



Original Article

Synthesis and *in vitro* Antifungal Efficacy of Copper-silica Nanocomposites against Pathogenic Fungi of Rice

Nguyen Thi Thanh Hai^{1,*}, Ton Nu My Phuong¹, Nguyen Viet Luong¹,
Đào Khắc Toàn¹, Tran Thai Hoa¹, Nguyen Thi Thu Thuy²

¹University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue, Hue City, Vietnam

²University of Agriculture and Forestry, Hue University, 102 Phung Hung, Hue City, Vietnam

Received 05 April 2020

Revised 02 June 2020; Accepted 02 June 2020

Abstract: In this study, copper-silica nanocomposites were synthesized by using silica nanoparticles extracted from rice husks as carriers for copper nanoparticles. Copper-silica nanocomposites (Cu-silicaNPs) were synthesized by a simple and effectively chemical reduction process with hydrazine as a reducing agent. Cu-silica NPs were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, high-resolution transmission microscopy, infrared spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The average size of nanocomposite materials is about 20 nm. Cu-silica NPs products had a high inhibitory effect on *Pyricularia oryzae* and *Rhizoctonia solani*, causing rice blast and sheath blight.

Keywords: Copper nanoparticles, silica nanoparticles, nanocomposites, antifungal activity, *Pyricularia oryzae*, *Rhizoctonia solani*.

* Corresponding author.

Email address: nguyenthanhhai@hueuni.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5056>

Tổng hợp vật liệu nanocomposite đồng - silica và thử nghiệm khả năng kháng nấm gây bệnh trên cây lúa

Nguyễn Thị Thanh Hải^{1,*}, Tôn Nữ Mỹ Phương¹, Nguyễn Việt Lượng¹,
Đào Khắc Toàn¹, Trần Thái Hòa¹, Nguyễn Thị Thu Thủy²,

¹Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam.

²Trường Đại học Nông lâm, Đại học Huế, 102 Phùng Hưng, Huế, Việt Nam.

Nhận ngày 05 tháng 4 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 02 tháng 6 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 02 tháng 6 năm 2020

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu nanocomposite đồng-silica bằng cách sử dụng các hạt nanosilica tách từ vỏ trấu làm chất mang để gắn các hạt nano đồng. Vật liệu nanocomposite đồng - silica (Cu-silica NPs) được tổng hợp bằng một quy trình khử hóa học đơn giản và hiệu quả với chất khử là hydrazine. Sản phẩm Cu-silica NPs được đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét, hiển vi điện tử truyền qua, hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao, phổ hồng ngoại và tán sắc năng lượng tia X. Kích thước trung bình của vật liệu composite khoảng 20nm. Vật liệu nanocomposite Cu-silica có hiệu lực ức chế cao đối với nấm *Pyricularia oryzae* và *Rhizoctonia solani* gây bệnh đạo ôn và khô vằn trên cây lúa.

Từ khóa: nano đồng, nano silica, nanocomposite, khả năng kháng nấm, *Pyricularia oryzae*, *Rhizoctonia solani*.

1. Mở đầu

Vật liệu nano kim loại thu hút được sự quan tâm lớn trong những năm gần đây do các đặc tính và ứng dụng của chúng trong rất nhiều lĩnh vực như: quang, điện, từ, cơ, xúc tác, mỹ phẩm và công nghệ sinh học [1-3]. Trong số các nano kim loại, nano đồng (CuNPs) là một trong những vật liệu được nhiều sự quan tâm do nó có trữ lượng lớn và giá thành rẻ so với vàng hoặc bạc [4]. Hiện nay, CuNPs được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phân hủy nhiệt [5], phương pháp polyol [6], khử hóa học [7], phương pháp bức xạ [8], nhiệt vi sóng [9], vi nhũ tương [10],...

Tuy nhiên, đồng ở dạng kim loại rất nhanh bị oxy hóa thành các oxit bền về mặt nhiệt động

(Cu_xO (x = 1,2)) [11-13]. Vì vậy, vấn đề thách thức trong quy trình tổng hợp vật liệu CuNPs đó là thu được các hạt nano đồng kim loại ổn định và giảm thiểu sự oxy hóa của chúng. Gần đây, đã có những nghiên cứu cho thấy rằng đồng kim loại có thể không bị thay đổi nếu gắn lên các chất mang như TiO₂, SiO₂ hoặc ZnO [14,15]. Trong số các ma trận này, silica vô định hình đã được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực như tổng hợp silica thủy tinh biến tính hoặc màng silica mỏng [16,17]. Do độ bền nhiệt động của silica và độ bền hóa học đặc biệt của các kim loại biến tính nên làm giảm đáng kể sự giải phóng các ion kim loại từ khối đồng gắn trên silica [14]. Trong những năm gần đây, đã có nhiều nghiên cứu về ứng dụng của vật liệu CuNPs trong lĩnh vực y dược và nông nghiệp do nó có độc tính đối với

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenthanhhai@hueuni.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5056>

