

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



PHẠM THỊ THÚY LOAN

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU TỔ HỢP NANO
TRÊN CƠ SỞ TiO_2 - GRAPHENE OXIDE (GO)
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ NƯỚC**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa Vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

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. Người hướng dẫn chính: TS. Võ Nguyễn Đăng Khoa. Cơ quan công tác: Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng.
2. Người hướng dẫn phụ: TS. Lê Phương Thu. Cơ quan công tác: Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá 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

Có thể tìm hiểu luận án tại:

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

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài (lý do chọn đề tài, cơ sở khoa học và thực tiễn)

Ô nhiễm nguồn nước là một trong những thách thức nghiêm trọng mà nhân loại phải đối mặt trong thế kỷ 21, đặc biệt ở các khu vực các nước đang phát triển. Nguồn nước bị ô nhiễm chứa các chất hữu cơ, kim loại nặng và vi khuẩn gây bệnh không chỉ ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người mà còn gây thiệt hại lâu dài cho hệ sinh thái. Các phương pháp xử lý nước truyền thống như khử trùng bằng hóa chất, hấp phụ sử dụng than hoạt tính, lọc cơ học, ... đã bộc lộ những hạn chế như hiệu quả không ổn định và tác động tiêu cực đến môi trường thông qua việc tạo ra các sản phẩm phụ độc hại. Do đó, việc nghiên cứu và phát triển các vật liệu tiên tiến có khả năng khử trùng nước hiệu quả và thân thiện với môi trường đang trở thành yêu cầu cấp thiết.

Vật liệu xúc tác quang đã chứng minh tiềm năng lớn trong lĩnh vực xử lý nước, đặc biệt là các ứng dụng liên quan đến phân hủy các chất hữu cơ khó phân hủy và khử trùng vi khuẩn. TiO_2 là một trong những vật liệu xúc tác quang được nghiên cứu phổ biến nhờ tính ổn định hóa học cao, khả năng hoạt động dưới ánh sáng UV và giá thành phải chăng. Khi được kích thích bằng ánh sáng, TiO_2 tạo ra các gốc tự do như $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, có khả năng oxy hóa mạnh mẽ, giúp phân hủy các hợp chất hữu cơ phức tạp và tiêu diệt vi sinh vật. Tuy nhiên, TiO_2 anatase, dạng tinh thể phổ biến nhất, có năng lượng vùng cấm lớn ($\sim 3,2$ eV), giới hạn hoạt động của nó trong vùng tử ngoại, vốn chỉ chiếm khoảng 3–5% ánh sáng mặt trời. Bên cạnh đó, tỷ lệ tái

tổ hợp nhanh giữa electron và lỗ trống cũng làm giảm đáng kể hiệu quả xúc tác quang.

Graphene oxide (GO), một vật liệu hai chiều với diện tích bề mặt lớn và chứa các nhóm chức giàu oxy như hydroxyl (-OH), carboxyl (-COOH) và epoxy (-O-), được xem là một nền tảng lý tưởng để kết hợp với TiO_2 . GO không chỉ tăng cường khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ thông qua các tương tác π - π mà còn cải thiện hiệu quả truyền dẫn điện tử, từ đó giảm tỷ lệ tái tổ hợp electron-lỗ trống trong TiO_2 [1-4]. Sự kết hợp giữa TiO_2 và GO đã tạo ra các vật liệu tổ hợp với hiệu suất quang xúc tác vượt trội, đặc biệt là khả năng hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước đây cũng chỉ ra rằng, tính gắn kết giữa TiO_2 và GO thường không đồng nhất, dẫn đến hiệu quả quang xúc tác chưa đạt mức tối ưu [5-7]. Hơn nữa, các vật liệu tổ hợp TiO_2 /GO thông thường vẫn đối mặt với vấn đề khó thu hồi sau sử dụng, hạn chế khả năng tái sử dụng và làm tăng chi phí xử lý.

Để giải quyết các hạn chế trên, góc tiếp cận của nghiên cứu này là phát triển vật liệu tổ hợp đa chức năng, kết hợp thêm một thành phần thứ ba như nano bạc (Ag) hoặc hạt từ tính (Fe_3O_4). Nano bạc không chỉ mang lại tính năng kháng khuẩn mạnh mẽ mà còn có khả năng tăng cường hiệu quả quang xúc tác thông qua sự tạo thành các điểm "nóng plasmonic" dưới ánh sáng khả kiến. Trong khi đó, hạt từ tính Fe_3O_4 không chỉ giúp tăng cường khả năng thu hồi vật liệu mà còn hỗ trợ các ứng dụng trong hệ thống xử lý nước di động hoặc tự động. Sự tích hợp giữa TiO_2 , GO và nano bạc hoặc hạt từ tính được kỳ vọng tạo ra các vật liệu với tính năng quang xúc tác cao, tính ổn định và dễ dàng tái sử dụng, đáp ứng các yêu cầu khử

trùng nước hiện đại. Tuy nhiên, đối với chế tạo vật liệu tổ hợp 3 thành phần, sự liên kết giữa các thành phần vẫn là câu hỏi mở cần giải đáp để đảm bảo các tính năng của vật liệu tạo thành đạt yêu cầu. Sự gắn kết thêm một vật liệu thành phần trên cơ sở TiO_2/GO cần thiết có những giải pháp cụ thể như sau:

- i) Gia tăng diện tích tiếp xúc của hai vật liệu thành phần với GO;
- ii) Sử dụng phương pháp phù hợp để gắn kết giữa các cấu tử thành phần và GO.

