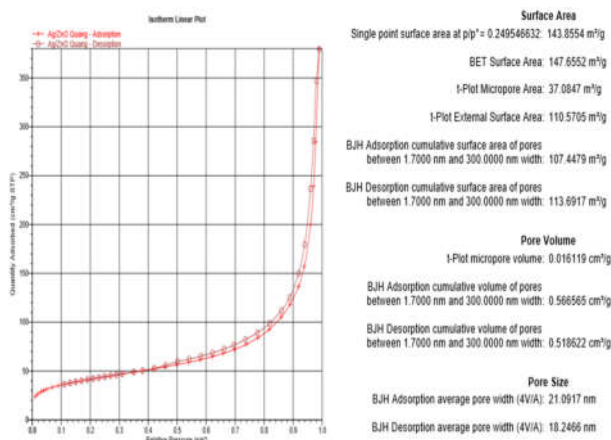


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X

Khi so sánh kết quả nhiễu xạ của mẫu Ag/ZnO tổng hợp so với mẫu chưa tổng hợp hạt lai ta thấy có sự xuất hiện của các đỉnh có cường độ nhiễu xạ yếu, tiêu biểu là sự xuất hiện của đỉnh nhỏ trong khoảng góc quét 2θ tại vị trí 33°. Nguyên nhân có thể là do sự ngắt quãng thời gian trong quá trình kết tinh dẫn đến sự thay đổi nhiệt độ liên tục hay sự tăng giảm áp suất trong thiết bị autoclave trong suốt quá trình kết tinh.

3.3.2. Kết quả BET

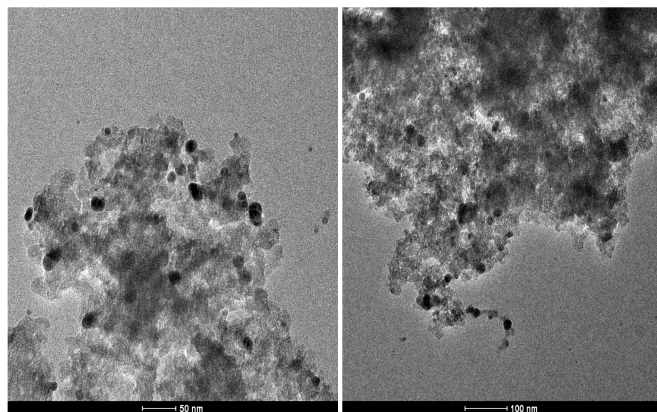
Đường hấp phụ đẳng nhiệt BET của vật liệu Ag/ZnO được biểu diễn ở hình 2.



Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ ở 77°K của vật liệu hạt lai Ag/ZnO quang

Diện tích bề mặt riêng của Ag là $147,7\text{m}^2/\text{g}$. Do vậy, giá trị diện tích bề mặt riêng của vật liệu hạt lai Ag/ZnO là tương đối lớn. Nguyên nhân là do các hạt ZnO có độ xốp cao, các hạt Ag bám trên bề mặt. Mao quản tạo thành do các hạt hạt lai sắp xếp lên nhau (đây được gọi là mao quản ngoài) nên diện tích bề mặt riêng tương đối lớn.

3.3.3. Kết quả TEM



Hình 3. Ảnh TEM của vật liệu hạt lai Ag/ZnO quang

Từ kết quả cho thấy các hạt có hình dạng là các khối đa diện có hình thù khác nhau. Các hạt lai có kích thước tương đối đồng đều và có cấu trúc bề mặt xốp hơn. Từ đây, có thể nhận định được diện tích bề mặt riêng của hạt lai được tăng lên là tương đối. Các hạt bạc trong vật liệu hạt lai đạt kích thước nano vào khoảng từ 5 - 20nm.

3.3.4. Khảo sát khả năng diệt khuẩn của hạt lai Ag/ZnO

Từ hạt lai nano Ag/ZnO tổng hợp được, chúng tôi đã tiến hành thử hoạt tính sinh học của chất này trên các chủng khuẩn vi sinh vật kiểm định bao gồm: vi khuẩn Gr(+): *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), vi khuẩn Gr(-): *Escherichia coli* (ATCC 25922), vi khuẩn Gr(-): *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028).

