



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0052319

(51)^{2022.01} C05D 9/02; C05G 5/20

(13) B

(21) 1-2023-02197

(22) 03/04/2023

(45) 27/10/2025 451

(43) 25/07/2023 424A

(73) Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Viện Khoa Học Vật Liệu, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, Thành Phố Hà Nội

(72) Đào Ngọc Nhiệm (VN); Nguyễn Thị Hà Chi (VN); Phạm Ngọc Chức (VN); Nguyễn Quang Bắc (VN); Nguyễn Trung Kiên (VN); Lưu Thị Việt Hà (VN); Nguyễn Vũ Ngọc Mai (VN); Đinh Quang Khiếu (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT PHÂN BÓN LÁ TRÊN CƠ SỞ PHỨC CHẤT ĐẤT
HIẾM BỔ SUNG VI LƯỢNG NANO

(21) 1-2023-02197

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất phân bón lá tên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano, trong đó bằng cách phân tách đất hiếm để tạo phức chất đất hiếm $\text{Ln(Hla)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và Ln(Hglu)_3 kết hợp với bảy loại vi lượng Ag, Cu, Zn, Ca, Mo, B và Si được điều chế ở dạng nano và axit humic, quy trình theo sáng chế tối ưu hóa các thành phần dinh dưỡng cho cây trồng, cho phép tạo ra loại phân bón lá được bổ sung đất hiếm ở dạng phức và các thành phần nano có kích thước trung bình khoảng 50nm cho phép cây trồng dễ hấp thu, đồng thời giúp tăng chất lượng nông sản.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực phân bón vi lượng và chế phẩm nano, cụ thể là sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano để tạo ra chế phẩm phân bón lá chứa các vi lượng kim loại và đất hiếm cho phép bổ sung vi lượng kim loại nhằm tăng cường năng suất và sức chống chịu cho cây trồng trước bệnh hại.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phân bón là một thành phần không thể thiếu trong nông nghiệp, hiện có nhiều loại phân bón trên cơ sở phân bón tự nhiên hoặc phân bón tổng hợp nhằm cung cấp cho cây trồng các thành phần dưỡng chất để cây trồng phát triển hoàn chỉnh. Tuy nhiên, hiệu quả sử dụng phân bón còn rất thấp, lượng phân bón thất thoát trong quá trình sử dụng là rất lớn, gây lãng phí và ảnh hưởng đến môi trường tự nhiên.

Đã có nhiều nỗ lực nâng cao hiệu quả của phân bón, con người đã sử dụng nhiều cách để sản xuất ra các loại phân bón mới. Có nhiều loại phân bón hiệu suất cao trên cơ sở phân bón lá cho phép cây trồng hấp phụ tốt qua lá, tuy nhiên, do đặc thù của cây trồng, tiềm năng hấp phụ phân bón qua lá đã được chứng minh và cho thấy hiệu quả tốt. Tuy nhiên có một hạn chế đó là các phân bón lá cần phải đạt được kích thước đủ để cây trồng có thể hấp phụ.

Phân bón nano cũng đã được nghiên cứu, tuy nhiên các phân bón này thường chỉ tập trung với các thành phần đa lượng, trung lượng hòa tan. Các thành phần này cho phép cây trồng hấp phụ thông qua sự có mặt của nước. Tuy nhiên, khi nước bị bay hơi, phân bón dễ bị rửa trôi hoặc thất thoát bởi gió.

Các thành phần vi lượng trong phân bón mặc dù không cần nhiều, nhưng lại là những thành phần đóng vai trò then chốt trong các chu trình chuyển hóa chất trong cây, quá trình sinh trưởng hoặc kích thích chín quả đều có sự tham gia của thành phần vi lượng. Các thành phần này ít được quan tâm, đặc biệt các vi lượng kim loại, do các thành phần này thường cần với một lượng rất nhỏ, nhưng lại thiếu do ít cây trồng có khả năng thu được các thành phần này, do chúng thường tồn tại ở dạng không tan hoặc dưới dạng muối khó hấp thu.

Một thành phần ít quan tâm, đó là các vi lượng đất hiếm, các vi lượng này hiện đang được coi là một thành phần cho phép cây trồng tăng cường sức chống chịu của cây với môi trường, đặc biệt cho phép cây trồng phát triển nhanh hơn, đẩy nhanh tốc độ chuyển hóa tạo sinh khối cũng như kích thích chín sớm quả.

Một số phân bón cho phép bổ sung các thành phần đa lượng, vi lượng, chất bổ sung, ví dụ chất phụ trợ như chất thấm ướt, chất kết dính, chất phân bố đều, chất hấp thụ; chất kích thích và điều hòa sinh trưởng, axit humic, axit amin, chất kích thích sinh học, các chất kích thích sinh trưởng cho phép dùng qua lá. Gần đây chitosan và oligochitosan cũng đã được sử dụng để sản xuất phân bón đa chức năng vừa có tác dụng của phân bón vừa có tác dụng hạn chế bệnh hại. Ngoài ra, các sản phẩm phân bón còn được bổ sung các thành phần trung lượng đa chức, trong đó có silic (Si). Trong phân bón, silic có tác dụng tăng cường hệ miễn dịch cho cây, giúp cây sinh trưởng nhanh, khỏe mạnh, tăng cường sức chống chịu của cây trồng với các loại côn trùng có hại như sâu, rệp và nấm mốc, tăng năng suất cây trồng.

Một số bệnh hại cây trồng do nấm hoặc vi khuẩn có thể xử lý bằng chế phẩm vi sinh hoặc các chất khử khuẩn như bạc, đồng. Các dung dịch khử khuẩn chứa bạc hoặc đồng đã được phát triển cho phép phòng trừ bệnh hại hiệu quả.

Các thành phần đất hiếm mặc dù có trong tự nhiên nhưng lại rất khó được cây trồng sử dụng do chúng tồn tại dưới dạng oxit, các thành phần oxit đất hiếm không thể hấp phụ bởi cây trồng, và do đó cây trồng không thể sử dụng đất hiếm như một thành phần chất kích thích bổ sung cho quá trình sinh trưởng.

Tuy nhiên, hiện vẫn chưa có chế phẩm phân bón lá cho phép vừa bổ sung được các thành phần vi lượng kim loại như Zn, Ca, Mo, Bo và Si, đồng thời cho phép khử khuẩn bề mặt chứa các thành phần như Ag và Cu. Hơn nữa, hiện chưa có công bố liên quan đến việc sử dụng đất hiếm như một thành phần chất dinh dưỡng bổ sung cho cây trồng. Do đó, vẫn cần có quy trình cho phép phát triển được chế phẩm phân bón lá vừa cho phép bổ sung các thành phần vi lượng kim loại có ích cho cây như Zn, Ca, Mo, Bo và Si vừa cho phép khử khuẩn bề mặt ngăn ngừa bệnh hại như các vi lượng Ag, Cu, đồng thời cho phép bổ sung các thành phần đất hiếm cho cây trồng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, theo đó sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất phân bón lá cho phép bổ sung thành phần đất hiếm và các vi lượng nano,

đồng thời phân bón lá cho phép tăng cường hiệu quả phòng bệnh cho cây trên cơ sở các vi chất nano bạc và đồng bổ sung.

Theo đó, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) phân tách $\text{Ln}(\text{OH})_3$ từ đất hiếm oxit tổng số bằng cách hòa mẫu oxit đất hiếm vào trong dung dịch axit nitric đặc theo tỷ lệ mol Ln/HNO_3 là 1/3, sau khi mẫu tan hết, lọc bỏ phần không tan, bổ sung một lượng NH_4OH dư để thu phần kết tủa, sau khi lọc rửa phần kết tủa bằng nước đến $\text{pH}=7$, sấy khô ở nhiệt độ 80°C thu được phần kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ tinh sạch;

b) tạo phức chất đất hiếm $\text{Ln}(\text{HLa})_3.3\text{H}_2\text{O}$ bằng cách chuyển $\text{Ln}(\text{OH})_3$ tinh sạch vào thùng phản ứng, sau đó bổ sung dung dịch axit lactic (HLa) 4M theo tỷ lệ mol Ln/HLa là 1/3 và khuấy trộn trong khoảng từ 60 đến 90 phút để hòa tan kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ và phản ứng tạo phức xảy ra hoàn toàn, bổ sung nước để thu dung dịch phức đất hiếm dạng $\text{Ln}(\text{HLa})_3.3\text{H}_2\text{O}$ với nồng độ Ln đạt khoảng từ 210 đến 230 g/l;

c) tạo phức đất hiếm $\text{Ln}(\text{HGlu})_3$ bằng cách chuyển phần kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ tinh sạch vào thùng phản ứng, sau đó bổ sung dung dịch axit glutamic (HGlu) 3M theo tỷ lệ mol Ln/HGlu là 1/3 và khuấy trộn trong khoảng từ 1,5 đến 5 giờ để hòa tan kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ và phản ứng tạo phức xảy ra hoàn toàn, bổ sung nước để thu dung dịch phức đất hiếm dạng $\text{Ln}(\text{HGlu})_3$ với nồng độ Ln đạt khoảng từ 210 đến 230 g/l;

d) điều chế các thành phần vi lượng nano bao gồm Ag, Cu, Zn, Ca, Mo, Bo và Si, trong đó các thành phần nano Ag, Cu được điều chế ở dạng dung dịch với nồng độ Ag và Cu tương ứng là 1.000 ppm và 5.000 ppm, các thành phần nano Zn, Ca, Mo, Bo và Si ở dạng bột rắn và các thành phần nano này có kích thước hạt trung bình khoảng 50nm; và

e) thu phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano bằng cách:

- tạo dung dịch magie humat bằng cách hòa $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ với nước khử ion, tiếp đó bổ sung axit humic theo tỷ lệ axit humic/ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ là 25/267,1 (w/w), điều chỉnh pH nằm trong khoảng từ 9-10 bằng NaOH 10%, khuấy trộn trong 3 giờ và chuẩn độ bằng nước đến Mg^{2+} trong dung dịch khoảng 25 g/l, thu được dung dịch magie humat;

- phân tán vi lượng nano bằng cách bổ sung dung dịch magie humat vào thiết bị khuấy chứa nước khử ion theo tỷ lệ 1:4 (theo thể tích), tiếp đó bổ sung lần lượt các thành phần nano bao gồm nano Zn: 80-90 (g/l), nano Ca: 120-130 (g/l), nano Mo: 260-270 (g/l), nano Bo: 270-280 (g/l) và nano Si: 225-235 (g/l), sau đó khuấy đều trong 1 giờ với tốc độ khuấy từ 150 đến 200 vòng/phút thu được dung dịch nano phân tán;

- thu bán thành phẩm bằng cách phối trộn dung dịch nano Cu có nồng độ 5000 ppm với dung dịch nano Ag có nồng độ 1.000ppm theo tỷ lệ $\frac{1}{2}$ (v/v) thu được phức nano Ag-Cu, phối trộn phức đất hiếm $\text{Ln(HLa)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ với Ln(HGlu)_3 theo tỷ lệ 1:1 (v/v) thu được hỗn hợp phức đất hiếm, sau đó lần lượt phối trộn phức nano Ag-Cu với phức hợp đất hiếm theo tỷ lệ từ 1,5/1,3 đến 1,5/1,35 (v/v) khuấy đều và bổ sung vào hỗn hợp này dung dịch nano phân tán theo tỷ lệ từ 5/23 đến 5/23,5 (v/v), khuấy đều thu được bán thành phẩm; và

- thu sản phẩm phân bón lá bằng cách bổ sung một lượng nước khử ion vào dung dịch bán thành phẩm theo tỷ lệ nước/bán thành phẩm từ 1/1,4 đến 1/1,6 (v/v), sau đó bổ sung một lượng axit humic với tỷ lệ từ 0,09 đến 0,11 (w/v), khuấy đều trong 1 giờ thu được phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano dạng lỏng.