Với hai phương án đã đề ra, phương pháp tổng hợp vật liệu được thiết kế theo hướng tiên tiến, như chiếu xạ gamma hoặc xử lý hóa học, nhằm đảm bảo sự gắn kết đồng nhất giữa các thành phần và vật liệu tổ hợp ba thành phần gồm: (a) các hạt nano TiO_2 hình cầu và Fe_3O_4 trên GO được tổng hợp bằng phương pháp hóa học; (b) các ống nano TiO_2 và nano bạc trên GO bằng phương pháp chiếu xạ γ ^{60}Co . Các đặc tính lý-hóa của vật liệu, bao gồm cấu trúc, diện tích bề mặt, ... được nghiên cứu cụ thể để đánh giá hiệu quả khử trùng nước. Bên cạnh đó, thử nghiệm xúc tác quang của vật liệu trong phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ và tiêu diệt vi khuẩn được khảo sát dưới điều kiện ánh sáng tự nhiên, nhằm kiểm chứng tính ứng dụng thực tiễn.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Nghiên cứu, chế tạo vật liệu tổ hợp nano gồm các hạt nano TiO_2 hình cầu và oxide sắt từ trên graphene oxide ($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, được ký hiệu: GMT) được tổng hợp bằng phương pháp hóa học và các ống nano TiO_2 và nano bạc trên graphene oxide (GO-AgNPs-TNTs , được ký hiệu: GAT) bằng phương pháp chiếu xạ γ ^{60}Co . Vật liệu tạo thành định hướng sử dụng để khử trùng nước (quang hóa màu nhuộm RhB và kháng khuẩn *E. coli*).

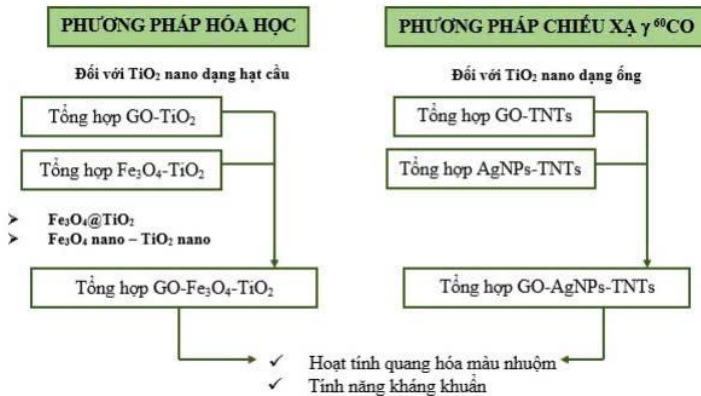
3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

Nội dung luận án gồm hai phần sau:

+ Phần 1: tổng hợp và xác định đặc tính của các vật liệu nano riêng lẻ.

- i. Tổng hợp và xác định đặc tính cơ bản của GO;
- ii. Tổng hợp và xác định đặc tính cơ bản của TNTs;
- iii. Tổng hợp và xác định đặc tính cơ bản của AgNPs.

+ Phần 2: nội dung chính của luận án được thể hiện theo sơ đồ minh họa như bên dưới:

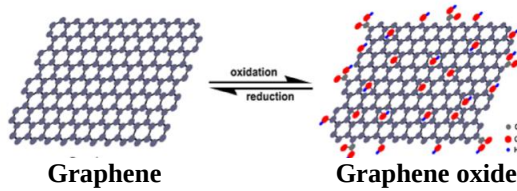


Sơ đồ 1. Minh họa hai nội dung nghiên cứu chính của luận án

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Vật liệu graphene oxide (GO)

Graphene oxide (GO) (hình 1.1) được tạo ra bằng phương pháp oxy hóa graphite bằng nhiều tác nhân khác nhau. Cấu trúc của GO nổi bật ở sự hiện diện của các nhóm chức mang oxygen (OFGs), làm cho tính ưa nước của GO tăng lên đáng kể, khiến cho vật liệu này phân tán tốt hơn trong dung môi.

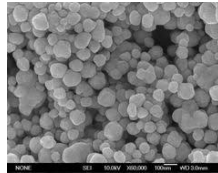


Hình 1.1. Mô hình cấu trúc của graphene và graphene oxide [1].

1.2. Vật liệu TiO_2 (TO)

Hạt nano TiO_2 (dạng cầu)

Titanium dioxide (TiO_2 , TO) (hình 1.2) [5] có hoạt tính quang xúc tác hiệu quả. TO còn là loại vật liệu quang kháng khuẩn tốt, nhờ khả năng giải phóng các điện tử và lỗ trống.



Hình 1.2. Hạt nano TiO_2 [5].

Ống nano TiO_2 (TNTs)

Ống nano TiO_2 (TNTs) có cấu trúc rỗng. So với nano TiO_2 dạng hạt, TNTs có diện tích bề mặt riêng lớn hơn, do đó hoạt tính quang xúc tác cũng cao hơn. Sự kết hợp của TNTs với các hạt nano kim loại hay oxide kim loại đã và đang thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu, chẳng hạn sự kết hợp TNTs với Co_3O_4 , Cu_2O , MnO_2 , In_2O_3 , Ag_2O ,...[23].

1.3. Vật liệu Fe_3O_4 (FO)

Nano Fe_3O_4 với đặc trưng nổi bật là có từ tính, có nhiều ứng dụng quan trọng, do độ bền hóa học và tương hợp sinh học cao. Fe_3O_4 đã được nghiên cứu sử dụng để giải quyết vấn đề khó thu hồi của TiO_2 trong các ứng dụng môi trường.

1.4. Hạt nano bạc (AgNPs)

AgNPs với những đặc tính nổi trội của mình, đã được nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực: quang điện (optoelectronics), xử lý môi trường, y-dược,... [33].

1.5. Tổng hợp vật liệu tổ hợp

Trên cơ sở các công trình nghiên cứu được cập nhật, phương pháp hóa học và phương pháp chiếu xạ đã được lựa chọn trong quá trình tổng hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần, cụ thể gồm vật liệu tổ hợp ba thành phần $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ được tổng hợp bằng phương pháp hóa học và vật liệu tổ hợp ba thành phần AgNPs-TNTs-GO được tổng hợp bằng phương pháp chiếu xạ.

1.5.1. Phương pháp hóa học

Khi tổng hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, phương pháp thủy nhiệt thông thường được sử dụng, sự thay đổi nhiệt độ thúc đẩy những gắn kết vật liệu hiệu quả hơn so với các phương pháp hóa học khác đi từ tiền chất.

