

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

---



**LÊ THỊ ANH PHƯƠNG**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG  
CỦA VẬT LIỆU CARBON CẤU TRÚC NANO  
TỪ NGUỒN CHITIN**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý**

**Mã số: 9 44 01 19**

**HÀ NỘI – 2025**

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

**Người hướng dẫn khoa học 1:** PGS.TS. Nguyễn Đình Thành

**Người hướng dẫn khoa học 2:** TS. Nguyễn Thanh Định

**Phản biện 1:** .....

**Phản biện 2:** .....

**Phản biện 3:** .....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ..... giờ .....', ngày ..... tháng ..... năm 2025.

**Có thể tìm hiểu luận án tại:**

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

## LỜI MỞ ĐẦU

### 1. Lý do chọn đề tài

Vật liệu sinh học có cấu trúc phân cấp lấy ý tưởng từ tự nhiên thường được phát triển bằng cách tự lắp ráp phân tử của các nguyên tố vi mô và nano [1]. Tự lắp ráp nhiều lớp từ polyme sinh học, đặc biệt là các lớp tinh thể lỏng, là một cách mô phỏng sinh học đáng tin cậy để chế tạo vật liệu bền vững với cấu trúc phân cấp, giống như vật liệu sinh học vi mô/nano được tìm thấy trong tự nhiên [2]. Các loại polyme sinh học, đặc biệt là các polysaccharide với cấu trúc phân cấp và khả năng tự lắp ráp, được sử dụng làm khuôn mẫu sinh học và nguồn carbon để tổng hợp vật liệu ở trạng thái rắn với các đặc tính vượt trội nhờ khả năng bắt chước, sao chép và biến đổi [1,2].

Chitin là nguồn polysaccharide phong phú thứ hai trong tự nhiên sau cellulose và là loại polyme sinh học được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau nhờ các đặc tính như tính tương thích sinh học, phân hủy sinh học, không độc, khả năng hấp phụ... [3]. Từ lâu, các nhà khoa học đã phát triển ra các vật liệu mới từ nguồn gốc ban đầu là chitin. Khi thủy phân trong môi trường acid, các sợi chitin vô định hình tự nhiên bị phá vỡ và hình thành các vùng tinh thể với cấu trúc nano hình que. Các tinh thể nano chitin hình que này có thể ổn định trong nước và tự tổ chức thành các tinh thể lỏng (LC) dị hướng ở một nồng độ tới hạn [4]. Năm 1992, Kresge và cộng sự đã có một bước đột phá về tổng hợp khuôn mẫu cho vật liệu xốp – với khả năng đặc biệt là có thể thu giữ các tổ chức tinh thể lỏng có cấu trúc phức tạp khi đông đặc để tạo nên một vật liệu mới. Từ đó, tinh thể lỏng chitin được sử dụng như một khuôn mẫu định hướng cho các vật liệu khác. Ngoài ra, dựa vào khả năng tự lắp ráp do sự bay hơi (EISA), các tinh thể lỏng sau khi trộn lẫn, lắp ráp và bay hơi dung môi sẽ tạo thành một

vật liệu phân lớp và có độ bền cơ học cao hơn các đơn chất ban đầu. Chẳng hạn, lắp ráp các LC của tấm nano GO và sợi nano chitin bằng phương pháp EISA tạo thành một giá đỡ phân lớp cho việc lắp ráp các chất khác để tạo nên vật liệu mới với nhiều ưu điểm nổi trội hơn.  $\text{TiO}_2$  là một oxide kim loại đang được nghiên cứu rộng rãi bởi khả năng xúc tác quang học của nó. Tuy nhiên,  $\text{TiO}_2$  có nhược điểm là chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác quang trong ánh sáng tử ngoại; thêm vào đó, nó khó tách và thu hồi ra khỏi dung dịch sau khi thực hiện phản ứng, dẫn đến khả năng gây ô nhiễm thứ cấp. Việc lắp ráp chất bán dẫn  $\text{TiO}_2$  với các giá đỡ phân lớp thành một vật liệu có cấu trúc giống như xà cừ là một cách tiếp cận khả thi để chế tạo màng quang xúc tác hiệu quả đồng thời cải thiện được nhược điểm của nó. Các tổ hợp nanohybrid  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  này có thể kích hoạt các chức năng như một màng lai vô cơ - hữu cơ quang xúc tác cho các ứng dụng môi trường [5]. Trong các màng dựa trên chitin như vậy, các lớp nano GO có thể chứa các hạt nano  $\text{TiO}_2$  để tạo thành một dị liên kết bán dẫn-graphene với các tương tác hiệp đồng có thể có, điều này có thể tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển giao điện tích điện tích để cải thiện hiệu suất phản ứng [6]. Sự kết hợp bất chước xà cừ này không chỉ có thể tạo ra một loại màng xúc tác quang mới để phân hủy quang hóa, tách nước và xử lý không khí mà còn làm cho chúng hữu ích cho việc lưu trữ và chuyển hóa năng lượng và cảm biến khí.

Chitosan là một dạng deacetyl hóa của chitin, được điều chế bằng cách xử lý chitin với base mạnh. Tương tự như chitin tự nhiên, chitosan vẫn giữ được cấu trúc phân cấp phức tạp và sở hữu những đặc tính có giá trị cao, là một nguồn tài nguyên tái tạo để phát triển các ứng dụng trong truyền tải thuốc, chất tạo gel, chất hấp thụ và công nghệ mô. Ngoài ra, chitosan là một polyme cation, thường được proton

hóa trong acid để hòa tan thành dung dịch đồng nhất. Dung dịch chitosan có tính acid có thể tự lắp ráp bởi chính nó hoặc với các chất phụ gia khi sấy khô để tạo thành màng chức năng với tổ chức phân cấp. Cấu trúc chitosan có thể được sử dụng làm khuôn mẫu cho các vật liệu ở trạng thái rắn để tạo ra các cấu trúc xếp phân cấp với diện tích bề mặt cao. Hơn nữa, chitosan còn là nguồn cung cấp carbon để nghiên cứu và phát triển các loại vật liệu carbon cho ứng dụng lưu trữ và chuyển đổi năng lượng [7]. Sau quá trình carbon hóa và chuyển đổi, cấu trúc xếp phân cấp của đại phân tử chitosan và/hoặc sợi nano có thể được bảo tồn trong vật liệu carbon có nguồn gốc sinh học. Tính chất hóa học bền vững của chitosan, kết hợp với cấu trúc, thành phần và khả năng tự lắp ráp của nó, rất hấp dẫn để khai thác, tận dụng cho việc cải tiến, đổi mới các vật liệu chức năng tiên tiến nhằm tăng cường ứng dụng cho vật liệu. Bản thân chitosan có thể được biến thành dạng hòa tan trong nước để tạo gel, sợi và màng hoặc thậm chí có thể trải qua quá trình carbon hóa để phân hủy thành các thanh nano carbon phát quang [8]. Tuy nhiên, dường như vẫn chưa chú trọng khai thác chức năng của chitosan vừa như là khuôn mẫu vừa là nguồn carbon.

Trên cơ sở các đặc tính trên của chitin và chitosan, Luận án với đề tài: “**Nghiên cứu tổng hợp và định hướng ứng dụng của vật liệu carbon cấu trúc nano từ nguồn chitin**” được thực hiện.

