

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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội – 2025

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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành Hóa Vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ



Nguyễn Thị Trung

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

Võ Nguyễn Đăng Khoa

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

Lê Phương Thu

Hà Nội – 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "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" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày 04 tháng 9 năm 2025

Tác giả luận án



Phạm Thị Thúy Loan

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tác giả xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới Tiến sĩ Võ Nguyễn Đăng Khoa và Tiến sĩ Lê Phương Thu, những người Thầy Cô đã dành cho tác giả sự động viên giúp đỡ tận tình và những định hướng khoa học hiệu quả trong suốt quá trình thực hiện luận án này.

Tác giả xin cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của Ban Lãnh đạo Viện Công nghệ Tiên tiến – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đối với tác giả trong quá trình thực hiện luận án.

Tác giả xin cảm ơn Lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ, các cán bộ Phòng Đào tạo, các phòng chức năng của Học viện đã giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho tác giả trong quá trình thực hiện luận án.

Tác giả xin cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của trường Đại học Trà Vinh đối với tác giả trong quá trình thực hiện luận án.

Sau cùng, tác giả xin cảm ơn và thực sự không thể quên được sự giúp đỡ tận tình của các thầy cô, bạn bè, đồng nghiệp và sự động viên, tạo điều kiện của những người thân trong gia đình trong suốt quá trình tác giả hoàn thành luận án này.

Hà Nội, ngày 04 tháng 9 năm 2025

Tác giả luận án



Phạm Thị Thúy Loan

MỤC LỤC

	Trang
Trang phụ bìa.....	ii
Lời cam đoan	iii
Lời cảm ơn	iv
Mục lục	v
Danh mục các ký hiệu, các chữ viết tắt	viii
Danh mục các bảng.....	x
Danh mục các hình vẽ, đồ thị	xii
Danh mục các sơ đồ	xviii
MỞ ĐẦU	1
a. Tính cấp thiết của đề tài (<i>lý do chọn đề tài, cơ sở khoa học và thực tiễn</i>)	1
b. Mục tiêu nghiên cứu của luận án	2
c. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án	3
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....	4
1.1. Vật liệu graphene oxide (GO).....	4
1.2. Vật liệu TiO ₂ (TO).....	7
1.3. Vật liệu Fe ₃ O ₄ (FO)	10
1.4. Hạt nano bạc (AgNPs).....	12
1.5. Tổng hợp vật liệu tổ hợp.....	14
1.5.1. Phương pháp hóa học.....	16
1.5.2. Phương pháp chiếu xạ.....	18
1.6. Hoạt tính kháng khuẩn của TiO ₂ và AgNPs	24
1.6.1. Hoạt tính kháng khuẩn của TiO ₂	24
1.6.2. Hoạt tính kháng khuẩn của AgNPs.....	28

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	31
2.1. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ	31
2.1.1. Thiết bị, dụng cụ	31
2.1.2. Hóa chất	31
2.2. Quy trình thực nghiệm tổng hợp vật liệu.....	32
2.2.1. Tổng hợp vật liệu GO	32
2.2.2. Tổng hợp vật liệu tổ hợp GO-Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ bằng phương pháp hóa học..	34
2.2.3. Tổng hợp vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs bằng phương pháp chiếu xạ	38
2.3. Đánh giá cấu trúc, hình thái và tính chất của vật liệu tổ hợp.....	41
2.4. Đánh giá tính năng của vật liệu tổ hợp	45
2.4.1. Hoạt tính quang xúc tác và khảo sát độ bền.....	45
2.4.2. Thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn <i>E. coli</i>	49
2.5. Xử lý số liệu.....	50
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	52
3.1. Vật liệu graphene oxide (GO).....	52
3.1.1. Kết quả phân tích cấu trúc vật liệu GO	52
3.1.2. Kết quả phân tích hình thái bề mặt vật liệu GO.....	55
3.1.3. Kết quả phân tích tính chất nhiệt của vật liệu GO	56
3.2. Vật liệu tổ hợp GO-Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ (GMT)	57
3.2.1. Vật liệu Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	57
3.2.2. Vật liệu GO-TiO ₂	64
3.2.3. Vật liệu tổ hợp GO-Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	72
3.3. Vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs (GAT)	84
3.3.1. Vật liệu nano Ag (AgNPs).....	84
3.3.2. Vật liệu nano TiO ₂ dạng ống (TNTs)	85

3.3.3. Vật liệu AgNPs-TNTs.....	87
3.3.4. Vật liệu GO-TNTs (GT)	93
3.3.5. Vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs	102
3.4. Thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu.....	108
3.4.1. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổ hợp GMT.....	108
3.4.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổ hợp GAT	114
3.5. Thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn <i>E. coli</i> của các vật liệu tổ hợp.....	117
3.5.1. Hoạt tính kháng khuẩn <i>E. coli</i> của vật liệu tổ hợp GMT.....	117
3.5.2. Hoạt tính kháng khuẩn <i>E. coli</i> của vật liệu tổ hợp GAT.....	119
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	122
a. Kết luận.....	122
b. Kiến nghị	123
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....	125
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	126
PHỤ LỤC	139

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Ý nghĩa (<i>tiếng Anh – dịch sang tiếng Việt</i>)
AgNPs	Các hạt nano bạc
BET	Brunauer-Emmett-Teller (Phép đo diện tích bề mặt hấp phụ khí và phân tích cấu trúc lỗ)
CVD	Chemical vapour deposition (Ngưng tụ hơi hóa học)
CB	Conduction band (Vùng dẫn)
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
FO	Fe ₃ O ₄ (oxide sắt từ)
Fe₃O₄@TiO₂	Vật liệu tổ hợp Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ dạng lõi-vỏ
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier)
GO	Graphene oxide
GONRs	Graphene oxide nanoribbons
GAT	Graphene oxide-AgNPs-TNTs
GMT	Graphene oxide-Fe ₃ O ₄ -TiO ₂
OFGs	Oxygen-carrying functional groups (Các nhóm chức mang oxygen)
ICP- MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (Khối phổ plasma ghép cặp cảm ứng)
NP	Nanoparticle (Hạt có kích thước nano)
MT	Fe ₃ O ₄ -TiO ₂
MB	Methylene blue (xanh methylene)
MO	Methyl orange (methyl da cam)
PVA	Polivinyl acetate
PVP	Polivinyllpyrrolidone
PEG	Polyethylene glycol
rGO	Reduced graphene oxide (Graphene oxide dạng khử)
RhB	Rhodamine B
ROS	Reactive oxygen species (Các loại oxygen phản ứng)
SEM	Scanning Eletron Microscope (Kính hiển vi điện tử quét)
TNTs	Titanium dioxide nanotubes (Các ống nano TiO ₂)
TNP_s	Titanium dioxide nanoparticles (Các hạt nano TiO ₂)

TO	Titanium dioxide (TiO ₂)
TEA	Trietanolamin
TEM	Transmission Electronic Microscopy (Kính hiển vi điện tử truyền qua)
TBOT	Tetrabutyl orthotitanate
XRD	X-ray Diffraction (Nhiễu xạ tia X)
VB	Valence band (Vùng hóa trị)
GOTO	GO-TiO ₂
DE	Decolouration Efficiency (Hoạt độ phân hủy màu)

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Những ưu điểm và nhược điểm khi sử dụng tia gamma và chùm electron trong quá trình chiếu xạ	19
Bảng 2.1. Danh mục hóa chất sử dụng.....	31
Bảng 2.2. Các tỷ lệ khảo sát trên hai thành phần GO và TiO ₂	36
Bảng 3.1. Kết quả độ từ tính của các MT@ ở các tỷ lệ 1:1, 1:2, 1:3 và nguyên liệu Fe ₃ O ₄	62
Bảng 3.2. Diện tích bề mặt, kích thước lỗ xốp và thể tích lỗ xốp của các mẫu GO-TiO ₂ ở các tỷ lệ khác nhau so sánh với vật liệu GO.	69
Bảng 3.3. Diện tích bề mặt, kích thước và thể tích lỗ xốp của các mẫu GMT và GO.	82
Bảng 3.4. Kết quả độ từ tính của các mẫu GMT và nguyên liệu Fe ₃ O ₄	83
Bảng 3.5. Tỷ lệ cường độ và cường độ của mẫu GT đối chứng.....	101
Bảng 3.6. Hàm lượng các nguyên liệu GO, Fe ₃ O ₄ và TiO ₂ trong các mẫu GMT xác định bằng ICP-MS và theo giản đồ XRD.	109
Bảng 3.7. Khối lượng các nguyên liệu và vật liệu đã cân	109
Bảng 3.8. Giá trị DE (%) của các nguyên liệu và vật liệu.....	110
Bảng 3.9. Giá trị DE (%) các mẫu GMT sau 7 ngày, 17 ngày, và 24 ngày lưu mẫu.	112
Bảng 3.10. Khối lượng (mg) của đối chứng sử dụng để thực hiện phản ứng quang xúc tác.	115
Bảng 3.11. Giá trị DE của các mẫu vật liệu tổ hợp GAT ở 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy, 25 kGy và các thành phần riêng lẻ (đối chứng).	115
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.....	116
Bảng 3.13. Hoạt tính kháng khuẩn <i>E. coli</i> của các mẫu GMT và các nguyên liệu.	118

Bảng 3.14. Kết quả kháng khuẩn <i>E. coli</i> của các mẫu vật liệu GAT ở 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy, 25 kGy và đối chứng.....	120
---	-----

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Mô hình cấu trúc của graphene và graphene oxide	4
Hình 1.2. Hạt nano TiO_2	7
Hình 1.3. Các ứng dụng sinh-y-dược học của nano TiO_2 trong hệ dẫn truyền thuốc (Drug delivery system), chụp ảnh tế bào (Cell imaging), quang hóa điều trị tế bào ung thư (Photodynamic therapy for cancer), cảm biến sinh học (Biosensors)	8
Hình 1.4. Cấu trúc tinh thể của nano TiO_2 a) pha anatase (quadratic), b) pha rutile (quadratic), c) pha brookite (orthorhombic)	8
Hình 1.5. Minh họa sự kết hợp của TNTs và AgNPs	9
Hình 1.6. Hạt nano oxide sắt từ (A), một thí nghiệm đơn giản thể hiện thu hồi bằng từ tính của Fe_3O_4 (B)	10
Hình 1.7. Minh họa mô hình chế tạo vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Ag}$ (a) và ảnh TEM hạt chọn lựa và ảnh của hệ của vật liệu tương ứng lần lượt của Fe_3O_4 (b) (f); hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (c) (g); hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ trong đó TiO_2 dạng que (d) (h) và hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Ag}$ (e) (i)	11
Hình 1.8. Màu sắc của dung dịch Bạc nano với các chất bảo vệ khác nhau (ảnh bên trên) và thông số đặc trưng (λ_{max} , ảnh TEM, phân bố kích thước hạt) của AgNPs/Alginate (ảnh bên dưới) khi tổng hợp bằng phương pháp chiếu xạ	13
Hình 1.9. Vật liệu AgNPs gắn với TiO_2	13
Hình 1.10. Những lực liên kết tạo quá trình tự lắp ghép tự nhiên	14
Hình 1.11. Ảnh TEM của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$	17
Hình 1.12. (A) Mô hình phân hủy phenol bởi vật liệu tổ hợp rGO- Fe_3O_4 - TiO_2 điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt (B) ảnh SEM và phân tích nguyên tố EDS của vật liệu này	17
Hình 1.13. Minh họa của hiệu ứng chiếu xạ trên hợp chất hữu cơ	23
Hình 1.14. Phản ứng oxy hóa khử trên bề mặt TiO_2	26
Hình 2.1. Minh họa quy trình tổng hợp vật liệu GO bằng phương pháp Hummers.	33

Hình 2.2. Minh họa quy trình tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$	34
Hình 2.3. Minh họa quy trình tổng hợp vật liệu tổ hợp $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (GMT). ...	38
Hình 2.5. Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch RhB 10 ppm.	47
Hình 2.6. Đường chuẩn dung dịch RhB.	48
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.	52
Hình 3.2. Phổ FTIR của sản phẩm GO.	53
Hình 3.3. Phổ UV-Vis của sản phẩm GO.	53
Hình 3.4. Phổ Raman của sản phẩm GO.	54
Hình 3.5. Giản đồ XRD của sản phẩm GO và tiền chất graphite.	55
Hình 3.6. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của sản phẩm GO tổng hợp theo Hummers. ...	55
Hình 3.7. Giản đồ TGA của sản phẩm GO.	57
Hình 3.8. Trạng thái của vật liệu MT@ ở các tỷ lệ 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c).	58
Hình 3.9. Giản đồ XRD của Fe_3O_4 , TiO_2 anatase và vật liệu MT@ ở các tỷ lệ 1:1, 1:2, 1:3	59
Hình 3.10. Phổ UV-Vis của các vật liệu MT@ ở các tỷ lệ 1:1, 1:2, 1:3 và nano Fe_3O_4	60
Hình 3.11. Phổ FT-IR của nano Fe_3O_4 , TiO_2 và các vật liệu MT@ ở các tỷ lệ 1:1, 1:2, 1:3.	60
Hình 3.12. Ảnh TEM của nano Fe_3O_4 (a) và vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (MT@ 12) (b) và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (c) tổng hợp bởi Q. Zhang và cộng sự	61
Hình 3.13. Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng của Fe_3O_4 và các vật liệu MT@ ở các tỷ lệ 1:1, 1:2, 1:3.	63
Hình 3.14. Ảnh TEM của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (tỷ lệ MT 12).	64
Hình 3.15. Vật liệu GOTO đã tổng hợp (từ trái sang phải: xử lý nhiệt ở 100 °C, 150 °C và 200 °C).	65

Hình 3.16. Phổ FTIR của các mẫu GO-TiO ₂ ở các tỷ lệ 11, 12, 21.....	65
Hình 3.17. Giảm đồ XRD của các mẫu GO-TiO ₂ ở các tỷ lệ 11, 12, 21 (a); nano TiO ₂ anatase và rutile tham khảo (b)	66
Hình 3.18. Phổ UV-Vis của các mẫu GO-TiO ₂ ở các tỷ lệ 11, 12, 21; GO và TiO ₂	67
Hình 3.19. Ảnh SEM (từ trái qua phải) của GO và các mẫu GO-TiO ₂ ở các tỷ lệ 11, 21, 12 (ký hiệu lần lượt GOTO11; GOTO21; GOTO12).	68
Hình 3.20. Ảnh TEM (từ trái qua phải) của GO và các mẫu GO-TiO ₂ ở các tỷ lệ 11, 21, 12 (ký hiệu lần lượt GOTO11; GOTO21; GOTO12).	68
Hình 3.21. Giảm đồ TGA của GO và các mẫu GO-TiO ₂ ở các tỷ lệ 11, 21, 12 (ký hiệu lần lượt GOTO11; GOTO21; GOTO12).	70
Hình 3.22. Phổ FTIR của các mẫu GOTO xử lý ở 100 °C; 150 °C và 200 °C.	70
Hình 3.23. Giảm đồ XRD của các mẫu GOTO xử lý ở 100 °C, 150 °C và 200 °C (a) và của GO, TiO ₂ (b).	71
Hình 3.24. Ảnh SEM của các mẫu GOTO xử lý ở 100 °C, 150 °C và 200 °C.	71
Hình 3.25. Ảnh TEM của các mẫu GOTO xử lý ở 100 °C, 150 °C và 200 °C.	72
Hình 3.26. Giảm đồ XRD của mẫu GMT 111, GMT 211, GMT 212, so sánh với nano TiO ₂ anatase (TO); nano Fe ₃ O ₄ (FO) và GO.	73
Hình 3.27. Phổ FTIR của mẫu GMT 111, GMT 211, GMT 212, so sánh với nano TiO ₂ anatase (TO); nano Fe ₃ O ₄ (FO) và GO.	74
Hình 3.28. Phổ FTIR của các mẫu trộn cơ học (GMT M) và các mẫu GMT.	75
Hình 3.29. Giảm đồ XRD của các mẫu GMT (a) và mẫu trộn cơ học (GMT M) (b)	76
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 ₃ O ₄ (FO) và GO.	77
Hình 3.31. Ảnh SEM của mẫu GMT 111 (a), GMT 211 (b), GMT 212 (c), so sánh với nano TiO ₂ anatase (TO) (d); nano Fe ₃ O ₄ (FO) (e) và GO (f).	78

Hình 3.32. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu GMT (bên trên) và GMT-M (bên dưới). Các mẫu đều có tỷ lệ các thành phần tương ứng như nhau	79
Hình 3.33. Ảnh TEM của mẫu GMT 111 (a), GMT 211 (b), GMT 212 (c), so sánh với nano TiO ₂ anatase (TO) (d); nano Fe ₃ O ₄ (FO) (e) và GO (f).	80
Hình 3.34. Ảnh TEM của các vật liệu GMT (a, b, c) và GMT-M (d, e, f).	81
Hình 3.35. Đồ thị TGA của của mẫu GMT 111, GMT 211, GMT 212, so sánh với nano TiO ₂ anatase (TO) và GO.....	83
Hình 3.36. (a) Phổ UV-Vis của AgNPs; (b) biểu đồ phân bố kích thước hạt; (c) ảnh TEM của AgNPs.	84
Hình 3.37. (a) Phổ FTIR; (b) phổ UV-Vis của TNP và TNTs; (c) giản đồ XRD. ...	86
Hình 3.38. (a) Ảnh SEM và (b) ảnh TEM của vật liệu TNTs tổng hợp, (c) ảnh TEM của TNP.	87
Hình 3.39. Từ trái sang phải: dung dịch AgNPs-TNTs 21, 11 và 12.....	87
Hình 3.40. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu AgNPs-TNTs 11; AgNPs-TNTs 21; AgNPs-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu TNTs, AgNPs trước chiếu xạ và TNTs-Ir, AgNPs-Ir sau khi chiếu xạ.	88
Hình 3.41. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu vật liệu AgNPs-TNTs 11; AgNPs-TNTs 21; AgNPs-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu TNTs, AgNPs trước chiếu xạ và TNTs-Ir, AgNPs-Ir sau khi chiếu xạ.....	89
Hình 3.42. Giản đồ XRD của các vật liệu AgNPs-TNTs 11; AgNPs-TNTs 21; AgNPs-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu TNTs và TNTs-Ir, AgNPs-Ir sau khi chiếu xạ.	90
Hình 3.43. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu AgNPs-TNTs 11; AgNPs-TNTs 21; AgNPs-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu AgNPs trước chiếu xạ và AgNPs-Ir sau khi chiếu xạ.	91
Hình 3.44. Ảnh TEM của các mẫu vật liệu AgNPs-TNTs 11; AgNPs-TNTs 21; AgNPs-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu AgNPs trước chiếu xạ và AgNPs-Ir sau khi chiếu xạ.	91

Hình 3.45. Phổ hấp thu UV-Vis của mẫu AgNPs-TNTs ở hai liều xạ và hai nguyên liệu TNTs, AgNPs.....	92
Hình 3.46. Các mẫu vật liệu tổ hợp GO-TNTs đã tổng hợp.	93
Hình 3.47. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.	94
Hình 3.48. Phổ UV-Vis của các mẫu vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.	95
Hình 3.49. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.....	96
Hình 3.50. Phổ Raman của các mẫu vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.	97
Hình 3.51. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.	98
Hình 3.52. Ảnh TEM của các vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.	99
Hình 3.53. Phổ hấp thu UV-Vis của mẫu GT và GO, TNTs đối chứng.	100
Hình 3.54. Phổ Raman của mẫu GT đối chứng.	101
Hình 3.55. Trạng thái dung dịch của các mẫu vật liệu GO-AgNPs-TNTs ở các liều chiếu xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy và 25 kGy (từ trái sang phải).	102
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.	103

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.	104
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).	105
Hình 3.59. Giảm độ 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 TiO ₂ nano ống sau chiếu xạ, TiO ₂ nano bột ban đầu và dung dịch AgNPs sau chiếu xạ.	106
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.	107
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.	108
Hình 3.62. Trạng thái dung dịch RhB sau khi thực hiện thí nghiệm quang hóa trên các vật liệu và nguyên liệu (Ini: dung dịch RhB 10 ppm ban đầu).	110
Hình 3.63. Sắc ký đồ HPLC của dung dịch RhB 10 ppm ban đầu.	111
Hình 3.64. Sắc ký đồ HPLC của dung dịch RhB sau phân hủy với mẫu GMT 212.	112
Hình 3.65. Đồ thị thể hiện sự thay đổi giá trị DE của ba mẫu GMT theo thời gian.	113
Hình 3.66. Sắc ký đồ HPLC của dung dịch inRhB và dung dịch sau phản ứng quang xúc tác của mẫu vật liệu tổ hợp GAT-10.	117
Hình 3.67. Các đĩa khuẩn tương ứng với các mẫu thử (trên) và mẫu đối chứng (dưới).	118
Hình 3.68. Các đĩa khuẩn lạc <i>E. coli</i> sau khi đã được xử lý với các mẫu vật liệu GAT ở 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy, 25 kGy và đối chứng.	119

DANH MỤC CÁC SƠ ĐỒ

Sơ đồ 1. Minh họa hai nội dung nghiên cứu chính của luận án	3
Sơ đồ 2. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$	35
Sơ đồ 3. Quy trình tổng hợp vật liệu GO-TiO_2	37
Sơ đồ 4. Quy trình tổng hợp vật liệu AgNPs.....	39
Sơ đồ 5. Quy trình tổng hợp vật liệu TNTs	40

MỞ ĐẦU

a. 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 $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, 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 ($-\text{OH}$), carboxyl ($-\text{COOH}$) và epoxy ($-\text{O}-$), 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 $\pi-\pi$ 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 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 ảnh hưởng 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.

b. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Chế tạo thành công 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 có tiềm năng sử dụng để khử trùng nước (quang hóa màu nhuộm RhB và kháng khuẩn *E. coli*).

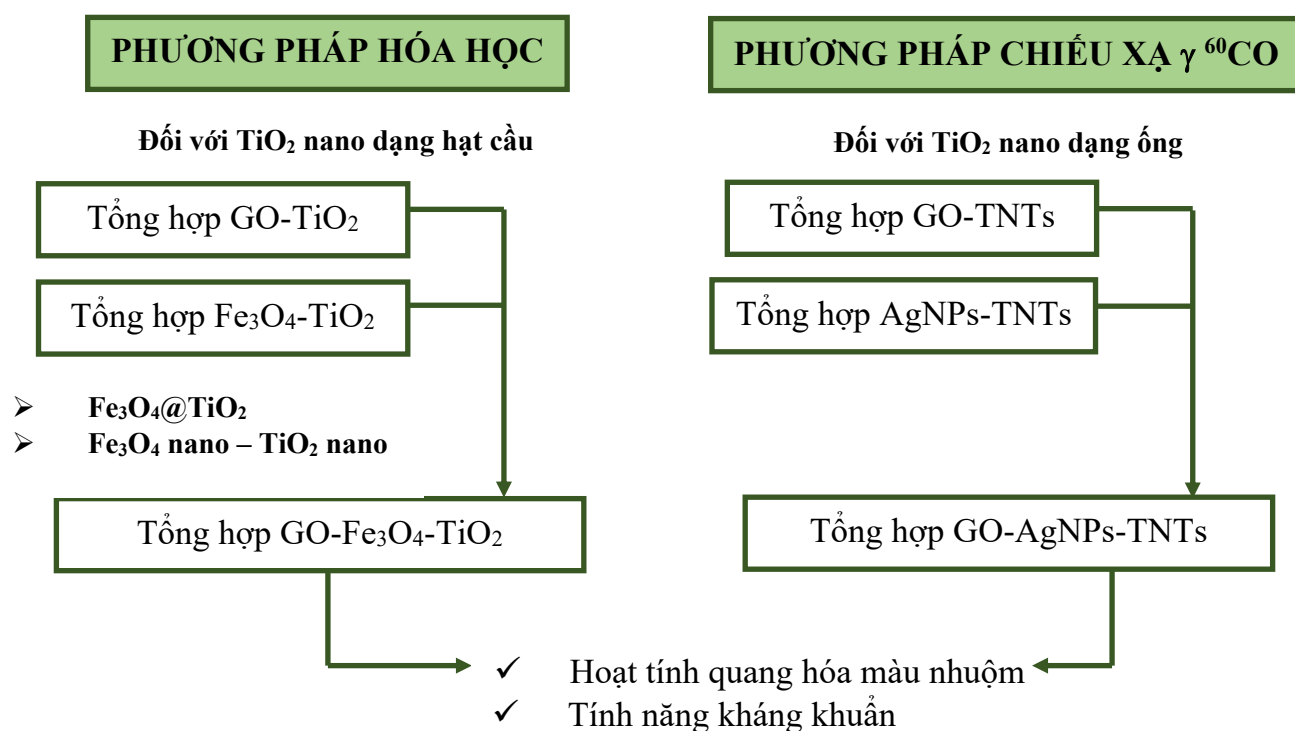
c. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

Căn cứ trên định hướng và cơ sở khoa học đã nêu, 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:

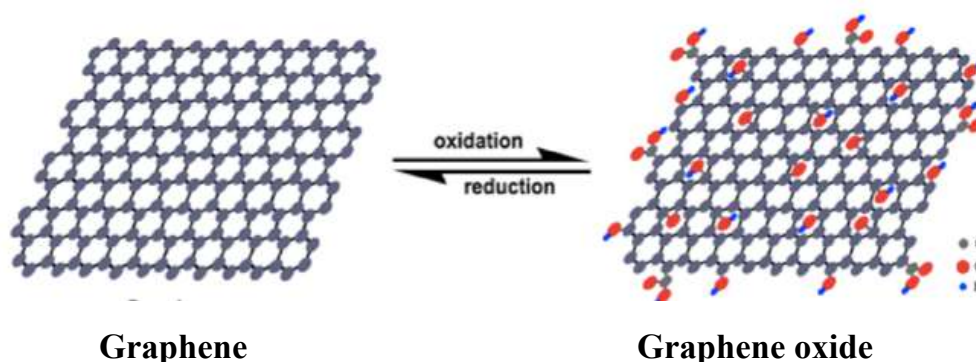


Sơ đồ 1. Minh họa hai nội dung nghiên cứu chính của luận án

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Vật liệu graphene oxide (GO)

Graphene oxide (GO) là một trong những nhánh nghiên cứu quan trọng của vật liệu carbon nói chung và graphene nói riêng, có cấu trúc gồm một lớp oxide graphite (hình 1.1), được tạo ra bằng phương pháp oxy hóa graphite bằng nhiều tác nhân khác nhau. Sau khi oxy hóa, GO được phân tán và tách thành các lớp mỏng (exfoliate) trong nước hoặc dung môi hữu cơ thích hợp [1]. Cấu trúc của GO nổi bật ở sự hiện diện của các nhóm chức mang oxygen (OFGs) trên bề mặt (phổ biến nhất là hydroxyl ($-OH$) và epoxy, ít hơn là carbonyl, carboxyl, phenol hay lactone ở các cạnh biên) [2]. Dù sự hiện diện của những nhóm chức này ảnh hưởng đến một số tính chất (làm giảm độ đồng nhất cấu trúc, độ dẫn điện), chúng lại mở ra nhiều tính chất và những hướng ứng dụng mới cho vật liệu này so với graphene. Sự hiện diện của những OFG phân cực mạnh làm cho tính ưa nước (hydrophile) của GO tăng lên đáng kể, khiến cho vật liệu này phân tán tốt hơn trong dung môi, làm tiền đề vững chắc cho những phản ứng cải tiến cấu trúc, tạo dẫn xuất về sau. Dung dịch GO bền vững, ổn định là nguyên liệu lý tưởng chế tạo các tấm phim dẫn, làm vật liệu điện cực, cũng như có thể kết hợp dễ dàng với những vật liệu khác, tạo ra những vật liệu tổ hợp có những tính chất lý-hóa-điện-từ hấp dẫn, kết hợp được ưu điểm của các vật liệu thành phần. Những nghiên cứu về các vật liệu tổ hợp nền GO (GO-based materials) vẫn còn tiếp diễn cho đến ngày hôm nay.



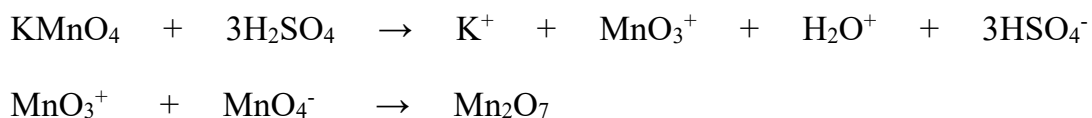
Hình 1.1. Mô hình cấu trúc của graphene và graphene oxide [1].

Các tài liệu nghiên cứu đã đưa ra nhận định GO là vật liệu nền hứa hẹn, chứa đựng nhiều tiềm năng ứng dụng lớn. Các vật liệu nanocomposite trên nền GO đã thể

hiện nhiều ứng dụng trong lĩnh vực điện hóa, quang xúc tác, pin nhiên liệu, ..., cụ thể trong lĩnh vực điện hóa, do GO có diện tích bề mặt cao rất cần thiết cho sự phân tán các hạt nano phục vụ chuyển điện tử hiệu quả đến bề mặt điện cực thu, duy trì hoạt động điện hóa [1]. Trong lĩnh vực môi trường, vai trò là vật liệu nền của GO cũng đã thể hiện hiệu quả khi các tính chất nổi trội của GO như diện tích bề mặt cao, chứa một số nhóm chức hóa học, tính bền cơ, ... cũng đã phát huy trong gắn kết với TiO_2 mang đến những ứng dụng quang xúc tác hiệu quả [6,15], bên cạnh đó, tính chất “neo ~ anchoring” của GO với chitosan khi tổng hợp vật liệu bằng phương pháp chiếu xạ đã thể hiện tăng cường tính kháng khuẩn của vật liệu sau tổng hợp [129].

Ngay cả phương pháp điều chế vật liệu GO, vẫn còn những nghiên cứu cải tiến quy trình được công bố cho đến ngày hôm nay, như công bố của Panzarasa và cộng sự vào năm 2019 [3]. Trong công bố này, GO được điều chế từ graphite “mở rộng” (expandable graphite), sử dụng quy trình truyền thống do Hummers và cộng sự đã công bố từ những năm 50 của thế kỷ trước [4]. Sản phẩm tạo thành có những tính chất của vật liệu GO, song với quy trình tổng hợp đơn giản hơn.

GO được điều chế chủ yếu bằng ba phương pháp: phương pháp Brodie, phương pháp Staudenmaier và phương pháp Hummers. Năm 1859, Brodie đã nghiên cứu, tổng hợp và phát hiện ra cấu trúc của GO. Sau đó, nhà hóa học người Đức Staudenmaier đã cải tiến phương pháp của Brodie. Cả hai phương pháp Brodie và Staudenmaier sử dụng sự kết hợp của KClO_3 và HNO_3 để oxy hóa graphite. Với phương pháp của Brodie, sản phẩm thu được có tính acid nhẹ, có khả năng phân tán trong môi trường kiềm và có cấu trúc không hoàn hảo. Với phương pháp của Staudenmaier, tác nhân oxy hóa KClO_3 được sử dụng để tăng mức độ oxy hóa của GO, tuy nhiên, phương pháp này nguy hiểm do KClO_3 là chất dễ gây kích nổ và sản phẩm ClO_2 có nguy cơ cháy nổ. Năm 1958, Hummers và Offeman đã sử dụng hỗn hợp H_2SO_4 , NaNO_3 và KMnO_4 tạo ra GO với mức oxy hóa cao hơn các sản phẩm được tổng hợp trước đó [1,15].



