



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

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

(11)



1-0026046

(51)⁷ B82B 3/00

(13) B

(21) 1-2019-02353

(22) 08/05/2019

(45) 26/10/2020 391

(43) 25/07/2019 376A

(73) Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Viện Khoa học Vật liệu - 18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Đào Ngọc Nhiệm (VN); Đoàn Trung Dũng (VN); Phạm Ngọc Chúc (VN); Nguyễn Thị Hà Chi (VN); Dương Thị Lịm (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT DUNG DỊCH NANO BẠC

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất dung dịch nano bạc bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị bình điện phân có khuấy, được trang bị hai điện cực bằng bạc được nối với nguồn điện một chiều đảo chiều được, nước cất có bổ sung dung dịch glucoza bão hòa với tỷ lệ thể tích nước cất (L): thể tích dung dịch glucoza bão hòa (ml) nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:50 được dùng làm môi trường điện phân;

(ii) gia nhiệt môi trường điện phân đến nhiệt độ 60°C và bắt đầu thực hiện điện phân với dòng điện một chiều, luân phiên đảo cực dòng điện trong suốt quá trình điện phân;

(iii) kết thúc điện phân, gia nhiệt môi trường điện phân đến nhiệt độ đủ để nhiệt phân axit gluconic; và

(vi) lọc dung dịch thu được sau điện phân để loại bỏ các tạp chất kích thước lớn để thu được dung dịch nano bạc.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất dung dịch nano bạc bằng phương pháp điện hóa với nguồn điện áp thấp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Bạc và các kim loại quý hiếm đã được sử dụng từ hàng ngàn năm trước. Nó đã được ứng dụng trong dược phẩm, nha khoa và công nghiệp trang sức, phim ảnh. Các bình được phủ với bạc đã được sử dụng từ thời kỳ xa xưa để chứa nước và rượu. Nano bạc đã được sử dụng rất nhiều trong lĩnh vực y tế, chẳng hạn như băng gạc phủ nano bạc, nước súc miệng chứa nano bạc, để sử dụng làm liền các vết thương, sát khuẩn. Nano bạc cũng được sử dụng trong khử trùng nước, ứng dụng trong phòng và chống bệnh cho tôm, cá. Có xu hướng đòi hỏi dung dịch nano bạc phải có độ tinh khiết cao, không chứa các ion lạ được tạo ra hoặc có sẵn trong quá trình phản ứng.

Hiện nay, rất nhiều các phương pháp sản xuất dung dịch nano bạc đã được áp dụng bao gồm các phương pháp dưới đây.

Phương pháp khử hóa học đã được biết đến từ lâu, chẳng hạn như phương pháp khử dung dịch AgNO_3 bởi dung dịch axit ascorbic tại nhiệt độ 110 đến 150°C được phân bố trong dung dịch gelatin và tạo ra nano bạc có kích thước từ 5,10 đến 124 nm tùy theo nồng độ của dung dịch AgNO_3 . Bên cạnh đó, cũng đã biết phương pháp tạo ra nano bạc bằng cách khử AgNO_3 bởi dung dịch khử NaBH_4 và ổn định keo bằng polyvinyllic (PVA), polyvinylpyrrolidon (PVP), bovin serum albumin (BSA) trong môi trường xitrat và xenluloza. Nhiệt độ của môi trường phản ứng từ 110 đến 130°C. Kích thước nano bạc được tạo ra từ 5,0 đến 40 nm. Phương pháp này tạo ra dung dịch nano bạc có chứa một lượng nhỏ anion nitrat, PVA hoặc PVP và đòi hỏi điều kiện phản ứng tương đối ngặt nghèo.

Phương pháp nổ là phương pháp kích nổ bằng điện áp cao. Chẳng hạn như phương pháp nổ dây bạc có kích thước từ 0,1 đến 0,3 mm trong môi trường nước cất trong bình thể tích 5 lít với nguồn điện áp từ 1000 đến 3000 VDC, được trang bị máy hút chân không để tạo chân không cho quá trình nổ. Kích thước nano bạc đạt được < 50 nm. Phương pháp này tạo ra dung dịch nano bạc có nhiều kích thước khác nhau và tạo ra được dung dịch nano bạc có độ tinh khiết cao không lẫn các ion tạp trong dung dịch. Tuy nhiên, phương pháp đòi hỏi chi phí đầu tư lớn và không phù hợp với điều kiện tại Việt Nam.