## **2. Mục tiêu nghiên cứu**

- Nghiên cứu tổng hợp nên vật liệu xúc tác quang dựa trên khuôn mẫu có khả năng tự lắp ráp tinh thể lỏng của chitin,  $\text{TiO}_2$  và GO; Đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu trong xúc tác quang học.

- Dựa vào khả năng làm khuôn mẫu và là nguồn carbon của chitosan, tổng hợp vật liệu carbon và silica mao quản trung bình, đồng thời nghiên cứu khả năng ứng dụng của vật liệu carbon mới được tạo ra.

### 3. Nội dung nghiên cứu

Từ các mục tiêu đã đề ra ở trên, luận án được tiến hành nghiên cứu theo các nội dung chính sau:

1. Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu composite  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  từ quá trình tự lắp ráp tinh thể lỏng của các tấm nano graphen oxide (GO), peroxotitane và nano chitin. Đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu trong việc phân hủy quang hóa metyl blue (MB);
2. Tổng hợp vật liệu carbon và màng silica mao quản trung bình từ chitosan và tiền chất silicon alkoxide. Nghiên cứu khả năng ứng dụng như một vật liệu siêu tụ điện.

### 4. Những đóng góp mới của luận án

- Đã chế tạo thành công các màng composite  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  phân lớp phân cấp từ quá trình tự lắp ráp tinh thể lỏng (LC) của chitin, oxide graphene (GO) và peroxotitanate. Quá trình lắp ráp đồng thời nhiều lớp dưới dạng các phiến xếp chồng để mô phỏng cấu trúc xà cừ trong các vật liệu composite graphene/chitin cô đặc. Sự tự lắp ráp của LC GO và LC chitin thành một màng mô phỏng xà cừ linh hoạt bởi các lớp chitin bọc rGO. Tính di động electron nội tại của các tấm nano rGO và độ bền cơ học của các tinh thể nano chitin tạo thành các màng bền vững với chức năng hỗ trợ xúc tác. Vật liệu màng mô phỏng xà cừ này kết hợp đồng nhất với các hạt nano  $\text{TiO}_2$  bằng cách lắp ráp LC đồng thời của GO, chitin và peroxotitanate để tạo ra các hợp chất  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  nhiều lớp có thể hoạt động như một màng quang xúc tác để khoáng hóa các hợp chất hữu cơ. Tích hợp LC tạo ra các cụm phân cấp để tăng tính thấm của màng nanohybrid  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ , cung cấp tiềm năng sử dụng của nó để phát triển trong lĩnh vực quang xúc tác. Vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  lần đầu tiên được sử dụng để phân

hủy quang hóa dung dịch MB với hiệu suất phân hủy cao và khả năng tái chế tốt.

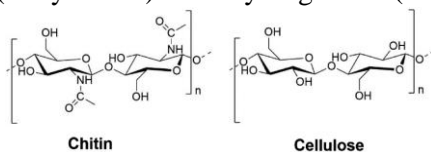
- Đã tổng hợp được vật liệu carbon có cấu trúc mao quản trung bình phân lớp từ chitosan - dẫn xuất của chitin. Các đại phân tử chitosan chiết xuất được có khả năng tự lắp ráp trong môi trường acid tạo thành màng nhựa sinh học chitosan trong suốt, không có vết nứt, linh hoạt sau khi sấy khô và có cấu trúc phân lớp. Tetramethylorthosilicate đã được ngưng tụ trên chitosan trong môi trường acid để đúc thành màng composite silica/chitosan bằng cách tự lắp ráp do bay hơi. Màng silica/chitosan được cacbon hóa thành vật liệu tổng hợp silica/carbon sau đó được sử dụng kiểm để loại bỏ chọn lọc các thành phần silica nhằm tạo ra siêu tụ điện carbon có lỗ xốp trung bình và phân lớp. Sở hữu tính toàn vẹn của đặc tính bán dẫn, vật liệu carbon bền vững có tiềm năng lớn để phát triển vật liệu lưu trữ năng lượng. Bên cạnh đó, quá trình nung màng silica/chitosan trong không khí tạo ra màng silica xốp tự do, có thể nghiên cứu sử dụng làm khuôn cứng, chất hỗ trợ xúc tác, chất hấp phụ và trong sắc ký. Phân tích kính hiển vi điện tử cho thấy các đặc điểm màng mỏng và cấu trúc phân lớp phân cấp của chitosan gốc được sao chép trong các vật liệu silica và carbon có lỗ xốp trung bình bền vững tổng hợp được.

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

### 1.1. Tổng quan về vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ và nghiên cứu ứng dụng

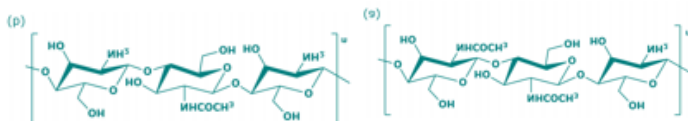
Chitin là carbohydrate tự nhiên nhiều nhất trên Trái đất sau cellulose và là polymer sinh học có trong bộ xương ngoài của động vật có vỏ và côn trùng hoặc trong thành tế bào của nấm. Chitin và cellulose có cấu trúc tương tự nhau: cellulose được tạo ra từ các đơn vị D-glucose

nối với nhau bằng liên kết  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) trong khi chitin được tạo ra nhờ các đơn vị lặp lại 2-(acetylamino)-2-deoxy-D-glucose (hình 1.1) [9].



Hình 1.1. Cấu trúc của chitin (trái) và cellulose (phải)

Khi N-deacetyl hóa một phần chitin sẽ dẫn đến sự hình thành hợp chất dẫn xuất của nó: Chitosan (hình 1.2) - Phản ứng bao gồm sự proton hóa nhóm amino chitin ở vị trí C-2 của glucosamine.



Hình 1.2. Cấu trúc của chitin (a) và chitosan (b) [16]

## 1.2. Tổng quan xúc tác quang

Xúc tác quang là hiện tượng các phản ứng quang hóa học thay đổi tốc độ khi thêm một chất xúc tác có tính bán dẫn vào phản ứng.

Chất nền bán dẫn hấp thụ ánh sáng và đóng vai trò là chất xúc tác cho các phản ứng hóa học được gọi là chất xúc tác quang. Khi chất xúc tác quang tiếp xúc với ánh sáng có bước sóng mong muốn (được cung cấp đủ năng lượng), electron ( $e^-$ ) của vùng hóa trị hấp thụ năng lượng ánh sáng này và bị kích thích lên vùng dẫn tạo ra một lỗ trống ( $h^+$ ) trong vùng hóa trị. Quá trình này dẫn đến sự hình thành trạng thái kích thích ánh sáng và cặp  $e^-/h^+$  được tạo ra. Electron bị kích thích này được dùng cho quá trình khử chất oxy hóa (chất nhận electron) trong khi đó, lỗ trống được dùng trong quá trình oxy hóa các phân tử của chất khử. Đây cũng là ưu điểm của xúc tác quang: vừa cho môi trường oxy hóa vừa cho môi trường khử. Khả năng tạo thành cặp electron/lỗ trống bị kích thích phụ thuộc vào vị trí tương đối của vùng hóa trị và vùng dẫn với thế oxy hóa khử của chất phản ứng.