Năm 2010, giáo sư James M. Tour đã công bố trên tạp chí uy tín ACS Nano cải tiến đáng kể phương pháp Hummers là không sử dụng NaNO_3 , tăng lượng KMnO_4 và sử dụng H_3PO_4 . Sản phẩm thu được bằng phương pháp này có mức oxy hóa cao hơn, không tạo ra các phụ phẩm độc hại như NO_2 , N_2O_4 và trở thành phương pháp phổ biến trong điều chế GO từ graphite tự nhiên [16].

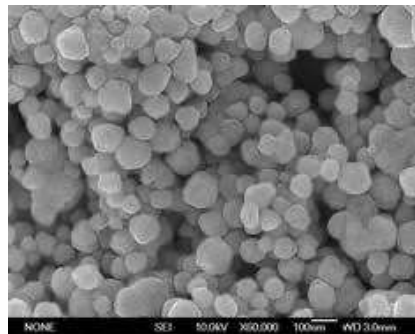
Trong nước, các nghiên cứu về vật liệu nanocomposite liên quan đến GO đã được triển khai rộng rãi, mang lại nhiều kết quả đáng chú ý trong lĩnh vực khoa học vật liệu và ứng dụng môi trường. Tiêu biểu, nhóm nghiên cứu của Nguyễn Hữu Hiếu cùng các cộng sự đã thực hiện các công trình liên quan đến tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng các vật liệu dựa trên nền GO kết hợp với các cấu phần nano khác để cải thiện tính năng và mở rộng ứng dụng thực tiễn. Cụ thể, các nghiên cứu này tập trung vào việc khai thác các đặc điểm vượt trội của GO như diện tích bề mặt lớn, khả năng tương tác hóa học mạnh thông qua các nhóm chức chứa oxy (hydroxyl, carboxyl, epoxy). Việc kết hợp GO với các thành phần nano khác như Fe_3O_4 , ZnO , TiO_2 , hoặc các kim loại quý (như Ag) đã được chứng minh không chỉ làm tăng hiệu quả quang xúc tác mà còn cải thiện khả năng hấp phụ và kháng khuẩn. Các công trình nghiên cứu này còn mở rộng ứng dụng của các vật liệu nanocomposite này trong xử lý môi trường, đặc biệt là xử lý nước [9,10]. Điều này cho thấy tiềm năng lớn trong việc ứng dụng các vật liệu nanocomposite dựa trên GO để thay thế hoặc bổ sung cho các vật liệu xử lý nước truyền thống. Các nghiên cứu này không chỉ khẳng định vai trò của GO như một vật liệu nền quan trọng trong việc phát triển các vật liệu tổ hợp tiên tiến, mà còn thúc đẩy ứng dụng thực tiễn của các công nghệ dựa trên vật liệu nano trong giải quyết các vấn đề môi trường.

Qua quá trình thực nghiệm thử nghiệm, phương pháp Hummers được chọn lựa để tổng hợp GO trong xuyên suốt đề tài. Tuy nhiên, do lượng GO được sử dụng trong đề tài này khá lớn nên để phù hợp với điều kiện thí nghiệm tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng (nay là Viện Công nghệ Tiên tiến), một số điều chỉnh đã giảm bớt và thay đổi theo tỷ lệ nguyên liệu đã được Marcano và cộng sự đề nghị trong báo cáo về cải tiến tổng hợp GO năm 2010 [15,16].

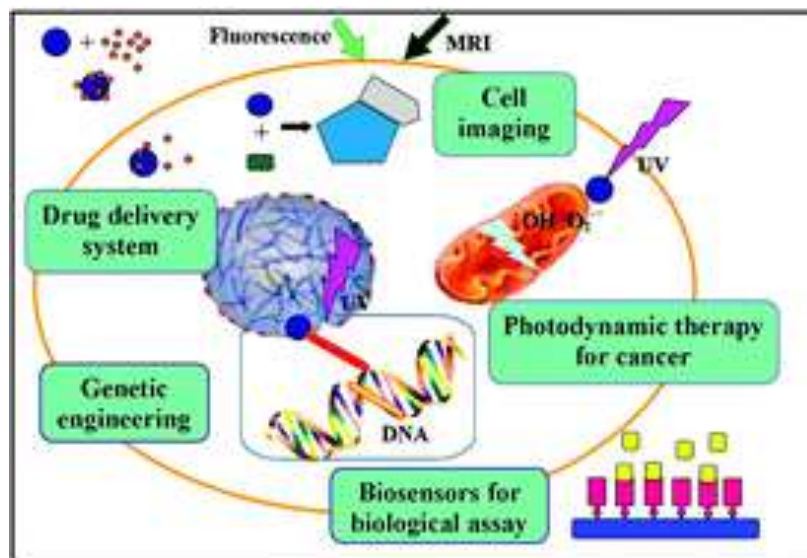
1.2. Vật liệu TiO_2 (TO)

Hạt nano TiO_2 (dạng cầu)

Titanium dioxide (TiO_2 , TO) (hình 1.2) [5] từ lâu đã được biết đến và nghiên cứu nhiều do hoạt tính quang xúc tác hiệu quả. Hoạt tính này đã dẫn đến các ứng dụng của TO trong lĩnh vực công nghiệp (phân hủy màu nhuộm tồn dư trong công nghiệp may mặc, ...), môi trường (xử lý nước thải, các hóa chất hữu cơ độc hại trong sản xuất, ...) và nhiều lĩnh vực khác, đặc biệt là sinh-y-dược (hình 1.3). Không chỉ vậy, TO còn là loại vật liệu quang kháng khuẩn tốt, nhờ khả năng giải phóng các điện tử và lỗ trống, những tác nhân sẽ phản ứng với O_2 và H_2O trong không khí sinh ra các gốc tự do hydroxyl $\bullet\text{OH}$. $\bullet\text{OH}$ là một tác nhân oxy hóa mạnh (gấp 1,5 lần O_3 và hơn 2 lần Cl_2 – những chất oxy hóa mạnh thông dụng vẫn được dùng trong xử lý nước), sẽ phá hủy cấu trúc ADN và những đại phân tử khác của vi khuẩn, từ đó giết được chúng. Vì cơ chế tiêu diệt này, hiện tượng “nhờn thuốc” sẽ không xảy ra như khi sử dụng các chất diệt khuẩn khác. Đây là ưu điểm rất lớn của TiO_2 , hứa hẹn sẽ mang lại ứng dụng kháng khuẩn hiệu quả cho loại vật liệu này [6-8].

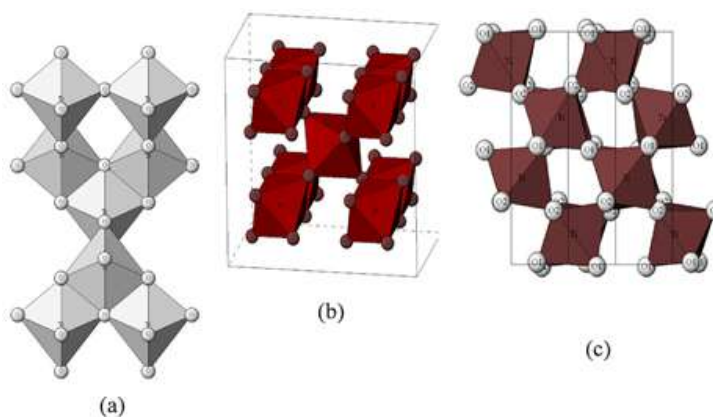


Hình 1.2. Hạt nano TiO_2 [5].



Hình 1.3. Các ứng dụng sinh-y-dược học của nano TiO_2 trong hệ dẫn truyền thuốc (*Drug delivery system*), chụp ảnh tế bào (*Cell imaging*), quang hóa điều trị tế bào ung thư (*Photodynamic therapy for cancer*), cảm biến sinh học (*Biosensors*) [17].

TiO_2 có ba cấu trúc tinh thể cơ bản là pha anatase (quadratic), pha rutile (quadratic), và pha brookite (orthorhombic) (hình 1.4), với giá trị band-gap của dạng anatase và dạng rutile lần lượt là 3,2 eV và 3,0 eV. Khi so sánh với rutile và brookite thì anatase có tính quang hóa cao nhất. Pha rutile là pha bền nhất, việc tạo thành pha này phụ thuộc vào các tác chất ban đầu (trong việc tổng hợp), phương pháp tổng hợp và nhiệt độ nung. Đặc biệt, TiO_2 kích thước nano có thể tự chuyển hóa từ dạng vô định hình sang pha tinh thể anatase và từ pha anatase sang pha rutile qua quá trình nung [18].

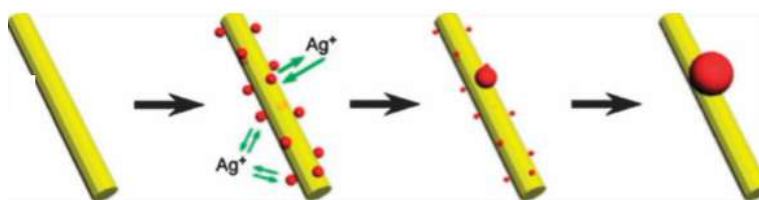


Hình 1.4. Cấu trúc tinh thể của nano TiO_2 a) pha anatase (quadratic), b) pha rutile (quadratic), c) pha brookite (orthorhombic) [18].

Qua các nghiên cứu về vật liệu nano TiO_2 và nano TiO_2 gắn kết với một số vật liệu như: thủy tinh, cellulose, zeolite, ... vẫn còn hiện hữu một số điểm chưa thuận lợi ảnh hưởng đến sự ứng dụng của vật liệu tạo thành: (i) khó thu hồi sau khi sử dụng, (ii) hoạt tính xúc tác bị giảm theo thời gian [19,20]. Vì vậy, các nghiên cứu sau đó tiến hành khắc phục, cải thiện các “tồn tại” trên bằng cách gắn kết các hạt nano TiO_2 lên các bề mặt ổn định hơn, có từ tính. Trong đề tài này, graphene oxide với cấu trúc dạng lớp, lại mang những nhóm chức chứa oxygen trên bề mặt, vì vậy, có khả năng trở thành một trong những vật liệu phù hợp để gắn kết các hạt nano TiO_2 .

Ống nano TiO_2 (TNTs)

Ống nano TiO_2 (TNTs) là một trong những vật liệu ống cấu thành từ oxide kim loại được chú ý nhiều nhờ những tính chất quang học đặc biệt, độ bền chắc cao và những tính chất bán dẫn hứa hẹn [21]. Cấu trúc rỗng của các ống nano TiO_2 giúp cho sự “thấm chảy” (percolation) điện tử và chuyển đổi bức xạ được dễ dàng hơn, cũng như cải thiện được sự khuếch tán ion tại giao cách bán dẫn-điện phân. 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. Bên cạnh đó, sự sắp xếp trật tự và liên kết nội cấu trúc nano đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường sự truyền tải điện tử, làm tăng hoạt tính quang xúc tác. Bên cạnh dạng nguyên bản, TNTs còn được nghiên cứu kết hợp thêm những vật liệu khác nhằm nâng cao, tạo hiệu ứng đồng vận và mở rộng tiềm năng ứng dụng. Trong những năm gần đây, 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] (hình 1.5).



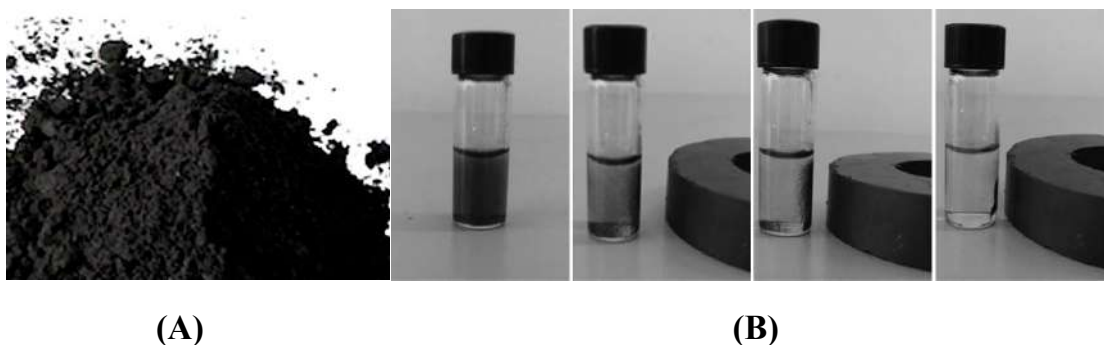
Hình 1.5. Minh họa sự kết hợp của TNTs và AgNPs [23].

Hơn nữa, TNTs có cấu trúc một chiều (one-dimensional), với độ trật tự cao và liên kết nội cấu trúc chặt chẽ, vẫn đang được quan tâm nghiên cứu cho đến ngày nay dựa trên khả năng quang xúc tác vượt trội. Năm 2019, Benčina và cộng sự đã công

bổ quy trình tổng hợp ống nano TiO_2 và có độ kết tinh cao sử dụng phương pháp anode hóa điện hóa, kết hợp plasma lạnh oxygen ở áp suất thấp [22]. Mbose và cộng sự đã công bố phương pháp tổng hợp ống nano TiO_2 bằng phương pháp anode hóa ở nhiệt độ cao cho sản phẩm ống nano kết tinh tốt, thành phần pha anatase cao [24]. Trong các nghiên cứu khi gắn kết TNTs và các nano kim loại khác, cụ thể là AgNPs, TNTs đã thể hiện là nền hình học - điện tử phù hợp để xây dựng vật liệu Ag/ TiO_2 có một số lợi điểm sau: (i) hướng dòng điện tử dọc ống; (ii) hình thành tiếp giáp Schottky dày đặc với Ag để bẫy e^- ; (iii) tăng tâm hoạt tính và diện tích qua đó giảm tái tổ hợp và tăng tốc phản ứng. Hệ Ag/TNTs đạt hiệu quả về cả hiệu suất và độ bền trong phân huỷ chất hữu cơ và diệt khuẩn dưới ánh sáng tự nhiên [130,131].

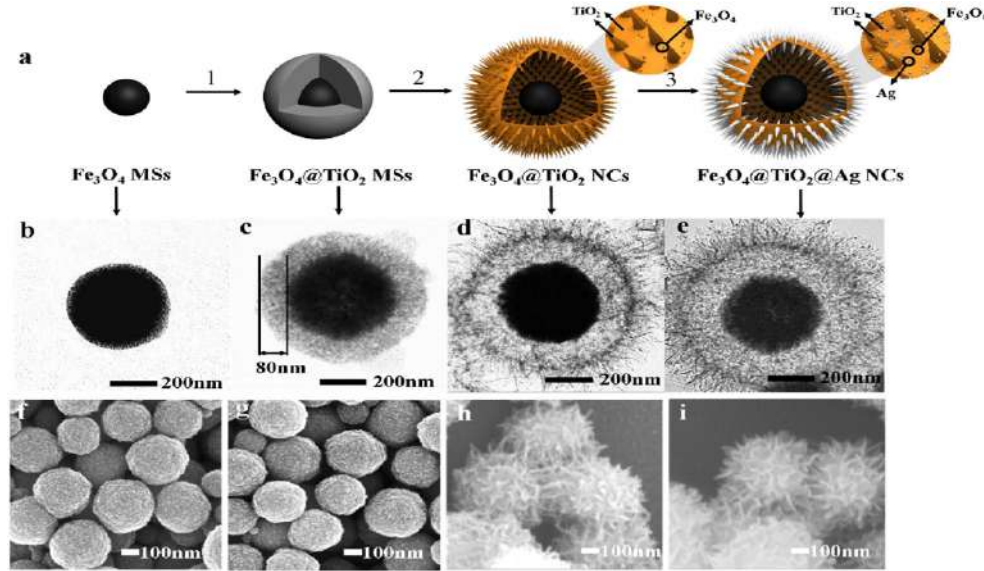
1.3. Vật liệu Fe_3O_4 (FO)

Nano Fe_3O_4 (hay nano oxide sắt từ, FO) (hình 1.6), với đặc trưng nổi bật là có từ tính, đã được nghiên cứu từ lâu và có nhiều ứng dụng quan trọng, do độ bền hóa học và tương hợp sinh học cao. Từ tính của vật liệu này là một trong những đặc tính nổi bật, vì vậy, FO được sử dụng trong điều chế các hệ mang thuốc chữa bệnh, điều trị hướng đích và tập trung, cùng với rất nhiều ứng dụng sinh-y-dược khác [25]. Đồng thời, từ tính cũng là yếu tố giúp thu hồi hệ một cách dễ dàng khi quá trình trị liệu đã kết thúc [27,28]. Bên cạnh đó, nano oxide sắt từ còn được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác: môi trường, công nghiệp, ... Nhiều nghiên cứu tổng hợp vật liệu này đã được tiến hành và ngày càng sâu rộng hơn, với việc tổng hợp có kiểm soát kích thước hạt hay “tổng hợp xanh” (hạn chế sử dụng hóa chất độc hại, gây ô nhiễm môi trường).



Hình 1.6. Hạt nano oxide sắt từ (A), một thí nghiệm đơn giản thể hiện thu hồi bằng từ tính của Fe_3O_4 (B) [25].

Trong phần lớn các nghiên cứu đã công bố, Fe_3O_4 thường được sử dụng làm lõi của vật liệu core-shell do đặc tính từ hiệu quả. Haijia Su và cộng sự đã công bố trên tạp chí *Nanoscale* về phương pháp tổng hợp vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Ag}$ có khả năng kháng khuẩn vượt trội (hình 1.7) [26].



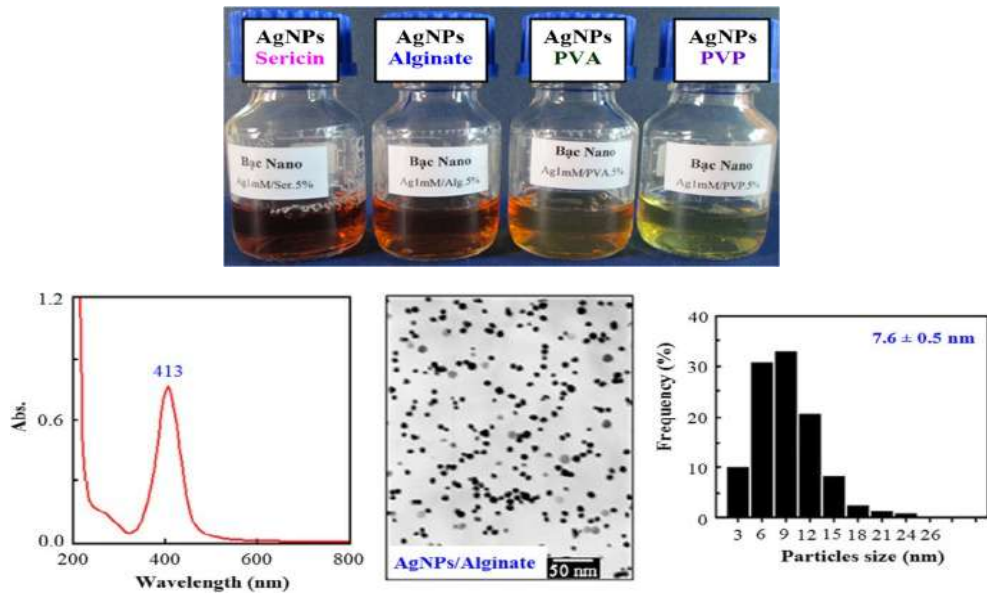
Hình 1.7. Minh họa mô hình chế tạo vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Ag}$ (a) và ảnh TEM hạt chọn lựa và ảnh của hệ của vật liệu tương ứng lần lượt của Fe_3O_4 (b) (f); hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (c) (g); hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ trong đó TiO_2 dạng que (d) (h) và hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Ag}$ (e) (i) [26].

Một số nghiên cứu gần đây công bố các hạt nano oxide sắt từ có khả năng ức chế hoạt động của vi khuẩn. Các tài liệu nghiên cứu đã công bố tính kháng khuẩn của các hạt nano Fe_3O_4 và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ đối với *Escherichia coli* và đã chứng minh sự phóng thích Fe^{2+} từ Fe_3O_4 và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gây độc tế bào [29,30]. Bên cạnh đó, 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. Các vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ từ tính cho thấy ảnh hưởng tích cực đến hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 , bên cạnh đó, khả năng thu hồi hiệu quả của những hạt này trong các ứng dụng trên đã được minh chứng. Các nghiên cứu đã thể hiện hướng tiếp cận như biến tính bề mặt Fe_3O_4 bằng citrate trước khi phủ TiO_2 đã cải thiện độ phân tán và điện tích bề mặt, hình thành liên kết Ti-O-Fe đồng đều hơn sau khi xử lý thủy nhiệt và điều này thúc đẩy tăng hoạt tính quang [31]. Hơn nữa, hướng tiếp cận cấu trúc lõi-vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, khi có lớp SiO_2 chen giữa nhằm giảm hoà tan Fe, ngăn tái kết tinh/oxi hoá Fe_3O_4 đồng thời hình thành bề mặt hydroxyl đều

cho phủ TiO_2 đồng nhất. Vỏ TiO_2 là miền hoạt tính quang, lõi Fe_3O_4 bảo đảm thu hồi vật liệu sau xử lý bằng nam châm [32].

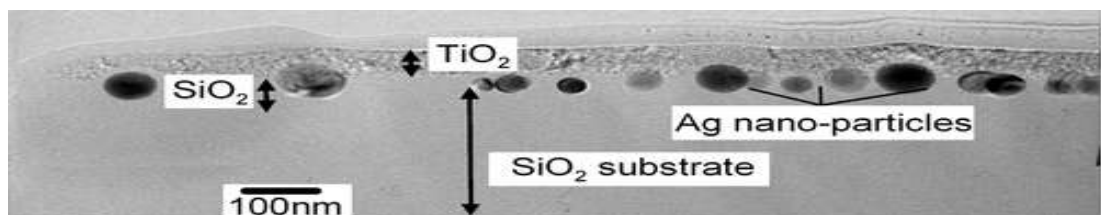
1.4. Hạt nano bạc (AgNPs)

Hạt nano kim loại nói chung và nano Ag (AgNPs) nói riêng từ lâu đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu của cộng đồng khoa học vì những tính chất lý-hóa-sinh đặc biệt so với trạng thái tự nhiên (kim loại khối, ion). 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]. Gần đây, AgNPs không chỉ được điều chế và nghiên cứu ở dạng hạt, mà còn ở rất nhiều dạng khác (tam giác (triangle), lục lăng (hexagon), ống (rod), ...). Mỗi dạng nano này mang những tính chất riêng biệt và mở rộng phạm vi ứng dụng của AgNPs hơn nữa. AgNPs có thể được tổng hợp bằng rất nhiều phương pháp: trên-xuống (top-down), dưới-lên (bottom-up), phương pháp vật lý, phương pháp hóa học,... và gần đây nhất là “tổng hợp xanh” (green synthesis), sử dụng các tác nhân khử và môi trường phản ứng có nguồn gốc tự nhiên, giảm thiểu chất thải nguy hại cho môi trường [33]. Đã có rất nhiều nghiên cứu, khảo sát về sự ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp đến kích thước, độ bền vững và cấu trúc của hạt AgNPs. Nguyễn Quốc Hiến và cộng sự đã công bố tổng hợp nano bạc trong điều kiện chiếu xạ gamma Co^{60} khi sử dụng các chất bảo vệ khác nhau như: polyvinyl pyrrolidone (PVP), polyvinyl alcohol (PVA), alginate, và sericin. Liều xạ sử dụng là 6 kGy để chuyển hóa 1 mM Ag^+ thành Ag^0 ở trạng thái nano. Vật liệu nano bạc tạo thành có tính chất kháng khuẩn hiệu quả, bền theo thời gian và đặc biệt không chứa thêm các chất khử hóa học (hình 1.8) [12]. Tuy nhiên, quá trình chiếu xạ với những diễn biến của quá trình phân ly bức xạ dung dịch, vẫn có những câu hỏi còn tồn tại trong quá trình tổng hợp chiếu xạ như: quá trình khử bức xạ rất hiệu quả đối với dung dịch polymer/ion nhưng dung dịch polymer/nano được chiếu xạ thì vai trò của các cấu tử sinh ra khi phân ly bức xạ nước sẽ thực hiện nhiệm vụ gì? Vai trò của liều xạ và suất liều ra sao trong trạng thái polymer/nano?



Hình 1.8. Màu sắc của dung dịch Bạc nano với các chất bảo vệ khác nhau (ảnh bên trên) và thông số đặc trưng ($\lambda_{\max}$, ảnh TEM, phân bố kích thước hạt) của AgNPs/Alginate (ảnh bên dưới) khi tổng hợp bằng phương pháp chiếu xạ [12].

Với mục đích cải thiện tính năng của các vật liệu nanocomposite, các nhà nghiên cứu đã kết hợp tính năng kháng khuẩn hiệu quả của AgNPs và TiO_2 trong việc vừa cải thiện khả năng quang xúc tác của TiO_2 vừa gia tăng khả năng kháng khuẩn của vật liệu tạo thành. Koichi Aquazu và cộng sự đã chế tạo vật liệu nanocomposite AgNPs- TiO_2 trên nền SiO_2 đã gia tăng khả năng quang xúc tác của vật liệu tạo thành, kích thước các cấu tử luôn ở trạng thái nano (hình 1.9) [34].



Hình 1.9. Vật liệu AgNPs gắn với TiO_2 [34].

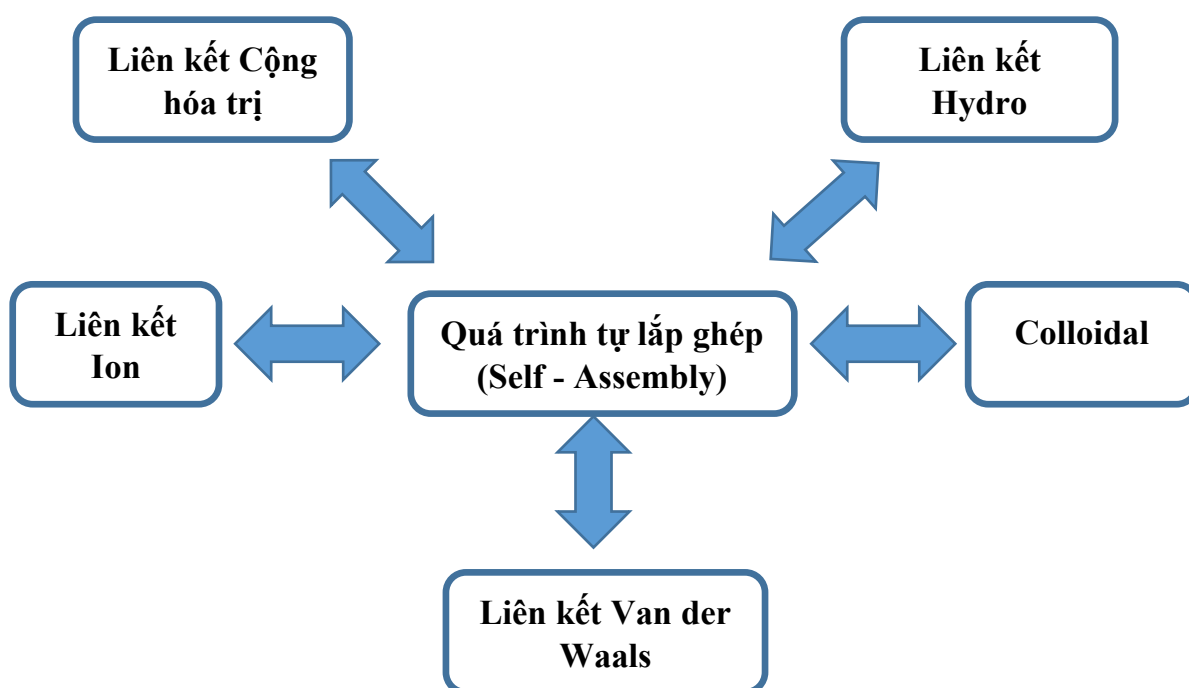
Xu hướng gắn kết, thiết kế các vật liệu nano để tạo thành vật liệu tổ hợp hoàn chỉnh, nâng cao hiệu quả của các tính năng chung của các vật liệu thành phần vẫn luôn là mục đích theo đuổi của các nhà khoa học, phương pháp chế tạo vẫn luôn là một yêu cầu xuyên suốt phải luôn tìm kiếm, kết hợp cùng nhau. AgNPs tạo plasmon ($\sim 400\text{-}500$ nm), mở rộng hấp thụ sang vùng khả kiến. Plasmon gia cường trường

điện từ cục bộ tại bề mặt TiO_2 , điều này tăng xác suất kích thích ($e^- \rightarrow \text{Ag}$; $h^+ \rightarrow \text{ở TiO}_2$), khiến các phản ứng bề mặt bởi e^- và h^+ diễn ra độc lập và hiệu quả hơn [132].

1.5. Tổng hợp vật liệu tổ hợp

Các chất vô cơ (gốm sứ), hữu cơ, kim loại và oxide kim loại là những vật liệu thiên nhiên. Tính chất của một vật liệu như cơ tính, lý tính, hóa tính, điện tính, từ tính, quang tính là những đặc tính tùy thuộc vào bản chất hóa học của các phân tử làm nên vật liệu đó. Khi muốn biến đổi tính chất của một vật liệu, người ta thường có khuynh hướng dùng các phương pháp cải biến hóa học để thực hiện. Thí dụ, khi cho vài phần trăm carbon vào sắt để chế tạo thép có độ cứng và độ bền tốt hơn sắt [35]. Các phương pháp chế tạo vật liệu tổ hợp thường bắt nguồn từ một trong những nguyên lý cơ bản để hình thành các chất trong tự nhiên (hình 1.10).

Có thể thấy rằng trong tự nhiên, các đơn vị rất nhỏ được lắp ghép lại thành một đơn vị lớn hơn và lúc này trong quá trình biến đổi nhiệt độ, áp suất thường từ những đơn vị rất bé thành cấu trúc phức tạp hơn, cao hơn nhờ vào các lực liên kết tạo quá trình tự lắp ghép tự nhiên.



Hình 1.10. Những lực liên kết tạo quá trình tự lắp ghép tự nhiên [36].

Việc tự lắp ghép này là một trong những cơ sở quan trọng tạo nên những cấu trúc phức tạp, do lực hút của liên kết cộng hóa trị, liên kết ion, liên kết hydrogen, colloide, liên kết Van der Waals [36].

Trên cơ sở các liên kết có thể hình thành đã nêu, một số yếu tố ảnh hưởng liên quan đến khả năng gắn kết trong định hướng chế tạo vật liệu:

- Nhiệt độ: khi tăng nhiệt độ, số phân tử hoạt động tăng lên, khả năng gắn kết tăng lên theo thuyết động học phân tử [37].
- Diện tích tiếp xúc bề mặt: sự gắn kết tỷ lệ thuận với sự gia tăng diện tích tiếp xúc.
- Áp suất.
- Nồng độ các chất tham gia phản ứng.

Hơn nữa, vật liệu tổ hợp gồm ba cấu tử là một hệ dị thể, quá trình tương tác thường diễn ra hai giai đoạn sau: các chất phản ứng lại gần bề mặt, phản ứng hóa học trên bề mặt, ... Giai đoạn phản ứng hóa học trên bề mặt là giai đoạn quyết định khả năng gắn kết [37]. Vật liệu tổ hợp ba thành phần trên cơ sở GO-TiO₂, trong đó TiO₂ tồn tại ở dạng cầu và dạng ống đã trình bày và được chọn lựa gắn kết thỏa mãn mục tiêu gia tăng diện tích tiếp xúc bề mặt với vật liệu nền GO, có khả năng thu hồi TiO₂ hay gia tăng tính năng quang hóa của TiO₂. Đối với trường hợp TiO₂ ở dạng cầu, các nghiên cứu về vật liệu tổ hợp ba thành phần GO-Fe₃O₄-TiO₂ có tính năng quang xúc tác được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [46]. Vật liệu tổ hợp rGO-Fe₃O₄-TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, đã thể hiện tính năng cảm biến màu hiệu quả và tái sử dụng được 10 lần [47]. Đối với TNTs, vật liệu tổ hợp ba thành phần dựa trên AgNPs-TNTs-rGO đã được tổng hợp theo phương pháp hóa học, đã thể hiện các tính năng cảm biến điện hóa và quang xúc tác hiệu quả. [57,58]. Hơn nữa, trong khoảng thời gian 2010-2015, vẫn chưa có tài liệu nào công bố về tổng hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần AgNPs-TNTs-GO bằng phương pháp chiếu xạ.