Một phương pháp khác nữa là phương pháp ăn mòn vi sóng, theo đó vi sóng được dùng để khử AgNO_3 với chất khử và chất ổn định là carboxymethyl chitosan để tạo ra nano bạc có kích thước từ 2 đến 20 nm. Phương pháp này cũng đòi hỏi chi phí đầu tư lớn và dung dịch nano bạc có độ tinh khiết không cao và rất khó áp dụng vào mô hình công nghiệp.

Các phương pháp nêu trên có một số nhược điểm như có chi phí đầu tư lớn hoặc dễ sản xuất nhưng dung dịch nano bạc tạo ra khó khống chế cỡ hạt, khó kiểm soát lượng tạp chất.

Do đó, có nhu cầu về phương pháp sản xuất dung dịch nano bạc với thiết bị đơn giản để giảm giá thành, tạo ra được dung dịch nano bạc giảm tối đa lượng tạp chất hoặc về cơ bản không chứa tạp chất.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các tác giả sáng chế đã nghiên cứu tìm ra phương pháp sản xuất dung dịch nano bạc phân tán trong nước để có thể ứng dụng trong lĩnh vực y tế. Cụ thể, mục đích sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất dung dịch nano bạc, đặc biệt là dung dịch có nồng độ từ 500 đến 2000 ppm bằng phương pháp điện hóa. Một trong những khác biệt lớn của phương pháp này là không cần đòi hỏi các thiết bị đắt tiền và việc chuẩn bị hóa chất quá phức tạp. Cụ thể,

theo một phương án ưu tiên, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất dung dịch nano bạc bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị bình điện phân có khuấy, được trang bị hai điện cực bằng bạc được nối với nguồn điện một chiều đảo chiều được, nước cất có bổ sung dung dịch glucoza bão hòa với tỷ lệ thể tích nước cất (L) : thể tích dung dịch glucoza bão hòa (ml) nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:50 được dùng làm môi trường điện phân;

(ii) gia nhiệt môi trường điện phân đến nhiệt độ 60°C và bắt đầu thực hiện điện phân với điều kiện:

- điện áp cấp vào điện cực từ 6 đến 48 VDC,
- khống chế nhiệt độ môi trường điện phân không lớn hơn 80°C, và
- đảo cực dòng điện một chiều sau mỗi khoảng thời gian định trước trong suốt quá trình điện phân;

(iii) kết thúc điện phân, gia nhiệt môi trường điện phân đến nhiệt độ đủ để nhiệt phân axit gluconic; và

(vi) lọc dung dịch thu được sau điện phân để loại bỏ các tạp chất kích thước lớn để thu được dung dịch nano bạc.

Theo một phương án ưu tiên khác, thời gian điện phân được thay đổi để làm tăng hay giảm nồng độ nano bạc trong dung dịch, tốt hơn nếu thời gian này nằm trong khoảng từ 1 đến 12 giờ, tốt hơn nữa là 5 đến 10 giờ.

Thời gian giữa mỗi lần đảo cực cũng được thay đổi, miễn sao cho nó ngăn được hiện tượng bạc oxit bám dính trên bề mặt điện cực, tốt hơn nếu thời gian giữa các lần đảo cực dòng điện nằm trong khoảng từ 30 đến 300 giây.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là ảnh TEM của mẫu nano bạc chế tạo bằng phương pháp của sáng chế.

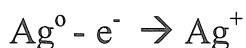
Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của dung dịch nano bạc chế tạo bằng phương pháp của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

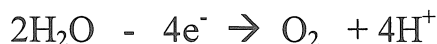
Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết theo từng bước thực hiện và từng phương án ưu tiên.

Trước hết, tác giả sáng chế sẽ giải thích cơ chế của quá trình điện hóa tạo ra dung dịch nano bạc từ bạc kim loại, dựa trên các kiến thức của cá nhân. Cũng cần hiểu rằng, các cơ chế này chỉ nhằm làm rõ cho bản chất của sáng chế, nó không được dùng để giới hạn phạm vi bảo hộ, các giải thích này không được dùng nhằm mục đích giải thích học thuật, và cũng không phải là giải thích đầy đủ cho toàn bộ các quá trình phản ứng diễn ra.