### 1.3. Tổng quan về vật liệu carbon từ chitosan

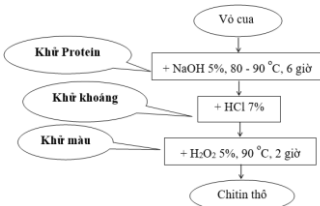
Nghiên cứu về việc sử dụng chitosan làm khuôn mẫu sinh học và nguồn carbon để chế tạo silica và carbon trung mô phân cấp từ các tổ hợp silica/chitosan. Chitosan được chiết xuất hóa học từ vỏ cua được hòa tan trong môi trường axit để ngưng tụ với silica để tạo thành màng hỗn hợp silica/chitosan trong quá trình tự tổng hợp do bay hơi. Các vật liệu tổng hợp được làm nóng trong không khí để loại bỏ khuôn mẫu chitosan nhằm tạo ra màng silica huyền phù phân cấp trong suốt. Các vật liệu tổng hợp được carbon hóa trong môi trường khí nitơ và được xử lý bằng kiềm nóng để ăn mòn silica, và cuối cùng đã thu được màng carbon trung mô phân cấp với hiệu suất siêu tụ điện.

## CHƯƠNG 2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Thực nghiệm

#### 2.1.1. Nguyên liệu và hóa chất

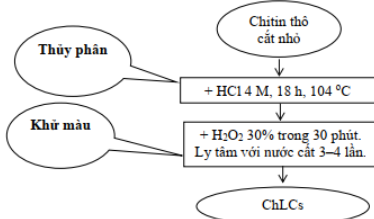
#### 2.1.2. Điều chế chitin thô



Hình 2.1. Vỏ cua sau khi loại protein, khoáng và khử màu (chitin thô)

Sơ đồ 2.1. Quy trình điều chế chitin thô

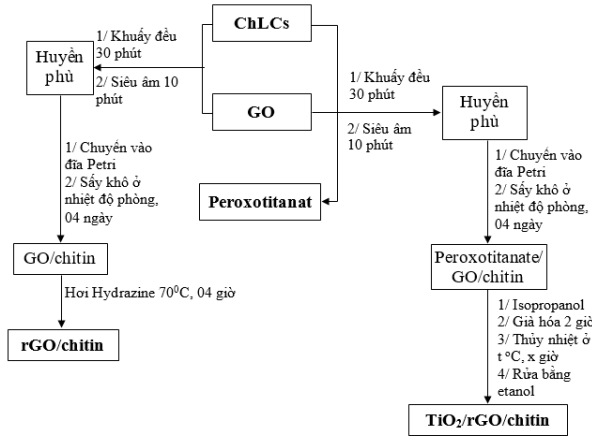
#### 2.1.3. Điều chế tinh thể lỏng chitin và chitosan



Hình 2.3. Chitosan được điều chế từ chitin thô

Sơ đồ 2.2. Quy trình điều chế tinh thể lỏng chitin (ChLCs)

### 2.1.4. Tổng hợp vật liệu $TiO_2/rGO/chitin$ composite và nghiên cứu ứng dụng



Sơ đồ 2.3. Sơ đồ tổng hợp vật liệu rGO/chitin và  $TiO_2/rGO/chitin$

- \* Tổng hợp các tiền chất GO, peroxotitanate.
- \* Tổng hợp vật liệu rGO/chitin và  $TiO_2/rGO/chitin$  (sơ đồ 2.3).
- \* Đánh giá khả năng quang hóa của vật liệu
- \* Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu:
  - Tỷ lệ các thành phần trong vật liệu
  - Nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt.
- \* Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự xúc tác quang hóa
  - Lượng vật liệu xúc tác
  - Nồng độ dung dịch MB ban đầu
  - Xác định điểm đẳng điện  $pH_{pzc}$  của VL và pH của dung dịch
  - Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu.

### 2.1.5. Tổng hợp vật liệu carbon biến tính từ dung dịch chitosan và nghiên cứu ứng dụng trong phân tích điện hóa

Cho 0,62 g TMOS trộn với 10 mL dung dịch chitosan (4,0%, pH ~ 2) ở tỉ lệ silica/chitosan = 40:60 dưới điều kiện khuấy đều ở nhiệt

độ phòng trong vòng 30 phút để tạo hỗn hợp silica/chitosan. Sau đó, hỗn hợp dung dịch này được rót vào đĩa petri nhựa (60 mm) và sấy khô ở nhiệt độ phòng để tạo thành màng silica/chitosan sau 3 ngày.

Để tạo ra carbon, màng composite silica/chitosan được carbon hóa trong điều kiện khí  $N_2$  ở nhiệt độ  $800\text{ }^\circ\text{C}$  trong lò nung ống với tốc độ gia nhiệt là  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  trong vòng 7 giờ để tạo thành màng carbon mao quản trung bình màu đen.

Điều chế với màng silica mao quản trung bình: màng composite silica/chitosan được nhiệt phân trong không khí ở  $550\text{ }^\circ\text{C}$  trong 5 h.

\* Nghiên cứu khả năng ứng dụng: Vật liệu carbon thu được từ chitosan được sử dụng trực tiếp làm điện cực dạng màng mà không cần chất kết dính cho tụ điện.

## **2.2. Các phương pháp phân tích tính chất đặc trưng vật liệu**

### **2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD)**

### **2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)**

### **2.2.3. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)**

### **2.2.4. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)**

### **2.2.5. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourior (FTIR)**

### **2.2.6. Phổ hấp thụ tử ngoại-khả kiến**

### **2.2.7. Phương pháp kính hiển vi quang học phân cực (POM)**

### **2.2.8. Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ $N_2$**

### **2.2.9. Kiểm tra độ bền kéo**

### **2.2.10. Phương pháp von-ampe vòng**

### **2.2.11. Phương pháp xác định điểm điện tích không $pH_{pzc}$**

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Tổng hợp TiO<sub>2</sub>/rGO/chitin và nghiên cứu ứng dụng

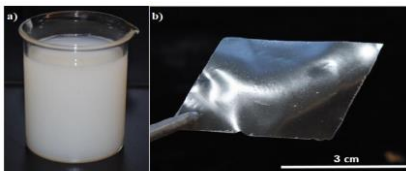
Trong phần nội dung này, tinh thể lỏng chitin được nghiên cứu sử dụng như một giá đỡ phân lớp và chất định hướng cấu trúc, kết hợp với peroxotitanat và graphene oxit bằng phương pháp tự lắp ráp do bay hơi (Evaporation-Induced Self-Assembly - EISA) và thủy nhiệt để tổng hợp vật liệu TiO<sub>2</sub>/rGO/chitin có khả năng xúc tác quang học. Các tiền chất như tinh thể lỏng chitin và các tinh thể lỏng của graphene oxit, peroxotitanat được tổng hợp và đặc trưng tính chất. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu đã được khảo sát, bao gồm thời gian và nhiệt độ thủy nhiệt, tỉ lệ các thành phần trong vật liệu. Khả năng xúc tác quang học của vật liệu cũng được thử nghiệm trên đối tượng là metylene blue.