1.5.2. Phương pháp chiếu xạ

Trong nghiên cứu này, các tấm GO, các hạt AgNPs, các ống TNTs được tổng hợp thành vật liệu tổ hợp theo quy trình chiếu xạ tia gamma bằng các liều xạ khác nhau để tạo thành vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp vật liệu GO

Vật liệu GO được tổng hợp dựa theo quy trình tổng hợp truyền thống của Hummers và cộng sự [4]. Trong quá trình thực hiện

đề tài, GO cũng đã được khảo sát theo phương pháp Hummers cải tiến hay của Marcano và cộng sự đề nghị trong báo cáo năm 2010 [16]. Sự khác biệt trong hiệu suất tổng hợp GO đã được thực nghiệm ghi nhận và công bố [77]. Tuy nhiên, do lượng GO tạo thành cần để sử dụng trong đề tài này dự trù khá lớn nên để phù hợp với điều kiện thí nghiệm của nhóm nghiên cứu, GO điều chế bằng phương pháp Hummers đã được tiến hành.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu tổ hợp $GO-Fe_3O_4-TiO_2$ bằng phương pháp hóa học

Hệ vật liệu mong muốn điều chế gồm: GO, TiO_2 và Fe_3O_4 .

Tổng hợp vật liệu $Fe_3O_4@TiO_2$ dạng lõi-vỏ: Vật liệu mong muốn dạng lõi-vỏ $Fe_3O_4@TiO_2$ (ký hiệu: MT@) được tổng hợp dựa trên quy trình của Q. Zhang và các cộng sự công bố năm 2013 [45].

Tổng hợp vật liệu $Fe_3O_4-TiO_2$ từ các hạt nano: Vật liệu $Fe_3O_4-TiO_2$ được tổng hợp dựa trên quy trình của D. Du và các cộng sự công bố năm 2013 [79].

Tổng hợp $GO-TiO_2$: Vật liệu tổ hợp $GO-TiO_2$ được tổng hợp dựa theo công bố của Jiang và cộng sự [80]. Hai thành phần GO và TiO_2 được khảo sát ở ba tỷ lệ theo khối lượng thu được ba sản phẩm GOTO 21, GOTO 11 và GOTO 12. Bên cạnh việc khảo sát tỷ lệ hai thành phần GO và TiO_2 , ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý đến tính chất của mẫu vật liệu $GO-TiO_2$ (tỷ lệ tốt nhất) được khảo sát ở ba mức nhiệt độ khác nhau: 100 °C, 150 °C và 200 °C.

Tổng hợp vật liệu tổ hợp $GO-Fe_3O_4-TiO_2$ (GMT): Sự kết hợp vật liệu $Fe_3O_4-TiO_2$ và GO được tiến hành dựa trên quy trình kết hợp vật liệu nano TiO_2 với GO do Y. Jiang và cộng sự báo cáo năm 2014 [11].

2.2.3. Tổng hợp vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs bằng phương pháp chiếu xạ

Hệ vật liệu mong muốn điều chế gồm: GO, TiO₂ dạng ống (TNTs) và nano Ag (AgNPs).

Tổng hợp AgNPs: Vật liệu AgNPs được tổng hợp dựa trên quy trình được D. Aherne và cộng sự công bố [83]. Trong đó, polysodium styrene sulfonate (PSSS) được thay bằng polyethylene glycol (PEG).

Tổng hợp TiO₂ dạng ống (TNTs): Vật liệu TNTs được tổng hợp dựa trên quy trình đã được M. A. L. Zavala và cộng sự công bố năm 2017 [84].

Tổng hợp vật liệu nano Ag-TiO₂ (AgNPs-TNTs): Vật liệu AgNPs và TNTs sau khi đã được tổng hợp riêng lẻ, phân tán trong dung dịch PEG 0,5 mg.L⁻¹, đánh siêu âm và mang đi chiếu xạ γ với liều xạ 5 kGy và 15 kGy. Tương tự như các vật liệu tổ hợp khác, ba tỷ lệ w/w kết hợp khác nhau giữa AgNPs và TNTs được khảo sát, ký hiệu lần lượt là AgNPs-TNTs 1:1, AgNPs-TNTs 1:2 và AgNPs-TNTs 2:1.

Tổng hợp vật liệu GO-TiO₂ dạng ống (GO-TNTs): Vật liệu tổ hợp GO-TNTs sau khi tổng hợp từ các vật liệu GO và TNTs riêng lẻ theo ba tỷ lệ (1:1, 1:2, 2:1) dựa trên công bố của G. Jiang và cộng sự [65], được phân tán trong dung dịch PEG 0,5 mg.L⁻¹. Sau khi phân tán, huyền phù GO-TNTs được khuấy đều và mang đi chiếu xạ γ với liều xạ 5 kGy và 15 kGy. Sau khi kết thúc chiếu xạ, dung dịch được đem đi đông khô chân không và thu được sản phẩm sau cùng.

Tổng hợp vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs: Phân tán riêng biệt GO và TNTs trong dung dịch PEG 0,5 g.L⁻¹ bằng siêu âm 30

phút. Cho dung dịch AgNPs vào và phân tán bằng siêu âm thêm 30 phút nữa. Sau đó, các dung dịch được mang đi chiếu xạ tia γ ^{60}Co với các liều xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy, 25 kGy.

2.3. Đánh giá cấu trúc, hình thái và tính chất của vật liệu tổ hợp

- **Nhiều xạ tia X (XRD):** Mẫu sau tổng hợp dạng rắn được đo bằng thiết bị D2 Phaser-2ndGen, Bruker, Đức tại Chi cục Kiểm định Hải quan 3, TP. Hồ Chí Minh.

- **Phổ hồng ngoại chuyển tiếp Fourier (FTIR):** Mẫu dạng rắn được chuẩn bị chung với muối KBr, nén thành viên pellet và phân tích bằng thiết bị Equynox 55 FTIR, Bruker, Đức ở Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng. Các thông số vận hành: đo ở nhiệt độ 25 °C, vùng khảo sát 400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} . Độ lặp lại: 3 lần/mẫu.

- **Phổ Raman (Raman Spectroscopy):** Mẫu sau tổng hợp dạng rắn được phân tích bằng thiết bị Hệ đo kính hiển vi Raman (Máy Model: HORIBA Xplora One 532 nm) ở Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng. Độ lặp lại: 3 lần/mẫu.

- **Khối phổ plasma ghép cặp cảm ứng (ICP-MS):** Mẫu vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNT được chuyển hóa thành dạng hòa tan bằng hỗn hợp HNO_3 65 % và HF 10 % (*quy trình đề xuất của nhà sản xuất máy PerkinElmer*) và phân tích bằng thiết bị PerkinElmer NexION 2000® tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng.