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 GO-Fe₃O₄-TiO₂ được tổng hợp

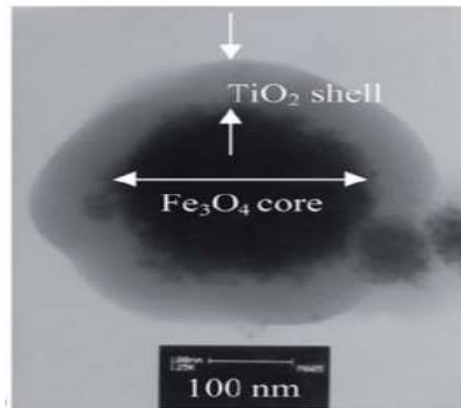
bằng phương pháp hóa học và vật liệu tổ hợp ba thành phần AgNPs-TNTs-GO được tổng hợp bằng phương pháp chiếu xạ.

1.5.1. Phương pháp hóa học

Hạt nano dạng lõi-vỏ có thể có cấu trúc đa dạng, nhưng thông thường gồm hai thành phần chính là lõi và vỏ. Hình dạng và các tính chất của lõi-vỏ, theo lý thuyết cho thấy có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát các thành phần và các thông số chế tạo. Lớp vỏ có vai trò bảo vệ và nhằm khắc phục một số nhược điểm của phần lõi. Do đó, chúng thường được chế tạo từ những vật liệu trơ hóa học, có độ ổn định cao, bề mặt có khả năng tương thích sinh học cao như các polymer, các chất vô cơ như SiO_2 , TiO_2 , ... Vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (hình 1.11) đã được ứng dụng rộng rãi trong việc thu hồi TiO_2 từ môi trường sau quá trình xử lý. Các vỏ TiO_2 trong cấu trúc dạng lõi-vỏ cho thấy sự kết tinh tốt, với hình thái duy trì sau kết tinh ổn định. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ được sử dụng để phân hủy quang xúc tác RhB dưới tác dụng của tia cực tím cho thấy hoạt tính xúc tác tốt cũng như khả năng thu hồi. Khả năng thu hồi còn được sử dụng trong các lĩnh vực sắc ký oxy kim loại cho phép dễ dàng tách phosphopeptides từ hỗn hợp phức [38]. Tồn tại dạng lõi-vỏ, Fe_3O_4 ở dạng nano có nghĩa là ở trạng thái này tính sắt từ và ferri từ biến mất, chuyển động nhiệt cao và làm cho vật liệu trở thành vật liệu siêu thuận từ. Đối với vật liệu siêu thuận từ, từ dư và lực kháng từ bằng không. Ở trạng thái siêu thuận từ này vật liệu hưởng ứng rất mạnh với từ trường bên ngoài nhưng khi không có từ trường hạt nano lại ở trạng thái mất đi từ tính hoàn toàn. Khi áp dụng để tạo cấu trúc lõi vỏ đối với TiO_2 và Fe_3O_4 ta thu được vật liệu khá trơ về mặt hóa học, có độ ổn định cao [39]. Việc phủ TiO_2 lên các hạt nano Fe_3O_4 trong mô hình lõi-vỏ có nhiều phương pháp như: phương pháp hóa học ướt [41], micel đảo ngược [42], thủy nhiệt [43], sol-gel và phương pháp phi nhiệt [26,44], ... Tuy nhiên, các vật liệu lõi vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ở một mức độ nào đó có thể hạn chế sự vận chuyển của các electron khi tiến hành quang hóa và ảnh hưởng hiệu ứng đồng vận của vật liệu tạo thành [46].

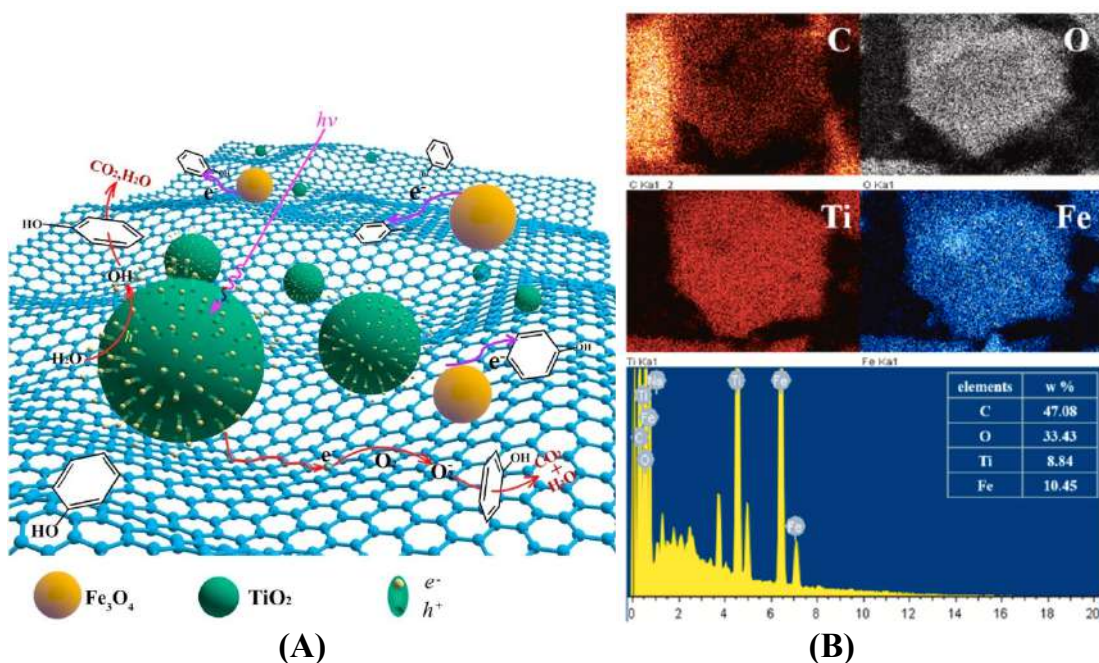
Những nghiên cứu gần đây có xu hướng kết hợp các tính năng đặc sắc của mỗi vật liệu để tạo thành vật liệu tổ hợp sở hữu nhiều tính năng của mỗi thành phần. Sự kết hợp của vật liệu GO- Fe_3O_4 - TiO_2 có khả năng tạo ra một loại vật liệu tổ hợp có

tính quang hoạt cao của TiO_2 , có diện tích bề mặt lớn để tăng khả năng hấp phụ bởi GO, có khả năng tái chế bởi vật liệu từ Fe_3O_4 .



Hình 1.11. Ảnh TEM của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ [40].

Các công bố liên quan cho thấy phương pháp tổng hợp vật liệu $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ được thực hiện bằng phương pháp thủy nhiệt tương đối phù hợp quy mô phòng thí nghiệm. H. Fan và cộng sự đã tổng hợp thành công $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ trên bề mặt rGO, vật liệu tạo thành có tính năng hiệu quả trong quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ trong nước bằng các thí nghiệm quang hóa (hình 1.12) [46].



Hình 1.12. (A) Mô hình phân hủy phenol bởi vật liệu tổ hợp $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt (B) ảnh SEM và phân tích nguyên tố EDS của vật liệu này [46].

Ngoài ra, nhiều nhóm nghiên cứu trong những năm gần đây đã tổng hợp vật liệu $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ bằng cách sử dụng kỹ thuật đồng kết tủa, phương pháp sol-gel, từ đó xử lý các hợp chất màu, chất ô nhiễm môi trường nước [48]. Tuy vậy, nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp ba thành phần bằng phương pháp hóa học từ các tiền chất luôn trải qua rất nhiều phản ứng trung gian, tạo ra các sản phẩm phụ, các tác chất dư thừa, sự tham gia của các chất tạo gán kết, ... và đánh giá phương pháp chế tạo vật liệu tạo thành chưa chính xác [40-48]. Do đó, qua tra cứu các tài liệu 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 gán 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

Hóa học bức xạ nghiên cứu các thay đổi hóa học gây ra bởi các hạt tích điện năng lượng cao hoặc bức xạ điện từ, được gọi là bức xạ ion hóa, với năng lượng trong khoảng $10^2 - 10^7$ eV. Tương tác bức xạ-vật chất có thể gây ra sự ion hóa và kích thích các phân tử và nguyên tử bên trong chất nền bằng nhiều con đường khác nhau, dẫn đến sự hình thành nhiều loại phản ứng khác nhau. Bức xạ ion hóa gần như được hấp thụ hoàn toàn bởi cấu trúc điện tử của chất hấp thụ và do đó là một phương pháp rất hiệu quả để tạo ra các chất phản ứng có thể bắt đầu các phản ứng hóa học. Các phương thức tương tác cơ bản giữa bức xạ ion hóa và các nguyên tử hoặc phân tử là không đặc hiệu và do đó có bản chất không chọn lọc, tuy nhiên, thiết kế môi trường, kỹ thuật xử lý mẫu đã và đang là những giải pháp kiểm soát quá trình chế tạo vật liệu. Để so sánh với phương pháp chế tạo khác, chẳng hạn đối với quá trình xử lý bằng hóa chất đòi hỏi phải sử dụng các hóa chất luôn để lại dư lượng cần được loại bỏ khỏi hệ thống. Một kỹ thuật thay thế khác sử dụng enzyme đắt tiền nhưng tính tiện dụng của chúng bị hạn chế và rất khó kiểm soát quá trình enzyme. [49-51].

Xử lý bức xạ đã được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp từ những năm cuối thế kỷ XX. Các nguồn bức xạ chính được sử dụng trong công nghệ và hóa học bức xạ là các chùm electron được tạo ra từ máy gia tốc electron và bức xạ gamma từ các nguồn phóng xạ, chủ yếu là ^{60}Co , mặc dù ^{137}Cs được sử dụng ở các đơn vị nhỏ cho mục đích nghiên cứu. Cả hai loại bức xạ đều được sử dụng cho nhiều ứng dụng khác

nhau như xử lý lớp phủ mỏng, (cross-linking) tạo liên kết ngang giữa các sản phẩm polymer, biến đổi các hợp chất polymer bằng cách ghép, ghép và cắt chuỗi, cũng như khử trùng các vật dụng y tế [14,51]. Bảng 1.1 liệt kê các thuận lợi và bất lợi khi sử dụng chùm electron và tia gamma. Căn cứ trên những ưu điểm và nhược điểm của hai nguồn khi áp dụng phương pháp chiếu xạ, tia gamma phù hợp với quá trình chế tạo vật liệu tổ hợp do khả năng xuyên thấu cao, liều đồng đều, xử lý mẫu trên dạng hộp, chi phí hợp lý. Tia gamma là bức xạ điện từ có bước sóng ngắn, tần số cao, được sử dụng để khử trùng các sản phẩm y tế dùng một lần (ống tiêm, găng tay phẫu thuật, áo choàng, thiết bị cấy ghép chỉnh hình, bộ dụng cụ phẫu thuật, chỉ khâu và khay), dụng cụ thí nghiệm, bao bì, mỹ phẩm, v.v...

Chiếu xạ tia gamma đã được sử dụng để tổng hợp các hạt nano kim loại từ muối tương ứng của chúng, cũng như nhiều vật liệu nano kim loại khác [52,53]. Phương pháp này cho thấy những ưu điểm đáng kể so với những phương pháp khác: không cần xúc tác hoặc xử lý nhiệt và các quy trình có thể kiểm soát được. Hơn nữa, công nghệ chiếu xạ gamma ^{60}Co đã được các nhà khoa học Việt Nam dùng như tác nhân khử tinh khiết để điều chế các hạt nano vàng, bạc với rất nhiều ứng dụng cụ thể trong đời sống [54].

Bảng 1.1. Những ưu điểm và nhược điểm khi sử dụng tia gamma và chùm electron trong quá trình chiếu xạ [14]

	Tia gamma	Chùm electron
Ưu điểm	+ Độ xuyên thấu cao (liều đồng đều, khả năng chiếu xạ các vật thể hoặc hộp lớn). + Vận hành dễ dàng. + Chi phí vận hành tương đối thấp.	+ An toàn vận hành (tắt chùm tia - tắt bức xạ). + Không có chất thải phóng xạ. + Tỷ lệ áp dụng được liều cao.
Nhược điểm	+ Cần phải thay thế các nguồn để duy trì hoạt động ở mức mong muốn.	+ Độ sâu xuyên thấu của chùm tia điện tử thấp (các vật thể lớn không thể chiếu xạ, các vật thể

	+ Yêu cầu an toàn cao tại chỗ và trong quá trình vận chuyển nguồn. + Các vấn đề và chi phí khi sử dụng các nguồn. + Bức xạ không thể bị 'tắt'.	nhỏ hơn chỉ có thể chiếu xạ trong hộp phẳng).
--	--	---

Nội dung về các quá trình mà bức xạ năng lượng cao tương tác với vật chất là điều kiện tiên quyết để hiểu được các hiệu ứng hóa học của bức xạ, vì chính năng lượng được hấp thụ cuối cùng dẫn đến những thay đổi hóa học quan sát được. Mức độ và quá trình hấp thụ năng lượng phụ thuộc vào bản chất của bức xạ cũng như của vật liệu. Bức xạ năng lượng cao thường được sử dụng trong công nghiệp để xử lý vật liệu là 10,0 MeV, ở mức đó năng lượng của bức xạ không đủ để gây ra những thay đổi trong hạt nhân nguyên tử và có thể dẫn đến sự hình thành đồng vị phóng xạ. Các thông số quan trọng là năng lượng, khối lượng và điện tích của bức xạ, số nguyên tử hoặc mật độ electron của vật liệu. Cơ chế tương tác của bức xạ gamma (i) và (ii) các hạt tích điện như electron, có liên quan đến quá trình xử lý bức xạ và nghiên cứu bức xạ-hóa học, được giải thích ngắn gọn như sau:

Tia γ phát ra từ các đồng vị phóng xạ là đơn năng và có ít nhất một năng lượng riêng biệt. Ví dụ, ^{60}Co phát ra tia γ có năng lượng 1,332 MeV và 1,173 MeV. Đối với chùm tia hẹp, cường độ bức xạ gamma truyền qua vật liệu hấp thụ giảm theo cấp số nhân theo hàm số của khoảng cách, được biểu thị bằng biểu thức: $I=I_0(\exp(-\mu x))$, trong đó I_0 là cường độ bức xạ tới, x là độ dày của vật liệu bị bức xạ xuyên qua và μ là hệ số suy giảm tuyến tính. Hệ số suy giảm là tổng của một số hệ số riêng phần biểu thị các quá trình tương tác khác nhau xảy ra bên trong vật liệu hấp thụ. Đó là: (i) hiệu ứng quang điện, (ii) tán xạ Compton, (iii) quá trình tạo cặp, (iv) tán xạ kết hợp và (v) phản ứng quang hạt nhân. Tầm quan trọng tương đối của mỗi quá trình phụ thuộc vào năng lượng photon và số nguyên tử của vật liệu hấp thụ. Trong khi tán xạ kết hợp có tầm quan trọng đối với các photon năng lượng thấp ($< 0,1$ MeV), các phản ứng quang hạt nhân có thể xảy ra với các photon có năng lượng trong khoảng 2 – 8 MeV đối với các vật liệu có số nguyên tử thấp (Z) và trong vùng 7 – 20 MeV đối với vật liệu có Z cao. Do đó, đối với bức xạ gamma phát ra từ nguồn ^{60}Co hoặc ^{137}Cs , chỉ có ba quá

trình tương tác đầu tiên là: hiệu ứng quang điện, tán xạ Compton và quá trình tạo cặp. Phát xạ bức xạ là quá trình chiếm ưu thế diễn ra trong vật chất ở năng lượng electron cao. Sự hấp thụ tổng thể bức xạ ion hóa của vật chất dẫn đến sự hình thành các vết của các chất bị kích thích và bị ion hóa.

Khi một chùm bức xạ tương tác với chất nền, bức xạ điện từ thứ cấp sẽ tích tụ để tạo ra sự lắng đọng năng lượng tối đa ở khoảng cách dưới bề mặt tiếp xúc liên quan đến phạm vi tối đa của các điện tử thứ cấp. Liều lượng sau đó sẽ giảm đi khi chùm tia chính bị suy giảm. Cụ thể như các tia γ phát ra từ ^{60}Co có năng lượng trung bình 1,25 MeV cho thấy liều sâu tối đa ở cách bề mặt 0,5 cm. Đối với chùm electron 0,5 MeV và 3,0 MeV, cực đại lần lượt nằm ở vị trí cách bề mặt 1 mm và 4,5 mm. Việc quản lý các thay đổi vật lý, hóa học hoặc sinh học do bức xạ ion hóa tạo ra đòi hỏi kiểm soát về lượng năng lượng được hấp thụ trên mỗi bức xạ. Một số đại lượng hay dùng như:

+ Liều hấp thụ: Liều hấp thụ là lượng năng lượng được hấp thụ từ chùm tia bức xạ trên một đơn vị khối lượng của vật liệu được chiếu xạ. Liều hấp thụ là thước đo phần năng lượng mà khi truyền sang vật liệu được chiếu xạ sẽ gây ra sự hình thành các ion và phân tử bị kích thích. Đơn vị SI của liều hấp thụ là Joule trên kilogram (J/kg), được gọi là Grey (ký hiệu Gy). Đơn vị được sử dụng trước đây là rad ($1 \text{ rad} = 0,01 \text{ Gy}$).

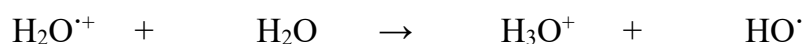
+ Suất liều hấp thụ: suất liều hấp thụ là liều hấp thụ trong một đơn vị thời gian, ví dụ Gy/s.

Từ cơ sở phía trên đã khái quát, quá trình chiếu xạ trên đối tượng vật chất rắn và lỏng là khác nhau. Những hiểu biết về tính chất hóa học bức xạ của nước là rất quan trọng, đặc biệt trong trường hợp xử lý bức xạ đối với vật liệu tổ hợp, vì chúng có thể được chiếu xạ trong dung dịch nước, huyền phù hoặc bột nhão, và thậm chí chiếu xạ ở trạng thái rắn có thể liên quan đến sự có mặt của độ ẩm được hấp thụ. Về cơ sở lý thuyết của các phản ứng hóa bức xạ trong dung dịch nước, trình tự các quá trình xảy ra có thể được chia thành ba giai đoạn:

+ Giai đoạn vật lý, bao gồm sự truyền năng lượng từ bức xạ (photon và hạt) sang hệ thống nguyên tử hoặc điện tử của các phân tử. Thời lượng của nó là khoảng 10–15 giây.

+ Giai đoạn hóa lý, bao gồm các quá trình dẫn tới việc thiết lập trạng thái cân bằng nhiệt để hình thành các dạng hóa học trong động cơ. Khung thời gian thường là 10 – 11 giây.

+ Giai đoạn hóa học, bao gồm sự khuếch tán của các loại hóa chất từ sự thúc đẩy và phản ứng của chúng với các chất phản ứng xung quanh. Toàn bộ quá trình có thể được tóm tắt như sau: phóng electron $\rightarrow$ ion hóa tiếp $\rightarrow$ nhiệt hóa $\rightarrow$ hòa tan bằng các phân tử nước định hướng. Sự truyền bức xạ ion hóa năng lượng cao qua nước hoặc dung dịch nước loãng ban đầu tạo ra các electron, ion nước tích điện dương và phân tử nước bị kích thích.

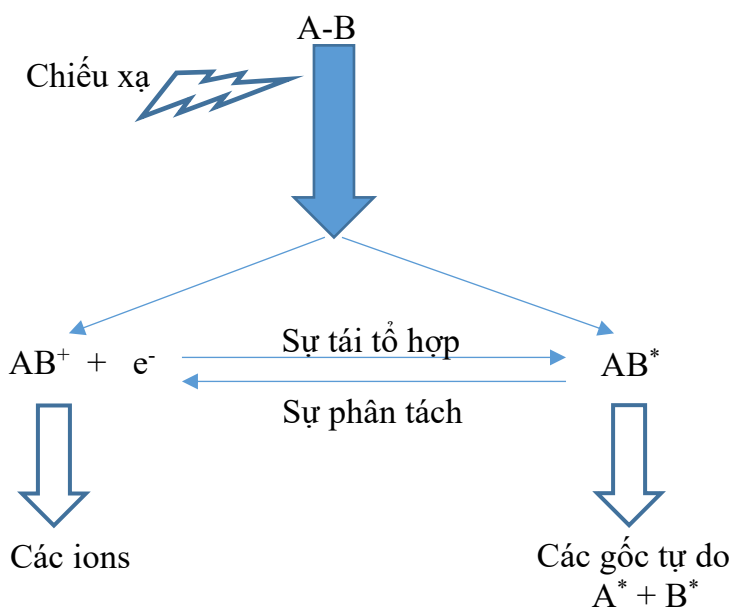


Tóm lại, các electron hydrate hóa, nguyên tử hydro và gốc hydroxyl được hình thành ở rất gần nhau và một số trong chúng có thể phản ứng với các loại khác để tái tạo nước hoặc các sản phẩm phân tử H_2 cũng như H_2O_2 , trong khi phần còn lại thoát ra ngoài vào dung dịch khối. Quá trình mở rộng thúc đẩy này được hoàn thành trong khoảng 7 – 10 giây. Do đó, trong khoảng thời gian nano giây, các quá trình khác nhau cuối cùng tạo ra các electron hydrate hóa (e_{aq}^-), $\text{HO}^\bullet$, $\text{H}^\bullet$ và các sản phẩm phân tử H_2 và H_2O_2 . Những cấu tử này còn được gọi là các cấu tử chính, mặc dù điều này không có nghĩa là chúng là những thực thể đầu tiên được hình thành, như minh họa các phương trình phía trên. Phương trình phân ly phân tử nước dưới điều kiện chiếu xạ gamma [55, 56]:





Trong quá trình phân ly phóng xạ của nước, chiếu xạ gamma có thể phân ly các phân tử nước thành 2 dạng gồm nhóm oxy hóa ($\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$) và nhóm khử ($\text{H}\cdot$, e^-_{aq}) (phương trình (1)). Các nhóm oxy hóa và khử đó có tác dụng phản ứng với các vật liệu tạo ra gốc tự do giúp tạo thành các liên kết giữa các vật liệu (Hình 1.13).



Hình 1.13. Minh họa của hiệu ứng chiếu xạ trên hợp chất hữu cơ [14].

Bên cạnh đó, trong quá trình chiếu xạ, để ngăn tác dụng của các nhóm oxy hóa trên, một số tác nhân bắt gốc tự do được thêm vào như: isopropanol, ion formate,... (phương trình (2), (3)).

Các vật liệu nano thông thường được bảo vệ bởi các polymer. Khi chiếu xạ các dung dịch chứa các hạt nano, phần lớn năng lượng sẽ bị nước hấp thụ. Các gốc hydroxyl, nguyên tử hydro và các electron solvat được hình thành (phương trình (1)). Những cấu tử hoạt động mạnh này có thể lần lượt tác kích với các phân tử, dẫn đến sự hình thành các vị trí phản ứng trên polymer. Các gắn kết giữa các vật liệu có thể thông qua các vị trí phản ứng trên polymer đã hình thành [14].

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. Ảnh hưởng của hàm lượng tia gamma sẽ ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu nanocomposite. Tia gamma được sử dụng với mong muốn khảo sát các cấu tử sản sinh trong quá trình phân ly bức xạ có thể hoạt hóa, gắn kết các nhóm chức bề mặt giữa ba nguyên liệu là GO, TNTs và AgNPs, đồng thời khảo sát sự bắt gốc tự do của nhóm oxy hóa ảnh hưởng đến nhóm chức bề mặt của các cấu tử hình thành vật liệu tổ hợp.

1.6. Hoạt tính kháng khuẩn của TiO_2 và AgNPs

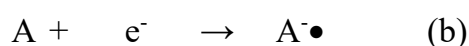
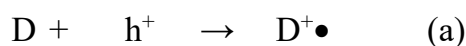
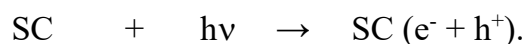
1.6.1. Hoạt tính kháng khuẩn của TiO_2

Hiện nay, ô nhiễm môi trường do các hợp chất hữu cơ, vô cơ và cả vi khuẩn, virus ngày càng trở nên nghiêm trọng hơn, nhất là ở các nước đang phát triển. Do đó, Fujishima và Honda, những người đã đặt nền móng cho phương pháp quang xúc tác đã thúc đẩy quá trình nghiên cứu về kích thích quang xúc tác dựa vào sự hoạt hóa của hạt TiO_2 dưới ánh sáng mặt trời để phân ly nước, tạo ra một cách xử lý hữu hiệu và thân thiện với môi trường.

Phản ứng quang hóa chỉ xảy ra khi có bức xạ ánh sáng với năng lượng ánh sáng đủ lớn sẽ phá vỡ liên kết hóa học trong vật liệu. Trong trường hợp năng lượng ánh sáng bức xạ nhỏ hơn năng lượng liên kết hóa học, phản ứng quang hóa chỉ xảy ra khi có chất xúc tác quang. Chất xúc tác quang bao gồm chất nhạy quang có tác dụng đẩy nhanh tốc độ phản ứng quang hóa hay nói cách khác là làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Trong quá trình bức xạ quang, các chất xúc tác thường sinh ra các hạt có khả năng oxy hóa và khử mạnh. Một hệ xúc tác quang dị thể có chứa các hạt bán dẫn đóng vai trò xúc tác quang. Các chất này khi bị bức xạ ánh sáng sẽ tạo ra trạng thái bị kích thích. Từ trạng thái này khơi mào cho các trạng thái tiếp theo như các phản ứng oxy hóa khử và sự biến đổi phân tử. Do đó, cấu trúc điện tử được xác định bởi vùng hóa trị đầy (VB) và vùng dẫn trống (CB). Một số chất bán dẫn (như TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , ZnS) có thể hoạt động như các chất làm nhạy cho các quá trình oxy hóa khử có tác nhân là ánh sáng. Sự chênh lệch về năng lượng giữa mức năng lượng thấp nhất của CB và mức năng lượng cao nhất của VB được gọi là khe năng lượng vùng cấm E_g . Nó tương ứng với năng lượng tối thiểu của ánh sáng cần để làm cho vật liệu trở nên dẫn điện [36].

Chất mang điện tích linh động có thể được tạo ra bằng ba cơ chế khác nhau: kích thích nhiệt, kích thích quang và pha tạp. Nếu như khe năng lượng đủ nhỏ ($< 0,5$ eV) thì sự kích thích nhiệt có thể đẩy một electron từ vùng hóa trị tới vùng dẫn. Cũng tương tự như vậy, trong kích thích quang, một electron có thể bị đẩy từ vùng hóa trị tới vùng dẫn do hấp thụ photon ánh sáng. Cơ chế thứ ba tạo ra các chất mang điện tích linh động đó là pha tạp. Việc truyền điện tích này tạo ra các điều kiện không cân bằng, dẫn tới sự khử hay oxy hóa của chất được hấp thụ trên bề mặt của chất bán dẫn.

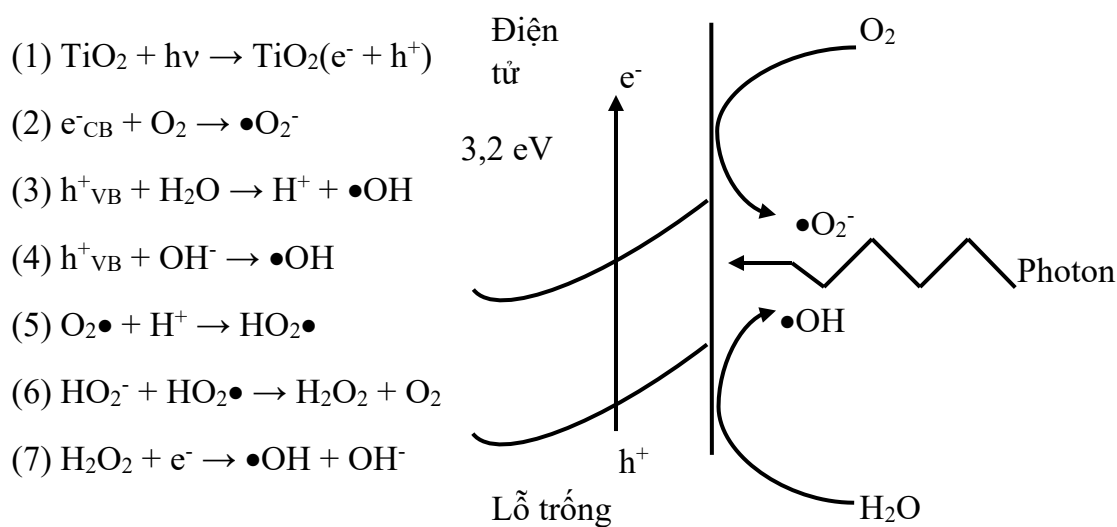
Khi một photon có năng lượng là $h\nu$ cao hơn năng lượng của vùng cấm thì một electron (e^-) bị đẩy ra khỏi vùng hóa trị tới vùng dẫn để lại một lỗ trống (h^+). Trong các vật liệu dẫn điện (kim loại), các chất mang điện tích ngay lập tức tái kết hợp lại. Đối với các chất bán dẫn, một bộ phận các cặp electron-lỗ trống bị kích thích bằng ánh sáng này khuếch tán trên bề mặt của hạt xúc tác (các cặp electron-lỗ trống bị giữ lại trên bề mặt) và tham gia vào phản ứng hóa học với các phân tử nhận (A) hoặc các phân tử cho (D) bị hấp thụ. Các lỗ trống có thể oxy hóa các phân tử cho (a) trong khi đó các electron vùng dẫn có thể khử các phân tử nhận electron thích hợp (b) [36].



Một tính chất đặc trưng của các oxide kim loại bán dẫn là các lỗ trống h^+ có năng lượng oxy hóa mạnh. Chúng có thể phản ứng trong giai đoạn oxy hóa một electron với nước trong phản ứng: $H_2O + h^+ \rightarrow \bullet OH + H^+$ để tạo ra gốc hydroxyl hoạt động mạnh ($\bullet OH$). Cả các lỗ trống và gốc hydroxyl là các chất oxy hóa rất mạnh, chúng có thể được dùng để oxy hóa hầu hết các chất nhiễm hữu cơ. Nhìn chung, oxy không khí hoạt động như là một chất nhận electron ($O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_2^-$) bằng cách tạo thành ion siêu oxide $\bullet O_2^-$. Các ion siêu oxide này cũng là các hạt hoạt động mạnh có khả năng oxy hóa các chất hữu cơ.