#### 3.1.1. Điều chế tiền chất

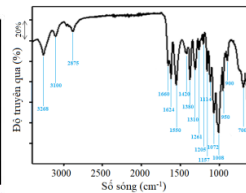
##### 3.1.1.1. Chitin và tinh thể lỏng chitin

Huyền phù chitin thu được có màu trắng sữa, khi nồng độ đạt đến mức tới hạn ~6,6%, pH ~4 sẽ hình thành tinh thể lỏng trục song song.

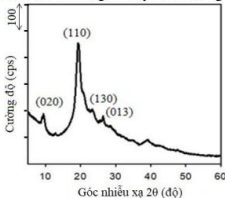
Tinh thể chitin lỏng được đánh giá qua các đặc trưng sau: phổ FTIR, XRD, TEM và SEM.



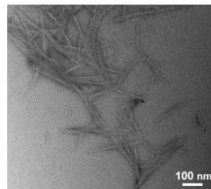
Hình 3.1. Tinh thể lỏng chitin phân tán trong nước (a) và màng lắp ráp (b)



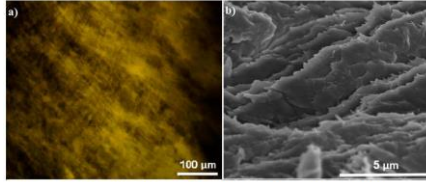
Hình 3.2. Phổ FTIR của tinh thể lỏng chitin



Hình 3.3. Giải đồ XRD của tinh thể lỏng chitin

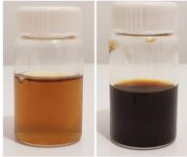


Hình 3.4. Hình ảnh TEM của tinh thể lỏng nano chitin hình trục quay

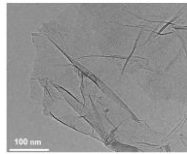


Hình 3.5. a) Hình ảnh POM và b) Hình ảnh SEM của màng chitin thu được bằng phương pháp EISA.

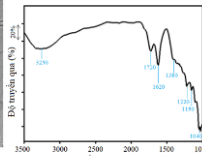
### 3.1.1.2. Graphene oxit (GO)



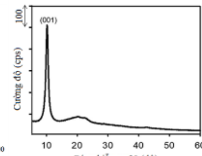
Hình 3.6. Dung dịch nước GO ở các nồng độ 0,1% (trái) và 1,0% (phải)



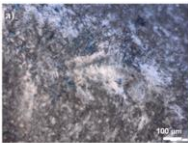
Hình 3.7. Hình TEM của lớp Graphene oxide (GO)



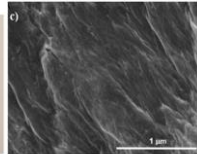
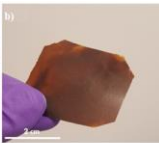
Hình 3.8. Phổ IR của các tấm nano GO



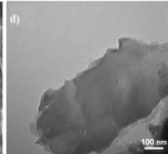
Hình 3.9. Giản đồ XRD của GO



Hình 3.10. Tinh thể GO tự lắp ráp: a) Hình ảnh POM; b) Ảnh của mảng ảnh

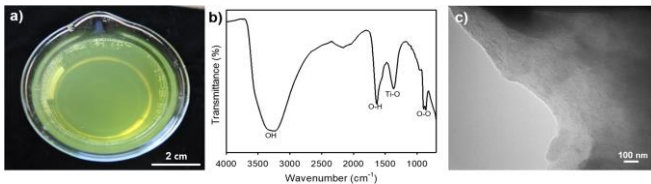


Hình 3.10. Tinh thể GO tự lắp ráp: c) ảnh SEM; d) ảnh TEM



GO sau tổng hợp được phân bổ lại trong nước để tạo thành huyền phù GO đồng nhất, màu cam nhạt mà không có bất kỳ kết tủa hoặc tách pha nào. Dung dịch nước GO loãng có xu hướng trở nên nhớt hơn ở nồng độ cao ( $\geq 1,0\%$ ), nhưng nó vẫn giữ được tính phân tán hơn là dạng keo hóa (Hình 3.2.a).

### 3.1.1.3. Peroxotitanate



Hình 3.11. Các hình ảnh của peroxotitanat.

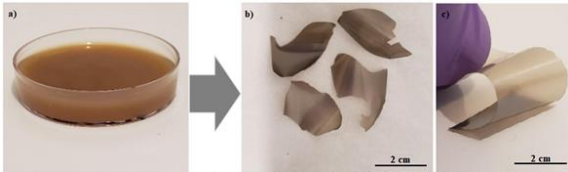
Hợp chất peroxotitanate được điều chế bằng cách xử lý kiềm thủy nhiệt đối với  $\text{TiO}_2$  rắn, sau đó là quá trình oxy hóa bằng  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Sản phẩm được hòa tan trong nước để tạo thành dung dịch peroxotitanat màu vàng đồng nhất (Hình 3.11).

### 3.1.2. Một số tính chất đặc trưng của vật liệu

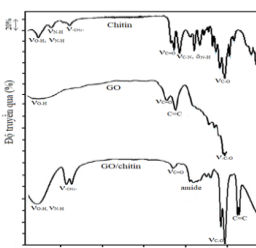
#### 3.1.2.1. Màng GO/chitin composite

Màng GO/chitin thu được không bị nứt trên kích cỡ vài  $\text{cm}^2$  và có bề mặt tương đối nhẵn (hình 3.12a). Phổ hồng ngoại (Hình 3.13) và phổ PXRD (Hình 3.14) của vật liệu GO/chitin thể hiện các đỉnh dao động và các đỉnh đặc trưng của chitin và GO cho thấy màng GO/chitin là hỗn hợp được lắp ráp từ các tinh thể lỏng của nano GO và chitin.

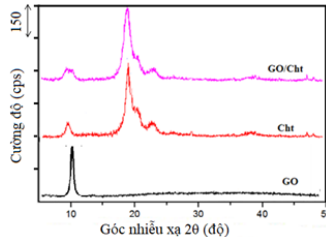


Hình 3.12. a) Hỗn hợp graphene oxide/huyền phù chitin tự lắp ráp, b) Màng graphene oxide/chitin không có vết nứt và c) có khả năng uốn cong.

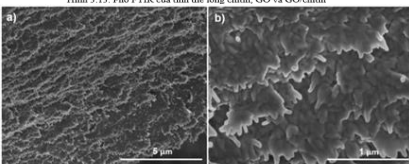
Hình ảnh SEM (Hình 3.15) khẳng định sự bảo toàn cấu trúc của 2 tiền chất trong quá trình lắp ráp nhờ tự ngưng tụ. Đường TGA (Hình 3.16) cho thấy độ bền nhiệt của hỗn hợp GO/chitin lớn hơn nhiều so với GO ban đầu.



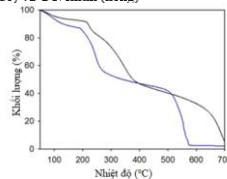
Hình 3.13. Phổ FTIR của tinh thể lỏng chitin, GO và GO/chitin



Hình 3.14. Giản đồ PXRD của GO (đen), chitin (đỏ) và GO/chitin (hồng)

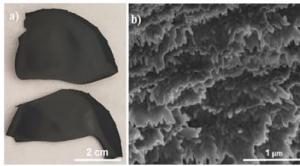


Hình 3.15. Hình SEM mô tả cấu trúc phân lớp của màng tổng hợp graphene oxide/chitin bất chước xà cừ ở hai độ phóng đại khác nhau.