- **Kính hiển vi điện tử quét (SEM):** Mẫu sau tổng hợp dạng rắn được chụp bằng thiết bị FE-SEM S-4800 (Hitachi, Nhật Bản) tại Phòng thí nghiệm Công nghệ nano - Khu Công nghệ cao.

- **Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM):** Mẫu được chụp bằng thiết bị JEM-1400, trường Đại học Bách khoa Hồ Chí Minh.

- **Phép đo diện tích bề mặt hấp phụ khí và phân tích cấu trúc lỗ (BET):** Mẫu sau tổng hợp dạng rắn được đo bằng thiết bị Micromeritics TriStar, tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

- **Phương pháp quang phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến UV-Vis:** Mẫu dạng lỏng được đo bằng thiết bị Shimadzu UV-1800 tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng. Độ lặp lại: 3 lần/mẫu.

- **Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA):** Mẫu phân tích dạng rắn nhiệt được đo bằng thiết bị METTLER TOLEDO TGA-DSC 3⁺, Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng.

2.4. Đánh giá tính năng của vật liệu tổ hợp

2.4.1. Hoạt tính quang xúc tác và khảo sát độ bền

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổ hợp được đánh giá bằng phản ứng phân hủy màu nhuộm RhB trong điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời tự nhiên dựa theo công bố của Nagaraja và cộng sự [68]. Phương pháp sắc ký lỏng cao áp (HPLC) được sử dụng để phân tích các dung dịch RhB sau phản ứng nhằm chứng minh khả năng phân hủy quang RhB của vật liệu.

2.4.2. Thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn *E. coli*

Hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp tiếp xúc trực tiếp, trên đối tượng là vi khuẩn *E. coli*, theo quy trình thử nghiệm chuẩn AATCC 100: Assessment of Antibacterial Finishes on Textile Materials của Hiệp hội các nhà hóa học ngành Dệt và các nhà phối màu Mỹ (American Association of Textile Chemists and Colorists, AATCC). Quy trình và các thí nghiệm đánh giá hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu GMT được cung cấp bởi và thực hiện tại Phòng Thí nghiệm Công nghệ Sinh học

Động vật – Khoa Sinh học và Công nghệ Sinh học – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh.

2.5. Xử lý số liệu

Số liệu trong nghiên cứu được xử lý và phân tích dựa trên các phổ đặc trưng như FTIR, UV-Vis, XRD, Raman, và hình ảnh TEM/SEM nhằm đánh giá hiệu quả tổng hợp và cấu trúc của vật liệu. Sự kiểm định và độ tin cậy của dữ liệu phổ được thực hiện cụ thể qua:

- Đánh giá tính lặp lại: Mỗi phổ (FTIR, Raman, UV-vis) được đo lặp lại ít nhất ba lần để đảm bảo tính nhất quán.
- Kiểm chứng với tài liệu tham khảo: So sánh vị trí peaks hoặc thông số vật liệu với dữ liệu tiêu chuẩn (JCPDS cho XRD, thư viện phổ FTIR, Raman).

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Vật liệu graphene oxide (GO)

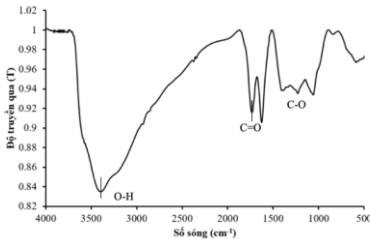
Bột graphite nguyên liệu mịn, có màu đen (hình 3.1a), sau khi thực hiện phản ứng oxy hóa sản phẩm GO thu được có dạng bột nhẹ, xốp, màu nâu (hình 3.1b).



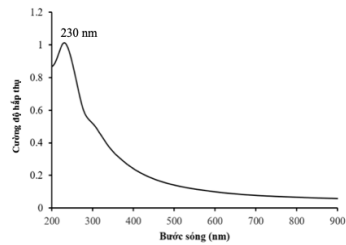
Hình 3.1. (a). Bột graphite, (b). Sản phẩm GO tổng hợp được, (c) Dung dịch GO trong nước cất, (d) Sản phẩm GO của Graphene Square Inc.

Sản phẩm GO được kiểm tra độ tan trong nước bằng cách hòa tan một ít sản phẩm vào nước cất và lắc đều, thu được dung dịch có màu nâu, không có kết tủa (hình 3.1c). Kết quả này cho thấy độ hòa tan của sản phẩm đã tăng lên đáng kể so với graphite ban đầu, chứng tỏ đã thực hiện phản ứng thành công đưa các nhóm chức phân cực như OH, CO, COOH lên bề mặt graphene. Dung dịch sản phẩm của đề tài có sự tương đồng về màu sắc và trạng thái so với báo cáo của Marcano và cộng sự [16] và một sản phẩm dung dịch GO trong nước của Công ty Graphene Square Inc. (Hàn Quốc) (hình 3.1Hìnhd), điều này cho thấy vật liệu GO đã được tổng hợp thành công.

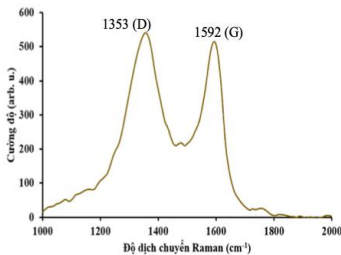
3.1.1. Kết quả phân tích cấu trúc vật liệu GO



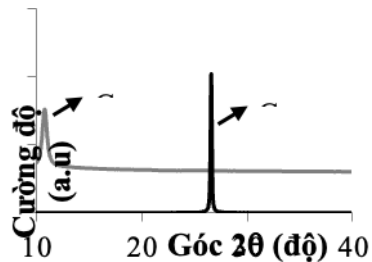
Hình 3.2. Phổ FTIR của sản phẩm GO



Hình 3.3. Phổ UV-Vis của sản phẩm GO



Hình 3.4. Phổ Raman của sản phẩm GO



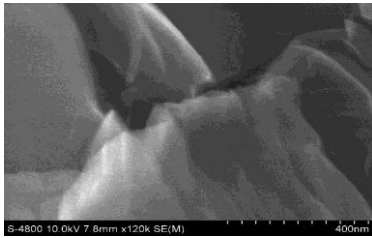
Hình 3.5. Giản đồ XRD của sản phẩm

GO và tiền chất graphite.