Theo một phương án ưu tiên cụ thể, trong đó bước điều chế các thành phần vi lượng nano bao gồm Ag, Cu, Zn, Ca, Mo, Bo và Si được thực hiện như sau:

+ điều chế nano Ag bằng cách bổ sung AgNO_3 và NaBH_4 theo tỷ lệ 1/3 (theo khối lượng) vào bình phản ứng chứa nước, khuấy đều duy trì phản ứng ở nhiệt độ từ 70-80°C, pH=4 trong khoảng 120 phút, chuẩn hóa lượng nano Ag đến nồng độ 1.000 ppm thu được dung dịch chứa nano Ag màu vàng nâu có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 50nm;

+ điều chế nano Cu bằng cách bổ sung $\text{Cu(NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và NaBH_4 theo tỷ lệ 1/4 (theo khối lượng) vào bình phản ứng chứa nước, khuấy đều duy trì phản ứng ở nhiệt độ từ 70-80°C, chuẩn hóa lượng nano Cu đến nồng độ 5.000 ppm thu được dung dịch chứa nano Cu màu nâu đen có kích thước hạt trung bình khoảng từ 50 đến 100nm;

+ điều chế nano Zn bằng cách hòa tan $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong nước để thu dung dịch muối kẽm nồng độ 1M, bổ sung dung dịch này vào dung dịch PVA theo tỷ lệ mol Zn/PVA là $\frac{1}{2}$, duy trì nhiệt độ trong khoảng từ 80-100°C trong 3 giờ trong điều kiện khuấy để tạo hệ gel, sau khi sấy khô gel trong 4 giờ ở 120°C, nung ở nhiệt độ 650°C

trong 2 giờ thu được nano Zn ở dạng bột ZnO có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 50nm;

+ điều chế nano Ca bằng cách hòa tan muối Na_2CO_3 trong nước, điều chỉnh pH dung dịch nằm trong khoảng từ 9 đến 10 bằng NaOH, sau đó bổ sung vào dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong nước theo tỷ lệ mol Ca/ CO_3 là 1:1, duy trì điều kiện khuấy, lọc kết tủa, rửa sạch, sấy khô thu được nano Ca dưới dạng bột CaCO_3 có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm;

+ điều chế nano Mo bằng cách hòa tan PVA trong nước cất ở nhiệt độ từ 60-80°C thu dung dịch PVA 5% (theo khối lượng), sau bổ sung $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vào dung dịch PVA 5% theo tỷ lệ 244,95 g/l, tiến hành khuấy ở nhiệt độ 70°C thu và sấy gel ở nhiệt độ 100-120°C trong 4 giờ thu được gel khô, sau khi nung ở 500°C thu được vật liệu nano Mo ở dạng bột có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm;

+ điều chế nano Bo bằng cách bổ sung HCl loãng vào dung dịch NaBH_4 theo tỷ lệ mol B/HCl là 1:1, khuấy đều đến khi thu được kết tủa trắng, lọc rửa phần kết tủa bằng nước lạnh, để khô tự nhiên và nung ở nhiệt độ 350°C trong 2 giờ thu được vật liệu nano Bo ở dạng bột có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm; và

+ điều chế nano Si bằng cách gia nhiệt dung dịch axit xitric nồng độ 7,5 g/l ở nhiệt độ khoảng từ 80 đến 100°C, sau đó bổ sung Tetraethyl orthosilicat (TEOS) đến nồng độ 175 g/l và pH dung dịch được điều chỉnh đến pH nằm trong khoảng từ 3,5 đến 4,5 bằng dung dịch CH_3COOH 1 M và NH_4OH 25%, duy trì điều kiện phản ứng 80°C trong 2 giờ, phần gel được sấy ở 650°C trong 2 giờ, sau khi nung, thu được nano Si có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là giản đồ phân tích nhiệt của phức chất $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

Hình 2 là giản đồ phổ hồng ngoại của phức chất $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

Hình 3 là ảnh chụp mẫu phức chất $\text{Ln}(\text{HGlu})_3$ tổng hợp theo sáng chế.

Hình 4 là giản đồ phân tích nhiệt của phức chất $\text{Ln}(\text{Glu})_3$.

Hình 5 là phổ hồng ngoại của phức chất $\text{Ln}(\text{HGlu})_3$.

Hình 6 là biểu đồ phân tích nhiễu xạ tia X xác định kích thước của các thành phần nano thu được với (A) nano Ag, (B) nano Cu, (C) nano Zn, (D) nano Ca, (E) nano Mo, (F) nano Bo và (G) nano Si.

Hình 7 là ảnh chụp TEM của các mẫu nano thu được với (A) nano Ag, (B) nano Cu, (C) nano Zn, (D) nano Ca, (E) nano Mo, (F) nano Bo và (G) nano Si.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây sáng chế được mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện cụ thể, tuy nhiên các phương án và các ví dụ thực hiện này chỉ nhằm làm rõ bản chất của sáng chế chứ không nhằm mục đích thu hẹp phạm vi yêu cầu bảo hộ của sáng chế. Phạm vi của sáng chế được xác định bởi yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano, trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) phân tách $\text{Ln}(\text{OH})_3$ từ đất hiếm oxit tổng số; b) tạo phức chất đất hiếm $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; c) tạo phức đất hiếm $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$; d) điều chế các thành phần vi lượng nano; và e) thu phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano.

Trong bước phân tách $\text{Ln}(\text{OH})_3$ từ đất hiếm, thường trong tự nhiên, các loại đất hiếm đều tồn tại dưới dạng oxit và do đó cây trồng không thể hấp phụ. Oxit đất hiếm tổng số được thu nhận bằng cách hòa mẫu oxit đất hiếm vào trong dung dịch axit nitric đặc theo tỷ lệ mol Ln/HNO_3 là 1/3. Tỷ lệ mol axit được xác định theo lượng Ln có trong đất hiếm. Do thành phần đất hiếm sử dụng làm phân bón chủ yếu chứa Ln và một số ít các thành phần đất hiếm khác nên Ln được coi như thành phần chính, ngoài ra có thể chứa các thành phần đất hiếm khác. Axit HNO_3 được sử dụng để phân tách đất hiếm ra khỏi thành phần liên kết trong tự nhiên. Sau khi mẫu tan hết, lọc bỏ phần không tan để thu phần tan trong axit. Tiến hành bổ sung một lượng NH_4OH dư để trung hòa và tạo kết tủa. Thu phần kết tủa, sau khi lọc rửa phần kết tủa bằng nước đến $\text{pH}=7$, sấy khô ở nhiệt độ 80°C thu được phần kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ tinh sạch.

Trong bước tạo phức chất đất hiếm $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, vật liệu sử dụng là $\text{Ln}(\text{OH})_3$ tinh sạch thu được sau khi phân tách oxit đất hiếm. Tiến hành chuyển $\text{Ln}(\text{OH})_3$ vào thùng phản ứng, sau đó bổ sung dung dịch axit lactic (Hla) 4M. Lượng axit lactic được sử dụng theo tỷ lệ mol Ln/Hla là 1/3 để tối ưu hóa phản ứng. Tiến hành khuấy trộn trong khoảng từ 60 đến 90 phút để hòa tan kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ và phản ứng tạo phức xảy ra hoàn

toàn. Bổ sung nước để thu dung dịch phức đất hiếm dạng $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ với nồng độ Ln đạt khoảng từ 210 đến 230 g/l. Phức đất hiếm dạng $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ là dạng mà cây trồng có thể hấp phụ thông qua lá hoặc rễ.

Trong bước tạo phức đất hiếm $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$, tiến hành tạo phức $\text{Ln}(\text{OH})_3$ với axit glutamic. Chuyển $\text{Ln}(\text{OH})_3$ tinh sạch vào thùng phản ứng, sau đó bổ sung dung dịch axit glutamic (Hglu) 3M theo tỷ lệ mol Ln/Hglu là 1/3. Quá trình tạo phức tương tự như quá trình tạo phức với axit lactic, chỉ khác về thời gian phản ứng. Tiến hành khuấy trộn trong khoảng từ 1,5 đến 5 giờ để hòa tan kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ và phản ứng tạo phức xảy ra hoàn toàn. Bổ sung nước để thu dung dịch phức đất hiếm dạng $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$ với nồng độ Ln đạt khoảng từ 210 đến 230 g/l.

Để tăng cường khả năng hấp phụ vi lượng thông qua lá, tốt nhất là các thành phần vi lượng phải ở kích thước nano. Các thành phần vi lượng nano Ag, Cu đã được biết đến như các thành phần có khả năng diệt khuẩn tốt. Các thành phần Zn, Ca, Mo, Bo và Si đã được chứng minh là các thành phần có khả năng giúp cho cây trồng khỏe mạnh, phát triển sinh khối mạnh. Các thành phần vi lượng nano bao gồm Ag, Cu được điều chế ở dạng dung dịch. Các thành phần Zn, Ca, Mo, Bo và Si được điều chế ở dạng phức nano khả dụng cho cây trồng. Các kích thước nano được tính toán để phù hợp cho cây trồng, tốt nhất là có kích thước trung bình khoảng 50nm. Thành phần nano Ag, Cu được điều chế ở dạng dung dịch với nồng độ Ag và Cu tương ứng là 1.000 ppm và 5.000 ppm. Các thành phần nano Zn, Ca, Mo, Bo và Si ở dạng bột rắn.

Cụ thể, bước điều chế các thành phần vi lượng nano bao gồm Ag, Cu, Zn, Ca, Mo, Bo và Si được thực hiện như sau:

Điều chế nano Ag bằng cách bổ sung AgNO_3 và NaBH_4 theo tỷ lệ 1/3 (theo khối lượng) vào bình phản ứng chứa nước. Khuấy đều duy trì phản ứng ở nhiệt độ từ 70-80°C, pH=4 trong khoảng 120 phút. Chuẩn hóa lượng nano Ag đến nồng độ 1.000 ppm thu được dung dịch chứa nano Ag màu vàng nâu có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 50nm.