vi khuẩn và nấm [18] cao hơn đáng kể so với các loại vật liệu nano khác [19]. Các cơ chế hoạt động sinh học của nó đã được xác định, đặc biệt là các tác động đối với vi sinh vật và tế bào thực vật hoặc động vật. Theo một số nghiên cứu, sự tích tụ và hòa tan của đồng trong màng vi khuẩn làm thay đổi tính thấm của nó, dẫn đến sự giải phóng tiếp theo của các lipopolysaccharit, protein, sinh khối nội bào và sự phân tán của động lực proton trên màng plasma [20]. Một giả thuyết khác cho rằng các loại oxy hoạt động (ROS) được tạo ra hoặc các ion được giải phóng từ hạt nano gây ra quá trình oxy hóa phá hủy cấu trúc tế bào [21]. Sự hấp thụ của các ion kim loại trên bề mặt của vật liệu nano cũng có thể làm giảm sự tạo thành ATP nội bào và phá vỡ sự sao chép DNA [22]. Các ion đồng được giải phóng khỏi bề mặt hạt nano cũng có thể tương tác với các phân tử sinh học chứa photpho và lưu huỳnh như DNA và protein để làm biến dạng cấu trúc và phá vỡ các quá trình sinh hóa của chúng [23]. Mặt khác, vẫn không có dữ liệu đáng tin cậy nào giải thích rõ ràng cơ chế hoạt động của đồng gây ra độc tính tế bào của nó đối với tế bào người. Một số tài liệu cho thấy rằng, độc tính của vật liệu Cu/Cu_xO có thể liên quan đến quá trình oxy hóa do tạo ra các loại oxy hoạt động (ROS) hoặc kích ứng oxy hóa [24]. Các nghiên cứu khác cho thấy mối tương quan giữa độc tính của nó và độ hòa tan tương đối cao của oxit đồng trong môi trường sinh học [19]. Tuy nhiên, tất cả các cơ chế, đặc biệt là trong điều kiện nhiệt độ vẫn chưa được giải quyết một cách đầy đủ và chi tiết.

Silica (SiO₂) đã được nhiều nhà nông học quan tâm, đặc biệt là nano silica vô định hình có hoạt tính cao, cây dễ hấp thụ. Silica giúp cho cây trồng tăng khả năng kháng các loại căng thẳng (plant stress) từ đó tối ưu hóa năng suất cây trồng, tăng hiệu quả kinh tế [25]. Một số nghiên cứu cho rằng silica tạo ra khả năng chống chịu của nhiều loại cây trồng đối với các loại sâu bệnh và côn trùng có hại và có thể đóng góp vào việc giảm tỷ lệ sử dụng thuốc trừ sâu và thuốc trừ nấm bệnh [26]. Cây được cung cấp đủ silica sẽ tạo chất diệp lục thuận lợi, tăng khả năng quang hợp, tăng hiệu quả sử dụng P và N, giảm thiểu sự mất nước nên có khả năng chống hạn, chống nóng,

chống úng tốt, tăng khả năng chống oxy hóa, giảm tác hại do hút quá nhiều Fe, Al và Mn [27]. Riêng đối với cây lúa thì hàm lượng silica có trong cây khá cao, khoảng từ 2,63 % đến 13,13 % [28]. Điều này chứng tỏ, cây lúa có nhu cầu silica khá lớn. Silica có các vai trò chính trong cây lúa như: tổng hợp carbohydrate, tăng năng suất hạt, tổng hợp phenolic và bảo vệ thành tế bào thực vật [29].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu nanocomposite đồng - silica bằng phương pháp khử hóa học với chất khử là hydrazine. Ở đây, chúng tôi sử dụng nano silica được tách trực tiếp từ vỏ trấu để tận dụng nguồn thải của ngành nông nghiệp. Ưu điểm của phương pháp này là điều kiện, thiết bị đơn giản, phản ứng xảy ra nhanh và hiệu quả. Cu-silicaNPs tổng hợp được sử dụng để đánh giá khả năng kháng nấm *Pyricularia oryzae* và *Rhizoctonia solani* gây bệnh đạo ôn và khô vằn trên cây lúa.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

- Vỏ trấu được lấy ở tỉnh Thừa Thiên Huế. Muối đồng (II) sulfate pentahydrate (CuSO₄.5H₂O, độ tinh khiết 98%), hydrazine monohydrate (N₂H₄.H₂O, nồng độ 80%) được sử dụng của hãng Merck (Đức). Amoni hydroxit (NH₄OH, 25%) của Trung Quốc.

- Nguồn nấm *Pyricularia oryzae* và *Rhizoctonia solani* được phân lập từ cây lúa bị bệnh đạo ôn và khô vằn tại Thừa Thiên Huế và được bảo quản ở phòng nghiên cứu bệnh cây, bộ môn bảo vệ thực vật, trường Đại học Nông lâm Huế.

2.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) đo trên máy Field Emission Scanning Electron Microscope S-4800. Ảnh SEM và TEM được chụp trên máy Field Emission Scanning Electron Microscope S-4800 và JEOL 1100. Phổ hồng ngoại (FT-IR) đo trên máy Shimadzu IR Prestige-21. Giải đồ nhiễu xạ XRD xác định cấu trúc tinh

thể của Cu-silica NPs thu được. Ảnh SEM và TEM, HRTEM xác định hình thái cấu trúc và kích thước; phổ EDX phân tích thành phần hóa học của vật liệu.

2.3. Phương pháp tổng hợp vật liệu

2.3.1. Tổng hợp nano silica từ vỏ trấu

Đốt vỏ trấu để thu được tro trấu. Nung tro trấu ở 500°C trong 3 giờ trong điều kiện hiếu khí cho cháy hết cacbon thu được chất rắn màu trắng. Ngâm hỗn hợp này dung dịch HCl 1M trong 2 giờ để loại hết các oxit kim loại. Rửa sạch nhiều lần bằng nước để loại bỏ ion Cl⁻, lọc, sấy khô và nghiền bi, thu được nano silica vô định hình.

2.3.2. Tổng hợp vật liệu nanocomposite đồng - silica

Cân 0,5 g silica cho vào bình tam giác chứa 50 mL nước cất. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ gia nhiệt. Thêm 1.5 mL NH₄OH 5% vào dung dịch trên. Sau đó cho thêm vào 0.5 mL dung dịch CuSO₄.5H₂O 1mM. Lúc này hỗn hợp dung dịch có màu xanh dương do sự tạo thành phức [Cu(NH₃)₄]²⁺. Gia nhiệt hỗn hợp đến 100 °C, sau đó nhỏ từ từ 2 mL dung dịch N₂H₄.H₂O để thực hiện phản ứng [30]. Sau 5 phút, hỗn hợp phản ứng có màu đỏ đặc trưng của nano đồng. Ly tâm, rửa kết tủa bằng ethanol, sấy chân không thu được sản phẩm nanocomposite Cu - silica.