Bảng 3. Hoạt tính sinh học của mẫu hạt lai nano Ag/ZnO

Nồng độ (mg/mL)	Hiệu số $D_1 - d_1$, (mm)					
	D_1 Đường kính vòng vô khuẩn (mm), $d_1 = 8$ Đường kính giếng (mm)					
	<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Escherichia coli</i>		<i>Salmonella typhimurium</i>	
	Sáng	Tối	Sáng	Tối	Sáng	Tối
0	0	0	0	0	0	0
8	2	0	7	2	2	3
16	2	2	8	4	4	6
40	4	4	8	6	7	8

Sau quá trình thử phát hiện của họ chỉ ra rằng một lượng nhỏ bạc có thể tăng cường đáng kể hoạt động kháng khuẩn. Hoạt động quang hóa của vật liệu nano Ag/ZnO cũng có thể góp phần tăng cường hoạt động kháng khuẩn.

4. TÍNH CHẤT CƠ LÝ VÀ KHẢ NĂNG KHÁNG KHUẨN CỦA MÀNG SƠN

4.1. Tính chất cơ lý của màng sơn

Các tính chất cơ học (độ bền uốn, độ bám dính, độ bền trầy xước) thể hiện độ bám của sơn hay độ bong tách của lớp màng sơn được xác định theo các TCVN đều đạt tiêu chuẩn. Số lượng mẫu là 4 mẫu/1 tính chất.

* Độ bám dính

Độ bám dính của lớp màng sơn được xác định theo các TCVN 2097:1993 đều đạt tiêu chuẩn. Số lượng mẫu là 4 mẫu/1 tính chất.

Bảng 4. Kết quả đo độ bám dính của vật liệu Ag/ZnO

TT	Hàm lượng hạt lai trong mẫu (g/g)	Kết quả đo	Hiện tượng
1	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Điểm 1	Vết cắt hoàn toàn nhẵn, không bong tróc
2	$3,5 \cdot 10^{-5}$	Điểm 1	Vết cắt hoàn toàn nhẵn, không bong tróc
3	$5,2 \cdot 10^{-5}$	Điểm 1	Vết cắt hoàn toàn nhẵn, không bong tróc
4	$6,9 \cdot 10^{-5}$	Điểm 1	Vết cắt hoàn toàn nhẵn, không bong tróc

Sau kiểm tra mẫu theo TCVN dùng chổi lông mềm quét nhẹ thì không có hiện tượng bong tróc sơn, vết cắt hoàn toàn nhẵn. Điều này chứng tỏ lớp phủ có độ bám dính rất tốt, đạt điểm 1.

* Độ bền uốn

Độ bền uốn của lớp màng sơn được xác định theo các TCVN 2099:1993 đều đạt tiêu chuẩn. Số lượng mẫu là 4 mẫu/1 tính chất.

Bảng 5. Kết quả đo độ bền uốn của vật liệu Ag/ZnO

TT	Hàm lượng hạt lai trong mẫu (g/g)	Kết quả đo	Hiện tượng
1	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Điểm 1, 1 mm tấm mẫu	Không xuất hiện vết nứt, bong tróc
2	$3,5 \cdot 10^{-5}$	Điểm 1, 1 mm tấm mẫu	Không xuất hiện vết nứt, bong tróc
3	$5,2 \cdot 10^{-5}$	Điểm 1, 1 mm tấm mẫu	Không xuất hiện vết nứt, bong tróc
4	$6,9 \cdot 10^{-5}$	Điểm 1, 1 mm tấm mẫu	Không xuất hiện vết nứt, bong tróc

Từ bảng 5 thấy 4 mẫu đều đạt tiêu chuẩn 1 theo TCVN 2099-1993. Điều này chứng tỏ lớp phủ có độ bền uốn tốt, không bị gãy hoặc tách khỏi vật liệu khi bị uốn theo khung bản vuông có chiều dày 1mm và phép đo này được đo 3 lần/mẫu.

* Độ trầy xước

Độ trầy xước của lớp màng sơn được xác định theo các TCVN 10239-1:2013 đều đạt tiêu chuẩn. Số lượng mẫu là 4 mẫu/1 tính chất.