Điều chế nano Cu bằng cách bổ sung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và NaBH_4 theo tỷ lệ 1/4 (theo khối lượng) vào bình phản ứng chứa nước. Khuấy đều duy trì phản ứng ở nhiệt độ từ

70-80°C. Chuẩn hóa lượng nano Cu đến nồng độ 5.000 ppm thu được dung dịch chứa nano Cu màu nâu đen có kích thước hạt trung bình khoảng từ 50 đến 100nm.

Điều chế nano Zn bằng cách hòa tan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong nước để thu dung dịch muối kẽm nồng độ 1M. Bổ sung dung dịch này vào dung dịch PVA theo tỷ lệ mol Zn/PVA là $\frac{1}{2}$, duy trì nhiệt độ trong khoảng từ 80-100°C trong 3 giờ trong điều kiện khuấy để tạo hệ gel. Sau khi sấy khô gel trong 4 giờ ở 120°C, nung ở nhiệt độ 650°C trong 2 giờ thu được nano Zn ở dạng bột ZnO có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 50nm.

Điều chế nano Ca bằng cách hòa tan muối Na_2CO_3 trong nước. Điều chỉnh pH dung dịch nằm trong khoảng từ 9 đến 10 bằng NaOH. Sau đó bổ sung vào dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong nước theo tỷ lệ mol Ca/ CO_3 là 1:1. Duy trì điều kiện khuấy, lọc kết tủa, rửa sạch, sấy khô thu được nano Ca dưới dạng bột CaCO_3 có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm.

Điều chế nano Mo bằng cách hòa tan PVA trong nước cất ở nhiệt độ từ 60-80°C thu dung dịch PVA 5% (theo khối lượng). Sau đó bổ sung $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vào dung dịch PVA 5% theo tỷ lệ 244,95 g/l, tiến hành khuấy ở nhiệt độ 70°C. Thu và sấy gel ở nhiệt độ 100-120°C trong 4 giờ. Phần gel khô được nung ở 500°C thu được vật liệu nano Mo ở dạng bột có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm.

Điều chế nano Bo bằng cách bổ sung HCl loãng vào dung dịch NaBH_4 theo tỷ lệ mol B/HCl là 1:1. Khuấy đều đến khi thu được kết tủa trắng. Lọc rửa phần kết tủa bằng nước lạnh, để khô tự nhiên. Nung phần kết tủa này ở nhiệt độ 350°C trong 2 giờ thu được vật liệu nano Bo ở dạng bột có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm.

Điều chế nano Si bằng cách gia nhiệt dung dịch axit xitric nồng độ 7,5 g/l ở nhiệt độ khoảng từ 80 đến 100°C. Sau đó bổ sung Tetraethyl orthosilicate (TEOS) đến nồng độ 175 g/l. pH dung dịch được điều chỉnh đến pH nằm trong khoảng từ 3,5 đến 4,5 bằng dung dịch CH_3COOH 1 M và NH_4OH 25%. Duy trì điều kiện phản ứng 80°C trong 2 giờ. Phần gel được sấy ở 650°C trong 2 giờ đến khô. Sau khi nung, thu được nano Si có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm.

Để thu được phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano, tiến hành phối chế các thành phần thu được ở trên để thu phân bón lá dạng lỏng, bước này

bao gồm các công đoạn: tạo dung dịch magie humat; phân tán vi lượng nano; thu bán thành phẩm; và thu sản phẩm phân bón lá.

Trong công đoạn tạo dung dịch magie humat, tiến hành hòa $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với nước khử ion. Tiếp đó bổ sung axit humic theo tỷ lệ axit humic/ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ là 25/267,1 (w/w). Dung dịch được điều chỉnh để pH nằm trong khoảng từ 9-10 bằng NaOH 10%. Sau khi tiến hành khuấy trộn trong 3 giờ để axit humic tan hoàn toàn, chuẩn độ bằng nước đến khi nồng độ Mg^{2+} trong dung dịch khoảng 25 g/l, thu được dung dịch magie humat.

Trong công đoạn phân tán vi lượng nano, tiến hành bổ sung dung dịch magie humat vào thiết bị khuấy chứa nước khử ion theo tỷ lệ 1:4 (theo thể tích). Tiếp đó bổ sung lần lượt các thành phần nano bao gồm nano Zn: 80-90 (g/l), nano Ca: 120-130 (g/l), nano Mo: 260-270 (g/l), nano Bo: 270-280 (g/l) và nano Si: 225-235 (g/l). Thành phần vi lượng nano này được phân tán đều bằng cách khuấy đều trong 1 giờ với tốc độ khuấy từ 150 đến 200 vòng/phút thu được dung dịch nano phân tán. Dung dịch này dùng để phối trộn với các thành phần phức chất đất hiếm và axit humic sao cho tạo ra dung dịch không bị kết tụ.

Trong công đoạn thu bán thành phẩm, tiến hành phối trộn dung dịch nano Cu có nồng độ 5000 ppm với dung dịch nano Ag có nồng độ 1.000ppm theo tỷ lệ $\frac{1}{2}$ (v/v). Lượng Ag/Cu được tính toán nhằm tăng khả năng sát khuẩn bề mặt, giúp bảo vệ cây trồng khỏi bệnh hại. Sau khi thu được phức nano Ag-Cu, phức hợp này được sử dụng để phối trộn với phức chất đất hiếm.

Tiến hành trộn phức đất hiếm $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ với $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$ theo tỷ lệ 1:1 theo thể tích thu được hỗn hợp phức đất hiếm. Sau đó lần lượt phối trộn phức nano Ag-Cu với phức hợp đất hiếm theo tỷ lệ từ 1,5/1,3 đến 1,5/1,35 (v/v) khuấy đều. Cuối cùng bổ sung vào hỗn hợp này dung dịch nano phân tán theo tỷ lệ từ 5/23 đến 5/23,5 (v/v), khuấy đều thu được bán thành phẩm.

Để thu sản phẩm phân bón lá, tiến hành bổ sung một lượng nước khử ion vào dung dịch bán thành phẩm theo tỷ lệ nước/bán thành phẩm từ 1/1,4 đến 1/1,6 (v/v). Sau đó bổ sung một lượng axit humic với tỷ lệ từ 0,09 đến 0,11 (w/v). Tiến hành khuấy đều trong 1 giờ thu được phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano dạng lỏng.

Sáng chế còn đề cập đến phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vì lượng nano thu được từ quy trình theo sáng chế, trong đó phân bón lá này chứa bảy thành phần nano bao gồm Ag, Cu, Zn, Ca, Mo, B và Si kết hợp với phức chất đất hiếm dưới dạng $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$ và axit humic.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Tổng hợp phức chất đất hiếm

Để tổng hợp các phức đất hiếm, tiến hành phân tách $\text{Ln}(\text{OH})_3$ từ đất hiếm oxit tổng số. Trong đó 1kg mẫu oxit đất hiếm chứa Ln_2O_3 được hòa tan trong axit HNO_3 , khuấy đều cho đến khi oxit đất hiếm tan hoàn toàn tạo thành dạng muối đất hiếm nitrat.

Bổ sung một lượng NH_4OH dư để thu phần kết tủa. Sau khi lọc rửa phần kết tủa bằng nước đến $\text{pH}=7$ trên phiễu lọc. Sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong 2 giờ thu được phần kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ tinh sạch. Hiệu suất thu hồi hydroxit đất hiếm trung bình cho 5 lần thực hiện được thể hiện trong Bảng 1. Theo kết quả thu được, hiệu suất thu hồi hydroxit đất hiếm trung bình đạt 99,27%.

Bảng 1. Hiệu suất thu hồi hydroxit đất hiếm từ đất hiếm oxit tổng số

	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4	Lần 5
Hiệu suất (%)	99,23	99,41	99,37	99,07	99,29
Tổng	99,27				

Để tạo phức chất đất hiếm $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, chuyển lượng $\text{Ln}(\text{OH})_3$ (3kg) thu được vào thùng phản ứng, sau đó bổ sung dung dịch axit lactic (Hla) 4M theo tỷ lệ mol Ln/Hla là 1/3 và khuấy trộn. Thời gian hòa tan hoàn toàn $\text{Ln}(\text{OH})_3$ thể hiện trên Bảng 2.

Bảng 2. Thời gian hòa tan hoàn toàn $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ trong axit lactic

Thời gian (phút)	20	40	60
Trạng thái	Chưa tan hết	Chưa tan hết	Tan hết

Từ thực nghiệm cho thấy, cần 1 giờ để hòa tan hoàn toàn 3kg $\text{Ln}(\text{OH})_3$ trong axit lactic.

Tiếp tục khuấy trộn hệ phản ứng trong 30 phút để phản ứng tạo phức xảy ra hoàn toàn. Tổng thời gian hòa phức $\text{Ln}(\text{OH})_3$ trong axit lactic là 90 phút. Sau khi phản ứng

hoàn thành, bổ sung nước đến đủ 10 lít và khuấy trộn thu được 10 lít dung dịch đất hiếm dạng $\text{Ln}(\text{Hla})_3.n\text{H}_2\text{O}$ với nồng độ Ln đạt khoảng 210 g/l.

Để xác định thành phần, cấu trúc phức chất đất hiếm lactat, tiến hành mang dung dịch phức chất $\text{Ln}(\text{Hla})_3.n\text{H}_2\text{O}$ kết tủa lại, sấy khô ở nhiệt độ 120°C trong 2 giờ. Kết quả phân tích thành phần % của phức $\text{Ln}(\text{Hla})_3.n\text{H}_2\text{O}$ trong Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả phân tích thành phần (%) của phức $\text{Ln}(\text{Hla})_3.n\text{H}_2\text{O}$

Thành phần (%)			Công thức phân tử
Ln	C	H ₂ O	
30,06	23,07	11,32	$\text{Ln}(\text{Hla})_3.n\text{H}_2\text{O}$
30,17	23,28	11,13	$\text{Ln}(\text{Hla})_3.3\text{H}_2\text{O}$

Kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng nước trong phân tử phức chất chiếm khoảng 11,32 % khối lượng phân tử, đất hiếm và cacbon lần lượt chiếm 30,06 và 23,07% khối lượng phân tử phức $\text{Ln}(\text{Hla})_3.n\text{H}_2\text{O}$. Từ kết quả thu được cho thấy công thức phân tử phức chất là $\text{Ln}(\text{Hla})_3.3\text{H}_2\text{O}$, đối chiếu với thành phần % theo lý thuyết là hợp lí.

Xác định hàm lượng các nguyên tố đất hiếm trong phức chất bằng phương pháp ICP-MS. Kết quả được đưa ra trong bảng 4.