2.4. Phương pháp đánh giá khả năng kháng nấm

Khả năng kháng nấm được đánh giá bằng cách nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Cu-silica NPs đến sự sinh trưởng của nấm *Pyricularia oryzae* và *Rhizoctonia solani*:

Môi trường Potato Dextro Agar (PDA) có bổ sung dung dịch Cu-silicaNPs với các nồng độ 50, 70 và 100 ppm (tính theo nồng độ của Cu²⁺ ban đầu). Các khoanh nấm 7 ngày tuổi có đường kính 6 mm được cấy vào trung tâm đĩa Petri (Ø = 9 cm) chứa môi trường, nuôi cấy ở 28 °C. Theo dõi đường kính tán nấm *Pyricularia oryzae* và *Rhizoctonia solani* và sau 5 ngày nuôi cấy [31]. Khả năng kháng nấm của Cu-silicaNPs được xác định như sau:

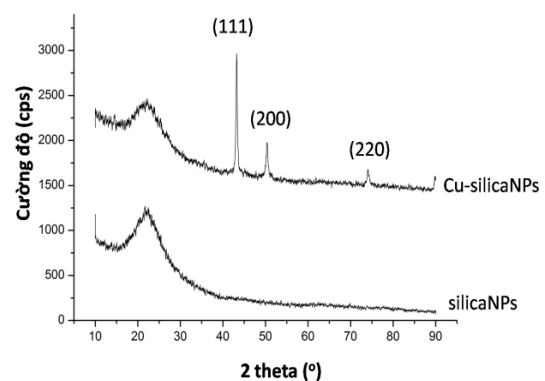
$$HLUC (\%) = \frac{(D-d)}{D} \times 100$$

Trong đó HLUC là hiệu lực ức chế; D (mm) là đường kính khuẩn lạc nấm trên môi trường PDA không bổ sung Cu-silica NPs (đối chứng); d là đường kính khuẩn lạc nấm trên môi trường PDA có bổ sung Cu-silica NPs với các nồng độ khác nhau.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Giảm độ nhiễu xạ XRD

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu silica NPs và Cu-silica NPs. Chúng tôi nhận thấy khi đo XRD ở các góc rộng ($2\theta \div 80^\circ$), ở giản đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu Cu-silica NPs xuất hiện 3 peak tinh thể với cường độ cao nhất hoàn toàn trùng khớp với phổ chuẩn của kim loại đồng tại vị trí các góc $2\theta = 43,23^\circ$ ($d_{hkl} = 2,087 \text{ \AA}$), $2\theta = 50,37^\circ$ ($d_{hkl} = 1,807 \text{ \AA}$), $2\theta = 74,11^\circ$ ($d_{hkl} = 1,277 \text{ \AA}$) tương ứng với mặt (111), (200), (220) thuộc ô mạng Bravais trong cấu trúc lập phương tâm diện của kim loại Cu (JCPDS Card number 04-0836) [32]. Điều này cho phép khẳng định đã có sự hình thành tinh thể Cu trong vật liệu tạo thành. Mặt khác, ở giản đồ XRD này không thấy sự xuất hiện các peak đặc trưng của CuO, Cu₂O hay Cu(OH)₂ chứng tỏ trong vật liệu tổng hợp được thành phần chủ yếu là Cu. Ngoài ra, ở Hình 1 còn xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ tia X có độ rộng bán phổ lớn nằm trong khoảng 19-22°, chứng tỏ vật liệu có kích thước hạt nhỏ và cường độ yếu, gần như vô định hình. Đây chính là peak của silica vô định hình.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu silicaNPs và Cu-Silica NPs.

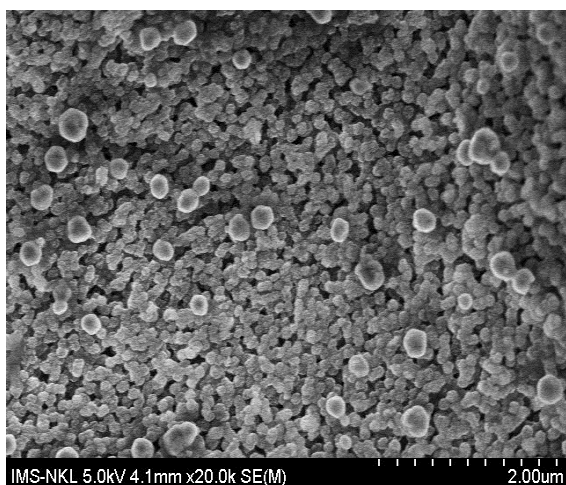
Từ giản đồ nhiễu xạ XRD, sử dụng phương trình Scherer (1) và phần mềm OriginPro 8.5.1 chúng tôi tính được kích thước trung bình của tinh thể nano Cu trong vật liệu nano composite Cu - silica tương ứng là 17 nm.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Trong đó: D là kích thước trung bình của các vi tinh thể (nm); k = 0.9 là hằng số không có thứ nguyên; $\lambda = 0.15406$ nm là bước sóng của tia bức xạ X; β là chiều rộng tại nửa chiều cao của peak (FWHM) (radians); θ là góc nhiễu xạ (radians).

3.2. Ảnh SEM

Ảnh SEM của vật liệu Cu-Silica NPs được thể hiện ở Hình 2. Chúng tôi nhận thấy, các hạt nano Cu-Silica có kích thước khá đồng đều, gần với dạng cầu với đường kính trung bình xấp xỉ khoảng 100 nm và không bị co cụm thành từng đám.