Phản trình bày trên là nguyên lý cơ bản của xúc tác quang hóa dị thể. Cụ thể đối với TiO_2 , là một chất bán dẫn có khe năng lượng vùng cấm $E_g = 3,2$ eV. Nếu nó được bức xạ bằng photon có năng lượng $> 3,2$ eV (bước sóng < 388 nm), thì vùng

cắm bị vượt quá và một electron bị đẩy từ vùng hóa trị tới vùng dẫn. Quá trình chính tạo thành chất mang điện tích vẫn là: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$. Khả năng của chất bán dẫn truyền điện tích cảm quang tới các hạt bị hấp thụ bị tác động bởi các vị trí của năng lượng vùng cấm của chất bán dẫn và thế oxy hóa khử của các chất bị hấp phụ. Mức thế oxy hóa khử tương ứng của chất nhận về mặt nhiệt động học cần phải thấp hơn vùng dẫn của chất bán dẫn. Mặt khác, mức thế oxy hóa khử của chất cho cần phải cao hơn vị trí vùng hóa trị của chất bán dẫn để cho electron vào lỗ trống.



Hình 1.14. Phản ứng oxy hóa khử trên bề mặt TiO_2 [36].

Vùng cấm giữa khu vực tích điện và khu vực dẫn có thể là 3,2 eV khi các electron (e^-) và các lỗ trống (h^+) bị bức xạ ánh sáng. Nhìn chung, các electron và các lỗ trống tái kết hợp ngay lập tức và không tạo ra phản ứng xúc tác quang hóa, nhưng chúng tiếp tục chuyển động trên bề mặt hạt và phản ứng như hình 1.14 (phản ứng 1 đến 7).

Nước hấp thụ trên bề mặt của TiO_2 bị oxy hóa bởi các lỗ trống và sau đó tạo ra gốc hydroxyl oxy hóa ($\bullet\text{OH}$). Kế đến, gốc hydroxyl này phản ứng với các chất hữu cơ. Nếu oxy tồn tại trong quá trình phản ứng thì các gốc (các gốc này là sản phẩm trung gian của các hợp chất hữu cơ) và các phân tử oxy bắt đầu phản ứng (phản ứng 1 đến 5). Cuối cùng, các chất hữu cơ phân ly thành CO_2 và H_2O . Mặt khác, electron khử oxy và tạo ra ion siêu oxide ($\bullet\text{O}_2^-$) ($\text{O}_2 + e^- \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$), ion này tạo ra peroxide, trở thành sản phẩm trung gian của phản ứng oxy hóa. Các gốc tự do $\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{OH}$ đã thể

hiện tính oxy hóa mạnh, có khả năng phân hủy các chất hữu cơ. Tuy nhiên, chất xúc tác quang hóa không thích hợp để phá vỡ một số lượng lớn các chất cùng một lúc, nhưng nó có hiệu quả cao trong việc phá vỡ các chất đang lớn lên, những chất này ban đầu có số lượng nhỏ như virus hoặc vi khuẩn. Sự khác biệt với tác nhân nano kháng khuẩn như nano bạc chẳng hạn là ở chỗ là tác nhân kháng khuẩn có thể phá hủy vi khuẩn chết và một chất độc có tên là nội độc tố được tiết ra sau khi giết chết vi khuẩn. Một số ứng dụng có tính năng như: các chất bẩn có thể được loại bỏ bằng phản ứng xúc tác quang hóa nên nó có những ưu điểm nhất định trong việc duy trì hiệu ứng kháng khuẩn mà không cần lau [36].

Ngoài ra, hoạt tính xúc tác quang hóa của màng TiO_2 tăng lên cùng với thời gian xử lý nhiệt là do nồng độ Ti_3^+ tăng lên do các chất lắng hữu cơ như rượu hay các gốc alkoxide không bị thủy phân sẽ khử Ti_4^+ thành Ti_3^+ . Tuy nhiên, một khi chúng được sử dụng hết khi khử Ti_4^+ hoặc bị đốt cháy hết trong không khí thì nồng độ Ti_3^+ bắt đầu giảm xuống do Ti_3^+ bị tái oxy hóa, khiến hoạt tính xúc tác quang hóa cũng giảm xuống. Bên cạnh đó, dạng anatase thường quang hoạt hiệu quả hơn rutile. Sự khác biệt về cấu trúc năng lượng của hai dạng này là một trong những nguyên nhân. Vùng cấm của anatase là 3,2 eV trong khi của rutile là 3 eV. Vị trí vùng dẫn của dạng anatase cao hơn của rutile 0,2 eV. Một đặc điểm riêng của nguyên tố titan là nó có dải hóa trị rất sâu và đủ khả năng oxy hóa. Nhưng vị trí vùng dẫn rất sát với điểm khử của nước và oxy ở một mức độ nào đó và titan có lực khử yếu [61,62]. Chính vì vậy, hoạt tính chung có thể được tăng lên bằng cách sử dụng dạng anatase vì vị trí vùng dẫn cao hơn.

Để ứng dụng với mục đích làm sạch, khử trùng nước thì những chất xúc tác quang hóa cần thỏa mãn một số yêu cầu như: (i) Phản ứng phải diễn ra nhanh trong các điều kiện hoạt động bình thường (nhiệt độ phòng, áp suất không khí); (ii) Quang phổ rộng của các chất nhiễm hữu cơ có thể biến thành CO_2 và nước; (iii) Không cần sử dụng các chất phản ứng hóa học và không sinh ra phản ứng phụ; (iv) vật liệu có chất xúc tác quang hóa có giá thành phù hợp. TiO_2 có khả năng xúc tác quang nhưng rất thấp do bước sóng kích hoạt nằm trong vùng tử ngoại và do sự tái kết hợp nhanh chóng của các điện tử vùng dẫn và lỗ trống vùng hóa trị. Bên cạnh đó, các hạt TiO_2 rất khó để tách khỏi dung dịch sau khi sử dụng, từ bước phát hiện đó các nghiên cứu

về sau đã cải tiến các dạng thù hình khác nhau của TiO_2 cùng với các loại kim loại, phi kim như Fe, Pt, C, N, S, ... có khả năng hoạt hóa ở vùng ánh sáng khả kiến, gắn kết chúng lên các bề mặt để cố định nhằm tạo bẫy electron ngăn cản quá trình tái kết hợp của các cặp electron-lỗ trống. Với mong muốn tăng khả năng xúc tác quang bằng cách kết hợp AgNPs với TNTs với để gắn là GO, phương pháp đo xúc tác quang bằng cách khảo sát vật liệu tổ hợp phản ứng với màu nhuộm Rhodamine và so sánh với vật liệu ban đầu để đánh giá sau quá trình chiếu xạ các vật liệu có biến đổi về mặt quang xúc tác hay không?

1.6.2. Hoạt tính kháng khuẩn của AgNPs

Hạt nano Ag (AgNPs) có hoạt tính kháng khuẩn mạnh đối với vi sinh vật, đặc biệt là hoạt động kháng khuẩn hiệu quả đối với các vi sinh vật thông thường và các vi sinh vật gây bệnh [63].

Cơ chế kháng khuẩn của các hạt nano Ag

- Các hạt nano Ag bám vào bề mặt của vi khuẩn và làm hỏng cấu trúc không thể đảo ngược của màng. Quá trình này dẫn đến thâm nhập tế bào bởi các NP, ngăn chặn hoạt động của protein, và cuối cùng giết chết vi khuẩn [64]. Các NP của Ag có thể thay đổi tính thấm của màng đối với vi khuẩn, dẫn đến sự gắn kết các AgNPs với tế bào, và chủ yếu tương tác với các protein nội bào “protein màng và DNA của vi sinh vật” cản trở sự phân chia của tế bào, sau đó tiêu diệt tế bào [65,66].

- Các hạt nano Ag làm mất sự ổn định của màng ngoài, và màng nguyên sinh chất làm cạn kiệt lượng adenosine triphosphate nội bào dẫn đến sự chông chéo các chuỗi trong quá trình trao đổi chất [67-70].

- Các AgNPs trên bề mặt thể hiện độc tính thông qua lắp ráp các loại oxy phản ứng (ROS) bằng Ag. Các thể hệ ROS sau này có khả năng hoạt động tự nhiên với nhóm SH trong quá trình tương tác [71]. Tác động này gây ra quá trình khử protein, tế bào và các màng sinh học [72]. Khi tiếp xúc với AgNPs làm các loại oxy phản ứng nội bào (ROS) gia tăng, dẫn đến quá trình oxy hóa, phá hủy protein, phá hủy chuỗi DNA, và do đó tế bào chết [66].

Cao và cộng sự chỉ ra rằng các đặc tính kháng khuẩn của AgNP có trong titan “bề mặt có nguồn gốc Ag-PIII”. Trên bề mặt Ag-PIII cho thấy giảm sự tăng sinh của cả hai loại vi khuẩn nghiên cứu (*Staphylococcus aureus* gram dương và *Escherichia coli* gram âm). Các hạt nano bạc có thể gắn vào bên trong tế bào vi khuẩn có khả năng tổn thương DNA [73].

Theo nghiên cứu của Choi và Hu, việc ức chế các sinh vật nitrate hóa là do các AgNPs có kích thước nhỏ hơn 5 nm; và chúng có độc tính cao hơn các dạng khác của bạc “ion bạc, chất keo AgCl” [74] .

Một nghiên cứu khác sử dụng phương pháp hòa tan các AgNPs, nó giải phóng các ion Ag để kháng khuẩn, và những ion này có thể tương tác với các protein chứa lưu huỳnh trong thành tế bào vi khuẩn có thể gây tổn thương và tiêu diệt vi khuẩn.

Các hạt nano có thể được áp dụng và sử dụng trong trị liệu. Ngoài ra, các hạt nano bạc thể hiện sự cải thiện về tác động kháng khuẩn so với các ion bạc [75]. Các hạt nano bạc có độc tính đối với vi khuẩn cao hơn so với các ion Ag [76].

Tóm lược phần tổng quan, một số khoảng trống trong các nghiên cứu trước đây đã được phát hiện để tạo cơ sở cho các nghiên cứu về vật liệu tổ hợp ba thành phần trong đề tài này như sau:

- i. Về vật liệu GO: Các công bố về GO đã chỉ ra tính năng vượt trội của vật liệu như: diện tích bề mặt lớn, khả năng phân tán trong dung môi, và sự hiện diện của các nhóm chức giàu oxy. Tuy nhiên, sự không đồng nhất trong cấu trúc, và khả năng tương tác với các vật liệu khác chưa được tối ưu hóa đã là những hạn chế liên quan đến sự giới hạn ứng dụng của GO trong các lĩnh vực như xúc tác quang và xử lý môi trường. Việc tích hợp GO với các thành phần khác để khắc phục những nhược điểm này vẫn đang được tiếp tục nghiên cứu.
- ii. Về vật liệu TiO_2 : TiO_2 là vật liệu xúc tác quang phổ biến nhờ hiệu quả phân hủy chất hữu cơ và tiêu diệt vi khuẩn. Tuy nhiên, năng lượng vùng cấm lớn ($\sim 3,2$ eV) khiến TiO_2 chỉ hoạt động dưới ánh sáng tử ngoại (UV), vốn chỉ chiếm tỷ lệ nhỏ trong ánh sáng mặt trời. Tỷ lệ tái tổ hợp electron-lỗ trống cao cũng làm giảm hiệu quả xúc tác quang. Các nghiên cứu kết hợp TiO_2 với các

vật liệu khác nhằm tăng hiệu quả trong vùng ánh sáng khả kiến vẫn đang tiếp tục nghiên cứu.

- iii. Về vật liệu Fe_3O_4 : Hạt nano Fe_3O_4 được đánh giá cao nhờ từ tính mạnh mang đến khả năng thu hồi dễ dàng, nhưng hoạt tính xúc tác và kháng khuẩn của vật liệu này thấp. Các nghiên cứu về tổ hợp Fe_3O_4 với TiO_2 và GO vẫn chưa đưa ra phương pháp tổng hợp hiệu quả để tích hợp đồng đều các thành phần, đảm bảo tính ổn định và đồng nhất của vật liệu.
- iv. Về vật liệu nano bạc: Nano bạc có hoạt tính kháng khuẩn mạnh nhưng sự tích hợp nano bạc vào các hệ vật liệu khác cần được quan tâm để không làm giảm hoạt tính của các thành phần tổ hợp. Điều này cần thiết được nghiên cứu.
- v. Lý do nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp ba thành phần:
 - Khắc phục hạn chế của từng thành phần đã nêu.
 - Các nghiên cứu trước đây đã tổng hợp nhiều loại vật liệu tổ hợp, nhưng tính đồng nhất giữa các thành phần, hiệu quả hoạt động dưới ánh sáng tự nhiên, và khả năng tái sử dụng vật liệu vẫn còn hạn chế. Đặc biệt, việc phát triển các vật liệu tổ hợp có tính năng đa chức năng, như xúc tác quang, kháng khuẩn và dễ thu hồi, vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ.
 - TiO_2 và nano bạc đều có hoạt tính kháng khuẩn hiệu quả, nhưng cơ chế và hiệu quả khi kết hợp hai vật liệu này trong một hệ tổ hợp với GO chưa được nghiên cứu cụ thể. Ngoài ra, các nghiên cứu hiện tại chưa làm rõ tác động của ánh sáng tự nhiên lên khả năng kháng khuẩn của các hệ vật liệu tổ hợp này.
 - Phát triển phương pháp tổng hợp tiên tiến, như chiếu xạ gamma để đảm bảo tính đồng nhất và hiệu quả của vật liệu tạo thành.
 - Sự kết hợp ba thành phần tạo ra hiệu ứng đồng vận (synergistic effect) giúp vật liệu tổ hợp có tính năng quang xúc tác và kháng khuẩn hiệu quả, đồng thời ổn định và dễ thu hồi hơn.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ

2.1.1. Thiết bị, dụng cụ

Bình cầu 500 mL, bếp từ, nhiệt kế, cánh khuấy, bể siêu âm, máy ly tâm, cân phân tích năm số, thiết bị cô quay chân không, nam châm, tủ sấy, lò nung, và các dụng cụ thông thường khác trong phòng thí nghiệm. Tất cả các thí nghiệm hóa học được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 01B – đường TL29, phường Thanh Lộc, Quận 12, TP. Hồ Chí Minh (nay là Viện Công nghệ Tiên tiến – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 01B – đường TL29, phường An Phú Đông, TPHCM).

Quá trình chiếu xạ được thực hiện tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ bức xạ - VinaGamma (202A - đường 11, phường Linh Xuân, Thành phố Thủ Đức, TP. Hồ Chí Minh, nay là 202A – đường 11, phường Linh Xuân, TPHCM) với suất liều 1,1 kGy/h, sử dụng nguồn ^{60}Co .

Hoạt tính sinh học được thử nghiệm 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 (227 - Nguyễn Văn Cừ, Q5, TPHCM, nay là 227 – Nguyễn Văn Cừ, phường Chợ Quán, TPHCM).

2.1.2. Hóa chất

Bảng 2.1. Danh mục hóa chất sử dụng.

STT	Hóa chất	Ký hiệu hóa học	Trạng thái	Đặc tính	Nguồn gốc
1	Bột graphite		Rắn	Dạng vảy	Merck, Đức
2	Acid phosphoric	H_3PO_4	Lỏng	85 %	Trung Quốc
3	Potassium permanganate	KMnO_4	Rắn	> 99 %	Việt Nam
4	Acid sulfuric	H_2SO_4	Lỏng	98 %	Trung Quốc

5	Acid hydrochloric	HCl	Lỏng	36-37 %	Trung Quốc
6	Iron(III) chloride	FeCl ₃ .6H ₂ O	Rắn	99 %	Merck, Đức
7	Iron(II) chloride	FeCl ₂ .4H ₂ O	Rắn	99 %	Merck, Đức
8	Ammonia	NH ₄ OH	Lỏng	30 %	Trung Quốc
10	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Lỏng	99 %	Trung Quốc
11	Acetonitrile	C ₂ H ₃ N	Lỏng	99,8 %	Merck
12	Polyethylene glycol	PEG	Rắn	99 %	Sigma Aldrich
13	Tetrabutyl titanate	TBOT	Lỏng	98 %	Sigma Aldrich
14	Acid boric	H ₃ BO ₃	Lỏng	> 99 %	Trung Quốc
15	Bạc nitrate	AgNO ₃	Rắn	99 %	Merck
16	TiO ₂ nano (< 25 nm)	TiO ₂	Rắn	99 %	Sigma Aldrich
17	Sodium borohydride	NaBH ₄	Rắn	99 %	Trung Quốc
18	Fe ₃ O ₄ nano	Fe ₃ O ₄	Lỏng	99 %	Sigma Aldrich

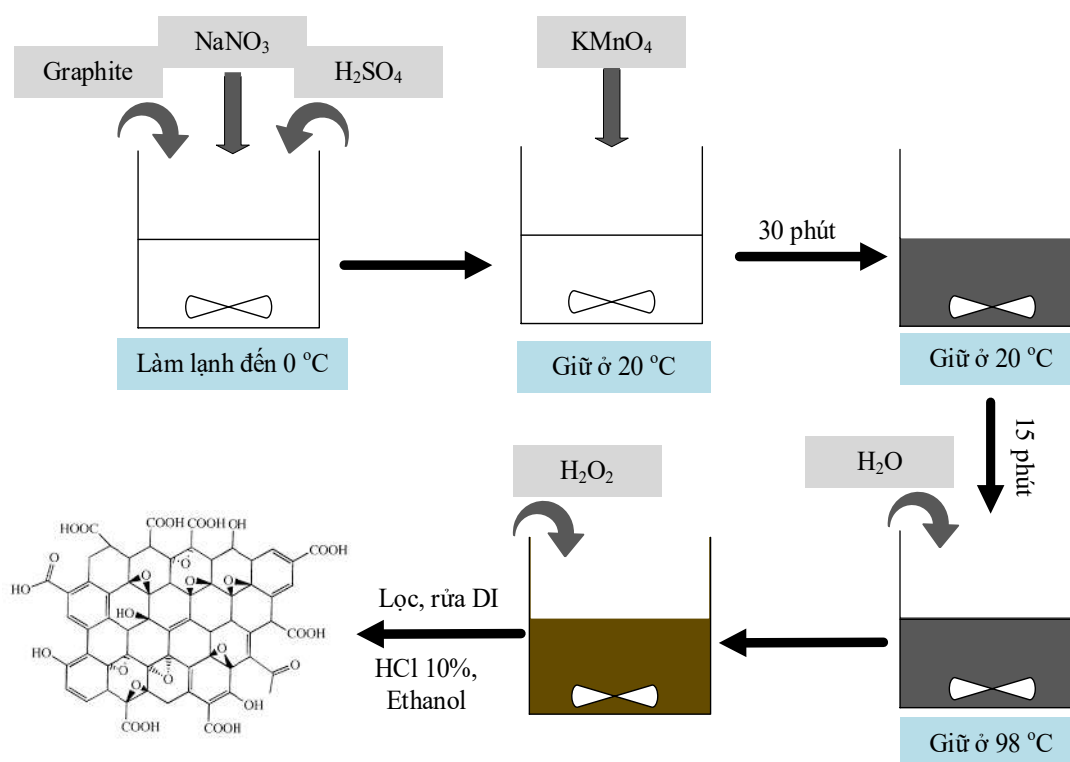
2.2. Quy trình thực nghiệm tổng hợp vật liệu

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.

* Quy trình thực hiện: Cho 3,0 g bột graphite, 1,5 g NaNO_3 và 69 mL H_2SO_4 đậm đặc vào cốc 250 mL, khuấy đều và làm lạnh hỗn hợp đến 0°C trong tủ lạnh. Sau khi làm lạnh, đặt hỗn hợp lên máy khuấy từ gia nhiệt, bên ngoài có nước đá muối làm lạnh, vừa khuấy đều vừa cho chậm 9,0 g KMnO_4 với tốc độ phù hợp để nhiệt độ hỗn hợp không vượt quá 20°C cho đến hết. Khi cho KMnO_4 vào, phản ứng oxy hóa graphite xảy ra, sinh ra khí NO_2 làm cho thành cốc có màu nâu đỏ nhạt, hỗn hợp phản ứng sủi bọt khí. Sau khi cho hết lượng KMnO_4 , tiếp tục khuấy đều phản ứng trong 30 phút. Khi hỗn hợp phản ứng chuyển thành màu xám và có độ nhớt cao nên dung dịch được hỗ trợ khuấy cơ học bằng đĩa thủy tinh. Sau 30 phút, thêm tiếp 138 mL nước khử ion vào. Lúc này, hỗn hợp phản ứng tỏa nhiệt mạnh và nhiệt độ tăng nhanh. Nhiệt độ phản ứng được kiểm soát ở mức 98°C và khuấy liên tục trong 15 phút nữa. Hỗn hợp phản ứng loãng bớt và có màu xám nâu. Sau 15 phút, ngâm hỗn hợp phản ứng vào nước lạnh để làm nguội.



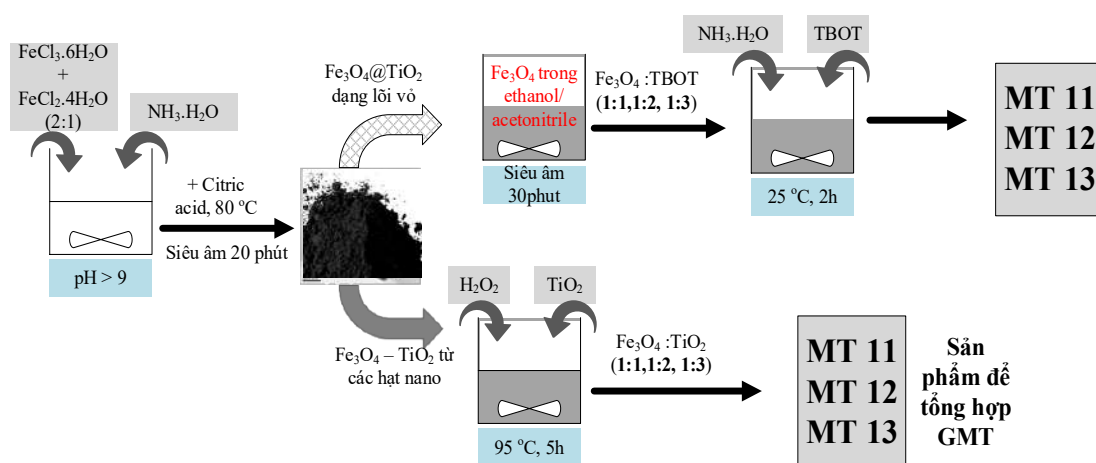
Hình 2.1. Minh họa quy trình tổng hợp vật liệu GO bằng phương pháp Hummers.

Sau khi để nguội, chuyển hỗn hợp phản ứng sang cốc 1000 mL và thêm tiếp 420 mL nước khử ion vào, cùng với 3 mL H_2O_2 30 %. Lúc này, dung dịch chuyển sang màu vàng, sủi bọt mạnh và tỏa nhiệt. Hỗn hợp này được tiếp tục khuấy đều và để nguội bớt. Khi hỗn hợp vẫn còn hơi nóng, lọc qua giấy lọc, bỏ phần dịch qua lọc. Phần rắn trên giấy lọc được rửa lần lượt với 300 mL nước khử ion nóng (70 °C), 300 mL HCl 10 % và 300 mL ethanol để loại bỏ hoàn toàn các tạp chất và môi trường phản ứng còn lại. Sau khi hoàn tất, hòa tan phần rắn vào 50 mL nước khử ion, phân tán bằng siêu âm trong 15 phút và đông khô mẫu (hình 2.1).

2.2.2. Tổng hợp vật liệu tổ hợp $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ bằng phương pháp hóa học

Hệ vật liệu mong muốn điều chế gồm: GO, TiO_2 và Fe_3O_4 . Sự tương tác giữa từng cặp GO-TiO_2 ; $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$; $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ cần thiết được tìm hiểu trước khi tổng hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần. Các thí nghiệm đã được tiến hành khảo sát các tương tác giữa hai thành phần có thể có như sau:

- ❖ GO-TiO_2 : đã tiến hành khảo sát.
- ❖ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$: đã tiến hành khảo sát (hình 2.2).
- ❖ $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$: không tiến hành do khả năng kháng khuẩn của vật liệu khảo sát dự kiến không cụ thể.



Hình 2.2. Minh họa quy trình tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{TiO}_2$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$.

Đối với trường hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, sự tổng hợp bằng phương pháp hóa học có xu hướng có dư lượng một số hóa chất trong quá trình tổng hợp từ tiền chất (chẳng hạn Fe_3O_4 từ $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ và TiO_2 từ TBOT, ...), điều này có khả năng phát sinh những phản ứng hay liên kết phụ ảnh hưởng tính chất vật liệu tổ hợp tạo thành. Chính vì

vậy, cần thiết khảo sát thêm trường hợp Fe_3O_4 và TiO_2 đã tồn tại ở trạng thái nano khi kết hợp với GO (hình 2.2).

Tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ dạng lõi-vỏ

Vật liệu mong muốn dạng lõi-vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (ký hiệu: MT@) được tổng hợp căn cứ trên quy trình của Q. Zhang và các cộng sự công bố năm 2013 [45]. Trước tiên, vật liệu hạt nano Fe_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, sử dụng $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ mol lần lượt là 2:1, thêm từ từ $\text{NH}_3.\text{H}_2\text{O}$ cho đến khi kết tủa được hình thành ($\text{pH} > 9$), khi kết tủa hình thành thêm từ từ 0,165 g acid citric vào hỗn hợp và khuấy mạnh trong 30 phút ở 80 °C. Sản phẩm thu được được siêu âm trong 20 phút và rửa lại bằng nước khử ion. Hạt nano Fe_3O_4 được thu hồi bằng từ tính và sử dụng cho bước tổng hợp tiếp theo [78]. Các bước tiếp theo của quy trình thực hiện được khái quát theo sơ đồ 2.

- * 10 mg nano Fe_3O_4 trong 100mL Ethanol/acetonitrile (tỷ lệ (v/v): 3:1).
- * Thêm 0.5 mL NH_4OH . Siêu âm (30 phút).



- * Thêm TBOT trong 20mL Ethanol/acetonitrile (tỷ lệ (v/v): 3:1).
- * Khuấy hỗn hợp trong 2 giờ.



- * Rửa nhiều lần và phân tán lại trong 60 mL Ethanol và 50 mL nước deion.



- * Xử lý nhiệt (160 °C, 24 giờ). Rửa nhiều lần
- * Đông khô → sản phẩm $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$

Sơ đồ 2. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$

Tổng hợp vật liệu Fe_3O_4 - TiO_2 từ các hạt nano

Vật liệu Fe_3O_4 - TiO_2 được tổng dựa trên quy trình của D.Du và các cộng sự công bố năm 2013 [79]. Theo quy trình này, Fe_3O_4 được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa, khả năng “trơ” ít hơn so với nano Fe_3O_4 thương mại. Ngoài ra, TiO_2 nano thương mại cũng cần hoạt hóa bề mặt. Do sự “trơ” khi sử dụng các hạt nano thương mại, một số tác nhân môi trường, hoạt hóa đã được sử dụng như: NH_4OH , H_2O_2 đã được cân đối sử dụng.

* Quy trình thực hiện: Phân tán riêng biệt 0,1 g bột nano Fe_3O_4 trong 50 mL nước khử ion và 0,1 g bột nano TiO_2 trong 10 mL dung dịch NH_4OH 5,44 M bằng siêu âm trong 15 phút. Dung dịch Fe_3O_4 được cho vào bình cầu, lắp vào hệ thống khuấy đĩa. Dung dịch được khuấy đều. Đối với cốc chứa dung dịch nano TiO_2 đã phân tán ở trên, 3 mL dung dịch H_2O_2 30 % được cho thêm vào bằng cách cho ngay từng giọt vào bình cầu. Bình cầu được nâng nhiệt độ lên 95 °C và khuấy mạnh dung dịch liên tục tại nhiệt độ này trong 5 giờ.

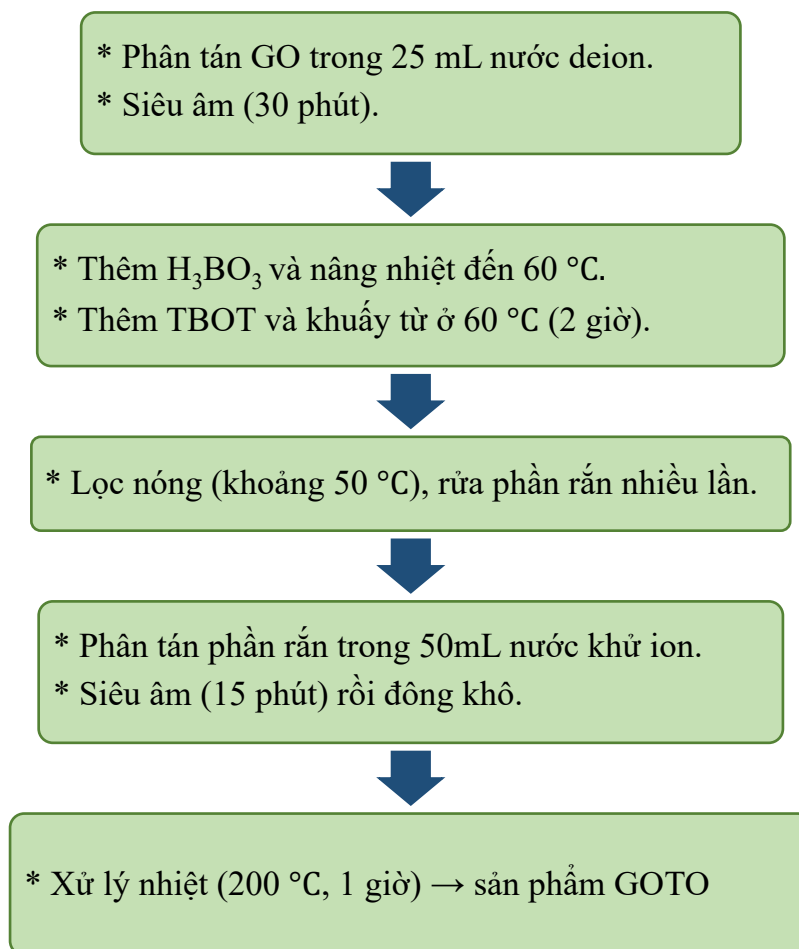
Trong đề tài này, hai thành phần Fe_3O_4 và TiO_2 được khảo sát ở ba mức tỷ lệ khối lượng (w/w) khác nhau là 1:1, 1:2 và 1:3, thu được ba sản phẩm MT 11, MT12 và MT13.

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 (bảng 2.2). Quy trình thực hiện được mô tả theo sơ đồ 3.

Bảng 2.2. Các tỷ lệ khảo sát trên hai thành phần GO và TiO_2

	GO	TiO_2
GOTO 11	1	1
GOTO 12	1	2
GOTO 21	2	1



Sơ đồ 3. Quy trình tổng hợp vật liệu GO-TiO₂ (GOTO)

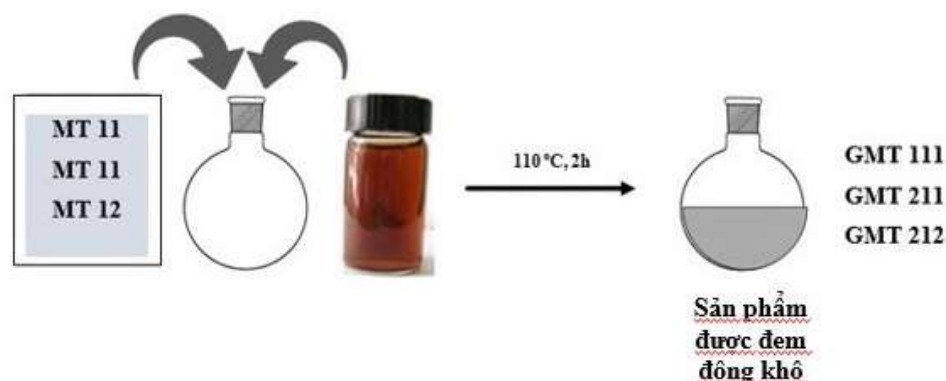
Bên cạnh việc khảo sát tỷ lệ hai thành phần GO và TiO₂, ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý đến tính chất của mẫu vật liệu GO-TiO₂ (tỷ lệ tốt nhất) được khảo sát ở ba mức nhiệt độ khác nhau: 100 °C, 150 °C và 200 °C.