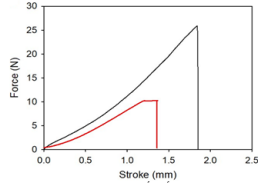


Hình 3.16. Đường cong TGA của graphene oxide/chitin (màu đen) và graphene oxide (màu xanh lam).

Khử hỗn hợp GO/chitin bằng cách cho tiếp xúc với hơi của hydrazine ở 70 °C trong 4 giờ để chuyển thành rGO (GO dạng khử), và do đó có thể thu được màng rGO/chitin chắc chắn hơn. Màng chuyển màu từ nâu sang đen trong quá trình khử và tính linh hoạt cơ học và hình dạng của nó vẫn giữ nguyên vẹn. Kiểm tra độ bền kéo cho thấy màng rGO/chitin bền hơn GO.

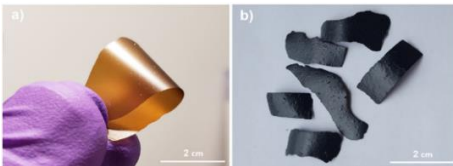


Hình 3.17. Hình ảnh của màng graphene/chitin (a) và Hình SEM (b) thu được sau khi khử bằng hơi hydrazin ở 70°C.

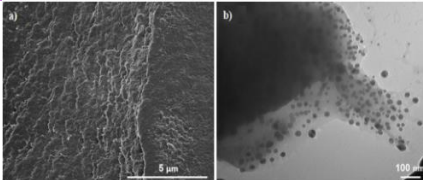


Hình 3.18. Đường cong ứng suất-biến dạng siêu nhỏ của màng rGO/chitin (màu đen) và GO tinh khiết (màu đỏ)

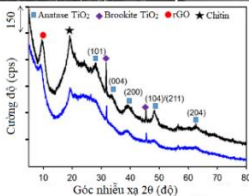
### 3.1.2.2. Vật liệu $TiO_2/rGO/chitin$ composite



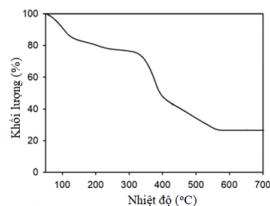
Hình 3.19. Màng peroxotitanate/GO/chitin (a) và màng  $TiO_2/rGO/chitin$  (b)



Hình 3.20. Hình ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu  $TiO_2/rGO/chitin$



Hình 3.21. PXRD của màng peroxotitanate/GO/chitin (xanh dương) và của  $TiO_2/rGO/chitin$  (màu đen)



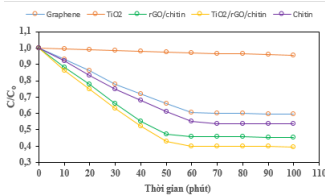
Hình 3.22. Đường cong TGA của màng  $TiO_2/rGO/chitin$

Màng  $TiO_2/rGO/chitin$  thu được vẫn còn nguyên vẹn sau khi thủy nhiệt và chắc chắn hơn so với mẫu nguyên sinh, nhưng vẫn linh hoạt do các tổ hợp lai vô cơ-hữu cơ (Hình 3.19).

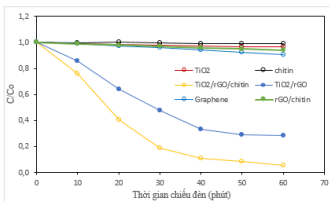
Hình ảnh SEM (Hình 3.20a) cho thấy các vật liệu tổng hợp  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  đã được điều chế có cấu trúc lớp bất chước xà cừ, giống như cấu trúc của  $\text{GO}/\text{chitin}$  và có các hạt nano  $\text{TiO}_2$  nhỏ lắng đọng trên các sợi nano chitin được bọc nano graphene. Hình ảnh TEM (Hình 3.20b) của tổ hợp  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  cho thấy các hạt nano  $\text{TiO}_2$  lắng đọng trên các lớp của tổ hợp  $\text{rGO}/\text{chitin}$ . Phân tích PXRD (Hình 3.21) cho thấy cấu trúc tinh thể của  $\text{GO}$  và chitin trong vật liệu tổng hợp được gần giống cấu trúc trong các mẫu ban đầu. Giảm đồ TGA xác nhận vật liệu ổn định nhiệt ở  $340^\circ\text{C}$  và bắt đầu phân hủy cho đến  $550^\circ\text{C}$ .

### 3.1.2.3. Khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu

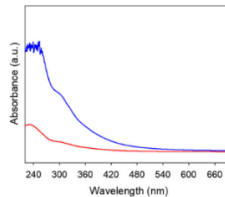
Vật liệu tổng hợp  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  hấp phụ (trong tối) và phân hủy quang (khi chiếu sáng) các phân tử MB mạnh hơn graphene đơn lẻ và không hấp phụ không đáng kể trên P25 (Hình 3.23, 3.25). Vật liệu tổng hợp có khả năng hấp thụ cả tia UV và ánh sáng khả kiến để tạo ra nhiều cặp electron-lỗ trống (phương trình 3.1 – 3.7) dẫn đến hoạt tính quang hóa của vật liệu (Hình 3.24, 3.26).



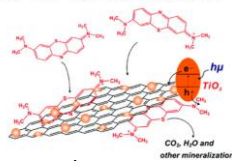
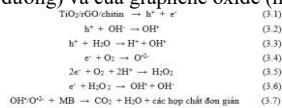
Hình 3.23. Sự hấp phụ MB lên các loại vật liệu theo thời gian



Hình 3.25. Sự khử màu xúc tác quang của xanh methylen theo thời gian chiếu đèn của các vật liệu khác nhau



Hình 3.24. Phổ UV-Vis của  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  (xanh dương) và của graphene oxide (màu đỏ)



Hình 3.26. Cơ chế phân hủy quang học của MB

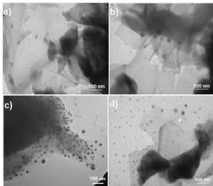


### 3.1.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu

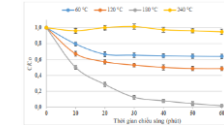
#### 3.1.3.1. Tỷ lệ các thành phần trong vật liệu

Tỷ lệ các thành phần trong vật liệu được đánh giá bằng cách xác định nồng độ thuốc thử MB bị tiêu hao sau mỗi thời gian phản ứng và dưới điều kiện chiếu ánh sáng từ đèn Hg 100 W. Kết quả tối ưu cho tỷ lệ các thành phần là  $V_{\text{peroxo}}:V_{\text{GO}}:V_{\text{Ch}}=10:6:1,5$ .