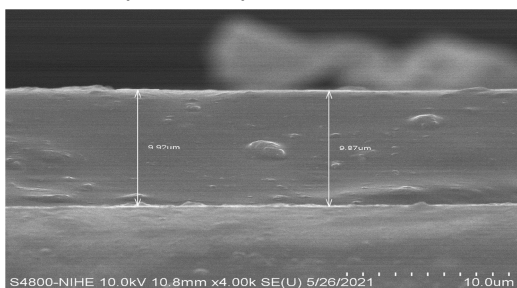
Bảng 6. Kết quả đo độ trắng xước của vật liệu Ag/ZnO

TT	Hàm lượng hạt lai trong mẫu (g/g)	Khối lượng quả nặng (g)
1	$1,8 \cdot 10^{-5}$	950
2	$3,5 \cdot 10^{-5}$	950
3	$5,2 \cdot 10^{-5}$	950
4	$6,9 \cdot 10^{-5}$	950

Kết quả đo cho thấy màng sơn không bị trắng xước hay có hiện tượng nứt gãy khi sử dụng khối lượng cao nhất là 950g. Điều này chứng tỏ lớp phủ có độ trắng xước tốt.

4.2. Kết quả ảnh TEM của màng sơn

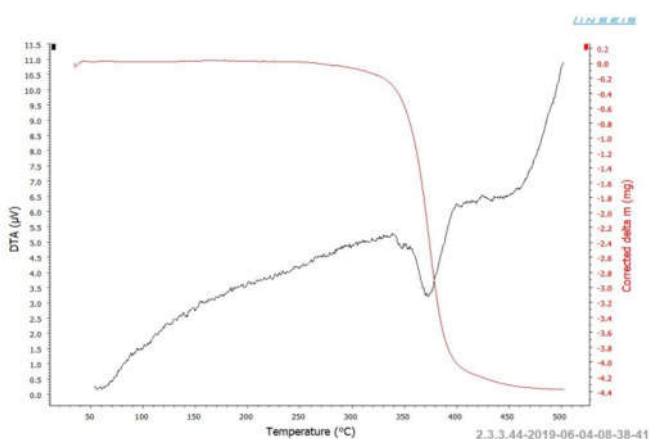
Mẫu vật liệu nano composite giữa sơn và hạt lai nano Ag/ZnO được chụp TEM bề mặt cắt. Vật liệu hạt lai 0,01M Ag/ZnO sau khi đo TEM, ta thấy các hạt lai phân tán tốt và không có bề mặt phân chia pha.



Hình 4. Ảnh TEM của vật liệu hạt lai 0,01M Ag/ZnO

4.3. Kết quả đo phân tích nhiệt của màng sơn

Kết quả phân tích nhiệt cho thấy, khoảng nhiệt độ từ 50°C - 310°C không thấy có sự chuyển đổi về khối lượng và hiệu ứng nhiệt AgNO₃-ZnO bền, ổn định. Trong khoảng nhiệt độ từ 310°C - 400°C bắt đầu thấy có sự giảm mạnh khối lượng. Từ 407°C - 460°C thì sự giảm khối lượng diễn ra rất ít và trên 470°C thì đường TG gần như nằm ngang chứng tỏ phản ứng nhiệt phân kết thúc.



Hình 5. Ảnh phân tích nhiệt của vật liệu hạt lai 0,01M Ag/ZnO

4.4. Kết quả đo kháng khuẩn của màng sơn

Vật liệu nano composite và hạt lai nano Ag/ZnO được tiến hành đo kháng khuẩn. Kết quả đo khả năng kháng khuẩn được thể hiện trên bảng 7.

Bảng 7. Khả năng diệt khuẩn của màng sơn với các chủng vi sinh vật khác nhau

Hàm lượng hạt lai trong mẫu (g/g)	Sau 24 h ủ				Hoạt tính kháng khuẩn	
	(CFU/cm ²)		Log10			
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Mẫu có 1,8.10 ⁻⁵ g ZnO	1.9×10^4	2.0×10^4	4.28	4.30	-	-
$1,8 \cdot 10^{-5}$	2.8×10^2	2.5×10^2	2.45	2.40	1.85	1.9
$3,5 \cdot 10^{-5}$	2.8×10^2	2.5×10^2	2.45	2.40	1.85	1.9
$5,2 \cdot 10^{-5}$	2.7×10^2	2.5×10^2	2.43	2.40	1.83	1.9
$6,9 \cdot 10^{-5}$	2.6×10^2	2.5×10^2	2.42	2.40	1.83	1.9