Bảng 4. Thành phần nguyên tố trong phức chất $\text{Ln}(\text{Hla})_3.3\text{H}_2\text{O}$

Nguyên tố	Hàm lượng %	Nguyên tố	Hàm lượng %
Er	0,67	Y	4,38
Eu	0,21	Tm	0,05
Gd	5,74	Pr	9,41
Ho	0,22	Tb	0,52
La	39,01	Dy	2,04
Nd	31,45	Yb	0,23
Sm	6,03	Lu	0,03

Kết quả ICP-MS cho thấy thành phần các nguyên tố hiếm trong phức chất tương tự trong tổng oxit đất hiếm ban đầu.

Xác định các thành phần phức chất $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bằng phương pháp phân tích nhiệt cho kết quả nêu trong Hình 1. Từ giản đồ phân tích nhiệt này cho thấy được một số hiệu ứng mất khối ứng với các hiệu ứng nhiệt và được thống kê trong bảng 5.

Bảng 5. Kết quả phân tích nhiệt của phức $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Khoảng nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	Pic ($^{\circ}\text{C}$)	Hiệu ứng nhiệt	Δm (%)	Thành phần mất khối	Phần còn lại
25 – 250	185	Thu nhiệt	11,05	$3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$
250 – 500	300, 410	Thu nhiệt	36,41	Hữu cơ	$\text{Ln}(\text{COO})_n$
500 – 700	532	Tỏa nhiệt	15,17	Hữu cơ	Ln_2O_3
Tổng hụt khối (%)			62,63		

Từ các số liệu thống kê cho thấy có 3 hiệu ứng mất khối lần lượt như sau:

Từ nhiệt độ phòng đến 250°C , có hiệu ứng mất khối lượng 11,05%, tương ứng với hiệu ứng thu nhiệt với pic ở 185°C , đây được quy cho hiện tượng mất nước của phân tử phức chất. Do các phân tử nước nằm trong phân tử phức nên nhiệt độ mất nước cao. Phần trăm mất nước 11,05% tương ứng với 3 phân tử nước trong công thức $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

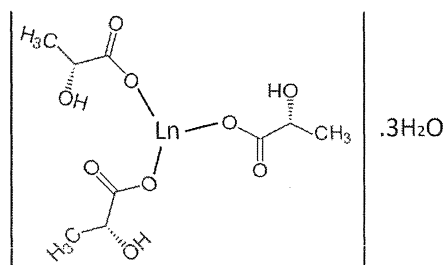
Từ $250 - 500^{\circ}\text{C}$, có 2 hiệu ứng mất khối lượng tổng mất khối 36,41% ứng với hai hiệu ứng thu nhiệt ở các pic 300 và 410°C , đây được quy cho phản ứng cắt mạch hữu cơ, phân hủy một phần các phân tử axit lactic.

Từ $500 - 700^{\circ}\text{C}$, có một hiệu ứng mất khối lượng 15,27% ứng với hiệu ứng tỏa nhiệt với pic 532°C . Hiệu ứng này được gán cho quá trình phân hủy nốt các thành phần hữu cơ còn lại để tạo sản phẩm cuối Ln_2O_3 .

Tổng khối lượng phân hủy của các hiệu ứng là 62,63%, phần còn lại khoảng 37,37% tương đương với khối lượng Ln_2O_3 theo lý thuyết 35,35%. Vậy, có thể khẳng định công thức phân tử của phức chất đất hiếm lactac là $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Xác định các liên kết trong phức chất bằng phổ hồng ngoại FTIR như trong hình 2. Trên phổ hồng ngoại của phức đất hiếm lactac cho các pic đặc trưng cho các liên kết, nhóm như sau: dải hấp thụ rộng và cường độ khá mạnh tần số từ $3000 - 3700\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của liên kết O-H, vậy chứng tỏ trong phân tử phức chất có phân tử H_2O , phù hợp với các kết quả trước. P ở dải $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ tín hiệu nhỏ, cường độ yếu đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm $-\text{CH}_3$ có trong phân tử axit lactic. Pic ở

1552 cm^{-1} có đỉnh nhọn, cường độ rất mạnh đặc trưng cho liên kết -COO- . Trong phân tử axit lactic, pic đặc trưng cho liên kết này ở khoảng $1600 - 1700\text{ cm}^{-1}$, vậy trong phức chất do ion đất hiếm đã thay thế cho H của nhóm -COOH thành -COO-Ln- làm cho liên kết -CO- trong phân tử yếu hơn, nên pic đặc trưng bị dịch chuyển về phía tần số thấp hơn. Vậy có thể khẳng định rằng, phức chất đất hiếm lactac được tổng hợp thành công với công thức phân tử $\text{Ln(Hla)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Phức chất $\text{Ln(Hla)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ có công thức cấu tạo phân tử (I) sau:



(I)

Để tạo phức đất hiếm Ln(Hglu)_3 , tiến hành chuyển 3kg phần kết tủa Ln(OH)_3 tinh sạch vào thùng phản ứng. Sau đó bổ sung dung dịch axit glutamic (Hglu) 3M theo tỷ lệ mol Ln/Hglu là 1/3 và khuấy trộn. Thời gian hòa tan hoàn toàn Ln(OH)_3 thể hiện trên Bảng 6.

Bảng 6. Thời gian hòa tan hoàn toàn $\text{Ln(OH)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ trong axit glutamic

Thời gian (phút)	30	60	90
Trạng thái	Chưa tan hết	Chưa tan hết	Tan hết

Từ thực nghiệm cho thấy, cần 90 phút để hòa tan hoàn toàn 3kg Ln(OH)_3 trong axit glutmic.

Tiếp tục khuấy trộn hệ phản ứng trong 2 giờ để phản ứng tạo phức xảy ra hoàn toàn. Sau khi phản ứng hoàn thành thêm nước đến 10 lít và khuấy trộn thu được 10 lít phức đất hiếm glutamat dạng Ln(Hglu)_3 với nồng độ Ln đạt khoảng 230 g/l.

Để xác định thành phần, cấu trúc phức chất đất hiếm glutamat, tiến hành mang dung dịch phức chất $\text{Ln(Hglu)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kết tủa lại, sấy khô ở nhiệt độ 120°C trong 2 giờ. Sau đó, xác định thành phần nguyên, cấu trúc kết quả thể hiện trên Hình 4 và Hình 5.

Xác định hàm lượng các nguyên tố đất hiếm trong phức chất bằng phương pháp ICP-MS. Kết quả được đưa ra trong bảng 7. Kết quả ICP-MS cho thấy thành phần các nguyên tố hiếm trong phức chất $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$ tương tự trong tổng oxit đất hiếm ban đầu.

Bảng 7: Hàm lượng nguyên tố đất hiếm trong phức chất $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$

Nguyên tố	Hàm lượng %	Nguyên tố	Hàm lượng %
Er	0,64	Y	4,48
Eu	0,20	Tm	0,04
Gd	5,84	Pr	9,34
Ho	0,25	Tb	0,59
La	38,81	Dy	2,01
Nd	31,37	Yb	0,26
Sm	6,10	Lu	0,04

Kết quả xác định thành phần phức chất đất hiếm glutamat được nêu trong bảng 8.

Bảng 8. Kết quả phân tích thành phần (%) của phức $\text{Ln}(\text{Hglu})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Thành phần (%)			Công thức phân tử
Ln	C	H_2O	
23,84	30,97	0,1	$\text{Ln}(\text{Hglu})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
23,96	31,03	0	$\text{Ln}(\text{Hglu})_3$

Kết quả phân tích cho thấy, không có nước trong phân tử phức chất, hàm lượng nước chiếm 0,1% khối lượng phức chất được quy cho độ ẩm của phức chất khi để ở môi trường không khí. Đất hiếm và cacbon lần lượt chiếm 23,84 và 30,97% khối lượng phân tử phức $\text{Ln}(\text{Hglu})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Từ kết quả có thể dự đoán được công thức phân tử phức chất là $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$.

Để khẳng định rõ hơn về công thức phân tử phức chất thì phức chất được mang phân tích bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả thể hiện trên Hình 4.

Từ giản đồ phân tích nhiệt, thấy được một số hiệu ứng mất khối ứng với các hiệu ứng nhiệt và được thống kê trong bảng 9.

Quá trình phân hủy nhiệt của phức chất đất hiếm glutamat như sau:

Ở nhiệt độ thường đến 200°C, không thấy có hiệu ứng mất khối và hiệu ứng nhiệt, chứng tỏ không có phân tử nước trong phân tử phức chất.

Khi nhiệt độ tăng từ 200°C đến 300°C, có một hiệu ứng mất khối khoảng 9,26%, tương ứng với hiệu ứng thu nhiệt ở pic khoảng 278°C. Hiệu ứng này được gán cho sự mất 1 phân tử nước trong phối tử glutamat.

Bảng 9: Kết quả phân tích nhiệt của phức $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$

Khoảng nhiệt độ (°C)	Pic (°C)	Hiệu ứng nhiệt	Δm (%)	Thành phần mất khối	Phần còn lại
25 – 200	-	-	-	-	$\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4)_3$
200 – 300	278	Thu nhiệt	9,26	$3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_3)_3$
300 – 600	450, 500	Tỏa nhiệt	62,41	Hữu cơ	Ln_2O_3
Tổng mất khối (%)			71,67		

Khi tăng tiếp nhiệt độ lên đến 600°C, có hai hiệu ứng mất khối với tổng khối lượng khoảng 62,41% tương ứng với hai hiệu ứng tỏa nhiệt ở pic 450 và 500°C. Hai hiệu ứng này được gán cho sự phân hủy các chất hữu cơ còn lại của phối tử.

Vậy tổng khối lượng mất đi khi phân tích nhiệt của phức $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$ khoảng 71,67%. Khối lượng còn lại chiếm 28,33% là oxit đất hiếm Ln_2O_3 , phù hợp với phần trăm khối lượng theo lý thuyết là 28,23%. Có thể xác định, công thức phân tử của phức chất đất hiếm glutamat là $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$.

Xác định các liên kết trong phức chất bằng phổ hồng ngoại FTIR như trong hình 5. Từ phổ hồng ngoại của phức chất cho thấy:

- Không thấy có tần số dao động đặc trưng cho liên kết O-H của phân tử nước trong phức chất (dải 3200 – 3500 cm^{-1}).

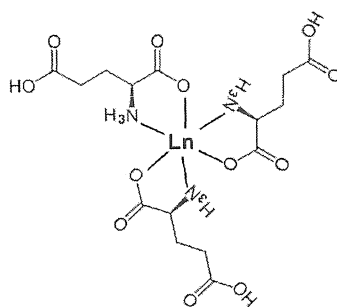
Có hai dải hấp thụ ở 2600 – 3150 cm^{-1} và 2200 – 2000 cm^{-1} dải rộng, cường độ nhỏ, đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm NH_3^+ trong phối tử glutamate. Các dải hấp thụ này có tần số dịch chuyển về phải thấp hơn so với phối tử axit glutamic do trong phức chất nguyên tử N đã tham gia liên kết với ion kim loại trung tâm làm giảm dao động trong liên kết NH_3 .