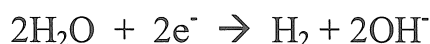
Dưới tác dụng của dòng điện một chiều, dung dịch dạng keo của các hạt bạc được tạo ra. Cụ thể, điện cực bạc anot bị hòa tan theo phản ứng:



Giải thoát khí oxy do quá trình điện phân nước và đồng thời với việc tạo ra màng Ag_2O trên bề mặt của anot



Ion Ag^+ di chuyển đến catot. Các ion Ag^+ sẽ được khử để trở về dạng Ag^0 trên catot và giải thoát các khí hydro



Dạng của các hạt nano bạc qua quá trình hạt nhân hóa và tích tụ dần do lực hấp dẫn Van Der Waals giữa các nguyên tử bạc.

Sự phân tách của các hạt nano bạc từ catot và việc di chuyển thêm được gây ra bởi quá trình khuấy trộn mạnh trong dung dịch. Nhờ sử dụng điện áp, các phản ứng trên xảy ra và dòng điện sẽ tăng liên tục cho đến khi nó đạt mức bão hòa. Phản ứng càng nhanh và giá trị của dòng điện bão hòa sẽ tăng.

Trong giai đoạn này, độ phân cực của dòng trực tiếp giữa các điện cực được thay đổi định kỳ mà giảm đáng kể sự lắng cặn của bạc trên catot, bằng cách đảo chiều dòng điện cấp vào. Ngay khi dòng điện đảo chiều, Ag_2O trên bề mặt của catot bắt đầu giảm nhờ phản ứng với khí hydro:



Tại nhiệt độ môi trường phản ứng trên 50°C , thời gian đảo cực trong vòng 30 đến 300 giây, Tại giá trị nhiệt độ nhỏ hơn, việc lắng cặn của các hạt trong dung dịch làm tăng chi phí do sự lắng cặn màng bạc tại catot và tạo ra nồng độ keo bạc lớn.

Nhiệt độ môi trường phản ứng tốt nhất là được duy trì từ 40 đến 80°C , tốt nhất là lớn hơn 50°C , tốt hơn nữa là từ 60 đến 80°C .

Khi nhiệt độ phản ứng thấp, chẳng hạn dưới 40°C thì quá trình xảy ra phản ứng chậm, khi đó ion bạc sẽ bám trên điện cực âm, dẫn tới hiệu suất tạo nano bạc thấp. Thời gian phản ứng quá dài, thậm chí quá 20 giờ, nên không đem lại hiệu quả sản xuất, không thích hợp để ứng dụng trong thực tế. Khi nhiệt độ phản ứng lớn hơn 80°C quá trình phản ứng xảy ra nhanh, quá trình tạo keo bạc oxit nhanh hơn tốc độ khử về nano bạc nên gây thất thoát nguyên liệu, giảm hiệu quả tạo ra nano bạc. Hiện tượng bám dính cặn trên điện cực có xu hướng tăng nhanh theo sự tăng của nhiệt độ.

Dòng điện áp vào 2 điện cực được khống chế nằm trong khoảng từ 6 đến 48VDC. Nếu điện áp dưới 6VDC thì tốc độ điện phân quá nhỏ, dẫn đến thời gian phản ứng quá dài, không phù hợp với thực tế sản xuất công nghiệp. Nếu điện áp lớn hơn 48VDC thì sẽ làm tăng tốc độ tạo ra keo bạc oxit, tăng tốc độ tạo cặn trên điện cực, tốc độ tạo keo bạc lớn hơn nhiều tốc độ khử thành nano bạc nên sẽ gây thất thoát nguyên liệu bạc. Hơn nữa, điện áp cao cũng làm cho bề mặt điện cực bị ăn mòn lỗ chỗ, gây khó khăn cho công tác vệ sinh sau phản ứng. Tốt nhất, điện áp là 12VDC.

Thời gian điện phân được thay đổi để làm tăng hay giảm nồng độ nano bạc trong dung dịch, tốt hơn nếu thời gian này nằm trong khoảng từ 1 đến 12

giờ, tốt hơn nữa là 5 đến 10 giờ để đạt được dung dịch có nồng độ nano bạc trong khoảng từ 500ppm đến 2000ppm. Việc tính toán nồng độ nano bạc theo thời gian điện phân dễ dàng được thực hiện bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Để ngăn hiện tượng bám dính màng bạc oxit trên điện cực, đẩy lớp bạc oxit này phân tán vào dung dịch, tác giả sáng chế đề xuất việc đảo điện cực của dòng điện một chiều một cách luân phiên nhau. Thời gian đảo phụ thuộc vào lượng màng bạc oxit bám trên điện cực. Theo khảo sát, tốt nhất thời gian này không lớn hơn 300 giây, do quá 300 giây thì lớp màng bạc oxit bám dính trên điện cực quá nhiều, hiệu quả điện phân giảm mạnh. Thời gian ngắn nhất giữa các lần đảo điện cực không bị hạn chế nhưng tốt nhất là nên lớn hơn 30 giây để phù hợp với điều kiện vận hành thực tế.