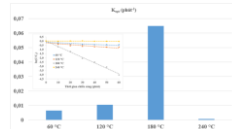
#### 3.1.3.2. Nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt



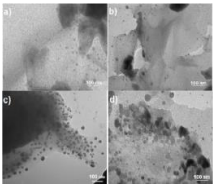
Hình 3.30. Hình ảnh TEM của các mẫu vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  theo nhiệt độ HTC



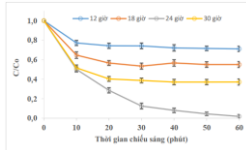
Hình 3.31. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian phản ứng trên từng mẫu ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau



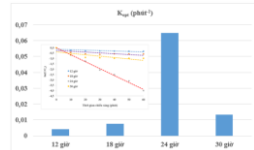
Hình 3.32. Hằng số động học của vật liệu ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau



Hình 3.33. Hình ảnh TEM của các mẫu vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  theo thời gian HTC



Hình 3.34. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian phản ứng trên từng mẫu ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau



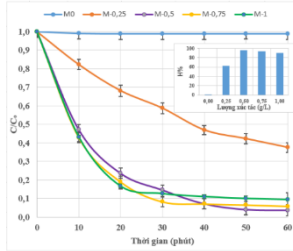
Hình 3.35. Hằng số động học của vật liệu ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau

Dựa vào hình thái của vật liệu quan sát được qua hình ảnh TEM và kết quả phân hủy MB của từng loại vật liệu, có thể rút ra được điều kiện thủy nhiệt để tạo vật liệu là nhiệt độ 180 °C và thời gian 24 giờ.

### 3.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến xúc tác quang học của vật liệu

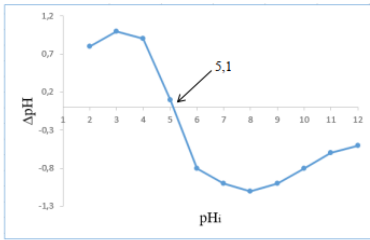
#### 3.1.4.1. Lượng vật liệu xúc tác cho phản ứng xúc tác quang học

Lượng xúc tác cần thiết khảo sát được là 0,5 g/L cho dung dịch MB có nồng độ 20 mg/L.

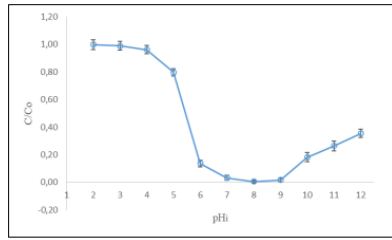


Hình 3.36. Ảnh hưởng của lượng  $TiO_2/rGO/chitin$  đến hiệu suất phân hủy MB

### 3.1.4.2. Ảnh hưởng của pH



Hình 3.37. Đồ thị xác định  $pH_{pzc}$  của vật liệu  $TiO_2/rGO/chitin$



Hình 3.38. Ảnh hưởng của pH đến khả năng phân hủy MB

Giá trị độ đẳng điện của vật liệu là 5,1, pH của dung dịch MB

trong khoảng 6 – 7.

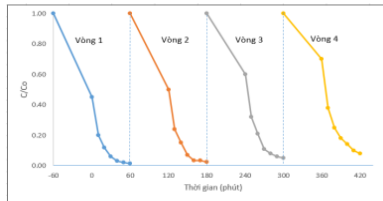
### 3.1.4.3. Ảnh hưởng của dung dịch MB ban đầu

Nồng độ dung dịch MB ban đầu khảo sát được là 20 mg/L.

Bảng 3.4. Kết quả khảo sát nồng độ MB ban đầu

Lượng MB (mg/L)	10	15	20	25	30
C/Co	0,043	0,038	<b>0,043</b>	0,116	0,130
H%	95,71	96,33	<b>96,36</b>	88,33	86,67

3.1.4.4. Khả năng tái sử dụng vật liệu: Sau 4 chu kì, hiệu suất phân hủy MB giảm không đáng kể cho thấy khả năng tái sử dụng vật liệu cao trong việc ứng dụng để xử lý MB.

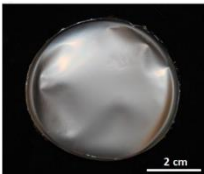


Hình 3.40. Các vòng xúc tác quang học lặp lại của mẫu vật liệu

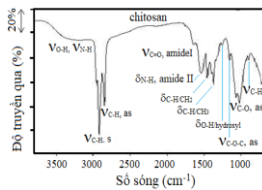
## 3.2. Tổng hợp vật liệu carbon biến tính từ dung dịch chitosan và nghiên cứu ứng dụng vật liệu điện cực

### 3.2.1. Tổng hợp màng chitosan

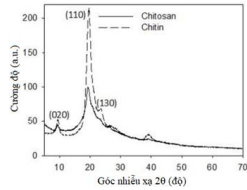
Màng chitosan thu được trong suốt, dẻo, không nứt gãy (hình 3.41). Phổ IR (hình 3.42) của màng cho thấy các dao đặc trưng của chitosan ở các số sóng  $3650\text{-}3140\text{ cm}^{-1}$ ,  $2930\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{-}1548\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với liên kết của nhóm O-H/hydroxyl và N-H/amin, liên kết C-H và các nhóm amide. Giản đồ XRD (hình 3.43) của chitosan vẫn giữ nguyên các đỉnh nhiễu xạ chính của màng chitin nhưng cường độ giảm mạnh. Hình SEM và TEM (hình 3.44-45) cho thấy cấu trúc phân lớp của chitosan.



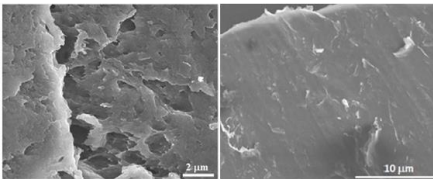
Hình 3.41. Ảnh chụp màng chitosan điều chế từ vỏ cua



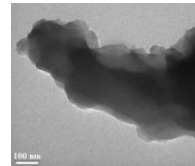
Hình 3.42. Phổ IR của chitosan



Hình 3.43. Phổ PXRD của chitin và chitosan

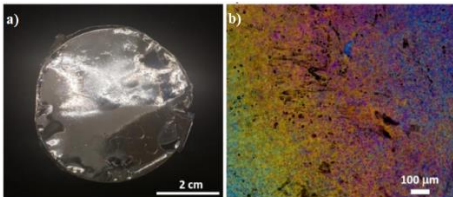


Hình 3.44. Ảnh SEM của màng chitosan phân lớp

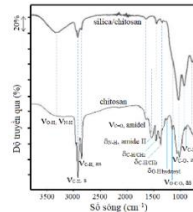


Hình 3.45. Ảnh TEM của màng chitosan phân lớp

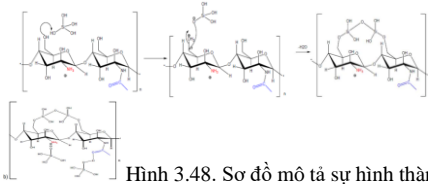
### 3.2.2. Chế tạo màng silica/chitosan



Hình 3.46. Màng silica/chitosan tự lắp ráp: (a) Ảnh chụp; (b) ảnh POM



Hình 3.47. Phổ IR của màng silica/chitosan



Hình 3.48. Sơ đồ mô tả sự hình thành (a) và các liên kết (b) trong màng chitosan-silica

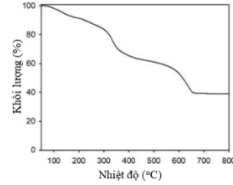


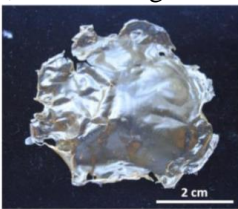
Figure 3.49. Đường cong TGA của composite silica/chitosan

Quá trình bay hơi gây ra sự tự lắp ráp của TMOS với chitosan có tính acid tạo thành màng silica/chitosan. Các mẫu silica/chitosan thu được được đem đi phân tích đặc tính hình thái và cấu trúc. Kết quả thể hiện ở Hình 3.46 - 3.49.