Tổng hợp vật liệu tổ hợp GO-Fe₃O₄-TiO₂ (GMT)

Sự kết hợp vật liệu Fe₃O₄-TiO₂ và GO được tiến hành dựa trên quy trình kết hợp vật liệu nano TiO₂ với GO do Y. Jiang và cộng sự báo cáo năm 2014 [11].

* Quy trình thực hiện: Phân tán 0,1 g GO trong 40 mL nước khử ion với siêu âm trong 15 phút. Sau khi phản ứng tổng hợp Fe₃O₄-TiO₂ kết thúc, mở nút bình cầu, cho từng giọt dung dịch GO đã phân tán vào hỗn hợp phản ứng. Nâng nhiệt độ lên 110 °C và khuấy tiếp trong 2 giờ. Sản phẩm được thu hồi bằng nam châm và rửa nhiều lần với nước khử ion đến khi pH đạt 7,0 – 7,5, phần dung dịch trở nên trong suốt (kiểm tra bằng giấy pH). Phân tán lại sản phẩm trong 50 mL nước khử ion với siêu âm 15 phút rồi đông khô (hình 2.3). Trong đề tài này, tổ hợp vật liệu GO-Fe₃O₄-TiO₂

được khảo sát ở ba tỷ lệ khối lượng khác nhau, thu được ba sản phẩm GMT 111, GMT 211 và GMT 212.



Hình 2.3. Minh họa quy trình tổng hợp vật liệu tổ hợp GO-Fe₃O₄-TiO₂ (GMT).

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

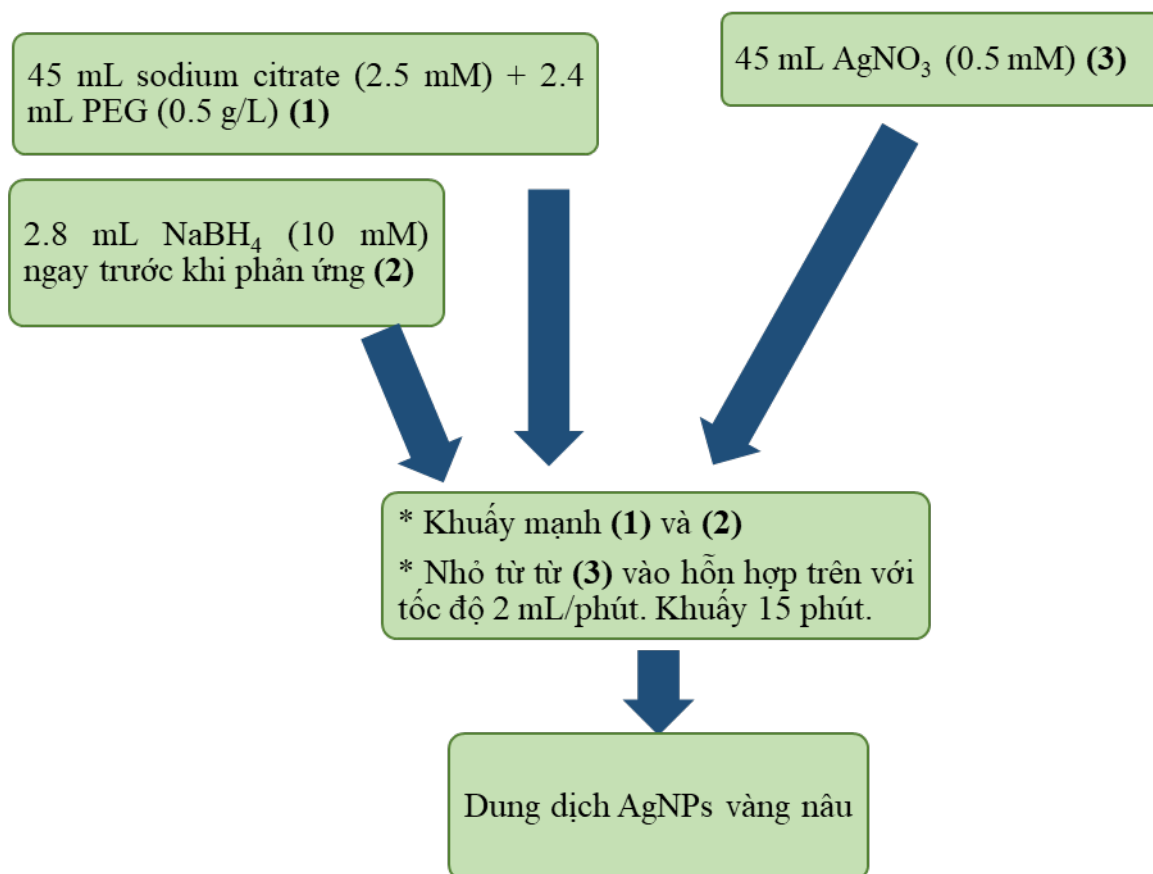
Đối với phương pháp chiếu xạ, xác định liều xạ là một trong những điều kiện quan trọng để những định hướng nghiên cứu được thực hiện. Jingye Li và cộng sự đã nghiên cứu chi tiết về quá trình chiếu xạ gamma đối với GO, với liều xạ khoảng 35 kGy đã có chuyển hóa GO thành rGO (*reduced graphene oxide*) [82]. Trạng thái rGO mang đến sự giảm sút nhóm chức trên bề mặt, hiện tượng dễ nhận thấy là sự phân tán kém của mẫu GO sau chiếu xạ. Điều này ảnh hưởng sự tạo thành của vật liệu tổ hợp ba thành phần do sự tương tác của chất nền GO thông qua các nhóm chức bề mặt đã suy giảm. Vì vậy, với quá trình tổng hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần, các liều xạ được khảo sát lần lượt 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy, 25 kGy. Khảo sát liều xạ thấp với mong muốn sự hiện hữu của sự gắn kết bề mặt giữa ba cấu tử là một trong những khám phá mới trong tổng hợp vật liệu tổ hợp trong điều kiện chiếu xạ. Tính mới trong bước khảo sát này còn thể hiện thêm khi ba vật liệu thành phần để tạo nên vật liệu tổ hợp đều ở trạng thái nano (TNTs, AgNPs và tấm GO). Ở trạng thái đề cập, các cấu tử phản ứng sản sinh trong quá trình bức xạ nước không tương tác vào ba cấu tử, chẳng hạn với AgNPs như khi ở trạng thái ion Ag^+ thì $\text{Ag}^+ + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{Ag}^0$. Quá trình chiếu xạ ảnh hưởng đến sự hoạt hóa bề mặt của các cấu tử và tạo điều kiện cho sự hình thành vật liệu tổ hợp. Bên cạnh đó, các khảo sát vật liệu hai thành phần trong điều kiện chiếu xạ được thực hiện ở hai liều 5 kGy và 15 kGy để có những dữ liệu phân tích liên quan và chi phí hợp lý.

Hệ vật liệu mong muốn điều chế gồm: GO, TiO₂ dạng ống (TNTs) và nano Ag (AgNPs). Sự tương tác giữa từng cặp GO–TNTs; AgNPs–TNTs; GO–AgNPs cần thiết được tìm hiểu trước khi tổng hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần. Các thí nghiệm đã được tiến hành khảo sát trước các tương tác giữa hai thành phần có thể có như sau:

- ❖ GO–TNTs: đã tiến hành khảo sát.
- ❖ AgNPs–TNTs: đã tiến hành khảo sát.
- ❖ GO–AgNPs: không tiến hành do không phù hợp với mục tiêu đề tài.

Tuy vậy, trước khi khảo sát quá trình tổng hợp vật liệu 2, 3 cấu tử trong điều kiện chiếu xạ, các vật liệu riêng lẻ ở trạng thái nano cần thiết được tổng hợp.

Tổng hợp AgNPs

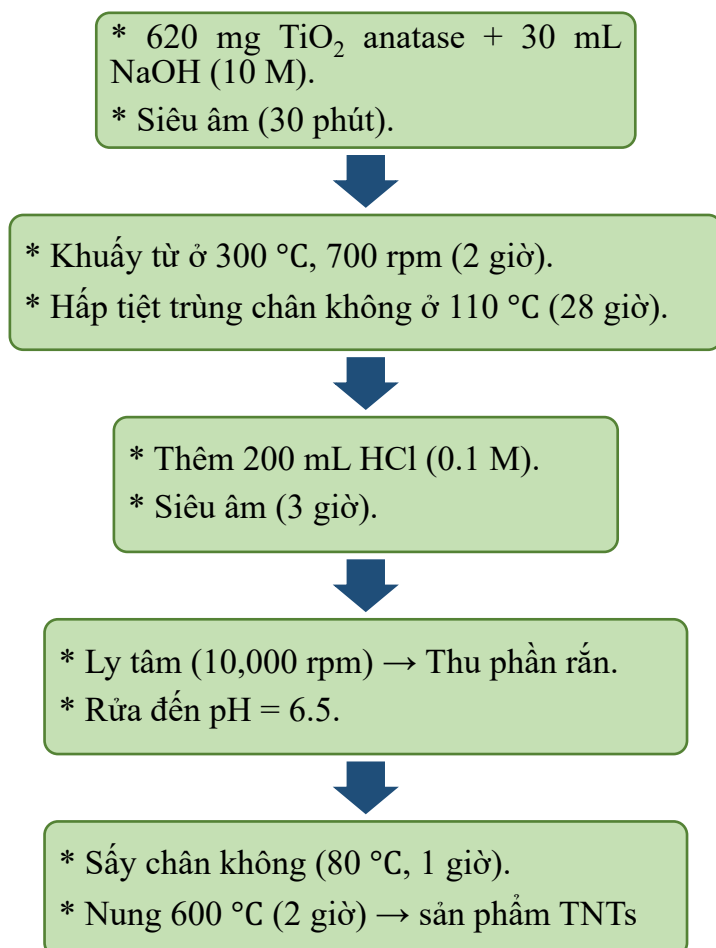


Sơ đồ 4. Quy trình tổng hợp vật liệu AgNPs

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). Quy trình thực hiện được tóm tắt theo sơ đồ 4.

Tổng hợp TiO_2 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]. Quy trình thực hiện được tóm tắt theo sơ đồ 5.



Sơ đồ 5. Quy trình tổng hợp vật liệu TNTs

Tổng hợp vật liệu nano Ag-TiO_2 (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 khối lượng 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-TiO_2 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

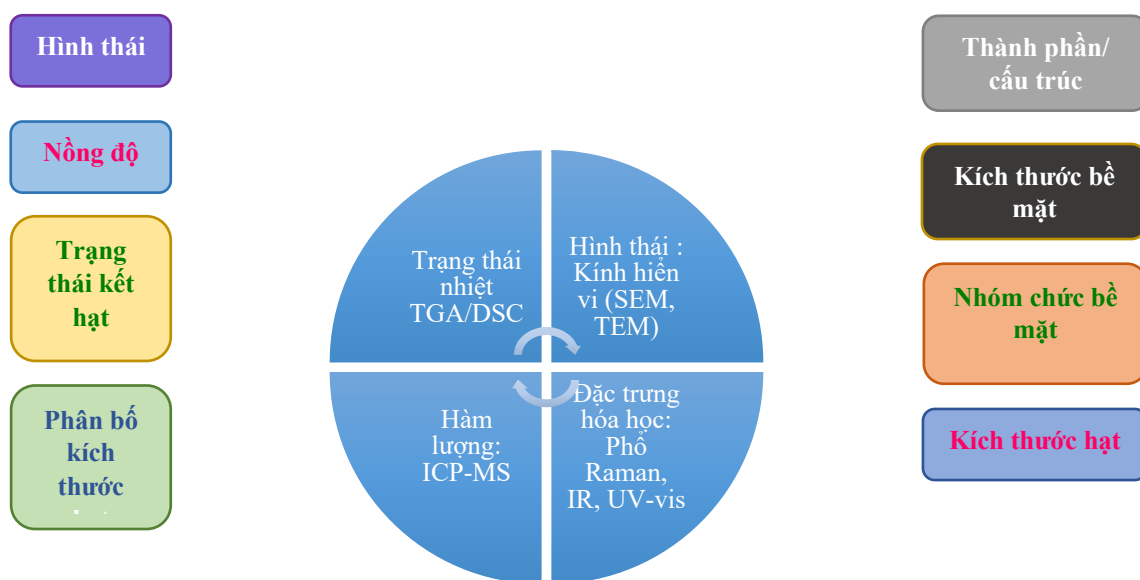
phân tán trong dung dịch PEG 0,5 mg.L⁻¹. Sau khi phân tán, huyền phù GO-TNTs được khuấy đều và mang đi chiếu xạ γ với liều xạ 5 kGy và 15 kGy. Sau khi kết thúc chiếu xạ, dung dịch được đem đi đông khô chân không và thu được sản phẩm sau cùng.

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 ⁶⁰Co 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

Vật liệu tạo thành cần thiết phải sử dụng các phương pháp, thiết bị để làm rõ thông số đặc trưng của từng vật liệu đơn lẻ đến các vật liệu tổ hợp 2, 3 cấu tử với các yêu cầu cụ thể (hình 2.4).



Hình 2.4. Sơ đồ minh họa các thông số và phương pháp đánh giá vật liệu tổ hợp.

- **Nhiễu xạ tia X (X-Ray Diffraction, XRD)**

XRD là phương pháp rất hữu dụng đối với bột tinh thể trong nhiều thập kỷ nhưng hiện nay các tiến bộ hiện đại về điện tử, máy tính và nguồn tia X đã cho phép nó trở thành công cụ không thể thiếu cho việc xác định các pha tinh thể nano cũng

như là kích thước tinh thể và sức căng tinh thể. Trong đề tài này, bột graphite, GO, TiO_2 hạt cầu, TNTs, Fe_3O_4 , AgNPs, các vật liệu tổ hợp 2, 3 cấu tử tạo thành đã được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Giảm nhiễu XRD cũng là phương pháp căn bản để phân biệt graphite và GO tạo thành sau tổng hợp.

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 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)**

Phân tích nhóm chức, định danh các hợp chất hữu cơ và nghiên cứu cấu trúc thường được tiến hành bằng phương pháp phổ hồng ngoại IR. Các dao động cơ bản hấp thụ năng lượng hồng ngoại ở những tần số nhất định và dẫn đến sự xuất hiện của các dải hấp thụ. Nghiên cứu phổ dao động có thể xác định cấu tạo không gian của phân tử và bản chất liên kết hóa học. Tuy nhiên, số lượng dải hấp thụ không hoàn toàn trùng hợp với số lượng dao động cơ bản. Chẳng hạn, nếu dao động cơ bản không đưa đến một sự thay đổi nào trong moment lưỡng cực của phân tử thì nó không hấp thụ bức xạ hồng ngoại và số lượng dải hấp thụ trong phổ sẽ giảm tương ứng [85]. Trong đề tài này, GO cũng sở hữu một số lượng ít các nhóm chức trên bề mặt, các hạt nano đều có các polymer bảo vệ nên khả năng theo dõi sự biến đổi cấu trúc của vật liệu tổ hợp tạo thành hay vật liệu trước và sau tổng hợp (hóa học, chiếu xạ) đã sử dụng phương pháp phổ IR.

Mẫu dạng rắn được chuẩn bị chung với muối KBr, nén thành viên pellet và phân tích bằng thiết bị Equinox 55 FTIR, Bruker, Đức ở Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng (nay là Viện Công nghệ Tiên tiến). Các thông số vận hành: đo ở nhiệt độ 25 °C, vùng khảo sát $400\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$. Độ lặp lại: 3 lần/mẫu.

- **Phổ Raman (Raman Spectroscopy)**

Các biến đổi dao động có thể được phát hiện hoặc trong phổ hồng ngoại hoặc trong phổ Raman. Nguồn gốc phổ Raman khác rõ rệt với nguồn gốc của phổ hồng ngoại [85]. Trong phổ Raman, mẫu nghiên cứu được chiếu bằng những chùm laser mạnh trong vùng tử ngoại-khả kiến (ν_0) và ánh sáng tán xạ luôn được quan sát thấy

trong hướng vuông góc với chùm tia tới. Ánh sáng tán xạ có hai loại: một được gọi là tán xạ Rayleigh, mạnh và có cùng tần số với chùm tia tới (ν_0) và loại khác được gọi là tán xạ Raman, rất yếu ($\sim 10^{-5}$ của tia tới) và có tần số $\nu_0 \pm \nu_m$, ở đây ν_m là tần số dao động của phân tử. Các đường $\nu_0 - \nu_m$ và $\nu_0 + \nu_m$ được gọi là đường Stoke và đường phản Stoke. Tóm lại, trong phổ nghiệm Raman ta đo tần số dao động (ν_m) như là sự dịch chuyển khỏi tần số tia tới (ν_0). Ngược lại với phổ hồng ngoại, phổ Raman được đo trong vùng tử ngoại-khả kiến, nơi mà sự kích thích cũng như các đường Raman xuất hiện. Trong đề tài này, phổ Raman của GO thể hiện hai tín hiệu đặc trưng: mũi G ở $1353,4 \text{ cm}^{-1}$ và mũi D ở $1591,9 \text{ cm}^{-1}$, ứng với sự biến dạng tinh thể (lattice distortion). Các khảo sát trong tổng hợp vật liệu tổ hợp 2, 3 cấu tử thì phổ Raman đã cung cấp rất nhiều thông tin hữu ích trong cấu tạo vật liệu.

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 (nay là Viện Công nghệ Tiên tiến). Độ lặp lại: 3 lần/mẫu.

- **Khối phổ plasma ghép cặp cảm ứng (Inductively Couple Plasma-Mass Spectroscopy, ICP-MS)**

Quá trình chế tạo vật liệu tổ hợp cần thiết xác định hàm lượng các cấu tử tham gia như Ti, Ag, Fe, ... trước và sau quá trình tổng hợp cũng như sau khi tham gia các thí nghiệm quang hóa màu nhuộm. Phương pháp ICP-MS rất hữu hiệu trong định lượng nồng độ nguyên tố.

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 (nay là Viện Công nghệ Tiên tiến).

- **Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope – SEM)**

Hình thái và bề mặt vật liệu tổ hợp 2, 3 cấu tử được kiểm tra bằng 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 (Transmission Electron Microscope - TEM)**

Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho phép quan sát kích thước và hình dáng hạt nano với độ phân giải lên đến 0,1 nm. Hình ảnh TEM của vật liệu tổ hợp mang đến những thông tin khái quát hơn so với các ảnh SEM, sự bao phủ của GO hay sự gắn kết core-shell cũng được đánh giá dễ dàng hơn [36].

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 (Brunauer Emmett Teller - BET)**

Phương pháp này dùng để xác định diện tích bề mặt bột bằng hấp phụ khí N_2 tạo nhiệt động gần nitơ lỏng. Sự hấp phụ vật lý của đơn lớp N_2 cho phép tính toán diện tích bề mặt bằng cách dùng áp suất chống lại hấp thu khí. Hiện nay, phương pháp đã thể hiện hiệu quả không chỉ xác định diện tích bề mặt được nhanh chóng mà còn cả kích cỡ phân bố lỗ, thể tích lỗ và nhìn chung khả năng mô tả triệt để hơn hình thái học và thậm chí cả kích thước fractal, ... [36]. Vật liệu GO cần thiết phải xác định các thông số cơ bản trên.

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**

Phương pháp này thường được sử dụng phổ biến trong nghiên cứu chế tạo vật liệu nano, thí nghiệm phân hủy màu trong môi trường... Một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ UV-Vis như: Nhóm mang màu: khi phân tử có chứa các nhóm này thì có thể hấp thụ các bức xạ có bước sóng trên 200 nm; chuyển $n \rightarrow \pi^*$ $=C=O$, $-N=O$; chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ $-N=N-$, $=C=C=$, $-C=C-$, $=C=S$, ...

Mẫu dạng lỏng được đo bằng thiết bị Shimadzu UV-1800 tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng (nay là Viện Công nghệ Tiên tiến). Độ lặp lại: 3 lần/mẫu.

- **Phân tích nhiệt trọng lượng (Thermo Gravimetric Analysis - TGA)**

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) là khảo sát sự thay đổi khối lượng theo chương trình nhiệt độ. Phương pháp này được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khoa học, công nghệ và sản xuất có liên quan đến vật liệu. Được ứng dụng để xác định các tính chất quan trọng của vật liệu như: nhiệt chuyển pha, xác định hiệu ứng nhiệt, nhận biết các thành phần phản ứng, nghiên cứu vật liệu xúc tác, ... Vật liệu tổ hợp có cấu trúc nano đốt nóng có thể làm cho tinh thể phát triển tạo hỗn hống (tỏa nhiệt), nóng chảy (thu nhiệt) hoặc pha tinh thể thay đổi (tỏa hoặc thu nhiệt). Bằng việc sử dụng TGA, các biến đổi này có thể được kiểm soát và phạm vi độ bền nhiệt của vật liệu được xác định [86], điều này rất hữu ích trong mô tả tính chất vật liệu.

Mẫu phân tích dạng rắn nhiệt được đo bằng thiết bị METTLER TOLEDO TGA-DSC 3⁺, Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng (nay là Viện Công nghệ Tiên tiến).

2.4. Đánh giá tính năng của vật liệu tổ hợp

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

Vật liệu tổ hợp tạo thành có khả năng quang xúc tác. Sự chọn lựa thí nghiệm phân hủy màu nhuộm được đặt ra để khảo sát tính năng, thành phần của vật liệu tạo thành trước khi thực hiện các thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn. Rhodamine B (RhB) là chất hữu cơ có công thức hóa học $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ dạng bột màu đỏ đến tím, thuộc nhóm thuốc nhuộm Xanthene và được sử dụng rộng rãi, phổ biến trong công nghiệp và là đối tượng phổ biến trong các công bố về xử lý màu nhuộm trong nước thải. 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. Thông thường, nồng độ RhB giả lập trong nước thải là 50 ppm [87].

Quá trình phân huỷ RhB phụ thuộc vào các yếu tố như: vật liệu thực hiện quang hoá, điều kiện phản ứng và cơ chế quang hoá. Một số đặc tính chủ chốt cần thiết của vật liệu thực hiện quang hoá như:

+ Diện tích bề mặt riêng (S): S lớn $\rightarrow$ tăng số vị trí hoạt động $\rightarrow$ hấp phụ RhB nhiều.

- + Cấu trúc lỗ xốp: vai trò khuếch tán RhB hiệu quả.
- + Tính chất bề mặt (nhóm chức, điện tích): ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ và phân ly điện tích.
- + Bản chất vật liệu: hình thành liên kết dị thể hoặc hiệu ứng Schottky, hạn chế tái tổ hợp e^-/h^+ , qua đó tăng hiệu suất quang hoá.

Về điều kiện phản ứng cần thiết tập trung về nguồn sáng (UV, ánh sáng mặt trời hoặc khả kiến); thời gian chiếu sáng; nồng độ;.... Quá trình phân huỷ RhB về nguyên lý sẽ trải qua các quá trình sau:

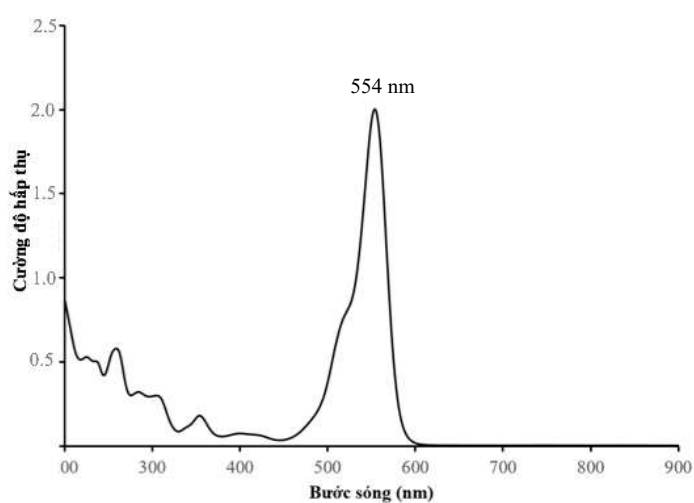
- Gây mất màu: phá liên kết $C=N^+$
- Mở vòng thơm: phá vòng xanthene $\rightarrow$ tạo acid thơm (như acid benzoic,...), acid carboxylic chuỗi ngắn ($HCOOH$, $HOOC-COOH$,...) và các sản phẩm trung gian này thường ít màu, ít độc, dễ phân huỷ sinh học hơn RhB.
- Phân huỷ hoàn toàn tạo CO_2 và H_2O , cần thiết xác định Tổng carbon hữu cơ (Total Organic Carbon analysis $\sim$ TOC); Nhu cầu oxy hoá học (Chemical Oxygen Demand $\sim$ COD). Sự giảm mạnh của các thông số trên thể hiện quá trình quang hoá toàn bộ RhB đã oxy hoá sâu thành CO_2 và H_2O .

Trong thử nghiệm tính năng quang hoá RhB của vật liệu tổ hợp tạo thành, các thông số đánh giá dựa vào quy trình theo công bố của Nagaraja và cộng sự [68]. Việc đi sâu vào cơ chế phân huỷ RhB không là mục tiêu chính của đề tài, vì vậy các đánh giá TOC và COD chưa được đào sâu thực hiện. Tuy nhiên, các đo đạc HPLC đối với dung dịch RhB sau phản ứng đã được thực hiện để xác định RhB đã phân huỷ thành các hợp chất ít độc hại, dễ phân huỷ sinh học hơn RhB gốc.

Để thiết lập cho các thí nghiệm đánh giá hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu tạo thành, 10 mg Rhodamine B được hòa tan hoàn toàn trong 1000 mL nước khử ion để tạo ra dung dịch RhB 10 ppm (gọi là dung dịch ban đầu, initial RhB solution (inRhB)). Đây là dung dịch gốc dùng để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu tổ hợp và các thành phần riêng rẽ. Sự chọn lựa nồng độ ban đầu trên do xử lý nước thải chưa là đối tượng nghiên cứu trọng tâm và mong muốn trả lời các câu

hỏi như: vật liệu tổ hợp tạo thành có khả năng quang hóa hay không? Có hiệu quả hơn vật liệu đơn lẻ? Khảo sát thành phần vật liệu sau thí nghiệm và một số tính năng phụ của vật liệu (khả năng thu hồi, quang hóa vượt trội, ...)?

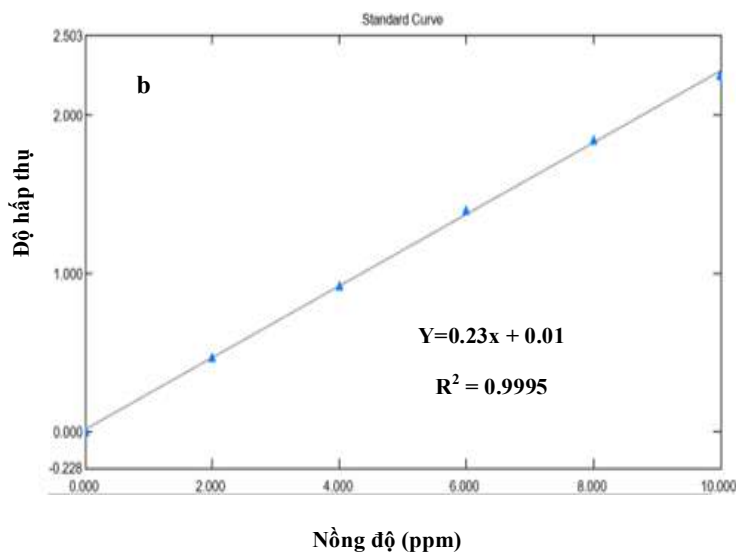
Dung dịch inRhB được quét bước sóng hấp thu UV-Vis để xác định bước sóng hấp thu cực đại. Phổ đồ UV-Vis trong khoảng bước sóng 200 nm - 900 nm cho thấy RhB có độ hấp thu cực đại tại bước sóng 554 nm (hình 2.4). Vì vậy, bước sóng này được lựa chọn cho thực nghiệm định lượng xác định nồng độ RhB còn lại trong dung dịch sau phản ứng.



Hình 2.4. Phổ hấp thu UV-Vis của dung dịch RhB 10 ppm.

Sau khi xác định bước sóng hấp thu cực đại, để xác định được chính xác nồng độ RhB còn lại trong dung dịch sau phản ứng quang xúc tác, tiến hành dựng đường chuẩn tương quan nồng độ - độ hấp thu của dung dịch RhB ở sáu điểm: 0, 2, 4, 6, 8 và 10 ppm. Hình 2.5 là đường chuẩn đã được xây dựng của các dung dịch này.

Phương trình hồi quy của đường chuẩn này là $y = 0,23x + 0,01$; với hệ số $R^2 = 0,9995$. Từ phương trình này, cùng với kết quả độ hấp thu đo được, tính toán nồng độ còn lại của dung dịch RhB sau khi thực hiện phản ứng quang xúc tác.



Hình 2.5. Đường chuẩn dung dịch RhB.

Các vật liệu tổ hợp sau khi tổng hợp được tiến hành thí nghiệm đánh giá hoạt tính quang xúc tác theo cùng một quy trình: một lượng vật liệu thích hợp được cho vào một thể tích chính xác dung dịch RhB nồng độ 10 ppm. Dung dịch được khuấy trong bóng tối 20 phút để thiết lập cân bằng hấp phụ giữa các hạt vật liệu và dung dịch. Sau 20 phút, các dung dịch được cho tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng mặt trời trong khoảng thời gian từ 11 giờ 30 phút đến 13 giờ 30 phút để cường độ bức xạ mặt trời ổn định nhất (nhiệt độ môi trường 33 °C, trong khoảng thời gian từ tháng 02 đến tháng 05, địa điểm: Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, số 01B - TL29, phường Thạnh Lộc, Q12, TPHCM) (nay là Viện Công nghệ Tiên tiến, số 01B, phường An Phú Đông, TPHCM), và tiến hành khuấy đều liên tục trong 1 giờ. Sau 1 giờ, các dung dịch được che lại bằng vải đen để ngăn phản ứng quang phân hủy tiếp tục xảy ra, ly tâm lọc bỏ các hạt xúc tác và đem đo hấp thụ UV-Vis để đánh giá hoạt tính quang xúc tác.

Các khảo sát hoạt tính quang hóa công bố trên thế giới thông thường sử dụng nguồn sáng từ đèn 300W [88]; hay dùng parapol thu thập tăng cường ánh sáng mặt trời tự nhiên [89] hoặc khảo sát bằng ánh sáng mặt trời tại vị trí cố định, trong một khoảng thời gian cố định và thông số quang trắc vùng [88-90]. Với định hướng thí nghiệm tìm hiểu nên nguồn sáng tự nhiên được chọn lựa, khoảng thời gian và vị trí cụ thể đã được ghi nhận.

Hoạt lực phân hủy xúc tác được đánh giá bằng hệ số DE (decolouration efficiency) [91], còn gọi là hoạt độ phân hủy màu, được tính toán theo công thức:

$$DE (\%) = [1 - (\frac{C}{C_0})] \times 100\%$$

Trong đó, C và C₀ lần lượt là nồng độ RhB (ppm) sau phản ứng và ban đầu.

Mỗi mẫu vật liệu tổ hợp được hòa tan hoàn toàn trong hỗn hợp gồm 10 mL HNO₃ 65 % và 10 mL HF 10 % rồi đun nóng để chuyển toàn bộ các thành phần thành dạng hòa tan, có thể phân tích được bằng phương pháp ICP-MS. Dung dịch sau phản ứng được lọc bỏ các thành phần không hòa tan, hòa loãng bằng nước khử ion đến thể tích 50 mL và được phân tích các thành phần bằng phương pháp ICP-MS.