Để tăng độ dẫn điện trong môi trường điện phân, phân tán đều keo bạc và các hạt nano bạc đều trong dung dịch trong quá trình phát triển hạt, giúp hoàn thiện sáng chế này, tác giả sáng chế đã bổ sung một lượng nhỏ dung dịch glucoza bão hòa vào trong môi trường nước. Do nhiệt độ môi trường điện phân sẽ tăng dần theo thời gian phản ứng, và được khống chế không quá 80°C nên các glucoza vẫn ổn định. Trong quá trình điện phân, các glucoza còn đóng vai trò là chất khử bạc oxit thành nano bạc theo phản ứng:



Nhờ phản ứng này, các keo bạc được chuyển hóa triệt để thành nano bạc, đồng thời giảm dần lượng của glucoza.

Sau phản ứng điện phân, khi các hạt nano bạc đã được phát triển đến cỡ hạt ổn định mong muốn, môi trường phản ứng sẽ được gia nhiệt đến nhiệt độ đủ để nhiệt phân axit gluconic. Tốt nhất, nhiệt độ này nằm trong khoảng từ 100 đến 120°C, để đủ phân hủy các axit gluconic sinh ra từ phản ứng khử nêu trên thành cặn rắn.

Việc bổ sung glucoza được thực hiện ngay từ khi chuẩn bị thiết bị điện phân hoặc bổ sung dạng nhỏ giọt khi bắt đầu quá trình điện phân.

Lượng glucoza thích hợp nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:50, tính theo thể tích nước cất (L) : thể tích dung dịch glucoza bão hòa (ml), tốt nhất là bằng 1:10 để cân bằng việc tạo ra tối đa nano bạc, cũng như lượng glucoza còn dư trong dung dịch.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Hai điện cực bạc được đặt ngập trong nước cất trong bình điện phân hình trụ tròn thể tích 6 lít, chứa 5L nước. Bình điện phân được trang bị máy khuấy từ và bể không chế nhiệt độ. Nguồn điện một chiều 12V, đảo chiều tự động được nối vào hai điện cực bạc với kích thước 100x100 mm, đặt đối diện nhau. Bổ sung 50ml dung dịch glucoza bão hòa.

Trước hết, gia nhiệt môi trường đến 60°C, khuấy đều với tốc độ 650 vòng/phút, sau đó, bật nguồn điện và bắt đầu quá trình điện phân. Thời gian điện phân được thực hiện trong 5 giờ. Sau khoảng 5 phút, điện cực được chuyển đổi nguồn để quá trình khử Ag_2O ở trên điện cực được thay đổi. Nồng độ dung dịch nano bạc được tính theo định luật Faraday.

Kết thúc 5 giờ điện phân, tăng nhiệt độ môi trường đến 120°C, đến khi dung dịch chuyển màu sậm hoặc đen thì dừng phản ứng. Lọc dung dịch thu được bằng lưới lọc cỡ lỗ không lớn hơn 1micron.

Kết quả thu được 5L dung dịch nano bạc có nồng độ 1000 ppm, cỡ hạt trung bình nằm khoảng 40 đến 50nm.

Dung dịch nano bạc này được đem đi phân tích để xác định cỡ hạt của các hạt nano.

Hình 1 là ảnh hình thái vi cấu trúc (TEM) của dung dịch nano bạc được chụp trên máy Jeol 2100. Kết quả Hình 1 thấy rằng các hạt nano bạc được chế tạo bởi phương pháp này có kích thước đồng nhất, dạng hình cầu với cấu trúc đơn tinh thể. Ảnh TEM của mẫu nano bạc chế tạo bằng phương pháp điện hóa với điện áp thấp ở Hình 1 (a,b,c) thang đo 50 nm với độ phóng đại 120.000 lần cho thấy nano bạc thu được có kích thước hạt đồng nhất < 50 nm

với kích thước tựa cầu. Hình 1d là ảnh TEM của mẫu nano bạc với độ phóng đại 600.000 lần ở thang đo 10 nm cho thấy mẫu với các hạt riêng rẽ có kích thước tương ứng 25 - 30 nm.