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu Cu-silica NPs.

3.3. Ảnh TEM

Ảnh TEM của mẫu vật liệu silicaNPs và Cu-silicaNPs tổng hợp được đưa ra trong Hình 3. Ảnh TEM cho thấy rõ ràng hơn cấu trúc bên trong của vật liệu. Có thể thấy, vật liệu Cu-silicaNPs thực ra không phải chỉ có các hạt có kích thước xấp xỉ 100 nm như quan sát được ở ảnh SEM, mà các hạt này lại chứa các hạt có kích thước nhỏ hơn, xấp xỉ 20 nm, chúng kết hợp với

nhau để tạo ra hạt lớn hơn như quan sát thấy trong ảnh SEM. Kích thước trung bình của các hạt cầu trong mẫu nano silica (Hình 3a, b) và nanocomposit Cu - silica (Hình 3c, d) đều xấp xỉ khoảng 20 nm chứng tỏ các hạt nano Cu tạo thành cũng có kích thước trung bình khoảng 20 nm và phân bố trong ma trận nano silica. Điều này phù hợp với kích thước trung bình của các tinh thể Cu được tính ở phổ XRD là 17 nm.

3.4. Ảnh HRTEM

Để phân tích rõ hơn cấu trúc của Cu-silicaNPs chúng tôi tiến hành chụp ảnh HRTEM vật liệu, kết quả được thể hiện ở Hình 4. Từ Hình 4a có thể thấy, các hạt Cu-silica NPs tổng hợp được phân bố đồng đều và thể hiện hình thái cầu với đường kính trung bình khoảng 20 nm. Trên các khối cầu này xuất hiện những vùng có các mặt phẳng song song và cách đều nhau, những vùng này chính là tinh thể nano đồng. Những vùng còn lại là silica vô định hình. Qua đó có thể thấy các hạt nano đồng hình thành được gắn trên nền chất mang là các nano silica.

Thông tin cấu trúc khác của vật liệu Cu-silica NPs đã thu được từ hình ảnh HRTEM được hiển thị trong Hình 4b. Khoảng cách d của mạng tinh thể có thể được nhìn thấy rõ ràng, xác nhận các hạt nano đồng được tổng hợp là tinh thể. Khoảng cách d là 0,21 nm đã được tìm thấy bằng cách đo khoảng cách giữa các mặt phẳng như trong Hình 4b. Khoảng cách này phù hợp với các mặt phẳng (111) của pha fcc của kim loại Cu là 0,21 nm [33].