Tần số hấp thụ ở 1635 cm^{-1} có đỉnh nhọn, cường độ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết -COOH. Trong phân tử axit glutamic có 2 nhóm

cacbonyl COOH, tần số đặc trưng cho dao động của 2 nhóm này ở 1681 cm^{-1} , trong phức chất tần số bị giảm đi, chứng tỏ một nhóm cacbonyl đã tham gia phản ứng với ion đất hiếm tạo liên kết -COO-Ln- trong phức chất.

Tần số đặc trưng cho liên kết -CN ở 1051 cm^{-1} trong phức chất cũng bị giảm so với axit, do nguyên tử N trong nhóm NH_3 cũng tham gia liên kết với ion trung tâm tạo liên kết -C-N-Ln-.

Vì vậy, phức chất đất hiếm glutamat có công thức $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$, với ion Ln là ion trung tâm liên kết với phối tử glutamat qua nguyên tử O của nhóm chức -COO- và nguyên tử N của nhóm chức NH_3 , Phức chất $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$ có công thức (II) sau:



(II)

Mẫu phức đất hiếm glutamat có công thức $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$ tổng hợp theo sáng chế được thể hiện trên Hình 3.

Ví dụ 2. Tổng hợp các thành phần nano kim loại

+ Điều chế nano Ag:

Bổ sung 4,5 lít nước vào bình phản ứng, chuyển lên thiết bị khuấy từ có gia nhiệt, tăng nhiệt độ lên tới 80°C .

Bổ sung AgNO_3 và NaBH_4 theo tỷ lệ 1/3 (theo khối lượng) vào bình phản ứng, khuấy đều ở tốc độ 600 vòng/phút, duy trì phản ứng ở nhiệt độ 80°C , pH=4 trong 120 phút. Chuẩn hóa lượng nano Ag đến nồng độ 1.000 ppm, đến đủ 5 lít, thu được dung dịch chứa nano Ag màu vàng nâu.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho nano Ag được thể hiện trên hình 6A cho thấy trên giản đồ có các pic đặc trưng cho tinh thể Ag, các pic này có đỉnh nhọn, cường độ mạnh, không có các pic của pha lạ chứng tỏ: dung dịch nano Ag được chế tạo có các hạt Ag ở dạng tinh thể đơn pha không lẫn pha tạp.

Ảnh TEM của mẫu nano Ag được thể hiện trên Hình 7A. Kết quả cho thấy các hạt nano Ag có kích thước khoảng dưới 50 nm.

+ điều chế nano Cu

Bổ sung 4,5 lít nước vào bình phản ứng, chuyển lên thiết bị khuấy từ có gia nhiệt, tăng nhiệt độ lên tới 80°C.

Bổ sung muối $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và NaBH_4 theo tỷ lệ $\frac{1}{4}$ (theo khối lượng) vào bình phản ứng, khuấy đều ở tốc độ 600 vòng/phút, duy trì phản ứng ở nhiệt độ 80°C đến khi thu được dung dịch màu nâu đen.

Chuẩn hóa lượng nano Cu đến nồng độ 5.000 ppm (tới 5 lít) thu được dung dịch chứa nano Cu màu nâu đen.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho nano Cu được thể hiện trên hình 6B cho thấy trên giản đồ có các pic đặc trưng cho tinh thể Cu, các pic này có đỉnh nhọn, cường độ mạnh, không có các pic của pha lạ chứng tỏ: dung dịch nano Cu được chế tạo có các hạt Cu ở dạng tinh thể đơn pha không lẫn pha tạp.

Ảnh TEM của mẫu nano Cu được thể hiện trên Hình 7B. Kết quả cho thấy các hạt nano Cu có kích thước khoảng từ 30 đến 100 nm.

+ điều chế nano Zn

Tiến hành hòa tan 297,5 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong nước, định mức nước đến 1 lít để thu dung dịch muối kẽm nồng độ 1M. Hòa tan PVA vào nước trong cốc 2000ml, bổ sung dung dịch muối kẽm vào dung dịch PVA theo tỷ lệ mol Zn/PVA là $\frac{1}{2}$. Duy trì nhiệt độ trong khoảng 90°C trong 3 giờ trong điều kiện khuấy để tạo hệ gel. Gel được thu hồi và sấy khô trong 4 giờ ở 120°C. Nung gel ở nhiệt độ 650°C trong 2 giờ thu được nano Zn dạng bột mịn màu trắng.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho nano Zn được thể hiện trên hình 6C cho thấy trên giản đồ có các pic đặc trưng cho tinh thể ZnO, các pic này có đỉnh nhọn, chân hẹp và không có pic của pha lạ chứng tỏ thu được vật liệu nano Zn đơn pha.

Ảnh TEM của mẫu nano Zn được thể hiện trên Hình 7C. Kết quả cho thấy các hạt nano ZnO có kích thước đồng đều dưới 100 nm và trung bình khoảng 50nm.

+ điều chế nano Ca

Tiến hành hòa tan muối Na_2CO_3 trong nước, điều chỉnh pH dung dịch nằm trong khoảng từ 9 đến 10 bằng NaOH . Sau đó bổ sung vào dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong nước theo tỷ lệ mol Ca/CO_3 là 1:1. Duy trì điều kiện khuấy cho đến khi kết tủa xuất hiện, lọc kết tủa, rửa sạch bằng nước cất, sấy khô thu được nano Ca dưới dạng bột CaCO_3 dạng bột mịn màu trắng.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho nano Zn được thể hiện trên hình 6D cho thấy vật liệu thu được ở dạng vô định hình không có cấu trúc tinh thể. Nano Ca ở trạng thái vô định hình cho thấy thích hợp làm phân bón và không bị lắng bởi các liên kết hydro với nước.

Ảnh TEM của mẫu nano Ca được thể hiện trên Hình 7D. Kết quả cho thấy các hạt nano CaCO_3 có kích thước đồng đều, trung bình nhỏ hơn 50nm.

+ điều chế nano Mo

Tiến hành hòa tan PVA trong nước cất ở nhiệt độ 80°C thu dung dịch PVA 5% (theo khối lượng). Sau bổ sung $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vào dung dịch PVA 5% theo tỷ lệ 244,95 g/l. Tiến hành khuấy ở nhiệt độ 70°C trong 2 giờ, thu và sấy gel ở nhiệt độ $100-120^\circ\text{C}$ trong 4 giờ thu được gel khô, sau khi nung ở 500°C thu được vật liệu nano Mo ở dạng bột mịn màu trắng.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho nano Zn được thể hiện trên hình 6E cho thấy trên giản đồ có xuất hiện các pic đặc trưng cho cấu trúc tinh thể $\alpha\text{-MoO}_3$, các pic này có cường độ mạnh, pic nhọn và không lẫn pic của pha lạ. Vậy vật liệu được tổng hợp dạng oxit molypden đơn pha, có cấu trúc $\alpha\text{-MoO}_3$.

Ảnh TEM của mẫu nano Mo được thể hiện trên Hình 7E. Kết quả cho thấy các hạt nano $\alpha\text{-MoO}_3$ có kích thước đồng đều, trung bình nhỏ hơn 50nm.

+ điều chế nano Bo

Cân 108,8g NaBH_4 cho vào cốc 2000ml, bổ sung nước và khuấy đến khi tan hết. Cho HCl loãng với tỷ lệ mol B/HCl là 1:1, khuấy đều đến khi thu được kết tủa trắng. Lọc rửa phần kết tủa bằng nước lạnh, để khô tự nhiên và nung ở nhiệt độ 350°C trong 2 giờ thu được vật liệu nano Bo ở dạng bột có kích thước mịn màu trắng.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho nano Bo được thể hiện trên hình 6F cho thấy không có các pic đặc trưng cho cấu trúc tinh thể. Vậy, vật liệu thu được có cấu trúc vô định hình.

Ảnh TEM của mẫu nano Bo được thể hiện trên Hình 7F. Kết quả cho thấy các hạt nano Bo có kích thước đồng đều, trung bình nhỏ hơn 50nm.

+ điều chế nano Si

Hòa tan 15g axit xitric trong 2 lít nước cất được gia nhiệt đến 90°C thu được 2 lít axit xitric nồng độ 7,5 g/l. Tiếp đó bổ sung 350ml Tetraethyl orthosilicate (TEOS) để thu được nồng độ 175 g/l và pH dung dịch được điều chỉnh đến pH=4 bằng dung dịch CH_3COOH 1 M và NH_4OH 25%. Duy trì điều kiện phản ứng 80°C trong 2 giờ, phần gel được sấy ở 650°C trong 2 giờ, sau khi nung, thu được nano Si dạng bột màu trắng.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho nano Bo được thể hiện trên hình 6G cho thấy trên giản đồ không thấy xuất hiện các pic đặc trưng cho cấu trúc tinh thể, vậy có thể khẳng định mẫu silica tổng hợp được dưới dạng vô định hình.

Ảnh TEM của mẫu nano Bo được thể hiện trên Hình 7G. Kết quả cho thấy các hạt nano Bo có kích thước đồng đều, trung bình nhỏ hơn 50nm.

Ví dụ 3. Sản xuất phân bón lá trên cơ sở phức đất hiếm bổ sung vi lượng nano

Cân 267,1 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và hòa tan hoàn toàn trong nước khử ion trong cốc thủy tinh 2 lít. Thêm 25g axit humic vào cốc, cốc được khuấy trên bếp khuấy từ gia nhiệt. Thêm vào cốc dung dịch NaOH 10% đến khi dung dịch đạt pH=9,5. Hệ được khuấy trộn trong 3 giờ để tạo phức magie humat. Sau khi phản ứng tạo phức hoàn thành định mức lại dung dịch đến 1000 ml, thu được 1 lít dung dịch magie humat có nồng độ Mg^{2+} khoảng 25 g/l.

Cho 1 lít dung dịch magie humat nồng độ 25 g/l vào hệ thiết bị phối trộn phân bón có thể tích khoảng 250 đến 300 lít. Thêm 4 lít nước cất, thêm lần lượt các vật liệu nano như sau: 90 g nano Zn, 120g nano canxi, 260 g nano Mo, 280 g nano Bo, 235 g nano silica vào thiết bị phối trộn. Khuấy đều trong 1 giờ với tốc độ khuấy 200 vòng/phút ở nhiệt độ thường để phân tán đều các hạt nano trong dung dịch.

Phối trộn 5 lít dung dịch nano Cu có nồng độ 5000 ppm với 10 lít dung dịch nano Ag có nồng độ 1.000ppm. khuấy đều thu được phức nano Ag-Cu. Phối trộn phức đất hiếm $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ với $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$ theo tỷ lệ 1:1 thu được hỗn hợp phức đất hiếm. Phối trộn 15 lít phức nano Ag-Cu với 13 lít phức hợp đất hiếm và khuấy đều. Sau đó bổ sung vào hỗn hợp này dung dịch nano phân tán thu được ở trên, khuấy đều thu được được bán thành phẩm.