Qua kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (Hình 2) cho thấy nano bạc chế tạo bằng phương pháp điện hóa với điện áp thấp thu được đơn pha tinh thể Ag (không bị lẫn pha lạ như Ag_2O hay AgOH ,...) với các ô mạng cơ sở đặc trưng tương ứng là (111), (200), (220), (311), (222 và (400).

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Sáng chế đã đề xuất thành công phương pháp sản xuất dung dịch nano bạc từ bạc kim loại có chi phí đầu tư thấp do sử dụng các thiết bị đơn giản, rẻ tiền. Dung dịch thu được có cỡ hạt đồng đều, có nồng độ cao, và dễ dàng điều chỉnh nồng độ dung dịch. Ngoài ra, lượng tạp chất còn dư trong dung dịch cũng dễ dàng được không chế và xử lý đến mức hầu như không còn.

Dung dịch nano bạc theo sáng chế có thể được dùng trong lĩnh vực y tế, bảo quản lương thực, thực phẩm, chăn nuôi, xử lý nước do nano bạc có tính sát khuẩn cao.

Chi phí sản xuất dung dịch nano bạc theo sáng chế được tính toán sơ bộ và so sánh với chi phí của dung dịch cùng loại của Hàn Quốc. Kết quả thể hiện trên Bảng 1.

Bảng 1: So sánh giá thành của dung dịch nano bạc được sản xuất theo sáng chế với dung dịch nano bạc được nhập khẩu từ Hàn Quốc.

Vật Liệu	Nồng độ mg/l	Giá thành của lít dung dịch (đồng)	Ghi chú
Nano bạc nhập khẩu Hàn Quốc	500	1,000,000	Công ty TNHH Thiết bị Y tế và Khoa học Thanh Bình

Nano bạc theo sáng chế	500	150,000	
Nano bạc nhập khẩu Hàn Quốc	1000	2,000,000	Công ty TNHH Thiết bị Y tế và Khoa học Thanh Bình
Nano bạc theo sáng chế	1000	300,000	

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất dung dịch nano bạc bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị bình điện phân có khuấy, được trang bị hai điện cực bằng bạc được nối với nguồn điện một chiều đảo chiều được, nước cất có bổ sung dung dịch glucoza bão hòa với tỷ lệ thể tích nước cất (L) : thể tích dung dịch glucoza bão hòa (ml) nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:50 được dùng làm môi trường điện phân;

(ii) gia nhiệt môi trường điện phân đến nhiệt độ 60°C và bắt đầu thực hiện điện phân với điều kiện:

- điện áp cấp vào điện cực từ 6 đến 48 VDC,
- khống chế nhiệt độ môi trường điện phân không lớn hơn 80°C, và
- đảo cực dòng điện một chiều sau mỗi khoảng thời gian định trước trong suốt quá trình điện phân;

(iii) kết thúc điện phân, gia nhiệt môi trường điện phân đến nhiệt độ đủ để nhiệt phân axit gluconic; và

(vi) lọc dung dịch thu được sau điện phân để loại bỏ các tạp chất kích thước lớn để thu được dung dịch nano bạc.