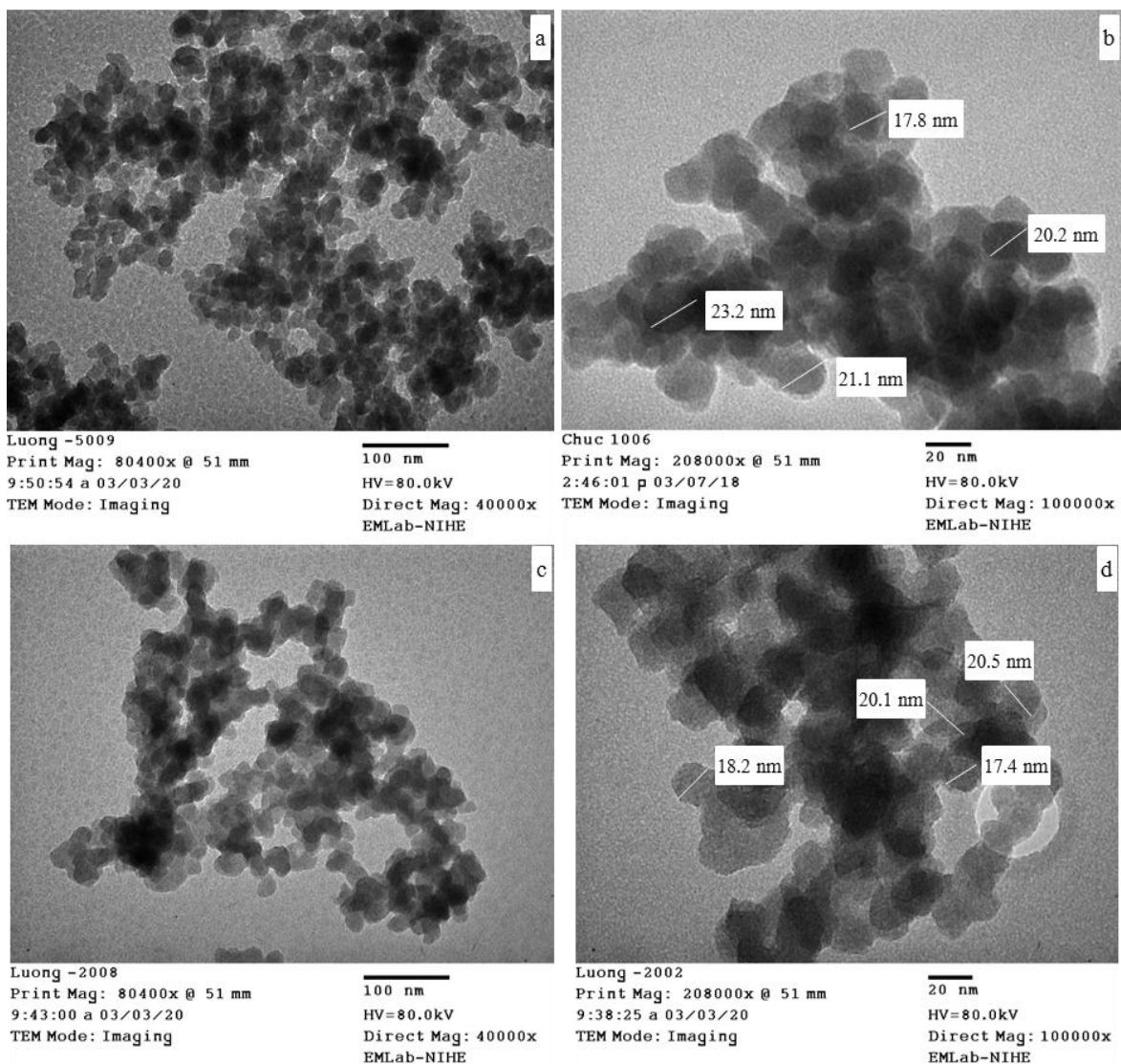
3.5. Phổ hồng ngoại IR

Phổ hồng ngoại của vật liệu silicaNPs và Cu-silicaNPs được thể hiện ở Hình 5. Về cơ bản, phổ IR của silica thể hiện 3 dao động chính của nhóm Si-O-Si nằm trong vùng từ 400 - 1300 cm^{-1} (Hình 5a). Dải nằm trong khoảng 1000 - 1300 cm^{-1} liên quan đến dao động kéo giãn bất đối xứng của Si-O-Si, trong đó các nguyên tử oxy làm cầu nối di chuyển theo hướng ngược với các nguyên tử Si lân cận và gần như song song với các đường Si-Si [34,35]. Dải nằm trong khoảng 800 cm^{-1} được xác định là dao động uốn của Si-

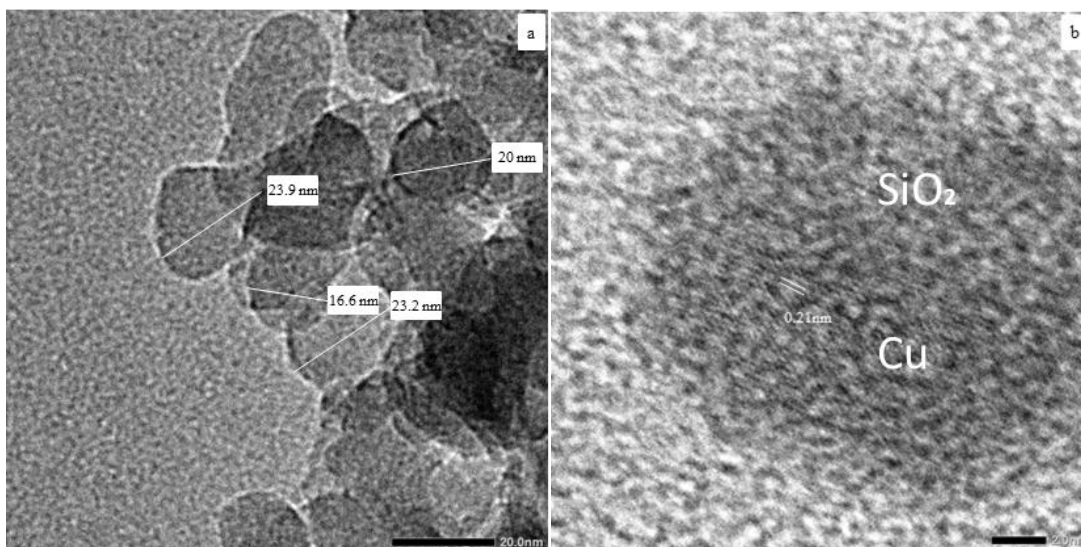
O-Si, trong đó oxy di chuyển xấp xỉ theo đúng các góc vuông đến các đường Si-Si và trong các mặt phẳng Si-O-Si [36]. Cuối cùng, dải nằm xung quanh 460 cm^{-1} chính là dao động biến dạng của Si-O-Si [36]. Ngoài ra, peak rộng tại khoảng 3468 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của nhóm OH và nước có trong vật liệu.

Khi có mặt của Cu trong ma trận silica, vật liệu Cu-silica NPs thể hiện các dao động điển hình như vật liệu silicaNPs, tuy nhiên các peak

đã có sự dịch chuyển số sóng như được thể hiện trong Bảng 1. Dải hấp thụ ở vùng 962.5 cm^{-1} chính là dao động kéo dãn đối xứng của nhóm Si-OH của vật liệu silicaNPs (Hình 5a). Sau khi đưa Cu vào nó sẽ hình thành liên kết dị vòng Si-O-Cu và số sóng dao động của liên kết này dịch chuyển đáng kể về phía 958.6 cm^{-1} (Hình 5b). Điều này có thể gián tiếp khẳng định đã đưa được Cu vào ma trận silica [37]. Hơn nữa, Hình 5b cho thấy không có các peak IR đặc trưng của CuO ở $400, 510$ và 600 cm^{-1} [38].



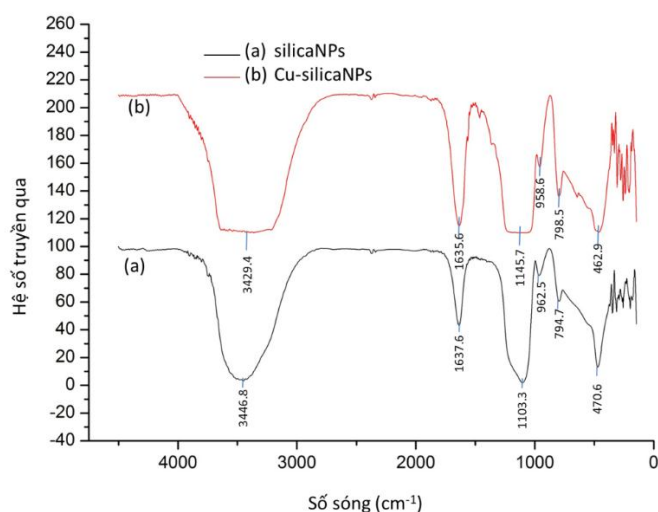
Hình 3. Ảnh TEM của vật liệu: (a, b) silicaNPs và (c, d) Cu-silicaNPs.