Riêng các vật liệu GMT còn được khảo sát thêm độ bền xúc tác nhằm khảo sát xem liệu rằng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu này có ổn định sau khi đã sử dụng qua nhiều lần hay không. Sau khi ly tâm, các hạt vật liệu được giữ lại, rửa sạch bằng nước khử ion và bảo quản trong điều kiện tự nhiên không tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng mặt trời. Sau một thời gian nhất định, tiến hành lặp lại phản ứng quang xúc tác tương tự như trên.

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

Escherichia coli được sử dụng để đánh giá khả năng diệt khuẩn của nanocomposite dưới ánh sáng mặt trời, vì *Escherichia coli* thường được sử dụng cho các chỉ tiêu vi sinh vật trong xác định độ an toàn của nước uống. 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.

+ Mẫu vật liệu: 50 mg vật liệu cần khảo sát, làm khô và bảo quản trong điều kiện vô trùng.

+ Môi trường nuôi cấy:

- LB (Luria Bertani): sử dụng để hoạt hóa vi khuẩn.
- LB-Agar: chuẩn bị đĩa thạch để cấy vi khuẩn sau tiếp xúc.
- PBS (phosphate buffer solution): pha loãng vi khuẩn và mẫu tiếp xúc.

Hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp tiếp xúc trực tiếp, cụ thể như: trước khi thử nghiệm, hoạt hóa vi khuẩn *E. coli* trong 5 mL môi trường LB, ủ trong tủ ấm lắc ở 37 °C, tốc độ 150 vòng/phút trong 24 giờ để vi khuẩn đạt pha ổn định (*stationary phase*), kiểm tra vi khuẩn bằng phương pháp đo độ đục OD600 (0.8-1.0). Bước 2 là pha loãng dung dịch vi khuẩn ban đầu bằng PBS đến nồng độ thích hợp (10^5 CFU.mL⁻¹). Tiếp đến, ủ 1 mL dung dịch vi khuẩn đã chuẩn bị ở bước 2 với 50 mg mẫu vật liệu trong tủ ấm lắc, mẫu được tiếp xúc với ánh sáng mặt trời tự nhiên, trong 2 giờ (nhóm thử nghiệm). Nhóm đối chứng (không có mẫu vật liệu) được tiến hành thí nghiệm song song với nhóm thử nghiệm. Sau đó, pha loãng dung dịch vi khuẩn sau tiếp xúc 100 lần bằng dung dịch PBS và lấy 100 µL dung dịch đã pha loãng và cấy trải dịch lên đĩa thạch LB-Agar bằng que dàn dịch vô trùng, ủ trong 18 - 20 giờ trong tủ ấm lắc rồi đếm số lượng khóm vi khuẩn (colony) hình thành trên các đĩa thạch.

Sau khi thực hiện thí nghiệm và xác định số khóm vi khuẩn (colony) hình thành trong từng mẫu thử, tiến hành tính toán hiệu quả diệt khuẩn (R) theo công thức:

$$R = \left[\frac{B-A}{B} \right] \times 100\%$$

Trong đó, A và B lần lượt là số colony trên đĩa thử nghiệm (có chứa mẫu thử) và đĩa đối chứng (không chứa mẫu thử).

* Điều kiện kiểm soát trong thử nghiệm kháng khuẩn: Vô trùng (dụng cụ, môi trường và mẫu vật liệu đều được tiệt trùng bằng nồi hấp (autoclave) ở 121 °C trong 15 phút); số lần lặp lại được thực hiện ba lần để đảm bảo độ tin cậy của thử nghiệm.

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:

- a) 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.
- b) 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).

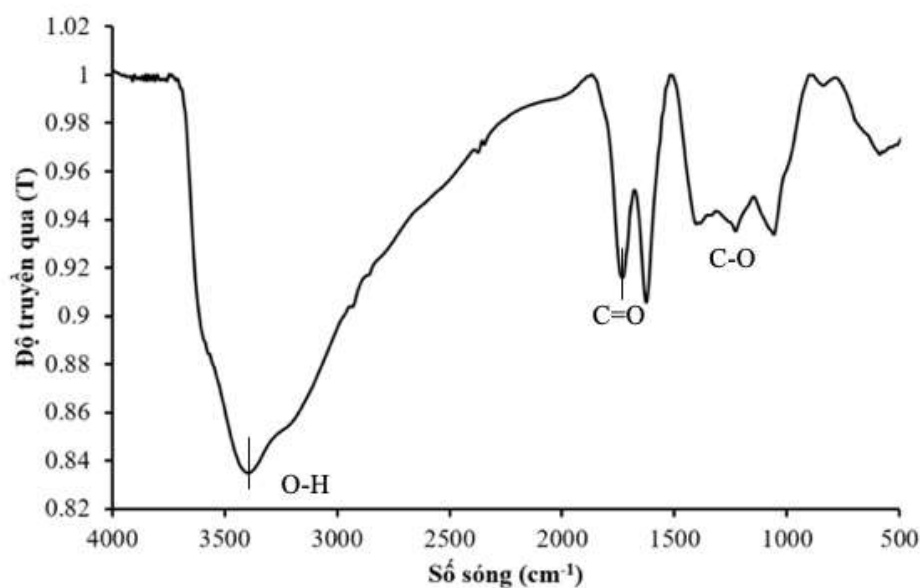


Hình 3.1. (a). Bột graphite, (b). Sản phẩm GO tổng hợp được, (c) Dung dịch GO trong nước cất, (d) Sản phẩm GO của Graphene Square Inc.

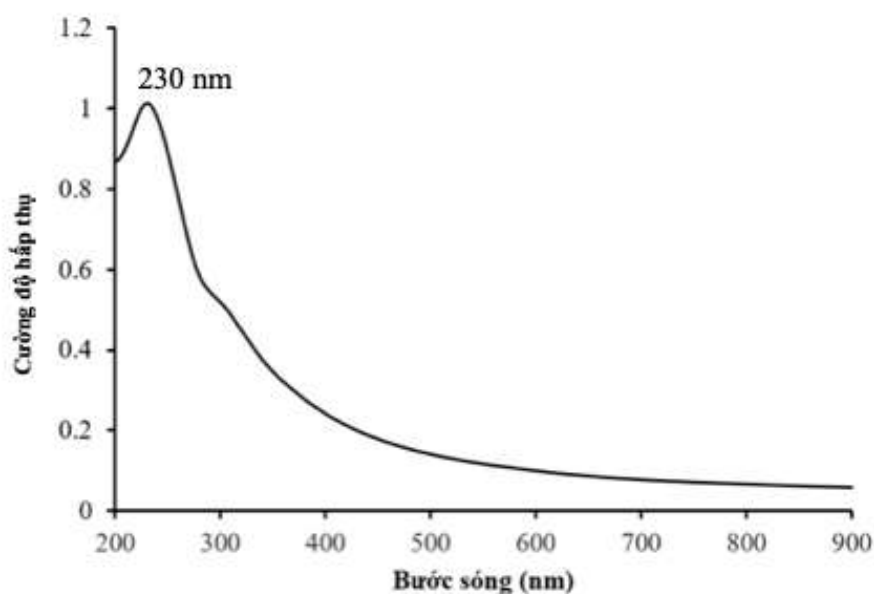
Sản phẩm GO được kiểm tra độ tan trong nước bằng cách hòa tan một ít sản phẩm vào nước cất và lắc đều, thu được dung dịch có màu nâu, không có kết tủa (hình 3.1c). Kết quả này cho thấy độ hoà tan của sản phẩm đã tăng lên đáng kể so với sự không tan trong nước của graphite ban đầu, điều này chứng tỏ đã 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 3.1d), 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

Kết quả phổ FTIR (hình 3.2) cho thấy các tín hiệu hấp thụ đặc trưng của GO: một mũi bầu, rộng ở $3392,56\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động nối O–H, hai mũi hấp thụ khá rõ tại $1726,19\text{ cm}^{-1}$ và $1623,13\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với nối carbonyl C=O và C=C, cùng các mũi hấp thụ yếu trong vùng từ 1400 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} tương ứng với nối đơn C-O carboxy, epoxy và alkoxy. Các tín hiệu này chứng tỏ quá trình oxy hóa trên nguyên liệu graphite ban đầu đã thành công với sự xuất hiện của các nhóm chức mang oxygen và các nguyên tử carbon có độ oxy hóa cao hơn Csp^3 là Csp^2 và Csp . So sánh với dữ liệu phổ FTIR của vật liệu GO trong công bố của Rattana và cộng sự [92], kết quả trên có sự tương đồng các tín hiệu FTIR.

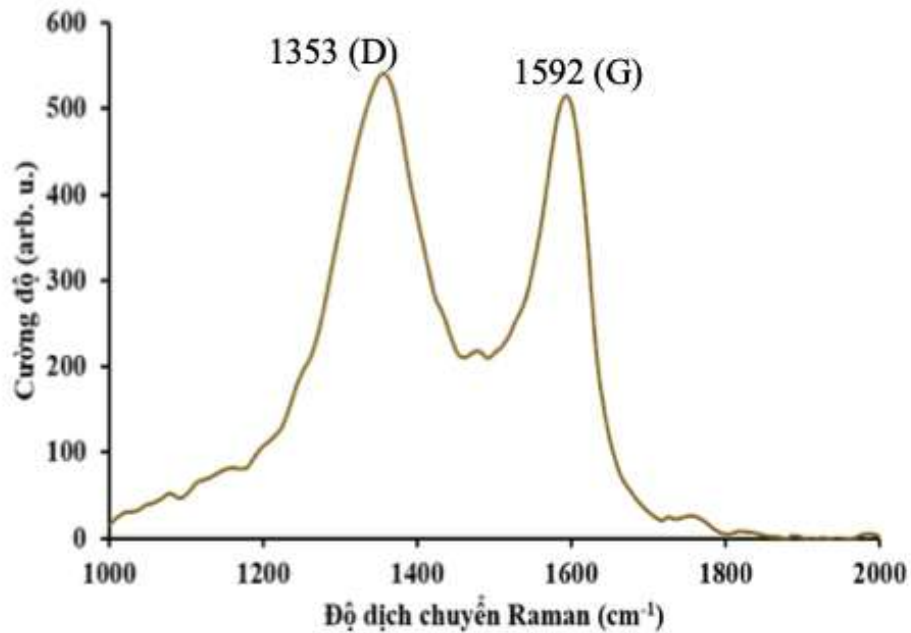


Hình 3.2. Phổ FTIR của sản phẩm GO.



Hình 3.3. Phổ UV-Vis của sản phẩm GO.

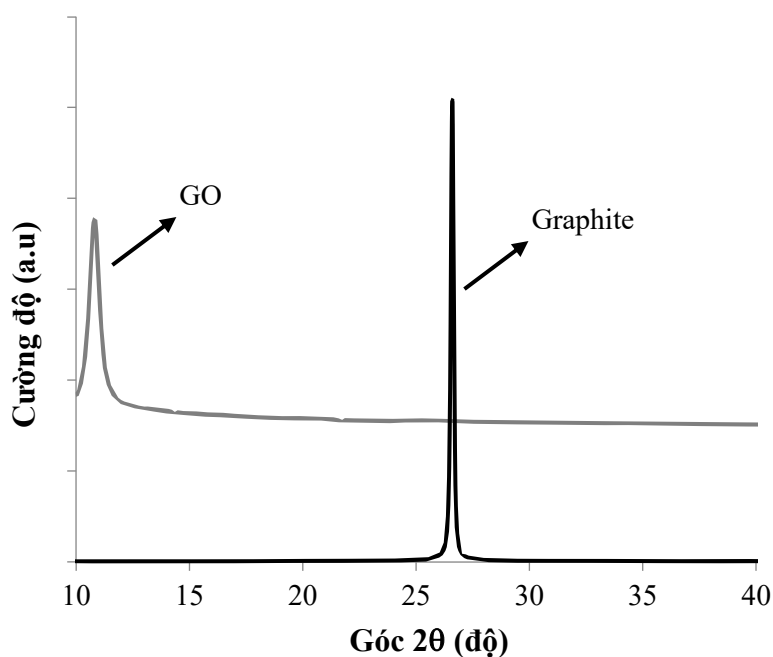
Phổ UV-Vis (hình 3.3) cho thấy sản phẩm GO có sự hấp thụ mạnh nhất ở bước sóng 230 nm, ứng với các nhóm chức mang oxygen phân bố trên bề mặt. So sánh với công bố của Çiplak và cộng sự năm 2014 [93], phổ UV-Vis của sản phẩm GO tổng hợp được có mũi hấp thụ rõ ràng hơn. Ngoài ra, so sánh với phổ UV-Vis của chất nền graphite từ công bố của Kumar và cộng sự năm 2014 [94], kết quả trên cho thấy không còn sự hiện diện của graphite trong sản phẩm GO đã tổng hợp.



Hình 3.4. Phổ Raman của sản phẩm GO

Quang phổ Raman là một công cụ hữu hiệu để phân tích graphene, GO và rGO [95]. Phổ Raman của các vật liệu trên thông thường cho thấy sự xuất hiện của các mũi đặc trưng như: D, G, D', tổ hợp D+D'' và D+D', trong đó G là mũi đặc trưng của các dẫn xuất từ graphit, đặc trưng của dao động E_{2g} , GO tổng hợp trong đề tài này có mũi D ở 1353 cm^{-1} (hình 3.4). Mũi D là chứng tỏ có khuyết tật trong cấu trúc $C\text{-}sp^2$, nên có thêm dao động A_{1g} , mũi G ở 1592 cm^{-1} . Tỷ lệ cường độ của các đỉnh D và G (I_D/I_G) trong phổ Raman phản ánh mật độ khuyết tật và mức độ khử. Thông thường, tỷ lệ I_D/I_G của GO cao hơn graphite, đây là điều hiển nhiên vì GO có nhiều khuyết tật hơn graphite. So sánh với công bố của Marcano và cộng sự [16], kết quả phổ Raman có sự tương đồng hoàn toàn trong tín hiệu phổ của vật liệu GO đã tổng hợp.

Giản đồ XRD (hình 3.5) cho thấy chỉ có một mũi hấp thụ cao nhất tại góc 2θ là $11,42^\circ$, tương ứng với khoảng cách $d_{002} = 7,74 \text{ \AA}$. Điều này cho thấy sự hiện diện của các nhóm chức mang oxygen phân cực cao gắn trên vật liệu khiến cho khoảng cách các lớp graphene rộng ra do tương tác giữa các nhóm chức này, so với nguyên liệu graphite ban đầu. So sánh với công bố của Marcano và cộng sự [16], chúng tôi nhận thấy có sự tương đồng trong tín hiệu nhiễu xạ giữa vật liệu GO đã tổng hợp và vật liệu GO truyền thống được tổng hợp theo quy trình của Hummers và cộng sự [4].

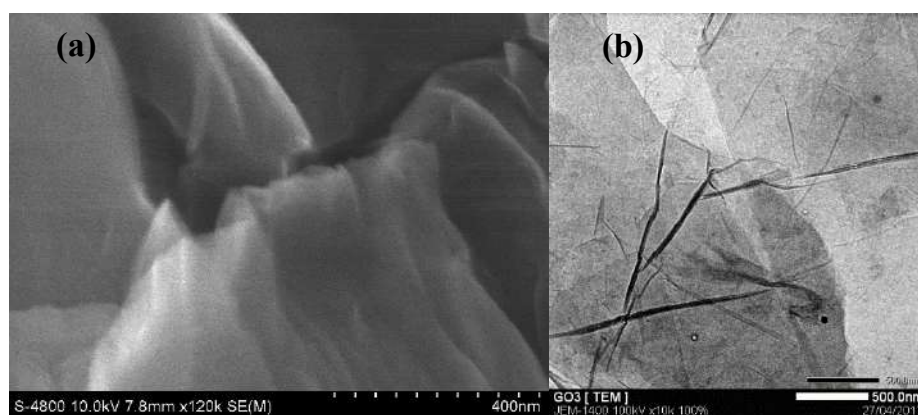


Hình 3.5. Giảm đồ XRD của sản phẩm GO và tiền chất graphite.

Bên cạnh đó, giảm đồ XRD của vật liệu GO đã tổng hợp không còn tín hiệu của chất nền graphite tại góc $2\theta = 25^\circ$, khoảng cách d_{002} 3,7 Å như trong công bố của Marcano và cộng sự [16]. Điều này cho thấy với tỷ lệ chất nền graphite và tác nhân oxy hóa đã sử dụng, quá trình oxy hóa graphite xảy ra hiệu quả.

Từ các kết quả trên, 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



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

Ảnh SEM và TEM đều cho thấy sản phẩm GO đã tổng hợp có cấu trúc dạng tấm, với nhiều tấm xếp lên nhau, các tấm có bề mặt nhẵn và liên tục. So sánh với một

số công bố khác về vật liệu GO như của Choi và cộng sự năm 2016 [96] hay Brahmayya và cộng sự năm 2017 [97], chúng tôi nhận thấy hình thái-cấu trúc của mẫu sản phẩm GO phù hợp với yêu cầu và đặc điểm của vật liệu này.

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 kết quả như sau:

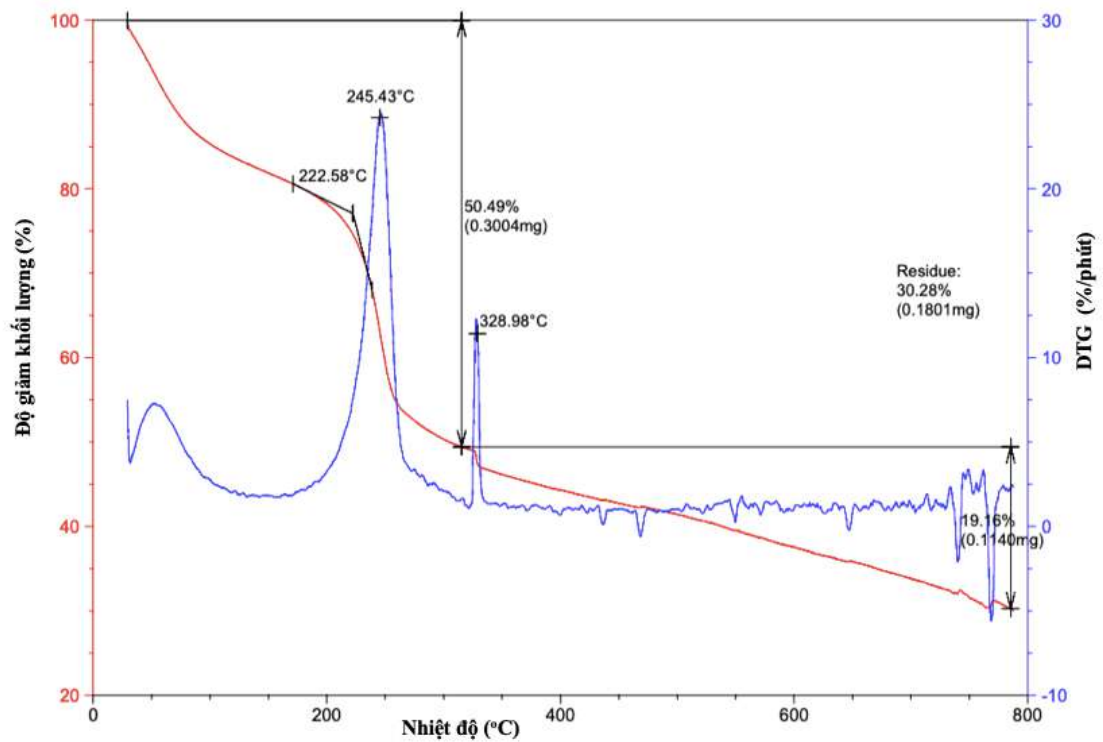
- Diện tích bề mặt: $565,1984 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
- Kích thước lỗ xốp: $29,9680 \text{ nm}$
- Thể tích lỗ xốp: $3,7600 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$

Kết quả cho thấy sản phẩm GO đã tổng hợp có diện tích bề mặt lớn. So với diện tích bề mặt của graphene ($\sim 2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), diện tích bề mặt của sản phẩm GO thấp hơn, phù hợp với cấu trúc của GO có những nhóm chức mang oxygen phân bố trên bề mặt [98].

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

Tính chất lý-hóa của mẫu GO được đánh giá thông qua phép phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Giản đồ TGA (hình 3.7) của mẫu GO cho thấy sự sụt khối lượng chính xảy ra trong khoảng $150^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$, tương ứng với sự giải phóng CO, CO₂ và hơi nước từ các nhóm chức mang oxygen trên vật liệu. Sự sụt khối lượng nhẹ xảy ra ở dưới 100°C được giải thích là do quá trình bay hơi của dung môi hữu cơ còn sót lại (ethanol) trong vật liệu khi tinh chế, hơi nước hấp phụ. Ở nhiệt độ cao hơn 300°C , GO bắt đầu phân hủy nhiệt. Quá trình này ảnh hưởng liên quan đến cấu trúc carbon của GO, dẫn đến sự giải phóng của CO, CO₂. Quá trình phân hủy này có thể bao gồm việc khử GO $\rightarrow$ rGO. Trên 600°C , thường có một lượng chất carbon còn lại. Kết quả trên cho thấy sản phẩm đã tổng hợp có sự tương đồng về tính chất nhiệt với sản phẩm GO được công bố trong nghiên cứu của Marcano và cộng sự [16].

Kết luận: 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.



Hình 3.7. Giảm đồ TGA của sản phẩm GO.

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

Trước khi tiến hành tổng hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần, các vật liệu hai thành phần riêng rẽ được khảo sát nhằm có định hướng cho việc lựa chọn tỷ lệ phù hợp khi kết hợp cả ba với nhau.

3.2.1. Vật liệu Fe₃O₄-TiO₂

3.2.1.1 Vật liệu Fe₃O₄@TiO₂ từ tiền chất (ký hiệu: MT@)

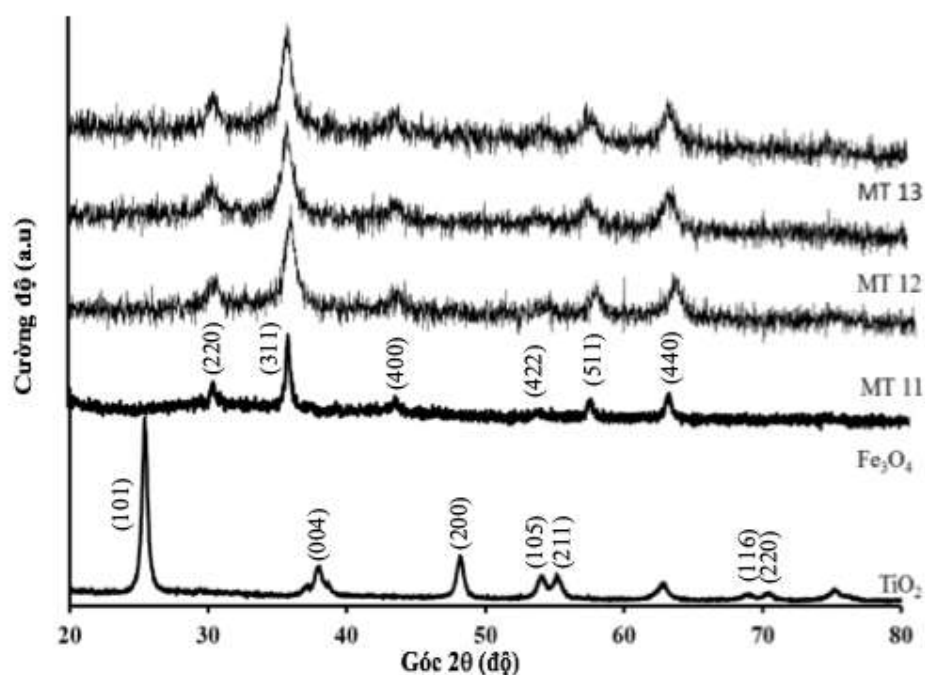
Vật liệu MT@ sau khi tổng hợp là hợp chất bột mịn màu đen (hình 3.8). Khi tăng dần tỷ lệ khối lượng của TiO₂, thì vật liệu MT@ tổng hợp được có màu từ đen ngả dần sang xám.



Hình 3.8. Trạng thái của vật liệu MT@ ở các tỷ lệ 1:1 (a), 1:2 (b), 1:3 (c).

Nhiễu xạ tia X (XRD)

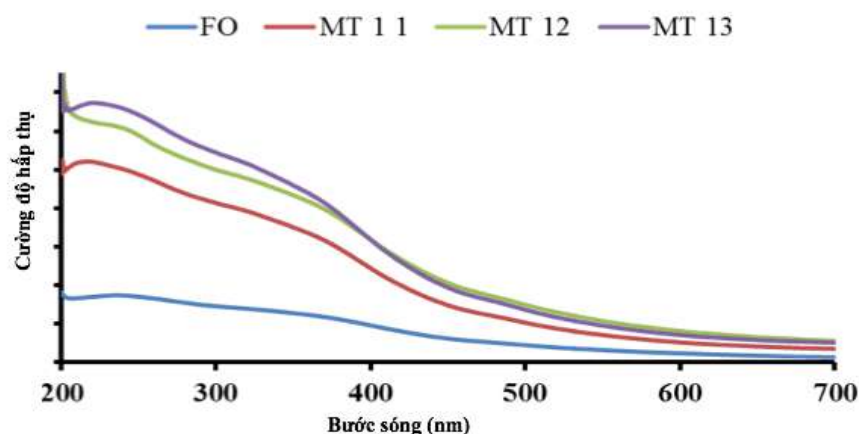
Giản đồ XRD (hình 3.9) đã thể hiện tính chất tinh thể của Fe_3O_4 , TiO_2 và MT@ tổng hợp được. Giản đồ XRD của Fe_3O_4 được đặc trưng bởi sáu peak ở các vị trí 2θ là: $30,2^\circ$; $35,5^\circ$; $43,2^\circ$; $53,4^\circ$; $57,2^\circ$ và $62,8^\circ$ tương ứng với các mặt nhiễu xạ (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) và (4 4 0) (phù hợp với JCPDS - No 19-0629). Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Q. Zhang và cộng sự [45]. Những peak này có tín hiệu rõ ràng, chứng tỏ cấu trúc tinh thể cubic điển hình của Fe_3O_4 . Bên cạnh đó, TiO_2 có các peak đặc trưng ở 2θ : $25,4^\circ$; $37,9^\circ$; $48,2^\circ$; $54,0^\circ$; $55,2^\circ$; 69° và 70° tương ứng với các mặt nhiễu xạ (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (1 1 6) và (2 2 0) (phù hợp với JCPDS số 21-1272). Đối chiếu với các giản đồ XRD của các vật liệu MT@ cho thấy có các peak tương ứng với các peak của vật liệu đối chứng trên, cường độ peak của Fe_3O_4 trong các mẫu vật liệu MT@ giảm nhẹ khi có liên kết giữa Fe_3O_4 và TiO_2 . Tuy nhiên tín hiệu của TiO_2 rất thấp và tăng dần khi TiO_2 trong mẫu tăng. Hiện tượng vật liệu tạo thành phù hợp với công bố của Q. Zhang và cộng sự, các liên kết hình thành đã được công bố này minh họa khi bề mặt $\text{core_Fe}_3\text{O}_4$ được bao phủ bởi lớp NH_4^+ tạo điều kiện cho sự gắn kết của điện tích âm từ tiền chất $\equiv\text{TiO}^-$ và tạo lớp shell phù hợp. Sự gắn kết tĩnh điện đã hình thành vật liệu core-shell bền vững, trong đó vai trò của lớp NH_4^+ hình thành là chủ chốt trong quá trình gắn kết.



Hình 3.9. Giải đồ XRD của Fe_3O_4 , TiO_2 anatase và vật liệu MT@ ở các tỷ lệ 1:1, 1:2, 1:3

Quang phổ hấp thụ UV-Vis

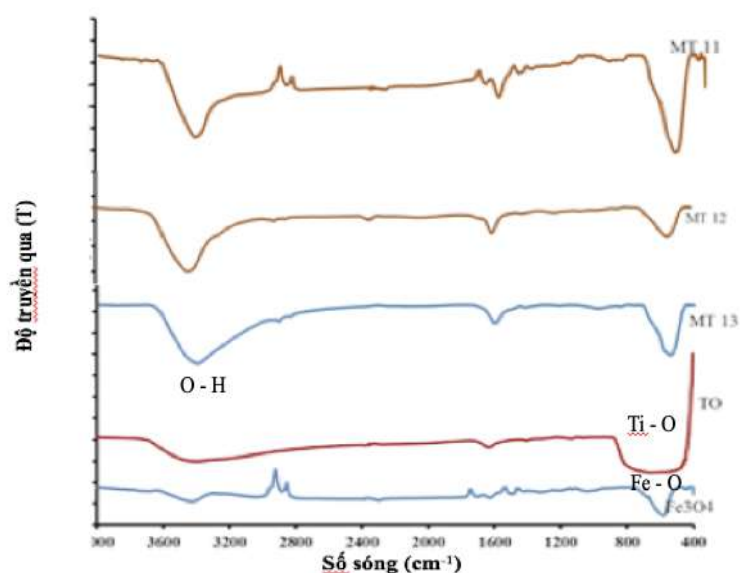
Phổ UV-Vis (hình 3.10) thể hiện các peak đặc trưng ở bước sóng 215 nm và 242 nm lần lượt đối với các mẫu vật liệu MT@ và Fe_3O_4 . Khi TiO_2 liên kết với hạt nano Fe_3O_4 , thì có sự dịch chuyển nhỏ bước sóng trong khoảng 215 nm – 242 nm, phù hợp với sự thay đổi tỷ lệ của Fe_3O_4 và TiO_2 . Khi tăng tỷ lệ TiO_2 trong mẫu MT@11 lên MT@12 , có sự dịch chuyển đáng kể bước sóng từ khoảng 202 nm sang 242 nm rất gần với độ hấp thụ của hạt nano Fe_3O_4 . Tuy nhiên, khi tăng lượng TiO_2 từ MT@12 lên mẫu MT@13 thì độ hấp thụ của vật liệu MT@ dịch chuyển không rõ ràng nữa.



Hình 3.10. Phổ UV-Vis của các vật liệu MT@ ở các tỷ lệ 1:1, 1:2, 1:3 và nano Fe_3O_4 (FO).

Phổ hồng ngoại chuyển tiếp Fourier (FTIR)

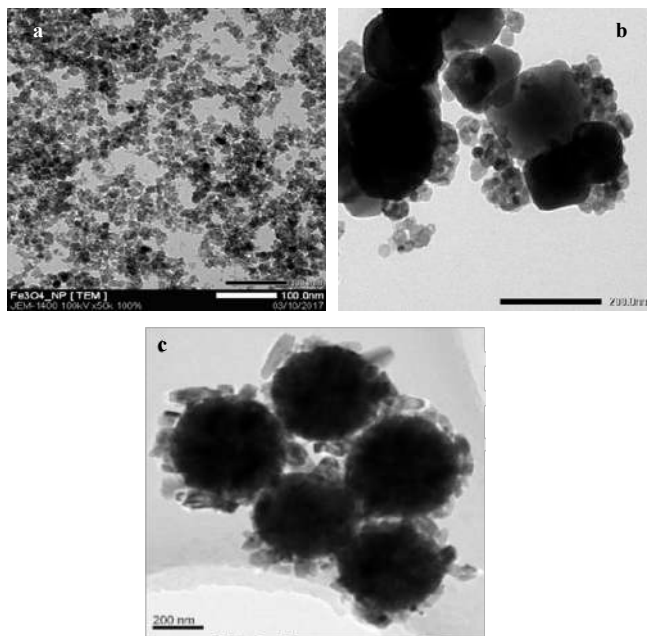
Phổ FT-IR của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ cho tín hiệu tương đồng với phổ của cả hai vật liệu Fe_3O_4 , và TiO_2 , đỉnh hấp thụ tại $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ do sự chồng peak của đỉnh Ti-O với đỉnh của Fe-O. Các peak ở khoảng 1132 cm^{-1} và 1387 cm^{-1} có thể là sự kéo dài của liên kết Ti-O và Fe-O-Ti. Đỉnh hấp thụ ở khoảng 3400 cm^{-1} là do sự kéo dài của liên kết O-H từ nhóm hydroxyl trên bề mặt. Các đỉnh ở khoảng 1600 cm^{-1} là do các nhóm hydroxyl của phân tử nước.