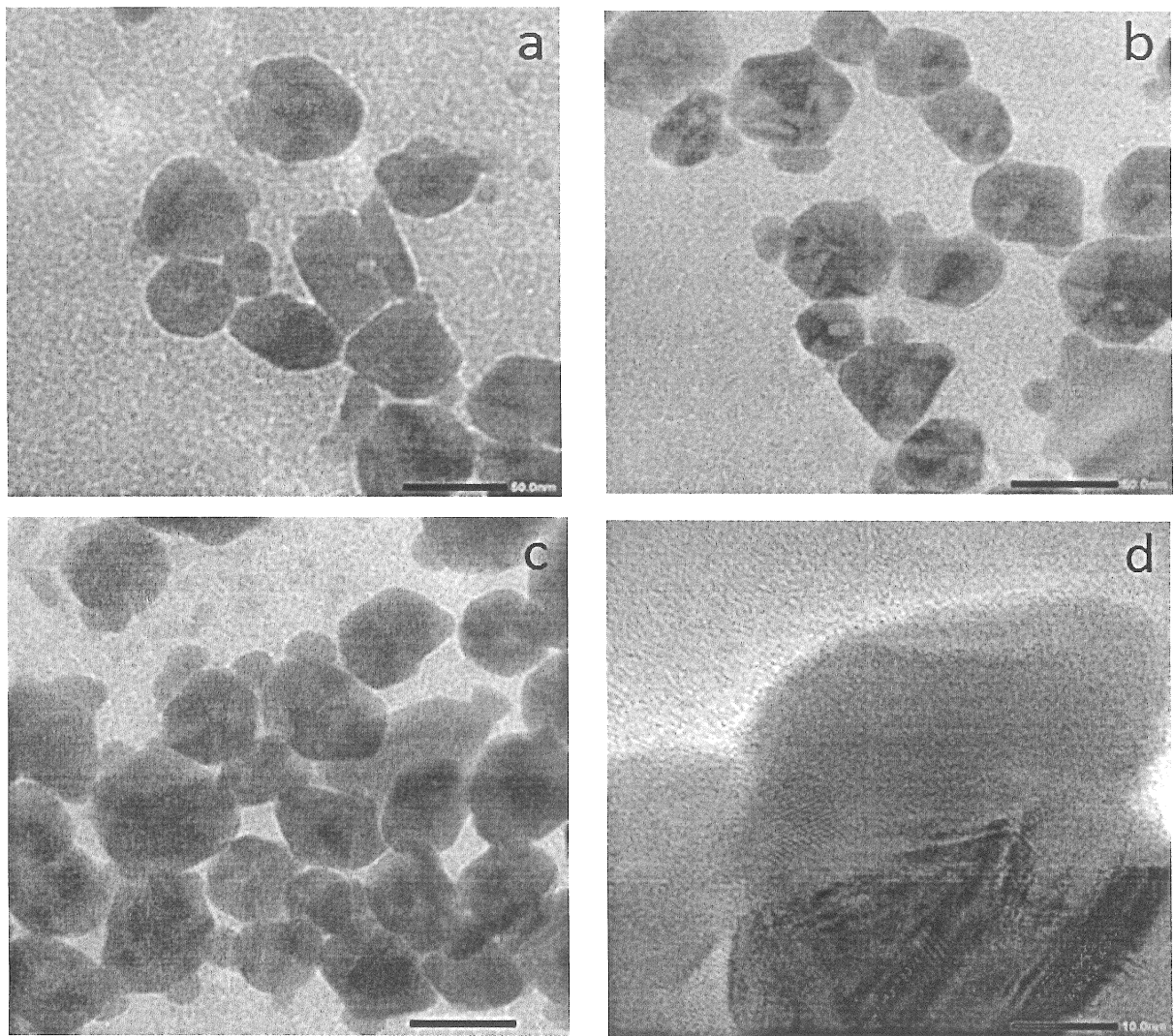
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thời gian điện phân từ 1 đến 12 giờ.

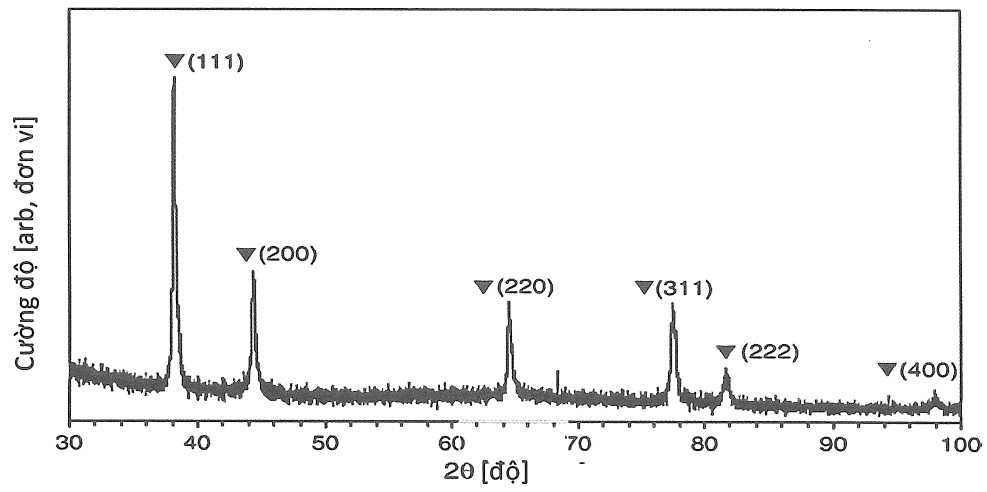
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thời gian điện phân từ 5 đến 10 giờ.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó thời gian giữa các lần đảo cực dòng điện nằm trong khoảng từ 30 đến 300 giây.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ thể tích nước cất (L) : thể tích dung dịch glucoza bão hòa (ml) là 1:10.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó điện áp cấp vào điện cực là 12 VDC.

**Hình 1**



Hình 2