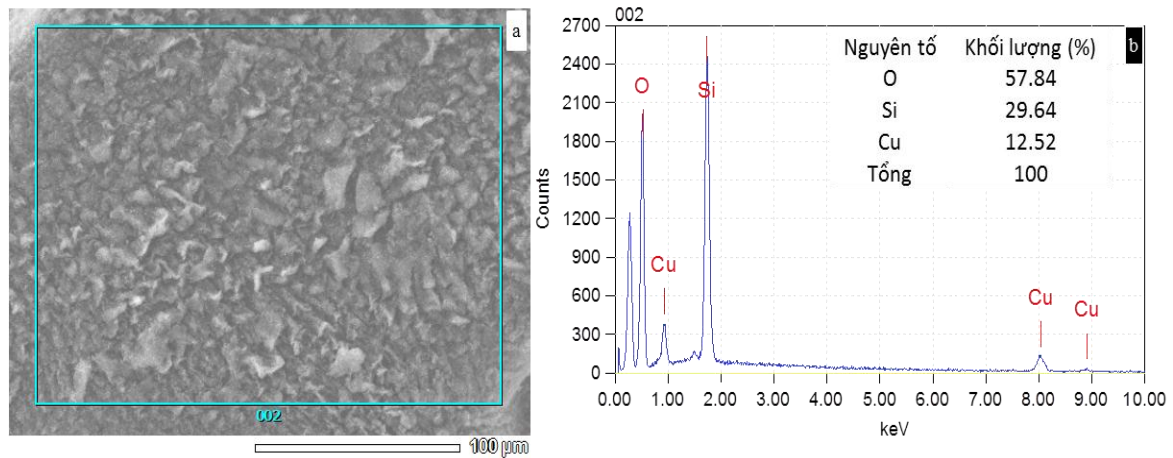
Hình 4. (a) Ảnh HRTEM của vật liệu Cu-silica NPs và (b) khoảng cách d của mạng tinh thể nano đồng.

Bảng 1. Sự dịch chuyển các peak trong phổ IR của vật liệu Cu-silicaNPs

Số sóng (cm ⁻¹)		Mô tả
SilicaNps	Cu-silicaNPs	
3446.8	3429.4	dao động hóa trị của nhóm OH và H ₂ O
1637.6	1636.6	dao động uốn của H ₂ O bao quanh silica
1103.3	1145.7	dao động kéo dãn bất đối xứng của Si–O–Si
962.5	958.6	dao động kéo dãn đối xứng của Si–OH (silicaNPs) và Si–O–Cu (Cu-silicaNPs)
794.7	798.5	dao động uốn của Si–O–Si
470.6	462.9	dao động biến dạng của Si–O–Si



Hình 5. Phổ hồng ngoại của vật liệu: (a) silicaNPs và (b) Cu-silicaNPs.



Hình 6. (a) Ảnh SEM-EDX và (b) phổ EDX của vật liệu Cu-silica NPs.

Bảng 2. Hiệu lực ức chế của Cu-silica NPs đối với nấm *P. Oryzae* và *R. solani* sau 5 ngày cấy

Công thức	Đường kính tản nấm (mm)		Hiệu lực ức chế (%)	
	<i>P. oryzae</i>	<i>R. solani</i>	<i>P. oryzae</i>	<i>R. solani</i>
0 ppm (đối chứng)	80,167 ^a	70,0 ^a	0	0
50 ppm	53,833 ^c	32,4 ^c	40,0	53,71
70 ppm	24,5 ^d	23,5 ^c	76,08	66,43
100 ppm	22,33 ^{de}	16,3 ^f	79,05	76,71

Ghi chú: trong cùng 1 cột, a,b,c...biểu thị mức độ sai khác giữa các công thức có ý nghĩa ở mức 0,05.

3.6. Phổ EDX

Chúng tôi thực hiện đo phổ tán xạ năng lượng tia X để khảo sát thành phần chính của vật liệu nanocomposite Cu-silica (Hình 6). Từ phổ EDX chúng tôi nhận thấy có các peak năng lượng chứa các nguyên tố thành phần O, Si và Cu chiếm tỷ lệ tương ứng là 57,84 %, 29,64 % và 12,52 % khối lượng mẫu vật liệu tổng hợp được.

3.7. Khả năng kháng nấm

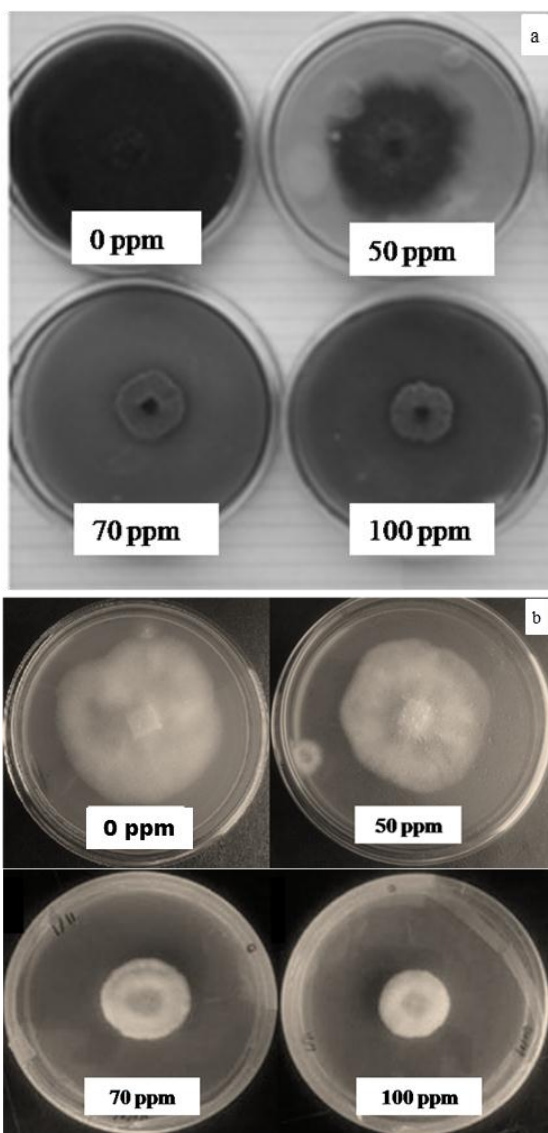
Vật liệu nano composite đồng - silica được thử nghiệm đánh giá khả năng ức chế sự phát triển của nấm *Pyricularia oryzae* và *Rhizoctonia solani* gây bệnh đạo ôn và khô vằn trên cây lúa. Kết quả được trình bày ở Bảng 2.