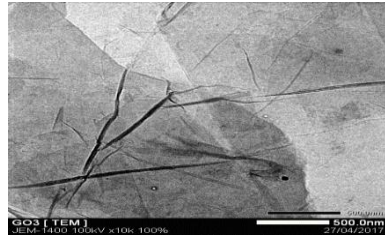
Sản phẩm tạo thành có cấu trúc GO theo quy trình tổng hợp Hummers.

3.1.2. Kết quả phân tích hình thái bề mặt vật liệu GO

Sản phẩm GO được phân tích diện tích bề mặt, kích thước lỗ xốp và thể tích lỗ xốp bằng phương trình BET thu được có diện tích bề mặt: $565,1984 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, kích thước lỗ xốp: $29,9680 \text{ nm}$, thể tích lỗ xốp: $3,7600 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.



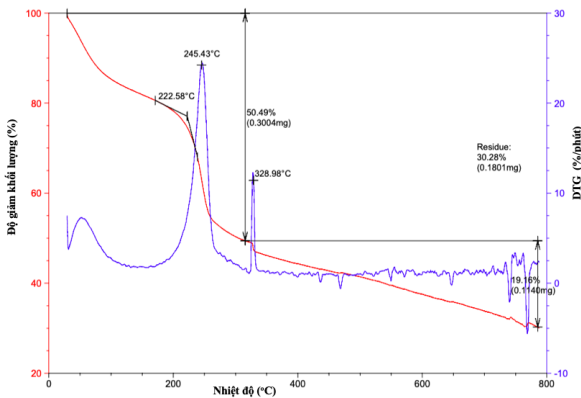
(a)



(b)

Hình 3.6. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của sản phẩm GO tổng hợp theo Hummers.

3.1.3. Kết quả phân tích tính chất nhiệt của vật liệu GO

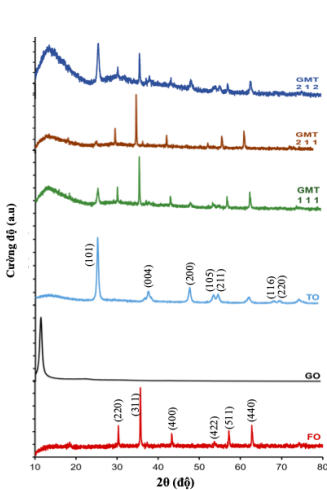


Hình 3.7. Giảm đồ TGA của sản phẩm GO.

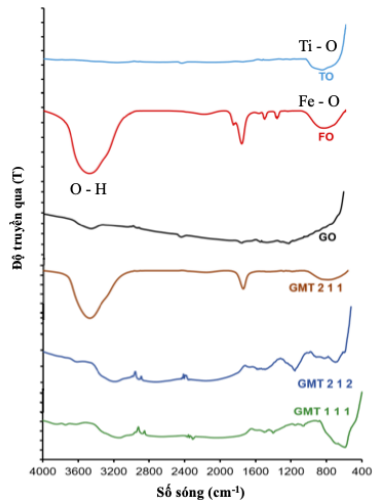
Với những kết quả thu được ở trên, vật liệu GO đã được tổng hợp thành công, có các tính chất lý hóa phù hợp, làm nguyên liệu nền tốt cho các bước tổng hợp tiếp theo.

3.2. Vật liệu tổ hợp GO-Fe₃O₄-TiO₂ (GMT)

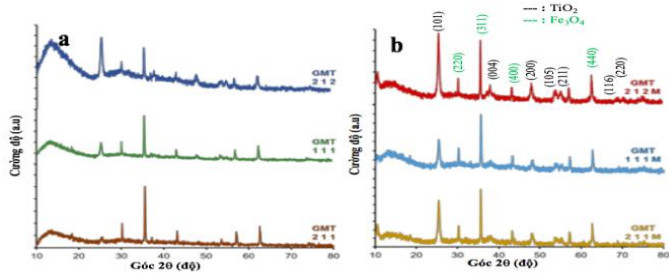
Dựa trên kết quả nghiên cứu khảo sát tổng hợp hai thành phần riêng lẻ Fe₃O₄-TiO₂ và GO-TiO₂, vật liệu ba thành phần GO-Fe₃O₄-TiO₂ được khảo sát ở ba tỷ lệ khác nhau sao cho tỷ lệ của GO-TiO₂ hoặc Fe₃O₄-TiO₂ bằng nhau như sau: GMT (111, 211, 212). Vật liệu GO-Fe₃O₄-TiO₂ sau khi tổng hợp có dạng bột màu xám đen.



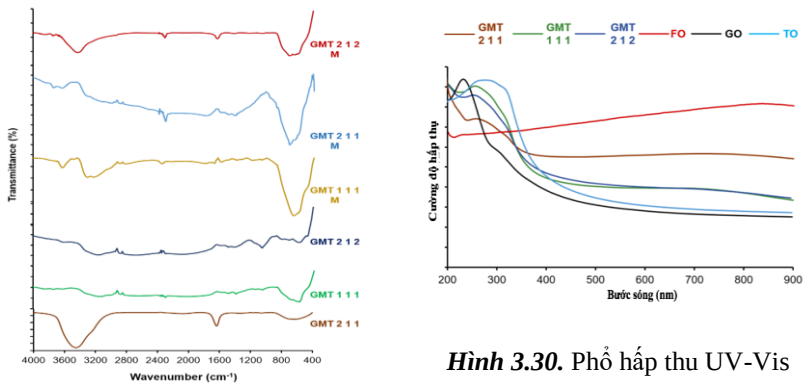
Hình 3.26. Giảm đồ XRD của mẫu GMT 111, GMT 211, GMT 212, so sánh với nano TiO₂ anatase (TO); nano Fe₃O₄ (FO) và GO.



Hình 3.27. Phổ FTIR của mẫu GMT 111, GMT 211, GMT 212, so sánh với nano TiO₂ anatase (TO); nano Fe₃O₄ (FO) và GO.