Hình 3.11. Phổ FT-IR của nano Fe_3O_4 (FO), TiO_2 và các vật liệu MT@ ở các tỷ lệ 1:1, 1:2, 1:3.

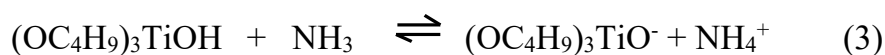
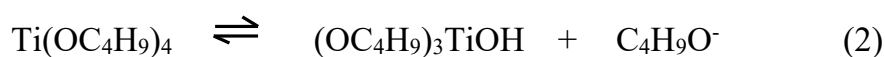
Từ kết quả trên chúng tôi có sự gắn kết của TiO_2 trên bề mặt của Fe_3O_4 . Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Khashan và cộng sự về vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ [99].

TEM, TGA và tính chất từ của vật liệu MT



Hình 3.12. Ảnh TEM của nano Fe_3O_4 (a) và vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ (MT@ 12) (b) và $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$ (c) tổng hợp bởi Q. Zhang và cộng sự [45].

Hình 3.12a cho thấy các hạt Fe_3O_4 có dạng hình cầu, kích thước của hạt nano Fe_3O_4 trong khoảng từ 10 nm – 20 nm. Khi phủ Fe_3O_4 bằng TiO_2 (hình 3.12b) thì thấy rằng các hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ thu được có lớp hạt phủ xung quanh lõi và kích thước hạt tổng thể tăng lên tương đối (khoảng trên 300 nm). Kết quả này tương đồng với kết quả của Q. Zhang và cộng sự [45] (hình 3.12c). Trong nghiên cứu này, khảo sát sự gia tăng hàm lượng NH_3 cho thấy sự lớn dần lên của hạt là do sự kết tinh của TiO_2 trên bề mặt lõi Fe_3O_4 . Ngoài ra, sự lớn dần lên của hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ cũng phụ thuộc vào lượng TBOT tham gia phản ứng. Cơ chế phản ứng (1), (2) và (3) của Q. Zhang và cộng sự đã đề xuất như sau:



Trong quá trình tổng hợp, sau khi phản ứng kết thúc, các hạt sản phẩm có thể được thu hồi bằng nam châm. Từ đó cho thấy vật liệu MT@ vẫn còn từ tính so với Fe_3O_4 ban đầu, nên thuận lợi cho việc thu hồi vật liệu khi ứng dụng xử lý môi trường. Các phép đo từ tính mẫu rung (VSM) được thực hiện để xác định độ từ hóa của vật liệu MT@ và Fe_3O_4 . Kết quả này được trình bày ở bảng 3.1.

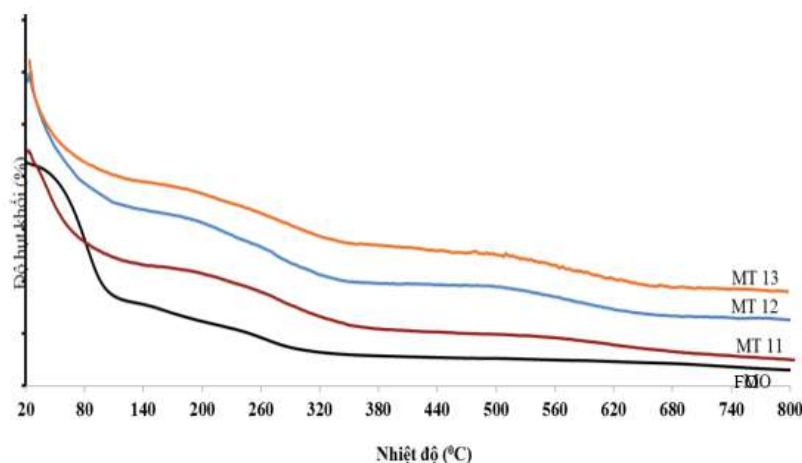
Bảng 3.1. Kết quả độ từ tính của các MT@ ở các tỷ lệ 1:1, 1:2, 1:3 và nguyên liệu Fe_3O_4 .

Mẫu	Độ từ dư (emu.g ⁻¹)	Độ từ hóa cực đại (emu.g ⁻¹)	Độ từ hóa bão hòa (emu.g ⁻¹)
MT@ 11	4,29	36,06	36,06
MT@ 12	5,23	43,27	43,27
MT@ 13	5,83	44,87	44,87
Fe_3O_4	10,180	122,04	77,040

Kết quả trên cho thấy sự hiện diện của TiO_2 rõ ràng đã làm thay đổi tính chất từ của vật liệu MT@ so với Fe_3O_4 ban đầu. Khi tăng tỷ lệ TiO_2 , khả năng tạo lớp vỏ đồng thể và dị thể tương đối khác biệt ở các tỷ lệ khác nhau dẫn đến sự khác biệt trong từ tính của vật liệu tạo thành. Công bố của Q. Zhang và cộng sự đã chứng minh được sự thay đổi tính chất từ phụ thuộc vào tỷ lệ của TiO_2 trên bề mặt vật liệu. Qua đó cho thấy lớp vỏ dị thể (sự kết tủa của TiO_2 trên bề mặt Fe_3O_4) sẽ chiếm ưu thế ở tỷ lệ TiO_2 thấp ([TBOT] thấp), và ngược lại sự phát triển lớp vỏ đồng thể sẽ diễn ra ở tỷ lệ TiO_2 cao hơn [45]. Sự khác biệt trong lớp vỏ đồng thể và dị thể ở các tỷ lệ khác nhau giữa $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2$ dẫn đến sự thay đổi từ tính của vật liệu MT@ tạo thành.

Để xác định độ bền nhiệt của vật liệu MT@ khi sử dụng ở môi trường nhiệt độ cao, các phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của các mẫu vật liệu tạo thành và so sánh với tính chất nhiệt của tiền chất tương ứng (hình 3.13). Giảm đồ biểu thị độ giảm trọng lượng của các hạt nano Fe_3O_4 có ba giai đoạn: (I) mất trọng lượng khá nhiều trong khoảng 30 °C - 150 °C chủ yếu là do sự bay hơi của các nhóm chức alcol còn lại và nước ở bề mặt, (II) mất trọng lượng ở khoảng 150 °C - 300 °C là do các chất

hữu cơ bị phân hủy, (III) giảm trọng lượng ở nhiệt độ cao hơn 350 °C - 800 °C là do mất hoàn toàn các nhóm chất hữu cơ đặc biệt, và ổn định khi nhiệt độ tiếp tục tăng sau đó.



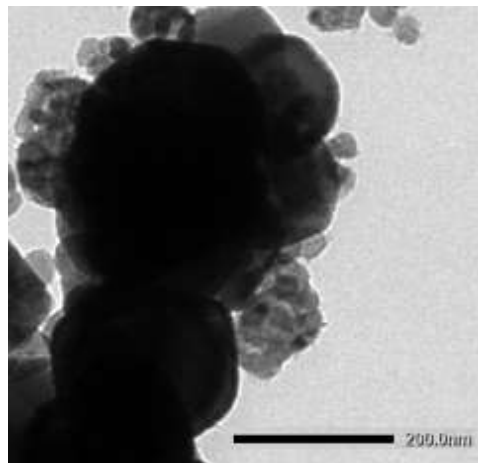
Hình 3.13. Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng của Fe₃O₄ và các vật liệu MT@ ở các tỷ lệ 1:1, 1:2, 1:3.

Trong giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng của dạng lõi-vỏ, trọng lượng cũng bị mất theo ba giai đoạn: (I) mất trọng lượng ở khoảng 30 °C - 100 °C chủ yếu là do sự bay hơi của alcol còn lại và nước ở bề mặt, (II) mất trọng lượng không đáng kể ở khoảng 100 °C - 500 °C là do lớp phủ TiO₂ ổn định, bởi vì các hạt TiO₂ bắt đầu kết tinh dạng tinh thể ở nhiệt độ cao, (III) giảm trọng lượng ở nhiệt độ cao 500 °C - 800 °C là do sự phân hủy hoàn toàn các chất hữu cơ vẫn còn trong vật liệu, và tiếp tục bị phân hủy khi nhiệt độ cao hơn nữa. Dựa vào giảm đồ TGA, phần trăm khối lượng còn lại của Fe₃O₄ ở 500 °C là khoảng 80 %, trong khi Fe₃O₄@TiO₂ là 90 % cho thấy rằng lớp phủ titan làm tăng độ ổn định nhiệt động lực học của các hạt nano. Do đó, so với Fe₃O₄, các mẫu hai thành phần có sự tăng đáng kể độ bền nhiệt và thể hiện sự ổn định ở nhiệt độ cao. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu của Saud Khashan và cộng sự khi tổng hợp vật liệu Fe₃O₄@TiO₂ trong môi trường PEG [99].

Kết luận: Từ các kết quả phân tích cấu trúc và tính chất từ, tính chất nhiệt của vật liệu Fe₃O₄@TiO₂ cho thấy tỷ lệ của Fe₃O₄ và TiO₂ là 1:2 tạo sự gắn kết nhất.

3.2.1.2 Vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ từ hạt nano (ký hiệu: MT)

Với cách tiếp cận mong muốn tạo vật liệu gắn kết hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ để khảo sát so sánh với $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ đi từ các tiền chất, do các tác chất như TBOT ảnh hưởng đến sự hình thành vật liệu tổ hợp đích, việc tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ từ các hạt nano được thực hiện dựa trên quy trình của Du và cộng sự [79]. Do sự “trơ” khi sử dụng các hạt nano thương mại, một số tác nhân môi trường, hoạt hóa đã được sử dụng như: NH_4OH , H_2O_2 đã được cân đối sử dụng (quy trình mô tả ở 2.2.2.2). Dựa trên kết quả nghiên cứu vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ tỷ lệ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 1:2 được chọn để khảo sát. Hình 3.14 thể hiện ảnh TEM của các hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ cho thấy các hạt phân bố cũng tương tự như trường hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ và một vài hạt TiO_2 có kích thước gần nhau (khoảng 10 nm) nằm trên các hạt cầu nano từ. Kiểm tra từ tính bằng nam châm của vật liệu sau tổng hợp cho thấy có khả năng từ tính tốt hơn $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ đi từ các tiền chất. Điều này là do từ tính của các hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ đi từ các tiền chất bị ảnh hưởng bởi sự có mặt của các hợp chất hữu cơ trong tác chất ban đầu. Mặc khác quy trình tổng hợp của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ từ hạt nano phù hợp hơn cho việc tổng hợp hệ tổ hợp ba thành phần nên vật liệu này được sử dụng trong phần kết hợp với vật liệu GO.



Hình 3.14. Ảnh TEM của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (tỷ lệ MT 12).

3.2.2. Vật liệu GO-TiO_2

Vật liệu GO-TiO_2 tiếp tục được tổng hợp trên nền vật liệu GO đã trình bày ở nội dung trên, kết hợp với TiO_2 tạo ra từ TBOT (tetrabutyl orthotitanate). Về cảm quan, các mẫu GOTO xử lý ở 100 °C là dạng bột xốp, màu nâu, ở 150 °C là dạng bột

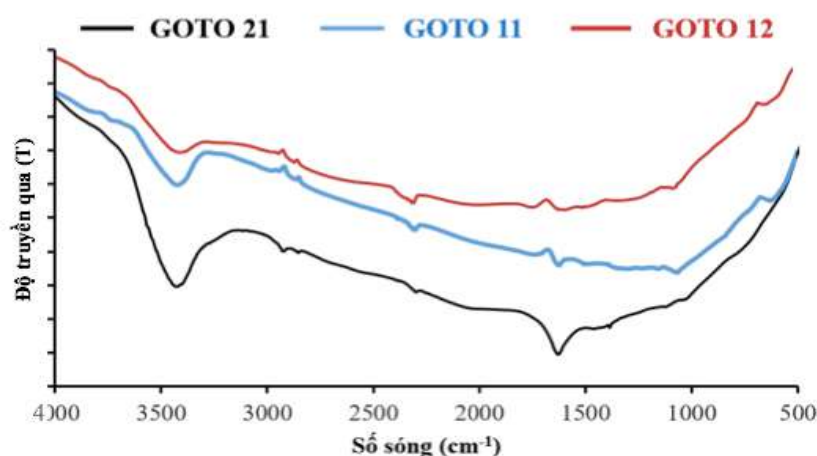
xốp, màu nâu đen và ở 200 °C là dạng bột xốp, màu đen (hình 3.15). Khi thay đổi tỷ lệ TiO_2 , nhìn chung mẫu không có sự khác biệt gì rõ rệt về cảm quan so với vật liệu GO.



Hình 3.15. Vật liệu GOTO đã tổng hợp (từ trái sang phải: xử lý nhiệt ở 100 °C, 150 °C và 200 °C).

3.2.2.1 Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ GO và TiO_2

Các mẫu GO- TiO_2 (GOTO 21; GOTO 11 và GOTO 12) được xử lý nhiệt ở mức cao nhất 200 °C để tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ GO và TiO_2 lên các tính chất lý-hóa vì theo công bố của Jiang và cộng sự [80], nhiệt độ xử lý mẫu càng lớn thì TiO_2 kết tinh trong mẫu sản phẩm càng nhiều, sẽ rõ ràng hơn trong việc khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ GO và TiO_2 lên vật liệu.

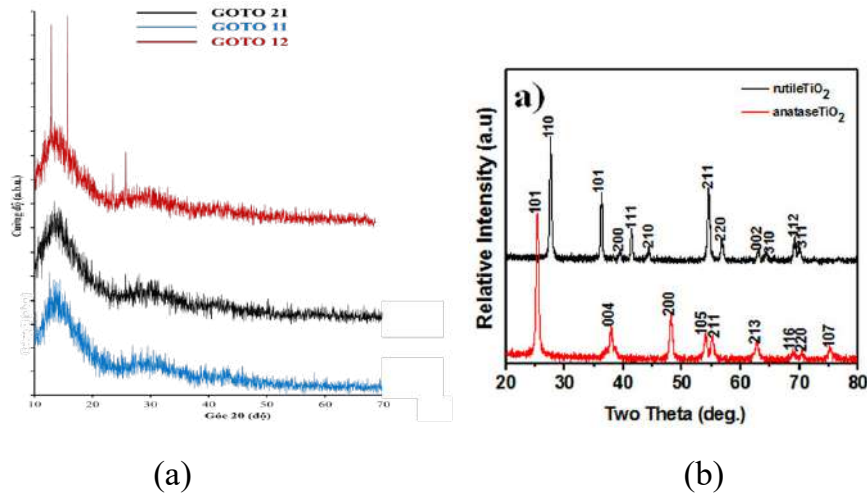


Hình 3.16. Phổ FTIR của các mẫu GO- TiO_2 ở các tỷ lệ 11, 12, 21.

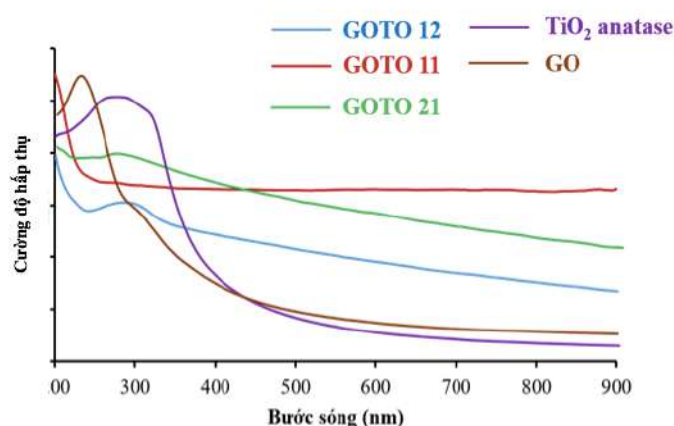
Phổ FTIR (hình 3.16) cho thấy trong cả ba sản phẩm GO- TiO_2 đều có sự hiện diện của GO thông qua tín hiệu tại $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ của nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) và tại $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ của nhóm carbonyl ($>\text{C}=\text{O}$). Bên cạnh đó, trên phổ đồ còn quan sát thấy tín hiệu của dao động nối Ti-O tại 600 cm^{-1} đối với hai mẫu GOTO 11 và 12. Ở mẫu

GOTO 21, không quan sát thấy tín hiệu của nối Ti–O do lúc này lượng TiO_2 trong mẫu giảm. Khi hàm lượng TiO_2 tăng lên, tín hiệu của nối Ti–O càng rõ ràng hơn.

Bên cạnh đó, giản đồ XRD (hình 3.17a) cho tín hiệu thể hiện dao động của các nhóm chức đặc trưng của GO (tại góc 2θ : 11.42°). Đối với mẫu GOTO 21, mặc dù hàm lượng GO lớn nhất nhưng tín hiệu GO chưa rõ nét. Điều này có thể là do sự liên kết của GO với TiO_2 đã làm thay đổi một phần tính chất của GO, khiến cho tín hiệu bị giảm đi đáng kể. Ngoài ra, trong tất cả các mẫu vật liệu GOTO, nano TiO_2 có khuynh hướng kết tinh ở cả hai dạng anatase và rutile, với các tín hiệu đặc trưng tại góc 2θ : 26° ; 27° ; 27.5° ; 29° cho TiO_2 rutile và 25° ; 38° và 48° cho TiO_2 anatase (hình 3.17b). Theo một số nghiên cứu về tổng hợp nano TiO_2 từ tiền chất TBOT, có một xu hướng tăng khả năng chuyển sang dạng rutile hơn anatase khi nhiệt độ tăng [100]. Kết quả trên cũng phù hợp với nghiên cứu gần đây của Chang và cộng sự đối với vật liệu rGO- TiO_2 [101].



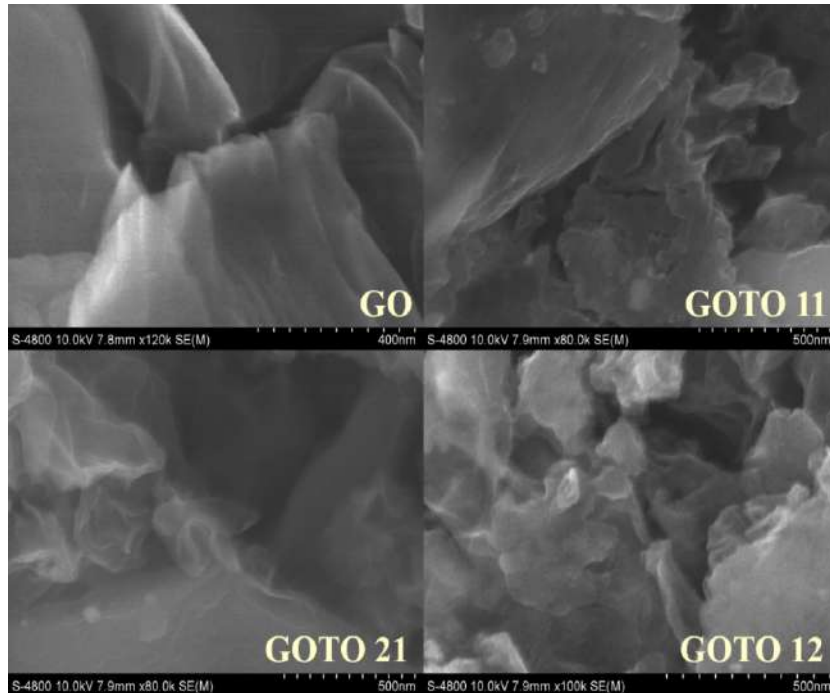
Hình 3.17. Giản đồ XRD của các mẫu GO- TiO_2 ở các tỷ lệ 11, 12, 21 (a); nano TiO_2 anatase và rutile tham khảo (b) [102].



Hình 3.18. Phổ UV-Vis của các mẫu GO-TiO₂ ở các tỷ lệ 11, 12, 21; GO và TiO₂.

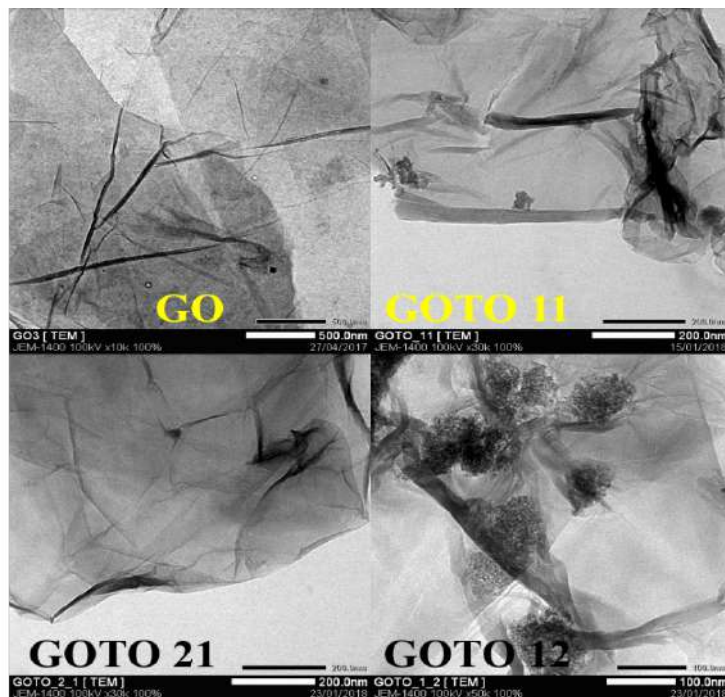
Hình 3.18 cho thấy có sự kết hợp GO với TiO₂, tính chất hấp thụ UV-Vis của các mẫu GOTO khác hẳn với GO và nano TiO₂ anatase. Đỉnh hấp thụ cực đại của các mẫu vật liệu GOTO có khuynh hướng dịch chuyển về vùng bức xạ UV (bước sóng 200 nm – 400 nm), trong khi tín hiệu hấp thụ cực đại của GO và TiO₂ đều ở vùng bước sóng lớn hơn 200 nm (240 nm cho GO và 290 nm cho nano TiO₂ anatase). Giữa các mẫu vật liệu GOTO, phổ UV-Vis cho thấy ngoài sự hấp thụ tăng lên ở vùng bước sóng nhỏ hơn 200 nm, ở mẫu GOTO 11 và GOTO 21 còn có một đỉnh hấp thụ (dù yếu) tại bước sóng khoảng 290 nm - 300 nm, khá giống với đỉnh hấp thụ của nano TiO₂. Điều này cho thấy khi hàm lượng TiO₂ trong mẫu tăng lên, sản phẩm GOTO đã có những gắn kết giữa GO và TiO₂. Ở mẫu GOTO 21, hàm lượng TiO₂ giảm nên không quan sát thấy đỉnh hấp thụ yếu này.

Hình 3.19 và hình 3.20 lần lượt thể hiện ảnh chụp SEM và TEM của các mẫu GO-TiO₂, cùng với vật liệu GO chưa gắn kết với TiO₂. Từ ảnh SEM và ảnh TEM, có thể quan sát thấy các hạt nano TiO₂ gắn kết trên bề mặt tấm GO. Kích thước trung bình của các hạt nano TiO₂ là 50 nm. Khi hàm lượng TiO₂ tăng lên, hình ảnh của các hạt nano TiO₂ quan sát được dễ dàng hơn, nhưng đồng thời nguy cơ kết tụ các hạt này cũng cao hơn. Cả hai ảnh SEM và TEM đều cho thấy khi hàm lượng tăng lên, các hạt nano TiO₂ có khuynh hướng kết tụ với nhau, tạo ra các hạt có kích thước lớn hơn. So sánh với một số các công bố khác như công bố của G. Jiang và cộng sự [80], chúng tôi nhận thấy sản phẩm GOTO đã tổng hợp có cấu trúc dạng tấm đan xen các hạt nano TiO₂ trên bề mặt.



Hình 3.19. Ảnh SEM (từ trái qua phải) của GO và các mẫu GO-TiO₂ ở các tỷ lệ 11, 21, 12 (ký hiệu lần lượt GOTO11; GOTO21; GOTO12).

Ảnh TEM phản ánh sự gia tăng xuất hiện của các hạt TiO₂ tương ứng với tỷ lệ TiO₂ tăng lên trong vật liệu GOTO. Tỷ lệ GOTO 12 thể hiện rõ nét các hạt TiO₂ kết tụ trên bề mặt GO.



Hình 3.20. Ảnh TEM (từ trái qua phải) của GO và các mẫu GO-TiO₂ ở các tỷ lệ 11, 21, 12 (ký hiệu lần lượt GOTO11; GOTO21; GOTO12).

Kết quả phân tích diện tích bề mặt, kích thước lỗ xốp và thể tích lỗ xốp của các mẫu GO-TiO₂ được trình bày trong bảng 3.2, so sánh với vật liệu GO ban đầu.

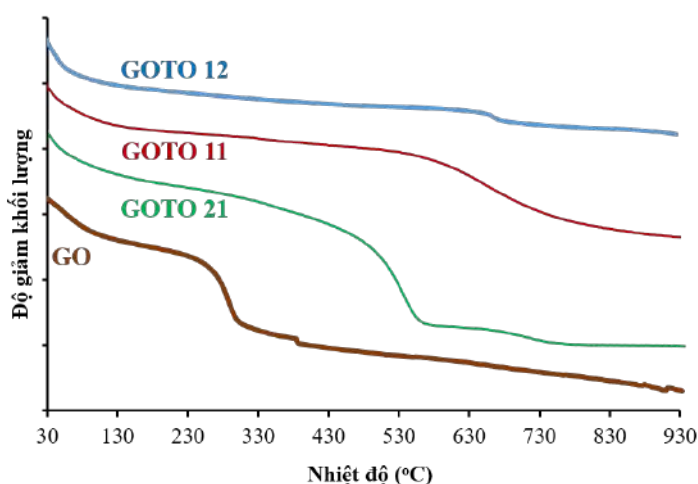
Bảng 3.2. Diện tích bề mặt, kích thước lỗ xốp và thể tích lỗ xốp của các mẫu GO-TiO₂ ở các tỷ lệ khác nhau so sánh với vật liệu GO.

Mẫu vật liệu	Diện tích bề mặt (m ² .g ⁻¹)	Kích thước lỗ xốp (nm)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ .g ⁻¹)
GOTO 21	469,3582	28,0316	0,3481
GOTO 11	310,7125	26,6629	0,2103
GOTO 12	267,5909	6,3801	0,1397
GO	565,1984	29,9680	3,7600

Các kết quả cho thấy ở các mẫu vật liệu GOTO, diện tích bề mặt, kích thước lỗ xốp và thể tích lỗ xốp đều giảm dần khi lượng TiO₂ trong mẫu tăng lên. Điều này phù hợp với nhận định từ ảnh SEM và TEM khi TiO₂ phân bố trên bề mặt các tấm GO, làm giảm diện tích bề mặt của các tấm này. Tương tự, kích thước lỗ xốp và thể tích lỗ xốp cũng giảm đi. Tuy nhiên, có sự giảm rõ rệt kích thước lỗ xốp ở mẫu GOTO 12. Điều này cho thấy khi hàm lượng TiO₂ tăng lên, các hạt TiO₂ bị kết tụ lại tại các vị trí lỗ xốp, làm cho lỗ xốp bị hẹp lại đáng kể. Nhận định này cũng phù hợp với ảnh SEM và TEM của mẫu GOTO 12 với các hạt TiO₂ lớn, kết tụ rõ ràng.

Giản đồ TGA cho thấy các mẫu GO-TiO₂ có tính chất nhiệt khác hẳn với vật liệu GO ban đầu. Khi có mặt TiO₂, khoảng giảm khối lượng dịch chuyển lên vùng nhiệt độ cao hơn và hàm lượng TiO₂ trong mẫu càng nhiều thì khoảng nhiệt này càng cao (430 °C cho mẫu GOTO 21, 630 °C cho mẫu GOTO 11 và 700 °C cho mẫu GOTO 12). Điều này cho thấy sự có mặt của TiO₂ làm tăng độ bền nhiệt của GO lên đáng kể và cho thấy TiO₂ đã được gắn kết thành công trên vật liệu GO ban đầu.

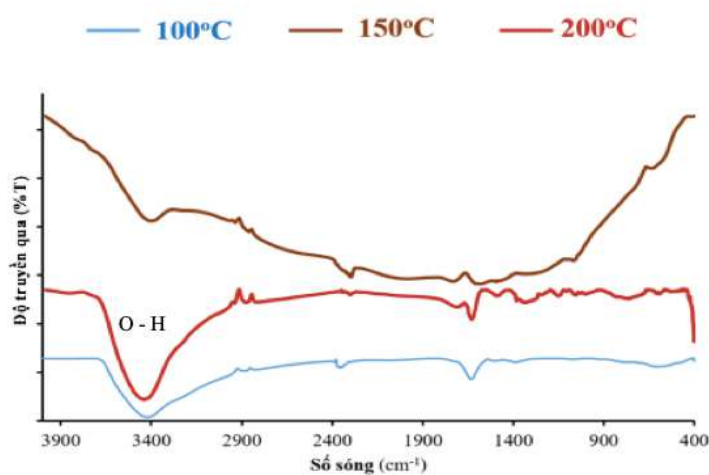
Như vậy, qua các kết quả thu được về đặc điểm hình thái-cấu trúc và tính chất lý-hóa của các mẫu vật liệu GOTO, tỷ lệ kết hợp của GO và TiO₂ là 1:1 thì tính chất nhiệt của vật liệu tốt hơn nhưng vẫn giữ được tính chất diện tích bề mặt lớn của GO và đảm bảo sự phân tán tốt của vật liệu TiO₂.



Hình 3.21. Giản đồ TGA của GO và các mẫu GO-TiO₂ ở các tỷ lệ 11, 21, 12 (ký hiệu lần lượt GOTO11; GOTO21; GOTO12).

3.2.2.2 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý mẫu lên vật liệu GO-TiO₂

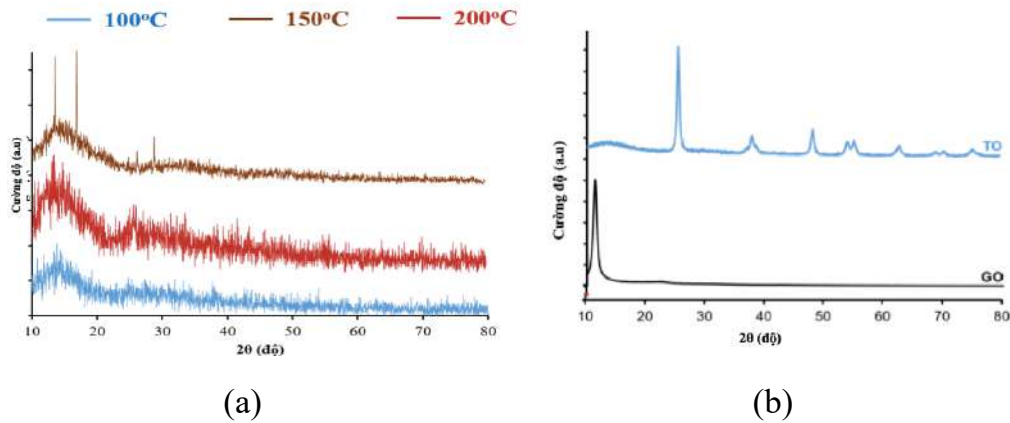
Mẫu GOTO tỷ lệ 1:2, ứng với hàm lượng (và tín hiệu) của TiO₂ cao nhất, rõ ràng nhất để tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý mẫu đến hình thái-cấu trúc và tính chất của vật liệu GOTO. Vì giản đồ TGA của GO cho thấy sự phân hủy của vật liệu này bắt đầu khoảng 210 °C nên nhiệt độ xử lý cao nhất được lựa chọn là 200 °C.