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy: sau 5 ngày cấy nấm thì thí nghiệm ở đĩa petri có nồng độ Cu-

silica NPs 100 ppm có đường kính tản nấm thấp nhất là 22,33 mm và 16,3 mm tương ứng với nấm *Pyricularia oryzae* và *Rhizoctonia solani*. Công thức đối chứng (0 ppm) có đường kính hệ sợi nấm cao nhất - đạt tối đa (tràn đĩa). Các công thức còn lại đều có đường kính tản nấm thấp hơn công thức đối chứng với mức ý nghĩa thống kê 95%.

Hiệu lực ức chế nấm *Pyricularia oryzae* và *Rhizoctonia solani* của vật liệu Cu-silica NPs với các nồng độ 50 ppm, 70 ppm, 100 ppm đều cao, trong đó cao nhất là nồng độ 100 ppm với hiệu lực ức chế đạt 79,05 % và 76,71 % ở 5 ngày sau cấy.

Như vậy có thể thấy, Cu-silica NPs có khả năng ức chế sự phát triển của nấm *Pyricularia oryzae* và *Rhizoctonia solani*. Khả năng ức chế thể hiện tốt nhất ở môi trường PDA có bổ sung 100 ppm Cu-silica NPs.



Hình 7. Đường kính nấm (a) *Pyricularia oryzae* và (b) *Rhizoctonia solani* với các nồng độ Cu-silica NPs: 0 ppm, 50 ppm, 70 ppm và 100 ppm.

4. Kết luận

Vật liệu nano composite đồng-silica đã được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học. Cấu trúc FCC của các hạt nano đồng được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ XRD. Cu-silica NPs có kích thước trung bình khoảng 20 nm. Vật liệu Cu-silica NPs tổng hợp được có khả năng ức chế sự phát triển của nấm *Pyricularia oryzae* và

Rhizoctonia solani gây bệnh đạo ôn và khô vằn trên cây lúa với nồng độ tối ưu là 100 ppm trong môi trường PDA. Từ kết quả trên cho thấy vật liệu Cu-silica NPs có thể là nguồn vật liệu tiềm năng để ứng dụng trong lĩnh vực bảo vệ cây trồng thay thế các loại thuốc hóa học.

Lời cảm ơn

Các kết quả của bài báo này được nghiên cứu dựa trên sự tài trợ của đề tài khoa học và công nghệ cấp Đại học Huế (Mã số: DHH2019-01-148) và sự tài trợ từ đề tài cấp Bộ, mã số: B2019-DHH-562-06.

Tài liệu tham khảo

- [1] C.P. Poole Jr, F.J. Owens, Introduction to nanotechnology, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.
- [2] M.G. Lines, Nanomaterials for practical functional uses, Journal of Alloys and Compounds 449 (2008) 242-245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.082>.
- [3] S. Yokoyama, H. Takahashi, T. Itoh, K. Motomiya, K. Tohji, Synthesis of metallic Cu nanoparticles by controlling Cu complexes in aqueous solution, Advanced Powder Technology 25 (2014) 999-1006. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.01.024>.
- [4] R. Kaur, C. Giordano, M. Grdzielski, S. K. Mehta, Synthesis of highly stable, water-dispersible copper nanoparticles as catalysts for nitrobenzene reduction, Chemistry - An Asian Journal 9 (2014) 189-198. <https://doi.org/10.1002/asia.201300809>.
- [5] M. Salavati-Niasari, F. Davar, N. Mir, Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition, Polyhedron 27 (2008) 3514-3518. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.08.020>.
- [6] B.K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J. S. Kim, Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, Journal of Colloid and Interface Science 311 (2007) 417-424. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.039>.
- [7] H.X. Zhang, U. Siegert, R. Liu, W. Bin Cai, Facile fabrication of ultrafine copper nanoparticles in organic solvent, Nanoscale Research Letters 4 (2009) 705-708. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9301-2>.
- [8] J. Moghimi-Rad, F. Zabihi, I. Hadi, S. Ebrahimi,