Hình 3.29. Giảm đồ XRD của các mẫu GMT (a) và mẫu trộn cơ học (GMT M) (b)



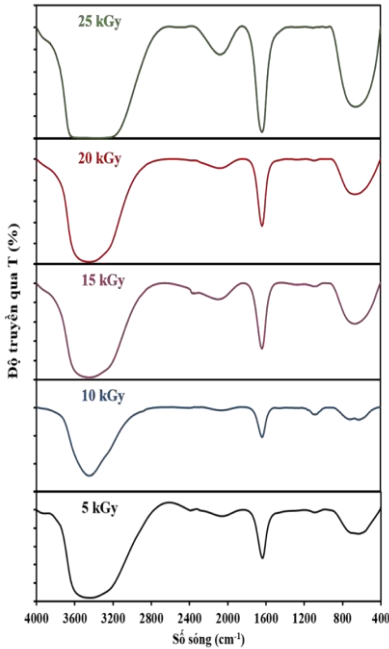
Hình 3.28. Phổ FTIR của các mẫu trộn cơ học (GMT M) và các mẫu GMT.

Hình 3.30. Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu GMT 111, GMT 211, GMT 212, so sánh với nano TiO_2 anatase (TO); nano Fe_3O_4 (FO) và GO.

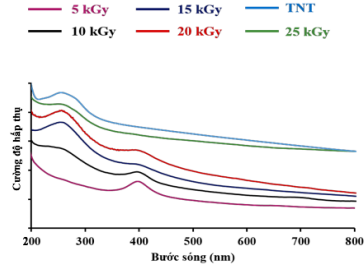
3.3. Vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs (GAT)

Qua các khảo sát tổng hợp vật liệu tổ hợp $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ bằng phương pháp hóa học, sự tham gia của các yếu tố phụ, sản

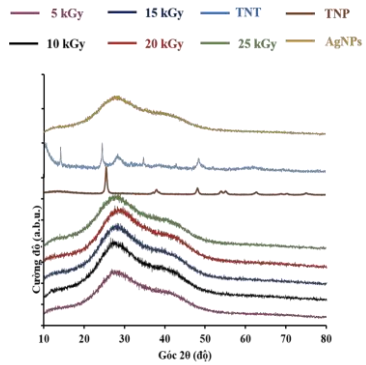
phẩm phụ dẫn đến sự đánh giá vật liệu, sự đồng nhất của vật liệu để có những ứng dụng trong tương lai cần được kiểm soát.



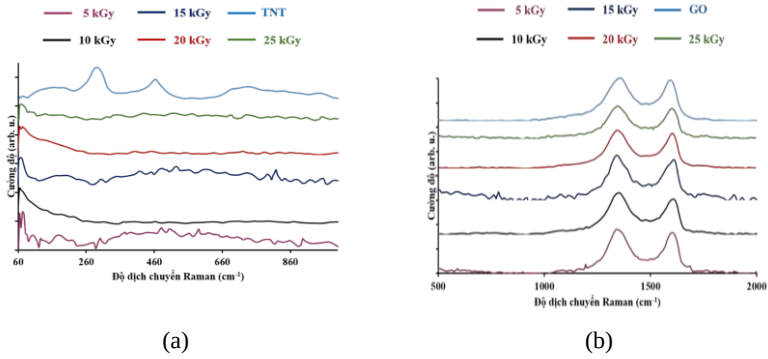
Hình 3.56. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu GO-AgNPs-TNTs với các liều chiếu xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy và 25 kGy.



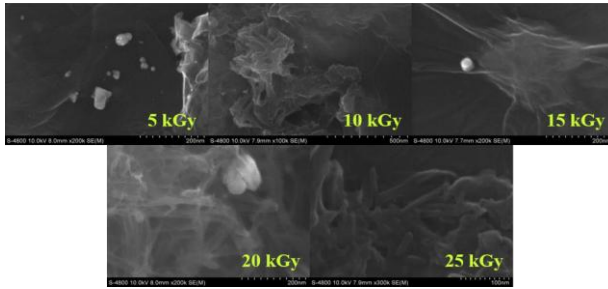
Hình 3.57. Phổ UV-Vis của các mẫu vật liệu GO-AgNPs-TNTs với các liều chiếu xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy và 25 kGy và vật liệu TNTs riêng rẽ.



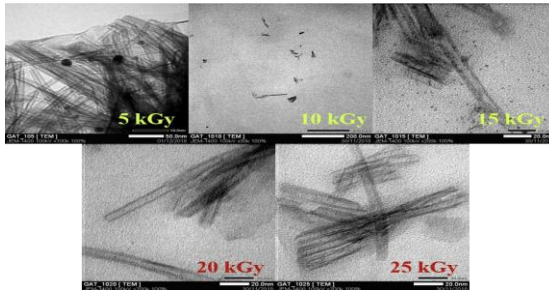
Hình 3.59. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu GO-AgNPs-TNTs với các liều chiếu xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy và 25 kGy và vật liệu TiO₂ nano ống sau chiếu xạ, TiO₂ nano bột ban đầu và dung dịch AgNPs sau chiếu xạ.



Hình 3.58. Phổ Raman của các mẫu vật liệu GO-AgNPs-TNTs với các liều chiếu xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy và 25 kGy (a) và vật liệu GO riêng lẻ (b).



Hình 3.60. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs với các liều chiếu xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy và 25 kGy.



Hình 3.61. Ảnh TEM của các mẫu vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs với các liều chiếu xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy và 25 kGy.

Bạc nano (AgNPs) được thay thế cho Fe_3O_4 để phù hợp khi gắn với các ống TNTs. Đã có nhiều nghiên cứu như của Farah và cộng sự [122], cho thấy cách thức kết hợp của AgNPs, GO và TNTs. Dựa trên các kết quả kết hợp hai thành phần riêng lẻ, sự kết hợp của GO, AgNPs và TNTs với tỷ lệ 2:2:1 được tiến hành khảo sát trong điều kiện chiếu xạ γ ^{60}Co ở những liều xạ khác nhau. Khi tổng hợp vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs bằng phương pháp chiếu xạ tia γ , sự tăng dần liều chiếu xạ sẽ làm tăng sự kết tinh rõ rệt của TiO_2 , đồng thời cũng làm tăng sự kết tụ các hạt nano Ag khi liều xạ tăng lên quá cao. Khoảng liều xạ thích hợp để giữ được sự tổ hợp giữa ba vật liệu GO, AgNPs và TNTs là 10 kGy và 15 kGy phù hợp với kết quả các nghiên cứu trên vật liệu tổ hợp hai thành phần riêng lẻ.