Bổ sung vào hỗn hợp bán thành phẩm một lượng nước sạch và bổ sung 5kg axit humic khuấy đều, bổ sung nước khử ion đến đủ 50 lít, khuấy đều trong 1 giờ, thu được 50 lít phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano dạng lỏng.

Ví dụ 4. Xác định thành phần vi lượng phân bón lá

Mẫu hỗn hợp phân bón hữu cơ khoáng tổng hợp dạng bột ẩm trước khi sấy khô thu được từ Ví dụ 3 được đưa đi kiểm nghiệm để xác định thành phần dinh dưỡng đa lượng, vi lượng, chất hữu cơ, vi sinh cũng như các thành phần khoáng chất khác. Kết quả được trình bày trong Bảng 10.

Xác định hàm lượng của nguyên tố đất hiếm theo phương pháp chuẩn độ complexon với chất chuẩn là DTPA với chỉ thị là asenazo (III) với đệm pH 3,8 đến pH 4 hoặc pH 4,0 đến pH 4,2.

Xác định hàm lượng của các nguyên tố kim loại bằng phương pháp phân tích Plasma ICP-MS trên máy Agilent Technologies 7900 ICP-MS (Nhật Bản) tại Phòng Phân tích thí nghiệm tổng hợp Địa lý, Viện Địa lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phương pháp phân tích nhiệt vi sai trên máy Labsys Evo 1600 (Setaram – Pháp) tại phòng Vật liệu Vô cơ, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Xác định hàm lượng cacbon, nito trong phức chất trên máy phân tích nguyên tố Analytik.Jena AG (Đức) tại Viện Địa lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Bảng 10. Thành phần của phân bón lá hữu cơ đất hiếm bổ sung vi lượng nano Cu, Ag, Zn, Ca, Mo, B, Si

Thành phần	Đơn vị	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Trung bình
Zn	g/l	1,36	1,37	1,35	1,360
Ca	g/l	1,01	0,99	1,02	1,007
Mo	g/l	3,51	3,54	3,49	3,513
B	g/l	1,71	1,72	1,68	1,703
Si	g/l	1,35	1,34	1,35	1,347
Cu	g/l	0,52	0,51	0,5	0,510
Ag	g/l	1,02	1,03	0,98	1,010
Mg	g/l	0,49	0,51	0,52	0,507
Ln	g/l	109,94	110,01	110,03	109,993
Σ kim loại	g/l	120,91	121,02	120,92	120,95
Tổng các bon hữu cơ (%OC)	%	30,16	30,06	30,14	30,12
Khối lượng riêng d	Kg/l	1,257	1,262	1,257	1,259

Kết quả thể hiện trên Bảng 10 cho thấy phân bón lá hữu cơ với tổng hàm lượng kim loại đạt khoảng 120g/l, tổng hàm lượng hữu cơ khoảng 30% và khối lượng riêng đạt khoảng 1,259 kg/l.

Chế phẩm phân bón hữu cơ khoáng tổng hợp thu được này thích hợp dùng để để bón lót hoặc bón thúc cho tất cả các loại cây trồng. Các loại cây trồng thích hợp nhất để bón chế phẩm phân bón hữu cơ dạng khoáng tổng hợp bao gồm cà phê, hồ tiêu, măng cụt, cam, bưởi, sầu riêng, măng cầu, táo. Các thử nghiệm bón phân trên các cây ăn quả lai ghép như cam, quýt, ổi, khế, táo cho thấy đã cây ra quả sau từ 3 đến 6 tháng bón phân. Lượng phân bón cho cây trong một vụ được chia làm ba phần: hai phần bón lót, và phần còn lại bón khi ra hoa. Trong đó, đất tơi xốp được trộn với chế phẩm phân bón hữu cơ khoáng tổng hợp theo tỷ lệ 5:1, sau đó cho vào chậu rồi tiến hành ươm cây con. Nếu đất trong chậu có phủ nilon thì phải xới tơi, phủ lá khô lên trên mặt đất để giữ độ ẩm.

Ví dụ 5. Thử nghiệm phân bón lá để bón cho cây dưa lưới

Phân bón thu được từ Ví dụ 3 được mang thử nghiệm trên cây dưa lưới giống dưa Taki Nhật F1, tại huyện Lục Nam, tỉnh Bắc Giang với quy mô 1.000 m² nhà lưới. Dưa được trồng trong giá thể sử dụng xơ dừa. Phân bón được phun với tỉ lệ pha phân bón/nước là 1/1500. Phân được phun theo thời gian sinh trưởng của cây như sau: cây lên mầm, cây lên giàn, chuẩn bị ra hoa và sau khi đậu quả. Đối chứng sử dụng phân bón thông thường cho cây trồng.

Kết quả thử nghiệm được nêu trogn Bảng 11 sau:

Bảng 11. Kết quả thử nghiệm phân bón lá trên cho cây dưa lưới

Chỉ số	Đối chứng	Thử nghiệm phân bón
Thời gian gieo hạt	05/10/2022	
Thời gian lên luống	15/10/2022	
Thời gian thu hoạch (ngày)	010/12/2022 67	002/12/2022 58
Thời gian sinh trưởng so sánh với đối chứng (ngày)	-	-9
Số quả/cây (quả)	3	3
Trọng lượng quả (gam)	1.300 – 1.800	1.600 – 3.000
Năng suất (tấn/ha)	36	50
Năng suất so sánh với đối chứng (%)	-	14
Độ ngọt (Brix)	12 -14	14-17
Màu sắc lá	Xanh đậm, có lá vàng	Xanh đậm
Nấm	có	-
Vàng, đốm lá	có	-

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Quy trình sản xuất phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano thu được theo sáng chế cho phép tạo ra chế phẩm phân bón lá bổ sung đất hiếm với vi lượng nano, quy trình cho phép phân tán các thành phần nano và các chất dinh

duỡng bổ sung cho cây trồng trong một chế phẩm dễ sử dụng cho cây trồng, phân bón cho phép bổ sung vi lượng nano cho cây trồng, giúp cây trồng phát triển tốt, tăng chất lượng nông sản.

Quy trình sản xuất phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano theo sáng chế cho phép tăng cường nano Ag và nano Cu, vừa giúp ngăn chặn các tác nhân gây bệnh, vừa cho phép cây trồng bổ sung vi lượng hiệu quả. Với kích thước nano, một số thành phần kim loại bổ sung ở kích thước nano cho phép cây tăng cường hấp phụ qua lá. Ngoài ra, với việc bổ sung thành phần đất hiếm, quy trình theo sáng chế cho phép phát triển một loại phân bón trên cơ sở bổ sung vi lượng đất hiếm, thích hợp phát triển các loại phân bón nhằm cung cấp toàn diện vi lượng cho cây trồng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) phân tách $\text{Ln}(\text{OH})_3$ từ đất hiếm oxit tổng số bằng cách hòa mẫu oxit đất hiếm vào trong dung dịch axit nitric đặc theo tỷ lệ mol Ln/HNO_3 là 1/3, sau khi mẫu tan hết, lọc bỏ phần không tan, bổ sung một lượng NH_4OH dư để thu phần kết tủa, sau khi lọc rửa phần kết tủa bằng nước đến $\text{pH}=7$, sấy khô ở nhiệt độ 80°C thu được phần kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ tinh sạch;

b) tạo phức chất đất hiếm $\text{Ln}(\text{Hla})_3.3\text{H}_2\text{O}$ bằng cách chuyển $\text{Ln}(\text{OH})_3$ tinh sạch vào thùng phản ứng, sau đó bổ sung dung dịch axit lactic (Hla) 4M theo tỷ lệ mol Ln/Hla là 1/3 và khuấy trộn trong khoảng từ 60 đến 90 phút để hòa tan kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ và phản ứng tạo phức xảy ra hoàn toàn, bổ sung nước để thu dung dịch phức đất hiếm dạng $\text{Ln}(\text{Hla})_3.3\text{H}_2\text{O}$ với nồng độ Ln đạt khoảng từ 210 đến 230 g/l;

c) tạo phức đất hiếm $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$ bằng cách chuyển phần kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ tinh sạch vào thùng phản ứng, sau đó bổ sung dung dịch axit glutamic (Hglu) 3M theo tỷ lệ mol Ln/Hglu là 1/3 và khuấy trộn trong khoảng từ 1,5 đến 5 giờ để hòa tan kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ và phản ứng tạo phức xảy ra hoàn toàn, bổ sung nước để thu dung dịch phức đất hiếm dạng $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$ với nồng độ Ln đạt khoảng từ 210 đến 230 g/l;

d) điều chế các thành phần vi lượng nano bao gồm Ag, Cu, Zn, Ca, Mo, Bo và Si, trong đó các thành phần nano Ag, Cu được điều chế ở dạng dung dịch với nồng độ Ag và Cu tương ứng là 1.000 ppm và 5.000 ppm, các thành phần nano Zn, Ca, Mo, Bo và Si ở dạng bột rắn và các thành phần nano này có kích thước hạt trung bình khoảng 50nm; và

e) thu phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano bằng cách:

- tạo dung dịch magie humat bằng cách hòa $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ với nước khử ion, tiếp đó bổ sung axit humic theo tỷ lệ axit humic/ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ là 25/267,1 (w/w), điều chỉnh pH nằm trong khoảng từ 9-10 bằng NaOH 10%, khuấy trộn trong 3 giờ và chuẩn độ bằng nước đến Mg^{2+} trong dung dịch khoảng 25 g/l, thu được dung dịch magie humat;

- phân tán vi lượng nano bằng cách bổ sung dung dịch magie humat vào thiết bị khuấy chứa nước khử ion theo tỷ lệ 1:4 (theo thể tích), tiếp đó bổ sung lần lượt các thành phần nano bao gồm nano Zn: 80-90 (g/l), nano Ca: 120-130 (g/l), nano Mo: 260-270 (g/l),

nano Bo: 270-280 (g/l) và nano Si: 225-235 (g/l), sau đó khuấy đều trong 1 giờ với tốc độ khuấy từ 150 đến 200 vòng/phút thu được dung dịch nano phân tán;

- thu bán thành phẩm bằng cách phối trộn dung dịch nano Cu có nồng độ 5000 ppm với dung dịch nano Ag có nồng độ 1.000ppm theo tỷ lệ $\frac{1}{2}$ (v/v) thu được phức nano Ag-Cu, phối trộn phức đất hiếm $\text{Ln}(\text{Hla})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ với $\text{Ln}(\text{Hglu})_3$ theo tỷ lệ 1:1 (v/v) thu được hỗn hợp phức đất hiếm, sau đó lần lượt phối trộn phức nano Ag-Cu với phức hợp đất hiếm theo tỷ lệ từ 1,5/1,3 đến 1,5/1,35 (v/v) khuấy đều và bổ sung vào hỗn hợp này dung dịch nano phân tán theo tỷ lệ từ 5/23 đến 5/23,5 (v/v), khuấy đều thu được bán thành phẩm; và