Hoạt tính kháng khuẩn của màng sơn có và không có hạt lai đánh giá mà không cần chiếu xạ ánh sáng. Sau 24 giờ ủ, đối với mẫu chỉ có ZnO số lượng tế bào sống sót của *E. coli* đã tăng lên đáng kể từ $4,0 \cdot 10^3$ CFU/cm² lên $1,9 \cdot 10^4$ CFU/cm². Tương tự, số lượng tế bào sống sót của *S. aureus* cũng tăng đáng kể từ $4,1 \cdot 10^3$ CFU/cm² lên $2,0 \cdot 10^4$ CFU/cm² sau 24 giờ ủ đối với các mẫu chỉ có nano ZnO. Những kết quả này chỉ ra rằng màng sơn không thể hiện hoạt tính kháng khuẩn chống lại cả vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus*. Trong trường hợp số hạt lai Ag/ZnO tăng lên, số lượng tế bào sống sót nằm trong khoảng từ $2,8 \cdot 10^2$ CFU/cm² đến $2,6 \cdot 10^2$ CFU/cm² sau 24 giờ. Do đó, việc kết hợp các hạt lai nano Ag/ZnO trong màng sơn mang lại hiệu quả diệt khuẩn cao đối với vi khuẩn *E. coli* (khoảng 1,83log sau 24 giờ). Đáng chú ý, hàm lượng hạt nano trong nền màng sơn dao động từ 18 - 69ppm. Tuy nhiên, các màng sơn thu được vẫn thể hiện hoạt tính kháng khuẩn cao.

5. KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu nhóm nghiên cứu đã thu được các kết quả thực nghiệm như sau:

- Đã chế tạo thành công hạt lai Ag/ZnO bằng phương pháp quang với kích thước hạt nano Ag vào khoảng 5 - 20nm bám vào các hạt nano ZnO. Mẫu đã được xác định cấu trúc thông qua phương pháp TEM, BET, X-Ray, UV-Vis. Kết quả đã chứng minh việc tổng hợp hạt lai nano Ag/ZnO đã thành công. Quá trình thử hoạt tính kháng khuẩn cho thấy hạt lai có khả năng kháng khuẩn *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* cả trong môi trường tối và môi trường ánh sáng.

- Đã chế tạo thành công lớp phủ polyacrylat có chứa hạt lai nano Ag/ZnO. Kết quả nghiên cứu hình thái, cấu trúc và bề mặt vật liệu cho thấy các hạt nano Ag/ZnO hình thành tương đối đồng nhất, phân bố trong lớp màng, không có bề mặt phân chia pha.

- Với kết quả của độ bám dính, độ bền uốn và độ trắng xước cho thấy lớp phủ có độ bám dính và độ bền uốn rất tốt, đạt điểm 1. Độ trắng xước với khối lượng 950g không tạo vết trên bề mặt.

Hoạt tính kháng khuẩn của màng sơn có hạt lai đánh giá trong trường tối và trường sáng đều có khả năng kháng khuẩn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Baker, A. Pradhan, L. Pakstis, D.J. Pochan, S.I. Shah, 2005. *Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles*. J. Nanosci. Nanotechnol. 5 (2), 244-249.
- [2]. A.A. Farghaly, M.M. Collinson, 2016. *Mesoporous hybrid polypyrrole-silica nanocomposite films with a strata-like structure*. Langmuir 32 (23), 5925 - 5936.
- [3]. Haji, A. Azhdari, R. Rafiee, 2020. *Antibacterial polyethylene film via grafting of acrylic acid initiated by oxygen plasma and in-situ synthesis of silver nanoparticles*. J. Inorg. Organometal. Polym. Mater. 30, 2241-2247.
- [4]. S. Habouti, C. Kunstmann-Olsen, J.D. Hoyland, H.-G. Rubahn, M. Es-Souni, 2014. *In situ ZnO-PVA nanocomposite coated microfluidic chips for biosensing*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 115 (2), 645-649.
- [5]. Qingli Huang, Qitao Zhang, Saisai Yuan, Yongcai Zhang, Ming Zhang, 2015. *One-pot facile synthesis of branches Ag-ZnO hetero-junction nanostructure as highly efficient photocatalytic catalyst*. App. Surf. Sci. 353, 949-957.
- [6]. C. Karunakaran, V. Rajeswari, P. Gomathisankar, 2010. *Antibacterial and photocatalytic activities of sonochemically prepared ZnO and Ag-ZnO*. J. Alloys Compd. 587-591.
- [7]. Kuzminova, J. Beranova, O. Polonskyi, A. Shelemin, O. Kylian, A. Choukourou, et al., 2016. *Antibacterial nanocomposite coatings produced by means of gas aggregation source of silver nanoparticles*. Surf. Coat. Technol. 294, 225-230.
- [8]. S.S. Mahapatra, N. Karak, 2008. *Silver nanoparticle in hyperbranched polyamine: Synthesis, characterization and antibacterial activity*. Mater. Chem. Phys. 112, 1114-1119.