3.4. Thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu

3.4.1. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổ hợp GMT

Bảng 3.8. Giá trị DE (%) của các nguyên liệu và vật liệu.

STT	Vật liệu/nguyên liệu	C (ppm)	C_0 (ppm)	DE (%)
1	GMT 111	7,44	10	25,60
2	GMT 211	6,14	10	38,40
3	GMT 212	4,71	10	52,90
4	GO	4,78	10	52,20
5	TiO_2	7,95	10	27,20
6	Fe_3O_4	8,49	10	24,10

Sự hấp phụ và giữ lại trong lỗ xốp GO chỉ làm giảm nồng độ RhB, chứ không làm thay đổi bản chất của nó, trong khi sự quang phân hủy lại làm biến đổi hoàn toàn RhB, tạo ra các sản phẩm phân hủy. Sau khi phản ứng quang hóa kết thúc, các dung dịch RhB được phân tích trên hệ thống sắc ký lỏng cao áp (HPLC) kết hợp đầu dò UV-Vis để phát hiện các tín hiệu của các sản phẩm phân hủy. Kết quả thể hiện ở hình 3.63 và hình 3.64 là các sắc ký đồ của dung dịch

RhB 10 ppm ban đầu và của dung dịch tương ứng sau khi phản ứng với mẫu GMT 212 đã cho thấy thật sự RhB đã bị phân hủy, chứ không chỉ bị hấp phụ và giữ lại trong lỗ xốp GO.

Khảo sát độ bền của xúc tác

Kết quả khảo sát cho thấy vật liệu GMT đã tổng hợp có hoạt tính xúc tác quang khá tốt so với TiO_2 truyền thống và có khả năng thu hồi từ tính. Hơn nữa, độ bền của vật liệu này khá cao, hứa hẹn nhiều tiềm năng ứng dụng. Các kết quả thu được cũng cho thấy tỷ lệ GO, TiO_2 và Fe_3O_4 có ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tạo thành và tỷ lệ phản ứng 212 tạo được vật liệu có độ ổn định xúc tác hiệu quả nhất. Kết quả thí nghiệm này phù hợp với các kết quả thu được khi phân tích cấu trúc hình thái và các tính chất của vật liệu này.

3.4.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổ hợp GAT

Bảng 3.12. Hàm lượng của các thành phần và giá trị DE của các mẫu vật liệu tổ hợp GAT ở 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy, 25 kGy.

Mẫu GAT	% GO	% AgNPs	% TNT	DE (%)
GAT-5	67,40	0,003E ⁻⁴	32,60	31,69
GAT-10	69,12	4,90	25,98	81,21
GAT-15	72,31	0,01E ⁻⁴	27,69	28,55
GAT-20	64,84	0,01E ⁻⁴	35,16	36,87
GAT-25	88,90	0,002E ⁻⁴	11,10	61,18

Thí nghiệm phản ứng quang xúc tác của các mẫu vật liệu tổ hợp GAT và các vật liệu thành phần riêng rẽ đã thu được những kết quả khả quan: các vật liệu tổ hợp có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn so với từng vật liệu thành phần riêng rẽ, kết hợp được ưu điểm của từng vật liệu GO, AgNPs, TNTs, gây ra phản ứng hóa học làm phân

hủy màu nhuộm RhB trong điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời thông thường.

3.5. Thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn *E. coli* của các vật liệu tổ hợp

3.5.1. Hoạt tính kháng khuẩn *E. coli* của vật liệu tổ hợp GMT

Bảng 3.13. Hoạt tính kháng khuẩn *E. coli* của các mẫu GMT và các nguyên liệu.

KẾT QUẢ KHUẨN LẠC <i>E. coli</i>				
Mẫu	Số khuẩn lạc	A	B	% Giảm khuẩn (R)
TO	30	75		53,99
	45			
FO	30	68		58,28
	38			
GMT 111	52	124		23,93
	72			
GMT 211	70	148		9,20
	78			
GMT 212	36	89		45,40
	53			
Mẫu chứng	74		163	
	89			

Thông qua sự đánh giá khả năng diệt khuẩn *E. coli* trong điều kiện tiếp xúc với ánh sáng mặt trời thông thường, các vật liệu tổ hợp GMT có khả năng kháng khuẩn gần bằng vật liệu TiO_2 và Fe_3O_4 .

3.5.2. Hoạt tính kháng khuẩn *E. coli* của vật liệu tổ hợp GAT

Bảng 3.14. Kết quả kháng khuẩn *E. coli* của các mẫu vật liệu GAT ở 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy, 25 kGy và đối chứng.

KẾT QUẢ KHUẨN LẠC <i>E. coli</i>						
Mẫu	Số khuẩn lạc	A	B	% Giảm khuẩn (R)		
5 kGy	0	5		99,33		
	3					
	2					
10 kGy	3	11			98,53	
	5					
	3					
15 kGy	7	22				97,07
	8					
	7					
20 kGy	0	1				99,87
	1					
	0					
25 kGy	1	3				99,60
	1					
	1					
AgNPs	0	0				100
	0					
	0					
TNTs	25	90				88,00
	35					
	30					
Đối chứng	250			750		
	250					
	250					

Thông qua sự đánh giá khả năng diệt khuẩn *E. coli* trong điều kiện tiếp xúc với ánh sáng mặt trời thông thường, các vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs thể hiện khả năng kháng khuẩn rất tốt, cao hơn so với TNTs và tương đương với AgNPs.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

* **Tổng hợp vật liệu và tính chất đặc trưng:** Đã tổng hợp được các vật liệu nano thành phần như graphene oxide (GO), ống nano TiO_2 (TNTs), và nano bạc (AgNPs) với đặc điểm hình thái cấu trúc và tính chất lý-hóa đáp ứng yêu cầu để chế tạo các vật liệu tổ hợp. Vật liệu tổ hợp hai thành phần như GO-AgNPs, GO-TNTs, và AgNPs-TNTs đã được tổng hợp thành công thông qua phương pháp chiếu xạ γ ^{60}Co , để xác định tỷ lệ kết hợp giữa các thành phần. Tỷ lệ được xác định là $\text{GO:TNTs} = 2:1$ và $\text{AgNPs:TNTs} = 2:1$, làm cơ sở phát triển vật liệu tổ hợp ba thành phần GO-AgNPs-TNTs.