- thu sản phẩm phân bón lá bằng cách bổ sung một lượng nước khử ion vào dung dịch bán thành phẩm theo tỷ lệ nước/bán thành phẩm từ 1/1,4 đến 1/1,6 (v/v), sau đó bổ sung một lượng axit humic với tỷ lệ từ 0,09 đến 0,11 (w/v), khuấy đều trong 1 giờ thu được phân bón lá trên cơ sở phức chất đất hiếm bổ sung vi lượng nano dạng lỏng;

trong đó bước d) điều chế các thành phần vi lượng nano bao gồm Ag, Cu, Zn, Ca, Mo, Bo và Si được thực hiện như sau:

+ điều chế nano Ag bằng cách bổ sung AgNO_3 và NaBH_4 theo tỷ lệ 1/3 (theo khối lượng) vào bình phản ứng chứa nước, khuấy đều duy trì phản ứng ở nhiệt độ từ 70-80°C, pH=4 trong khoảng 120 phút, chuẩn hóa lượng nano Ag đến nồng độ 1.000 ppm thu được dung dịch chứa nano Ag màu vàng nâu có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 50nm;

+ điều chế nano Cu bằng cách bổ sung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và NaBH_4 theo tỷ lệ $\frac{1}{4}$ (theo khối lượng) vào bình phản ứng chứa nước, khuấy đều duy trì phản ứng ở nhiệt độ từ 70-80°C, chuẩn hóa lượng nano Cu đến nồng độ 5.000 ppm thu được dung dịch chứa nano Cu màu nâu đen có kích thước hạt trung bình khoảng từ 50 đến 100nm;

+ điều chế nano Zn bằng cách hòa tan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong nước để thu dung dịch muối kẽm nồng độ 1M, bổ sung dung dịch này vào dung dịch PVA theo tỷ lệ mol Zn/PVA là $\frac{1}{2}$, duy trì nhiệt độ trong khoảng từ 80-100°C trong 3 giờ trong điều kiện khuấy để tạo hệ gel, sau khi sấy khô gel trong 4 giờ ở 120°C, nung ở nhiệt độ 650°C trong 2 giờ thu được nano Zn ở dạng bột ZnO có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 50nm;

+ điều chế nano Ca bằng cách hòa tan muối Na_2CO_3 trong nước, điều chỉnh pH dung dịch nằm trong khoảng từ 9 đến 10 bằng NaOH, sau đó bổ sung vào dung dịch

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong nước theo tỷ lệ mol Ca/CO_3 là 1:1, duy trì điều kiện khuấy, lọc kết tủa, rửa sạch, sấy khô thu được nano Ca dưới dạng bột CaCO_3 có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm;

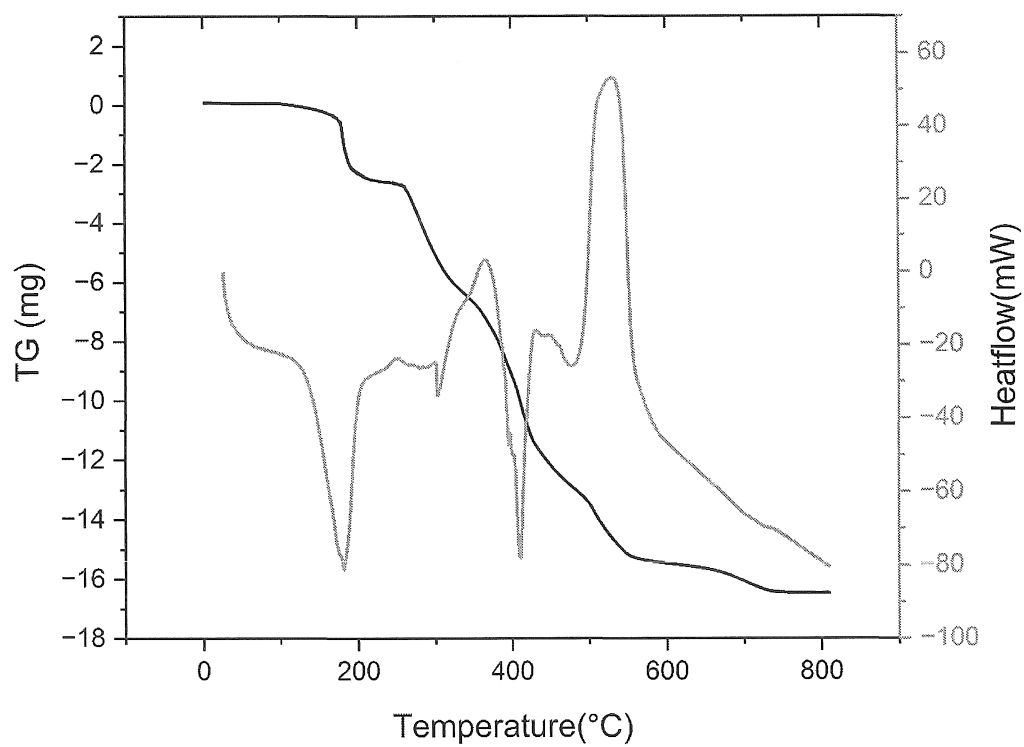
+ điều chế nano Mo bằng cách hòa tan PVA trong nước cất ở nhiệt độ từ 60-80°C thu dung dịch PVA 5% (theo khối lượng), sau bổ sung $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vào dung dịch PVA 5% theo tỷ lệ 244,95 g/l, tiến hành khuấy ở nhiệt độ 70°C thu và sấy gel ở nhiệt độ 100-120°C trong 4 giờ thu được gel khô, sau khi nung ở 500°C thu được vật liệu nano Mo ở dạng bột có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm;

+ điều chế nano Bo bằng cách bổ sung HCl loãng vào dung dịch NaBH_4 theo tỷ lệ mol B/HCl là 1:1, khuấy đều đến khi thu được kết tủa trắng, lọc rửa phần kết tủa bằng nước lạnh, để khô tự nhiên và nung ở nhiệt độ 350°C trong 2 giờ thu được vật liệu nano Bo ở dạng bột có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm; và

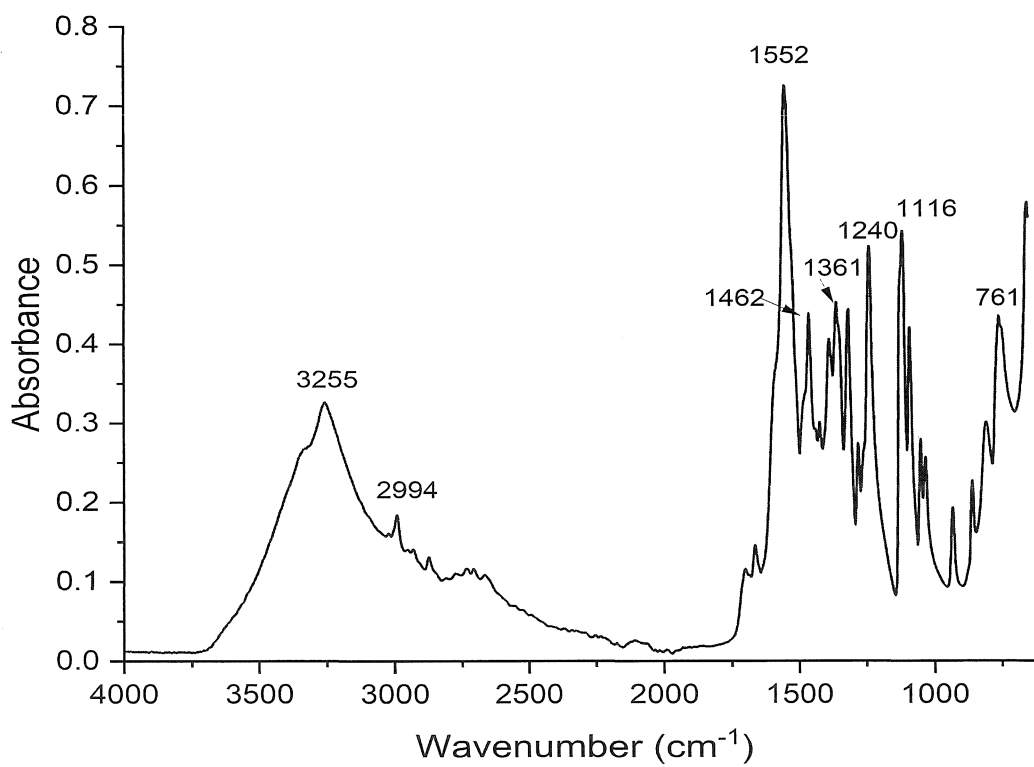
+ điều chế nano Si bằng cách gia nhiệt dung dịch axit xitric nồng độ 7,5 g/l ở nhiệt độ khoảng từ 80 đến 100°C, sau đó bổ sung Tetraethyl orthosilicat (TEOS) đến nồng độ 175 g/l và pH dung dịch được điều chỉnh đến pH nằm trong khoảng từ 3,5 đến 4,5 bằng dung dịch CH_3COOH 1 M và NH_4OH 25%, duy trì điều kiện phản ứng 80°C trong 2 giờ, phần gel được sấy ở 650°C trong 2 giờ, sau khi nung, thu được nano Si có kích thước hạt nhỏ hơn 50nm.