- T. D. Isfahani, and J. Sabbaghzadeh, Effect of ultrasound radiation on the size and size distribution of synthesized copper particles, *Journal of Materials Science* 45 (2010) 3804–3811. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4435-2>.
- [9] N.A. Dhas, C.P. Raj, A. Gedanken, Synthesis, characterization and properties of metallic, *Chem. Mater* 4756 (1998) 1446–1452. <https://doi.org/10.1021/cm9708269>.
- [10] I. Lisiecki, M.P. Pileni, Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors, *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993) 3887–3896. <https://doi.org/10.1021/ja00063a006>.
- [11] S. Jeong et al., Controlling the Thickness of the Surface Oxide Layer on Cu Nanoparticles for the Fabrication of Conductive Structures by Ink-Jet Printing, *Advanced Functional Materials* 18 (2008) 679–686. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700902>.
- [12] C. Salzemann, I. Lisiecki, A. Brioude, J. Urban, M.P. Pileni, Collections of copper nanocrystals characterized by different sizes and shapes: optical response of these nanoobjects, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 13242–13248. <https://doi.org/10.1021/jp048491n>.
- [13] S. Chen, J.M. Sommers, Alkanethiolate-protected copper nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry and solid-state morphological evolution, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 8816–8820. <https://doi.org/10.1021/jp011280n>.
- [14] J. Peszke et al., Unique properties of silver and copper silica-based nanocomposites as antimicrobial agents, *RSC Advances* 7 (2017) 28092–28104. <https://doi.org/10.1039/C7RA00720E>.
- [15] X. Cheng, X. Zhang, H. Yin, A. Wang, and Y. Xu, Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2727–2732. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.125>.
- [16] Y.H. Kim, D.K. Lee, H.G. Cha, C.W. Kim, Y.C. Kang, Y.S. Kang, Preparation and characterization of the antibacterial Cu nanoparticle formed on the surface of SiO₂ nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 24923–24928. <https://doi.org/10.1021/jp0656779>.
- [17] C.C. Trapalis, M. Kokkoris, G. Perdikakis, G. Kordas, Study of antibacterial composite Cu/SiO₂ thin coatings, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003) 1213–1218. <https://doi.org/10.1023/A:1020720504942>.
- [18] N. Cioffi et al., Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 5255–5262. <https://doi.org/10.1021/cm0505244>.
- [19] H. Zhang et al., Use of metal oxide nanoparticle band gap to develop a predictive paradigm for oxidative stress and acute pulmonary inflammation, *ACS Nano* 6 (2012) 4349–4368. <https://doi.org/10.1021/nn3010087>.
- [20] A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M. S. Khan, and A. Memic, Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against gram-positive and -negative bacterial strains, *International Journal of Nanomedicine* 7 (2012) 3527–3535. <https://doi.org/10.2147/IJN.S29020>.
- [21] G. Applerot et al., Understanding the antibacterial mechanism of CuO nanoparticles: revealing the route of induced oxidative stress, *Small* 8 (2012) 3326–3337. <https://doi.org/10.1002/sml.201200772>.
- [22] J.S. Kim et al., Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 3 (2007) 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001>.
- [23] M. Raffi et al., Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against *Escherichia coli*, *Annals of Microbiology* 60(1) (2010) 75–80. <https://doi.org/10.1007/s13213-010-0015-6>.
- [24] M. Dulski et al., Impact of temperature on the physicochemical, structural and biological features of copper-silica nanocomposites, *Materials Science and Engineering C* 107 (2020) 110274. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110274>.
- [25] F. Vandevenne, E. Struyf, W. Clymans, P. Meire, Agricultural silica harvest: have humans created a new loop in the global silica cycle?, *Frontiers in Ecology and the Environment* 10 (2012) 243–248. <https://doi.org/10.1890/110046>.
- [26] J.F. Ma, E. Takahashi, *Soil, fertilizer, and plant silicon research in Japan*, Elsevier, 2002.
- [27] T.T.T. Linh, V.Đ. Quang, The role of silicon in crops, *Proceedings of the National Workshop on Effective Utilization of Fertilizer Van Dien in Vietnam* 28/5/2015 (2015) 268–281. (in Vietnamese)
- [28] F. C. Lanning, Plant constituents, silicon in rice, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 11 (1963) 435–437. <https://doi.org/10.1021/jf60129a024>.
- [29] P.J. Van Soest, Rice straw, the role of silica and treatments to improve quality, *Animal Feed Science and Technology* 130 (2006) 137–171. <https://doi.org/10.1016/j.anifeeds.2006.01.023>.
- [30] M.S. Usman, M.E. El Zowalaty, K. Shamel, N. Zainuddin, M. Salama, N.A. Ibrahim, Synthesis,

- characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles, *International Journal of Nanomedicine* 8 (2013) 4467–4479. <https://doi.org/10.2147/IJN.S50837>.
- [31] R.M.A. Elamawi, R.A.S. El-Shafey, Inhibition effects of silver nanoparticles against rice blast disease caused by *magnaporthe grisea*, *Egypt. J. Agric. Res* 91 (2013) 1271–1281.
- [32] K. Giannousi, G. Sarafidis, S. Mourdikoudis, A. Pantazaki, C. Dendrinou-Samara, Selective synthesis of Cu₂O and Cu/Cu₂O NPs: antifungal activity to yeast *saccharomyces cerevisiae* and DNA interaction, *Inorganic Chemistry* 53 (2014) 9657–9666. <https://doi.org/10.1021/ic501143z>.
- [33] C. Dong, H. Cai, X. Zhang, C. Cao, Synthesis and characterization of monodisperse copper nanoparticles using gum acacia, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 57 (2014) 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.10.025>.
- [34] P.H. Gaskell, J.M. Parker, E. Davis, *Structure of noncrystalline materials*, Cambridge, U. K, 1983.
- [35] A.E. Geissberger, F.L. Galeener, Raman studies of vitreous SiO₂ versus fictive temperature, *Physical Review B* 28 (1983) 3266. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.3266>.
- [36] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, Structural study of sol – gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 475–480. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.010>.
- [37] M. SelvaSelvaraj et al., Synthesis and characterization of Mn–MCM-41 and Zr–Mn–MCM-41, Microporous and mesoporous materials 78 (2005) 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.10.004>.
- [38] P. Worathanakul, D. Trisuwan, A. Phatruk, P. Kongkachuichay, Effect of sol–gel synthesis parameters and Cu loading on the physicochemical properties of a new SUZ-4 zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 377 (2011) 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.034>.