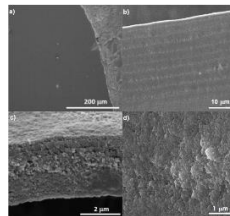
Các kết quả phân tích cho thấy đã có sự kết hợp giữa chitosan với silica qua các liên kết hydro hoặc tương tác Van der Waals của các nhóm OH, NH<sub>2</sub> của chitosan với các nhóm silanol của silica.

### 3.2.3. Màng silica mesoporous

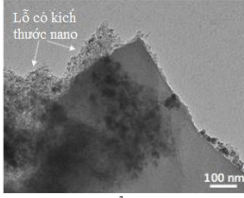
Màng silica thu được sau khi nung trong thời gian 5 giờ ở 550 °C có dạng tương tự như mẫu ban đầu nhưng bị co lại về thể tích do sự phân hủy hoàn toàn chitosan (Hình 3.50). Quan sát hình ảnh SEM (Hình 3.51) và TEM (Hình 3.52) cho thấy màng silica đã sao chép được cấu trúc phân lớp của chitosan. Trên giản đồ XRD (Hình 3.53), xuất hiện một peak ở  $2\theta = 23^\circ$  đặc trưng cho silica. Dựa vào đường cong hấp phụ - giải hấp phụ (Hình 3.54) cho thấy màng silica thu được có diện tích bề mặt là 280 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.



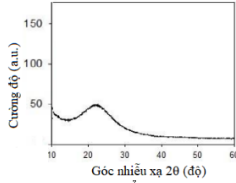
Hình 3.50. Hình ảnh màng silica



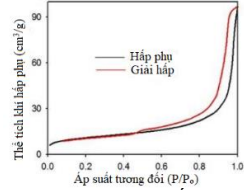
Hình 3.51. Ảnh SEM của màng silica mesoporous phân lớp



Hình 3.52. Ảnh TEM của màng silica mesoporous phân lớp



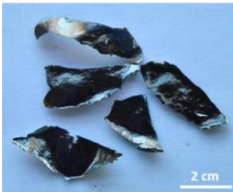
Hình 3.53. Phổ PXRD của silica



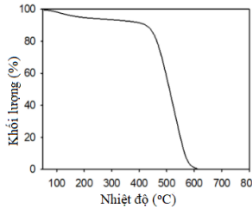
Hình 3.54. Đường hấp phụ - giải hấp phụ của màng silica mesoporous

### 3.2.4. Chế tạo màng carbon

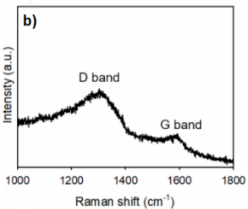
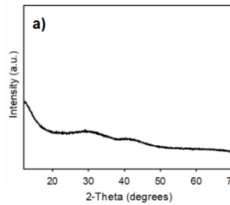
Vật liệu tổng hợp carbon có màu đen, thể tích co lại và có hình dạng tương tự như màng silica/chitosan ban đầu (Hình 3.55) sau khi nung trong môi trường khí trơ và ngâm trong NaOH loãng để loại silica.



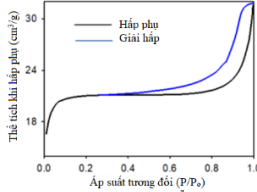
Hình 3.55. Màng carbon tạo ra sau khi đã loại bỏ silica



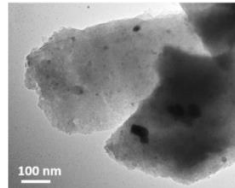
Hình 3.56. Đường cong TGA của carbon



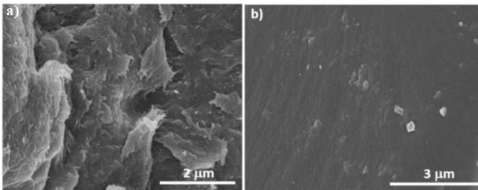
Hình 3.57. Phổ PXRD (a) và phổ Raman (b) của carbon



Hình 3.58. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitơ



Hình 3.60. Ảnh TEM của màng carbon



Hình 3.59. Ảnh SEM của màng carbon

TGA của màng carbon (Hình 3.56) cho thấy sự đốt cháy của carbon xảy ra ở 400 °C - 600 °C trong môi trường không khí và cháy

hoàn toàn ở 600 °C cho thấy màng carbon tạo ra là tinh khiết. Mẫu PXRD của mẫu carbon cho thấy hai đỉnh rộng ở khoảng  $2\theta = 26,3^\circ$  và  $42,3^\circ$  được quy cho carbon vô định hình (Hình 3.57a). Phổ Raman của carbon tinh khiết cho thấy dải D ở  $1350\text{ cm}^{-1}$  và dải G  $1580\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với cấu trúc carbon vô định hình (Hình 3.57b).

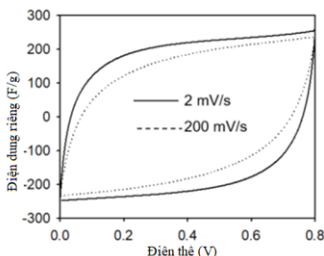
Độ xốp của vật liệu carbon được nghiên cứu bằng cách sử dụng các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nitơ. Hình 3.58 cho thấy các màng carbon có đường đẳng nhiệt loại IV với vòng trễ loại H2 đặc trưng của cấu trúc xốp với diện tích bề mặt BET là  $520\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Các mạng xốp kích thước nano và cấu trúc phân cấp của vật liệu cũng có thể được quan sát bằng TEM (Hình 3.60) và SEM (Hình 3.59). Những đặc điểm hình thái này phù hợp với hình dạng ban đầu của chitosan gốc trong vật liệu tổng hợp được lắp ráp trước khi carbon hóa và loại bỏ silica.

#### 3.2.4. *Nghiên cứu ứng dụng màng carbon*

Chitosan cũng như chitin, với hàm lượng lớn N từ nhóm N-acetyl đã được chế tạo thành màng carbon pha tạp N mao quản trung bình thông qua quá trình ngưng tụ sol-gel và tự lắp ráp với silica, carbon hóa trong môi trường khí trơ và loại silica ra khỏi mẫu bằng kiềm nóng [119]. Với vật liệu carbon pha tạp N đã tăng cường hiệu ứng giả điện dung của tụ điện. Điện dung giả được đưa vào thông qua N tích điện dương, thúc đẩy sự chuyển điện tử qua các nguyên tử C.