1/5

HÌNH 1



HÌNH 2

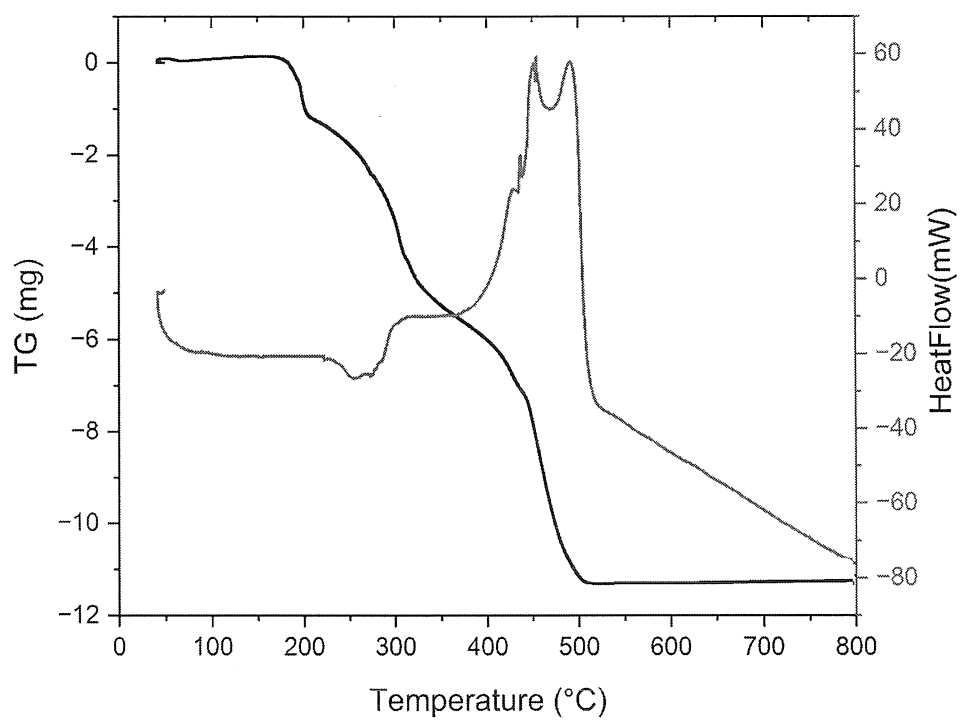


2/5

HÌNH 3

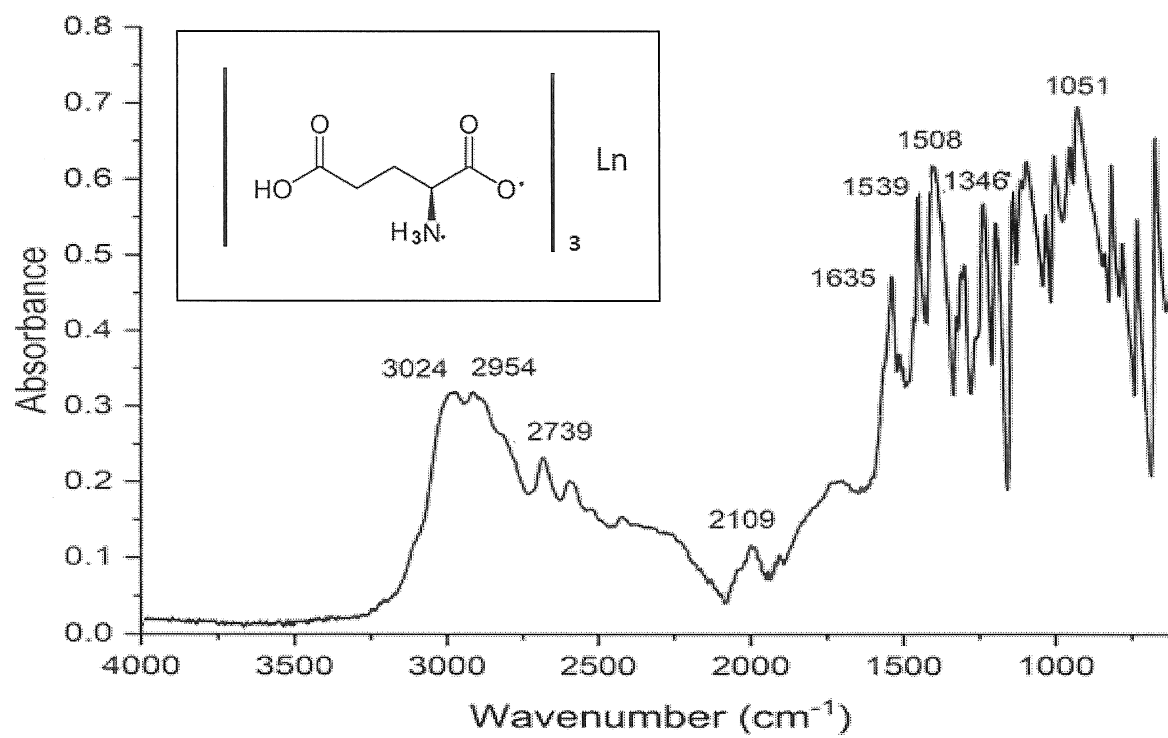


HÌNH 4



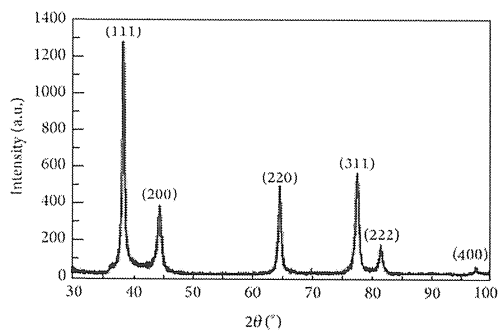
3/5

HÌNH 5

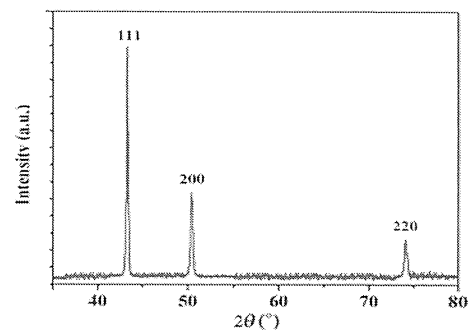


4/5

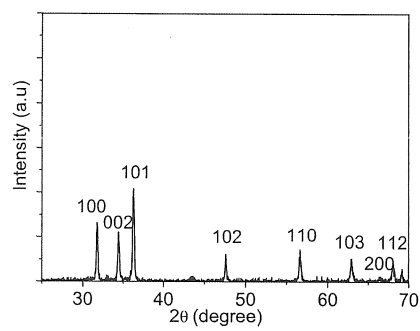
HÌNH 6



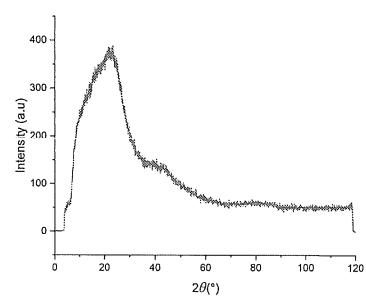
(A)



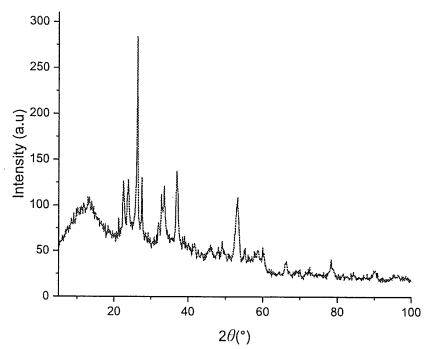
(B)



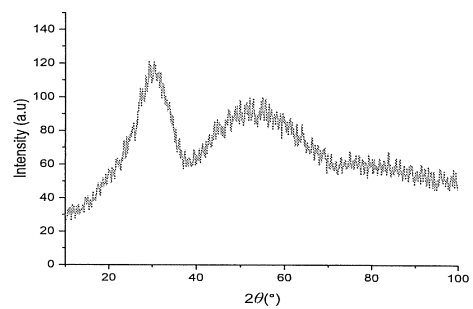
(C)



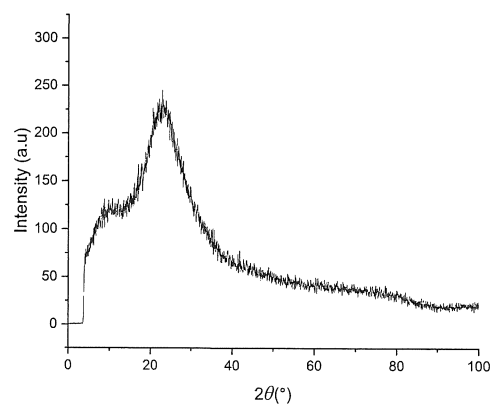
(D)



(E)



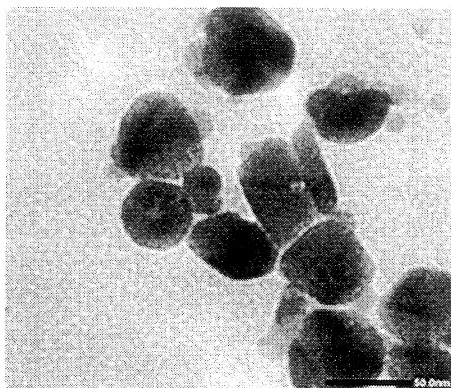
(F)



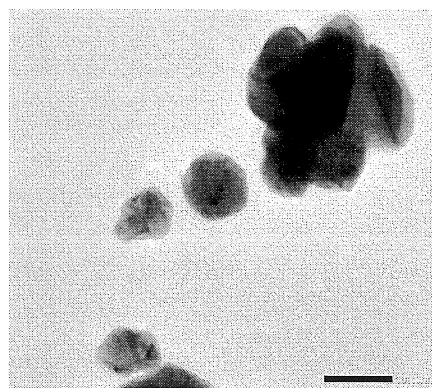
(G)

5/5

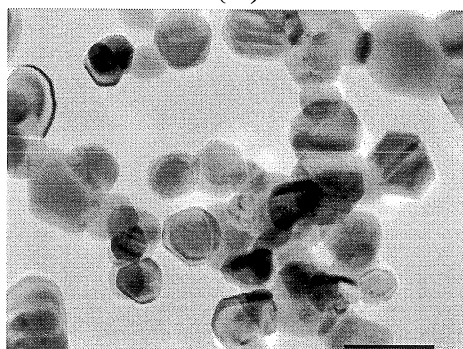
HÌNH 7



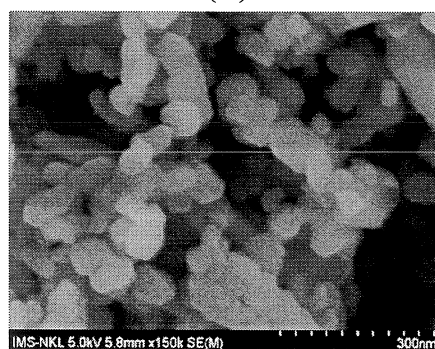
(A)



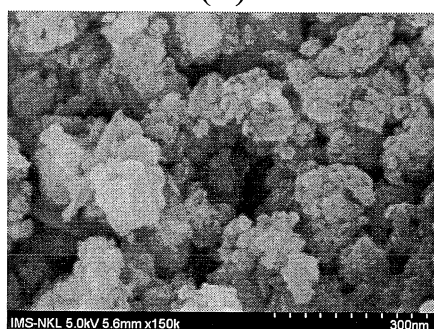
(B)



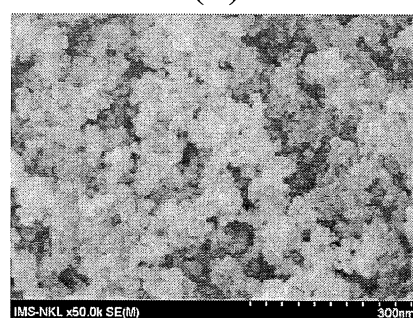
(C)



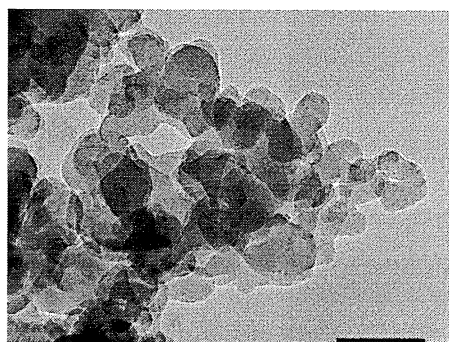
(D)



(E)



(F)



(G)