* **Đặc tính hình thái và cấu trúc vật liệu tổ hợp ba thành phần:** Vật liệu tổ hợp ba thành phần GO-AgNPs-TNTs được tổng hợp từ các vật liệu thành phần riêng biệt thông qua chiếu xạ gamma với liều xạ 10 kGy. Kết quả phân tích hình thái cấu trúc cho thấy hạt nano Ag phân bố đều trên các ống nano TiO_2 và nằm rải rác trên các tấm GO. Đồng thời, ống nano TiO_2 được quan sát nằm trên bề mặt GO, tạo thành mạng lưới tương tác mạnh mẽ giữa các thành phần.

* Hoạt tính quang xúc tác và kháng khuẩn

- **Quang xúc tác:** Các thử nghiệm phân hủy phẩm nhuộm Rhodamine B dưới ánh sáng mặt trời tự nhiên cho thấy vật liệu GO-AgNPs-TNTs thể hiện hiệu suất quang xúc tác vượt trội hơn so với các vật liệu đơn lẻ hoặc tổ hợp hai thành phần.

- **Kháng khuẩn:** Khả năng kháng vi khuẩn *E. coli* của vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs vượt trội hơn so với TiO_2 đơn lẻ và

tương đương với AgNPs, chứng minh hiệu ứng đồng vận trong tổ hợp ba thành phần.

- **Ưu điểm của vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs:** Khi so sánh với vật liệu GO-Fe₃O₄-TiO₂, vật liệu GO-AgNPs-TNTs thể hiện sự phù hợp cao hơn trong các ứng dụng kháng khuẩn nhờ vào hiệu suất tương tác mạnh mẽ giữa các thành phần và hiệu quả quang xúc tác vượt trội.

Kiến nghị

Trong những nghiên cứu sắp tới, những câu hỏi sau đề tài này cần thiết được tìm hiểu, trả lời:

- Nghiên cứu cơ chế gắn kết giữa ba thành phần trong điều kiện chiếu xạ bằng cách sử dụng các phương pháp đánh giá chi tiết, kỹ thuật hơn về mối quan hệ giữa liên kết C-C, C-O, C-Ti, C-Ag và Ti-Ag,... (XPS, XRD, xử lý chiếu xạ pulse cho từng vật liệu riêng lẻ,...).

- Khảo sát sự ảnh hưởng của liều xạ tia γ trên sự kết hợp của GO, AgNPs và TNTs, hướng đến tổng hợp có kiểm soát vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs với các mức độ kết hợp giữa các thành phần điều chỉnh được.

- Khảo sát động học của quá trình quang xúc tác màu nhuộm, khảo sát quá trình hấp phụ của vật liệu GAT tạo thành.

- Khảo sát hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs trên các đối tượng vi sinh vật (vi khuẩn, nấm, v.v...) khác để làm tiền đề mở rộng phạm vi ứng dụng. Bên cạnh đó, hoàn thiện cách thức phân tán và làm bền dung dịch vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs, cũng như bổ sung thêm một số thành phần khác để định hướng ứng dụng bảo quản nông sản sau thu hoạch.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

- **Về mặt khoa học:** Vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs với tỷ lệ GO:TNTs = 2:1 và AgNPs:TNTs = 2:1 được tổng hợp bằng chiếu xạ γ ở liều xạ 10 kGy, thể hiện hoạt tính quang xúc tác và kháng khuẩn hiệu quả. Quá trình chiếu xạ không chuyển đổi hoàn toàn GO thành rGO, giúp duy trì các nhóm chức oxy trên bề mặt GO, hỗ trợ gắn kết hiệu quả với AgNPs và TNTs.

- **Về phương pháp tổng hợp:** Phương pháp chiếu xạ γ khắc phục được các nhược điểm của phương pháp hóa học truyền thống, như giảm thiểu phản ứng phụ và các chất dư. Trong quá trình này, các cấu tử hoạt động sinh ra từ chiếu xạ đã kích hoạt bề mặt nano, tạo điều kiện cho sự gắn kết mạnh mẽ giữa các thành phần, từ đó mang lại hiệu ứng đồng vận.

- **Về khả năng ứng dụng:** Vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs không chỉ ứng dụng hiệu quả trong phân hủy phẩm nhuộm mà còn trong xử lý vi sinh vật gây hại, mở ra tiềm năng lớn trong xử lý môi trường và công nghệ làm sạch.

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

- i) *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Tên bài: Graphene Oxide and Graphene Oxide-TiO₂ Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Rhodamine B Photodegradation Investigation, Số đăng và trang: (2021) 21(3), 1507–1516. Tên tác giả: Duy Khang Vu Nguyen, **Thuy Loan Thi Pham**, My Hanh Thi Tran, Tuong Vi Tran, and Dang Khoa Nguyen Vo.
- ii) *Applied NanoScience*. Tên bài: Silver nanoparticles-assembled graphene oxide sheets on TiO₂ nanotubes: synthesis, characterization, and photocatalytic investigation. Số đăng và trang: (2020) 10, 3735-3743. Tên tác giả: **Thuy Loan Pham Thi**, Duy Khang Nguyen Vu, Phuong Anh Nguyen Thi, Dang Khoa Vo Nguyen.
- iii) *Tạp chí Công nghệ sinh học*. Tên bài: Synthesis of Graphene oxide-TiO₂ nanotubes-silver nanoparticles nanocomposite by gamma irradiation for antibacterial and post-harvest preservation purposes. Số đăng và trang: (2019) 17(4), 1-8. Tên tác giả: Nguyen Thi Phuong Anh, **Pham Thi Thuy Loan**, Nguyen Vu Duy Khang, Vo Nguyen Dang Khoa.