Màng carbon mao quản trung bình bền vững có nguồn gốc từ chitosan này ở đây bước đầu được thử nghiệm sử dụng làm siêu tụ điện độc lập không cần chất kết dính. Để đánh giá tính chất điện hóa của nó bằng kỹ thuật quét thế vòng (CV). Hai phần của điện cực màng carbon xốp được chế tạo trong các tế bào đối xứng với chất điện phân 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Hiệu suất điện hóa của điện cực carbon huyền phù trên một

phạm vi rộng của tốc độ quét được thể hiện trong Hình 3.61. Điện cực carbon huyền phù thể hiện các đường cong CV khá giống hình chiếc lá từ 2 đến 200  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Điện dung riêng ( $C_s$ ) của carbon được tính toán từ đường cong điện tích CV ở 2  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  là 210  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ , tương đương với các siêu tụ điện carbon bền vững đã được báo cáo trước đây.



Hình 3.61. Đường cong CV của màng carbon mesoporous

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu đã đạt được, luận án có những đóng góp sau:

1. Nhờ khả năng tự lắp ráp của tinh thể lỏng của các thành phần nano dị hướng, các tinh thể lỏng chitin và GO được điều chế và sử dụng như một pha nematic để tổng hợp nên vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  composite có cấu trúc phân lớp trật tự như xà cừ, có khả năng làm chất xúc tác quang học.

- Sự kết hợp hai tiền chất (tinh thể lỏng chitin và graphene oxide) với peroxotitanate đã tạo nên màng  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  có khả năng xúc tác quang học bằng phương pháp tự lắp ráp do bay hơi (Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA)) kết hợp với thủy nhiệt.

- Các màng lắp ráp rGO/chitin và  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$  được kiểm tra bằng các phương pháp phân tích tính chất đặc trưng của vật liệu:

IR, TGA, SEM, TEM... Kết quả cho thấy các hạt tinh thể nano  $\text{TiO}_2$  phân bố bao quanh màng rGO/chitin trong khi màng này vẫn giữ cấu trúc phân lớp ban đầu. Kết quả XRD cho thấy thành phần  $\text{TiO}_2$  trong vật liệu tồn tại chủ yếu là pha anatase.

- Vật liệu màng  $\text{TiO}_2$ /rGO/chitin đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp EISA và qua quá trình thủy nhiệt với nhiệt độ là  $180^\circ\text{C}$  trong thời gian 24 giờ. Tỷ lệ các thành phần peroxotitanate:graphene oxide:chitin trong vật liệu theo thể tích là 10:6:1,5.

- Vật liệu màng  $\text{TiO}_2$ /rGO/chitin tạo ra được đặc trưng bằng phổ UV-Vis cho thấy đỉnh hấp thụ được mở rộng đến 450 nm, thể hiện khả năng tăng cường đặc tính xúc tác quang học tốt hơn so với các vật liệu đơn chất  $\text{TiO}_2$  và graphene.

- Sử dụng Metylen Blue (MB) làm đối tượng phân hủy bởi chất xúc tác quang học  $\text{TiO}_2$ /rGO/chitin cho thấy, chất xúc tác này có thể phân hủy chất màu MB đến 99% sau thời gian 60 phút chiếu sáng với lượng xúc tác 0,5 g/L, nồng độ ban đầu của MB là 20 mg/L, pH nằm trong khoảng 6-7. Sau 4 vòng lặp lại độ phân hủy MB của vật liệu vẫn ở mức trên 90%, chứng tỏ vật liệu thu được có khả năng tái sử dụng.

2. Chitosan tạo ra từ vỏ cua đã được sử dụng làm cả tiền chất sinh học và nguồn carbon để chế tạo các vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình phân lớp: Màng silica và màng carbon với các tính năng màng mỏng tự do, mao quản trung bình thông qua quá trình tự lắp ráp do bay hơi (EISA).

- Khi nung màng silica/chitosan trong môi trường không khí ở  $550^\circ\text{C}$  thì thu được màng silica mao quản trung bình. Sau khi chitosan bị phân hủy hoàn toàn đã để lại cấu trúc phân lớp cho màng silica. Diện tích bề mặt của màng silica thu được bằng  $280 \text{ m}^2/\text{g}$ .



- Khi màng silica/chitosan được carbon hóa ở 800°C và sau khi xử lý bằng kiềm để loại bỏ các thành phần silica tạo ra các siêu tụ điện carbon. Vật liệu carbon thu được đã bảo tồn được cấu trúc lỗ xốp có trật tự của silica, đồng thời sao chép được cấu trúc phân lớp của màng chitosan ban đầu. Diện tích bề mặt của vật liệu carbon thu được 520 m<sup>2</sup>/g. Các yếu tố này cho thấy vật liệu có đặc tính bán dẫn, là vật liệu carbon bền vững có tiềm năng lớn để phát triển thành vật liệu lưu trữ năng lượng. Điện cực carbon thể hiện các đường cong CV khá giống hình chiếc lá từ 2 đến 200 mV.s<sup>-1</sup>. Điện dung riêng (Cs) của carbon huyền phù được tính toán từ đường cong điện tích CV ở 2 mV.s<sup>-1</sup> là 210 F.g<sup>-1</sup> cũng là các yếu tố thuận lợi.

## KIẾN NGHỊ

- Các cấu trúc lớp phân cấp ở quy mô nano có thể làm tăng tính thấm của các màng lai TiO<sub>2</sub>/rGO/chitin, mang lại tiềm năng lớn cho quá trình kết hợp quang xúc tác và tách lọc trong xử lý nước và không khí. Các vật liệu composite mới này có thể được sử dụng như các tiền chất đầy triển vọng để nghiên cứu thêm các tính chất điện tử, xúc tác điện và quang hóa của chúng nhằm phát triển các ứng dụng lưu trữ và chuyển đổi năng lượng, cũng như cảm biến khí.

- Nghiên cứu ứng dụng màng silica mao quản trung bình tạo ra từ tổ hợp chitosan/silica với chúng năng tạo khuôn cứng, hỗ trợ xúc tác, khả năng hấp phụ và xúc tác dựa vào cấu trúc phân cấp và tự do không cần giá đỡ.

- Dựa vào đặc tính bán dẫn và cấu trúc lỗ xốp có trật tự của vật liệu carbon mao quản trung bình, tiếp tục nghiên cứu sâu hơn trong chế tạo vật liệu điện cực không cần chất kết dính và trong các vật liệu lưu trữ năng lượng khác.

## **CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ**

1. Le Thi Anh Phuong, Tuyen Vu Phi, Hoa Thi Le, Do Van Phan, Ca Xuan Nguyen, Thanh Duy Luong, Nhan Thi Thanh Dang Nguyen Dinh Thanh, “Nacre-Mimicking Titania/graphene/chitin Assemblies in Macroscopic Layered Membranes and Their Performance”, *Journal of Electronic Materials*, vol. 49, pp. 3791-3803, 2020.
2. Le Thi Anh Phuong, Vu Phi Tuyen, Nguyen Xuan Ca, Le Thi Hoa, Phan Van Do, Luong Duy Thanh, Dang Thi Thanh Nhan, Nguyen Dinh Thanh, “Sustainable chemistry of chitosan assemblies prepared through templating and carbonization”, *Vietnam Journal of Science and Technology*, vol. 60, pp. 350-361, 2022.