Hình 3.22. Phổ FTIR của các mẫu GOTO xử lý ở 100 °C; 150 °C và 200 °C.

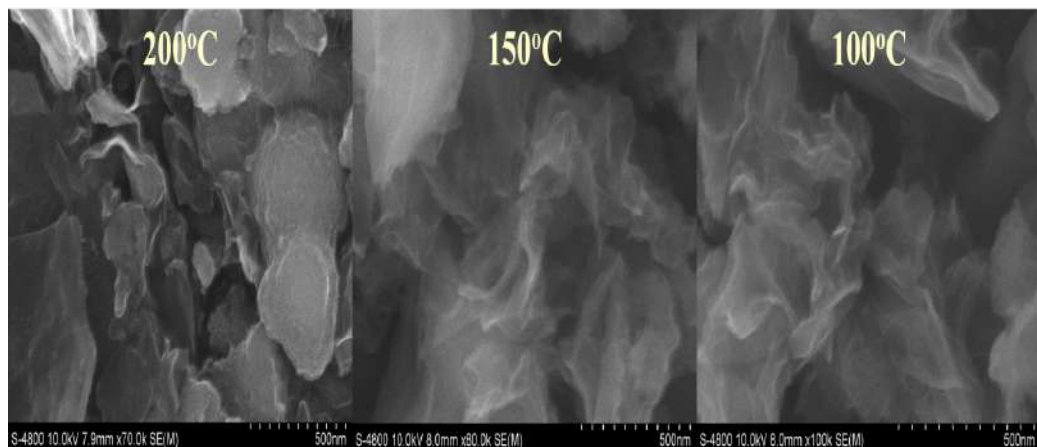
Phổ FTIR (hình 3.22) cho thấy khi mẫu GOTO được xử lý ở nhiệt độ cao, cường độ tín hiệu tại vùng 3392 cm⁻¹ (dao động nối O-H) giảm đi, cho thấy các mẫu trở nên khô hơn, hàm lượng nước còn lẫn lại càng ít dần, khiến cho tín hiệu giảm. Tín

hiệu còn lại chỉ đơn thuần là của các nhóm OH liên kết trực tiếp với carbon của GO. Bên cạnh đó, tín hiệu của nối Ti–O trở nên rõ ràng hơn khi nhiệt độ tăng từ 100 °C đến 200 °C, cho thấy sự kết tinh của TiO₂ trong mẫu vật liệu lớn hơn.

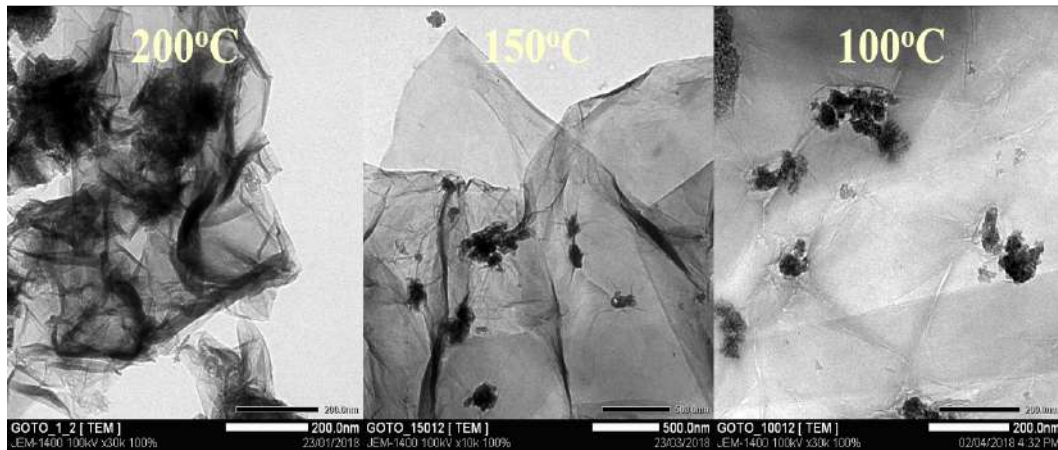


Hình 3.23. Giảm đồ XRD của các mẫu GOTO xử lý ở 100 °C, 150 °C và 200 °C. (a) và của GO, TiO₂ (b)

Giảm đồ XRD cho thấy tín hiệu của GO và TiO₂ xuất hiện khi nhiệt độ xử lý mẫu càng cao (hình 3.23a), cụ thể đối với GO là $2\theta=11.42^\circ$ và TiO₂ vẫn có các peak ở $2\theta=25.4^\circ$, 37.9° khi so với mẫu TiO₂ (hình 3.23b). Điều này phù hợp với nhiều công bố đi trước về vật liệu tổ hợp GOTO như công bố của G. Jiang và cộng sự [80].



Hình 3.24. Ảnh SEM của các mẫu GOTO xử lý ở 100 °C, 150 °C và 200 °C.



Hình 3.25. Ảnh TEM của các mẫu GOTO xử lý ở 100 °C, 150 °C và 200 °C.

Dựa trên hình ảnh SEM và TEM, có thể nhận thấy rằng khi nhiệt độ xử lý tăng, các hạt TiO_2 không chỉ trở nên rõ ràng hơn về mặt hình thái mà còn có xu hướng phân bố đồng đều hơn trên bề mặt của GO. Điều này có thể được giải thích bởi sự gia tăng năng lượng nhiệt, giúp cải thiện sự kết tinh của các hạt TiO_2 và tăng cường tương tác giữa các hạt TiO_2 và bề mặt của GO. Hơn nữa, sự đồng đều trong phân bố của các hạt TiO_2 có thể phản ánh quá trình xử lý nhiệt đã thúc đẩy sự giảm thiểu hiện tượng kết tụ hạt, giúp tối ưu hóa cấu trúc của vật liệu tổng hợp. Mẫu GOTO khi được xử lý ở nhiệt độ cao 200 °C cho kết quả tốt nhất, với các tín hiệu rõ ràng và hình thái cấu trúc khả quan nhất.

Kết luận: Như vậy, kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý và tỷ lệ GO- TiO_2 cho phép nhận định rằng điều kiện nhiệt độ xử lý cao (200 °C) và tỷ lệ GO- TiO_2 ngang bằng nhau cho được sản phẩm có hình thái-cấu trúc và tính chất tốt nhất. Trên cơ sở gắn kết giữa hai vật liệu GO và TiO_2 mang đến những hiểu biết về tỷ lệ, cấu trúc tạo cơ sở cho đánh giá trong trường hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần.

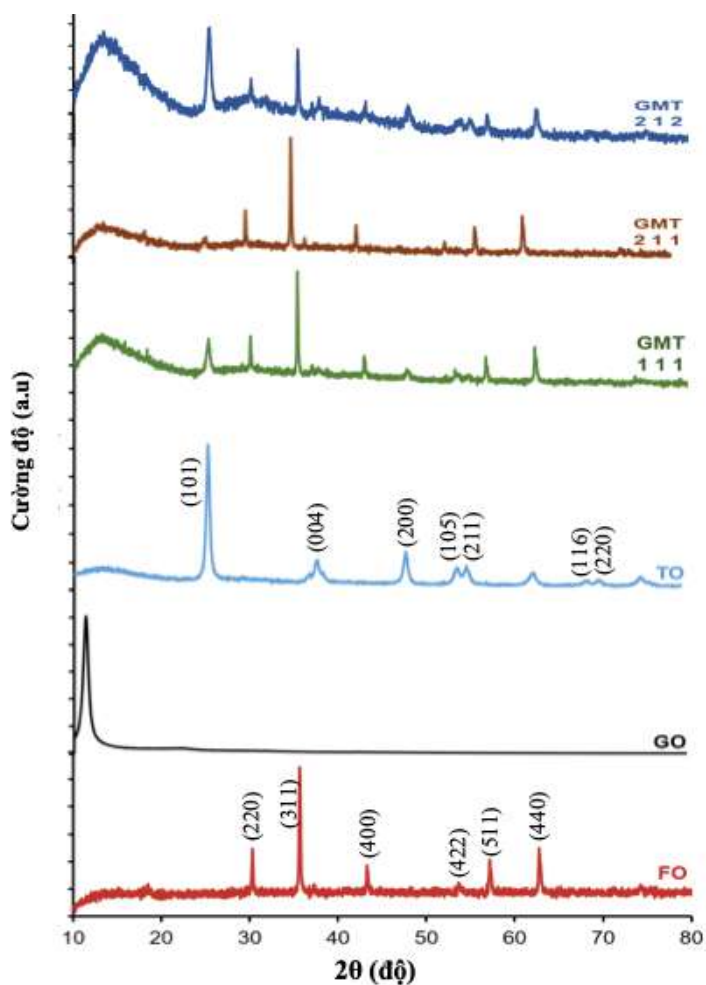
3.2.3. Vật liệu tổ hợp $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

Dựa trên kết quả nghiên cứu khảo sát tổng hợp hai thành phần riêng lẻ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ và GO-TiO_2 , vật liệu ba thành phần $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (ký hiệu: GMT) được khảo sát ở ba tỷ lệ khác nhau sao cho tỷ lệ của GO-TiO_2 hoặc $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ bằng nhau như sau: GMT (111, 211, 212). Vật liệu $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ sau khi tổng hợp có dạng bột màu xám đen.

3.2.3.1 Kết quả phân tích cấu trúc vật liệu tổ hợp GMT

Nhiều xạ tia X

Dữ liệu giản đồ XRD (hình 3.26) cho thấy sự hiện diện rõ ràng của TiO_2 và Fe_3O_4 trong cả ba mẫu tổ hợp GMT, thông qua các tín hiệu đặc trưng của từng thành phần.



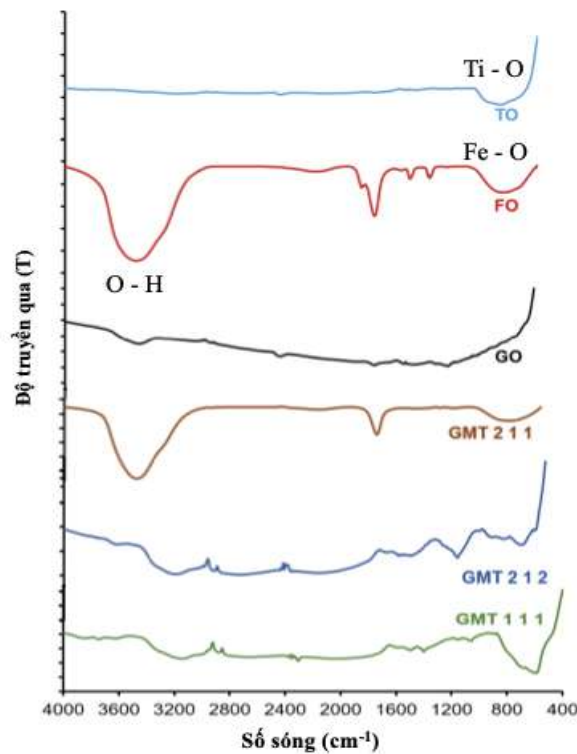
Hình 3.26. Giản đồ XRD của mẫu GMT 111, GMT 211, GMT 212, so sánh với nano TiO_2 anatase (TO); nano Fe_3O_4 (FO) và GO.

Trong mỗi vật liệu GMT, đối với Fe_3O_4 và TiO_2 , cường độ các peak thay đổi tương ứng với sự thay đổi tỷ lệ khối lượng của hai thành phần này. Tuy nhiên, trong cả ba loại vật liệu thì GO hiện diện với tỷ lệ rất nhỏ, tín hiệu yếu, mặc dù tỷ lệ khối lượng của thành phần này là như nhau (đối với GMT 111) hoặc cao hơn (GMT 211 và GMT 212) so với hai thành phần còn lại. Nguyên nhân có thể do hai vật liệu Fe_3O_4 và TiO_2 phủ trên bề mặt GO khiến cho đỉnh hấp thụ của vật liệu này giảm nhiều và

mở rộng. Như vậy, kết quả sơ bộ cho thấy bước đầu đã có sự kết hợp của Fe_3O_4 và TiO_2 lên GO trong các mẫu vật liệu GMT. Hiện tượng trên cũng tương tự những phát hiện của V. Thongpool và cộng sự [103].

Phổ hồng ngoại (FTIR) và phổ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis)

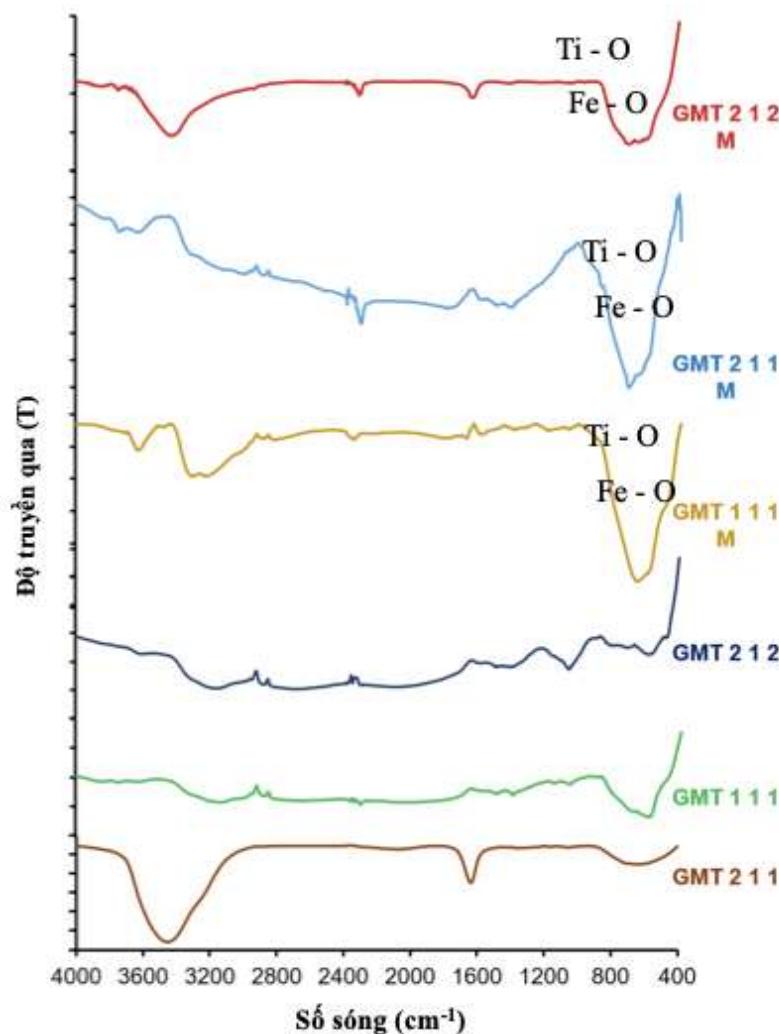
Hình 3.27 thể hiện phổ FTIR của các mẫu GMT 111, GMT 211, GMT 212 và các nguyên liệu GO, Fe_3O_4 và TiO_2 anatase. Kết quả phổ FTIR cho thấy các sản phẩm GMT có những tín hiệu đặc trưng thể hiện dao động nối của các nguyên liệu GO, Fe_3O_4 và TiO_2 . Các tín hiệu được hấp thụ tại $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ (nối đơn C–O), $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (nối đôi C=O), 684 cm^{-1} (liên kết O–Fe) và 689 cm^{-1} (liên kết O–Ti).



Hình 3.27. Phổ FTIR của mẫu GMT 111, GMT 211, GMT 212, so sánh với nano TiO_2 anatase (TO); nano Fe_3O_4 (FO) và GO.

Tuy nhiên, vì tín hiệu của liên kết O–Fe và O–Ti rất gần nhau, nên có thể hai tín hiệu chồng lên nhau thành mũi rộng. Để khẳng định một phần sự hình thành liên kết giữa các nguyên liệu GO, Fe_3O_4 và TiO_2 trong vật liệu GMT, củng cố nhận định về vật liệu này, các mẫu trộn lẫn đơn thuần (không thực hiện phản ứng tổng hợp) ba nguyên liệu này với tỷ lệ như các mẫu tổng hợp bằng phản ứng hóa học rồi tiến hành đo phổ FTIR trong cùng điều kiện. Để phân biệt, các mẫu này được ký hiệu là GMT

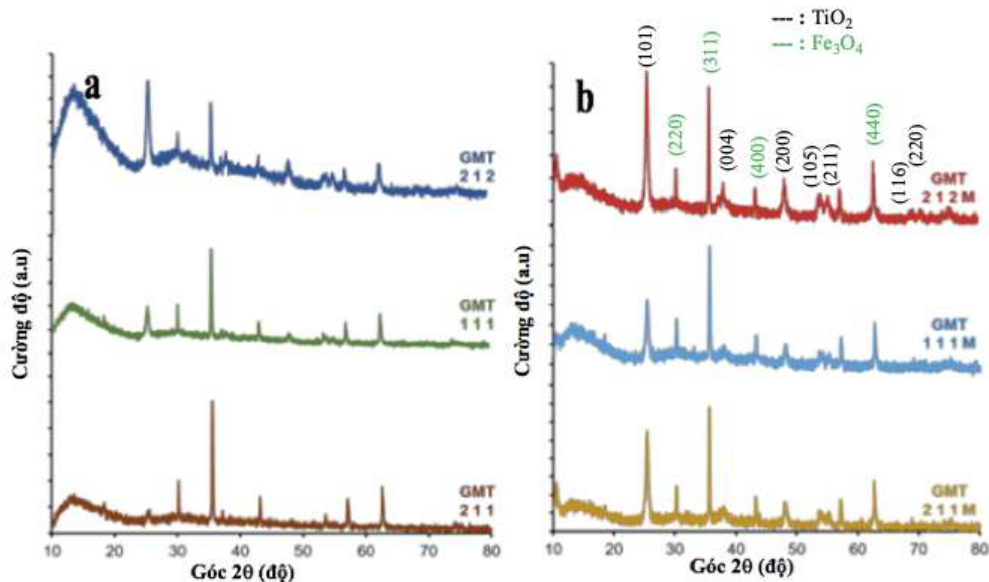
211-M; GMT 111-M và GMT 212-M (hình 3.28). Không giống như các mẫu GMT tổng hợp bằng phương pháp hóa học, các mẫu trộn cơ học là hỗn hợp của các thành phần, không có bất kỳ sự biến đổi hay thất thoát nào. Do đó, phổ FTIR của các mẫu này sẽ thể hiện hấp thụ đặc trưng rất mạnh của từng thành phần. Thật vậy, so với các mẫu GMT tổng hợp bằng phương pháp hóa học thì tín hiệu hấp thụ của Fe_3O_4 và TiO_2 trong vùng tín hiệu $400\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$ của các mẫu GMT M mạnh hơn.



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

Ngoài ra, trong các mẫu tổng hợp, do hàm lượng Fe_3O_4 và TiO_2 giảm nên các tín hiệu GO dần xuất hiện rõ ràng hơn so với các mẫu trộn cơ học. Bên cạnh đó, các tín hiệu nhiễu trong vùng trên 3400 cm^{-1} ở các mẫu trộn cơ học hoàn toàn biến mất trong các mẫu phản ứng. Do đó, có thể nhận định rằng các nguyên tố có liên kết hóa học khi thực hiện phản ứng tổng hợp.

Tương tự như phổ đồ FTIR, trong giản đồ XRD (hình 3.29), các mẫu GMT được trộn cơ học là hỗn hợp của ba thành phần, vì vậy sẽ có tín hiệu mạnh đối với cả ba thành phần này.



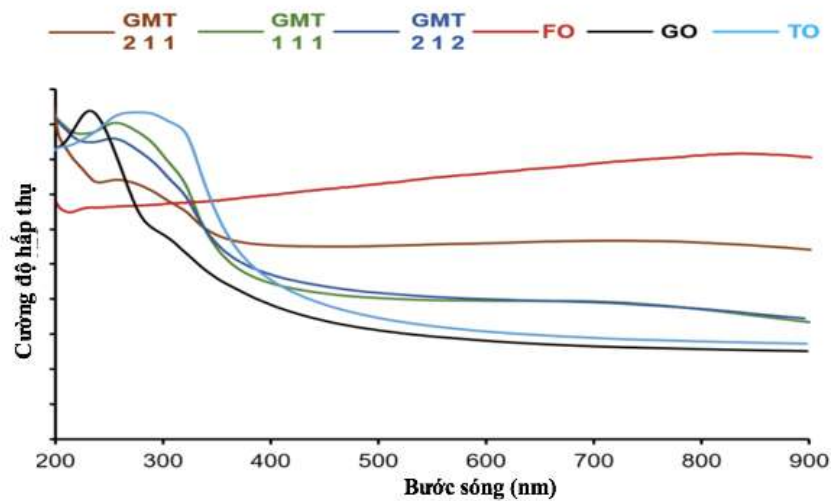
Hình 3.29. Giản đồ XRD của các mẫu GMT (a) và mẫu trộn cơ học (GMT M) (b)

Khi so với các mẫu vật liệu GMT tổng hợp thì cường độ của tín hiệu tương ứng với GO, Fe_3O_4 và TiO_2 trong các mẫu phối trộn cơ học đều cao hơn ở cả ba mẫu, tương ứng với tỷ lệ khối lượng giữa ba thành phần đã sử dụng. Điều này chứng tỏ rằng thông qua phản ứng, các thành phần tạo nên vật liệu GMT đã có tương tác với nhau, dẫn đến cấu trúc của vật liệu trở nên khác biệt, làm giảm tín hiệu của các thành phần. Trong các mẫu GMT tổng hợp, sự thay đổi cường độ tín hiệu giữa ba mẫu cũng tương ứng với sự thay đổi tỷ lệ khối lượng giữa GO, Fe_3O_4 và TiO_2 . Đặc biệt, với hai mẫu GMT 211 và GMT 111, mặc dù tỷ lệ giữa Fe_3O_4 và TiO_2 ở cả hai mẫu như nhau, nhưng tín hiệu của TiO_2 tại $2\theta = 25,46^\circ$ lại khác nhau (mẫu GMT 111 có cường độ tín hiệu cao hơn). Mẫu GMT 211 sử dụng GO nhiều gấp đôi so với mẫu GMT 111. Do đó, có thể nhận định rằng việc tăng lượng GO có ảnh hưởng đến thành phần TiO_2 , làm giảm hàm lượng TiO_2 . Điều này có thể được giải thích là do các nhóm chức phân cực mang oxy trên bề mặt GO có thể tạo liên kết với TiO_2 cạnh tranh với Fe_3O_4 , dẫn đến một phần TiO_2 liên kết trực tiếp với GO chứ không phải với Fe_3O_4 .

Phổ hấp thu UV-Vis

Phổ hấp thu UV-Vis trong khoảng bước sóng 200 nm – 900 nm cho thấy các vật liệu GMT có đặc điểm hấp thu UV-Vis khá giống TiO_2 , nhưng có sự dịch chuyển của đỉnh hấp thu về phía bước sóng ngắn hơn so với TiO_2 ban đầu. Bên cạnh đó, không quan sát thấy đỉnh hấp thu của GO trên các mẫu vật liệu GMT, có thể do sự gắn kết của GO với Fe_3O_4 và TiO_2 đã làm thay đổi tính chất hấp thu UV-Vis của GO.

Vật liệu GMT 211 có cường độ hấp thu tương ứng với TiO_2 không rõ ràng bằng GMT 111 và GMT 212, một lần nữa củng cố dự đoán rằng hàm lượng GO cao có ảnh hưởng nhất định đến sự hiện diện TiO_2 trong vật liệu GMT.

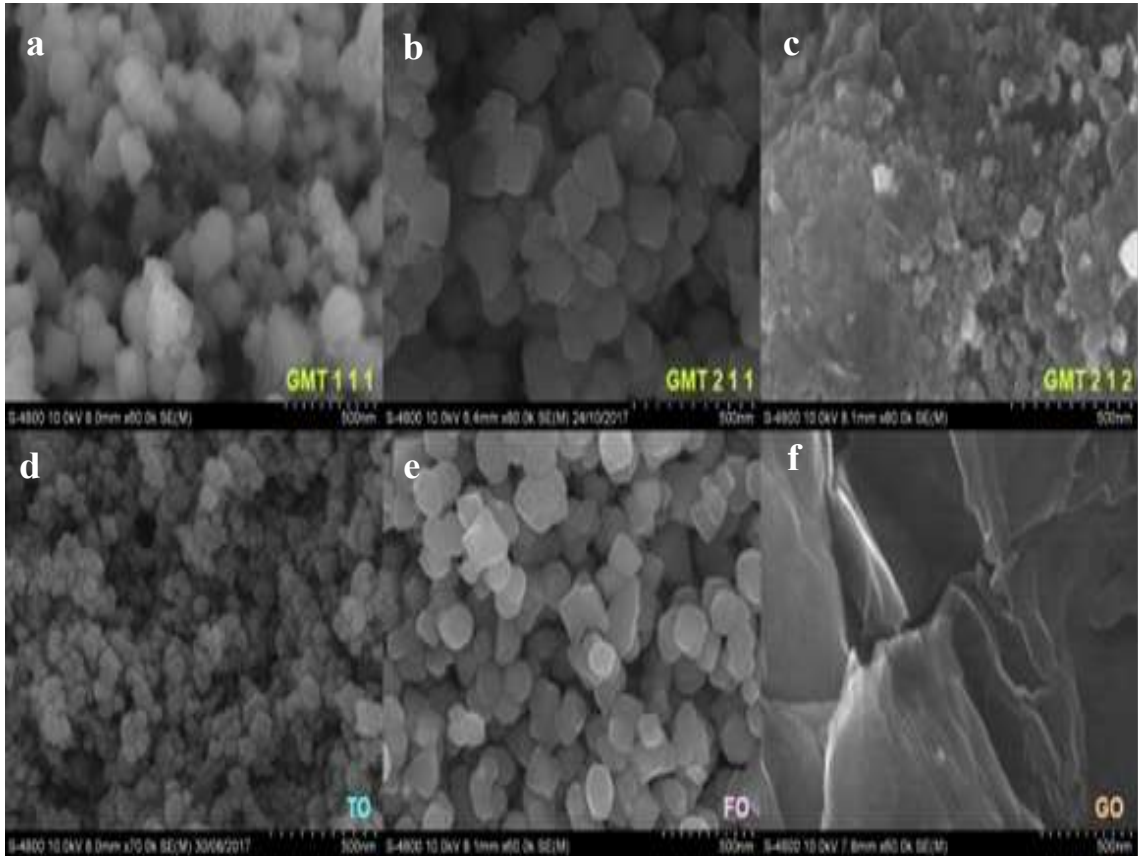


Hình 3.30. Phổ hấp thu UV-Vis của mẫu GMT 111, GMT 211, GMT 212, so sánh với nano TiO_2 anatase (TO); nano Fe_3O_4 (FO) và GO.

3.2.3.2 Kết quả phân tích hình thái vật liệu tổ hợp GMT

Ảnh SEM và TEM của vật liệu GMT

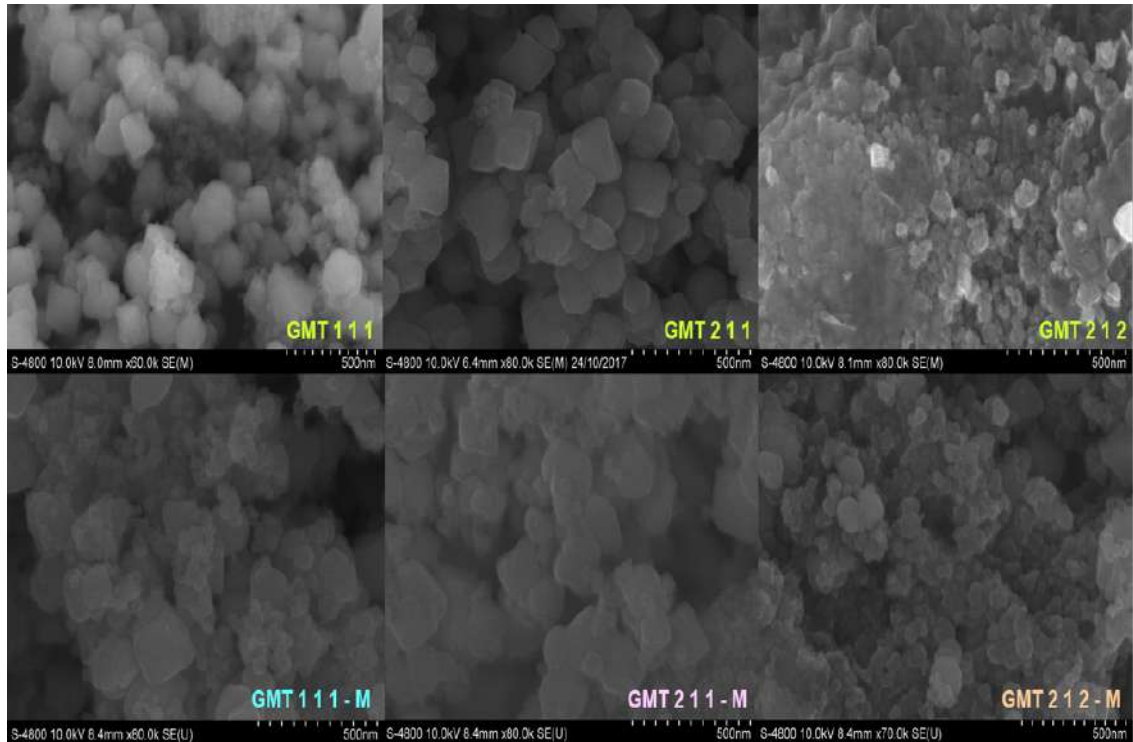
Thông qua ảnh SEM trong các mẫu GMT (hình 3.31 a, b, c), có thể nhận thấy các hạt Fe_3O_4 và TiO_2 trong các hình dạng khác nhau. Trong đó, có một số hạt TiO_2 gắn bên ngoài Fe_3O_4 , một số hạt lớn trông như TiO_2 bao quanh hạt Fe_3O_4 nên không thấy được rõ ràng hai thành phần. Hình ảnh của GO chỉ có thể nhìn thấy rõ ràng trên mẫu GMT 212, với các hạt TiO_2 và Fe_3O_4 gắn trên bề mặt. Trong các mẫu GMT 111 và GMT 211, có thể do các tấm GO mang tính chất nền nên chúng bị che khuất bởi các hạt TiO_2 và Fe_3O_4 , nên không thể nhìn thấy hình ảnh của GO.



Hình 3.31. Ảnh SEM của mẫu GMT 111 (a), GMT 211 (b), GMT 212 (c), so sánh với nano TiO_2 anatase (TO) (d); nano Fe_3O_4 (FO) (e) và GO (f).

Mặc dù ảnh SEM của vật liệu GMT chưa thể hiện sự phân biệt các hạt TiO_2 , Fe_3O_4 nhưng qua giản đồ XRD đã phân tích ở trên, sự hiện diện của TiO_2 , Fe_3O_4 đã được thể hiện trong vật liệu GMT tạo thành. Sự phân biệt các hạt thông qua SEM trong tổng hợp vật liệu ba thành phần vẫn cần thiết làm sáng tỏ, một số công bố thông qua FESEM vẫn chưa thể hiện mạch lạc về hạt TiO_2 và Fe_3O_4 [103,104].

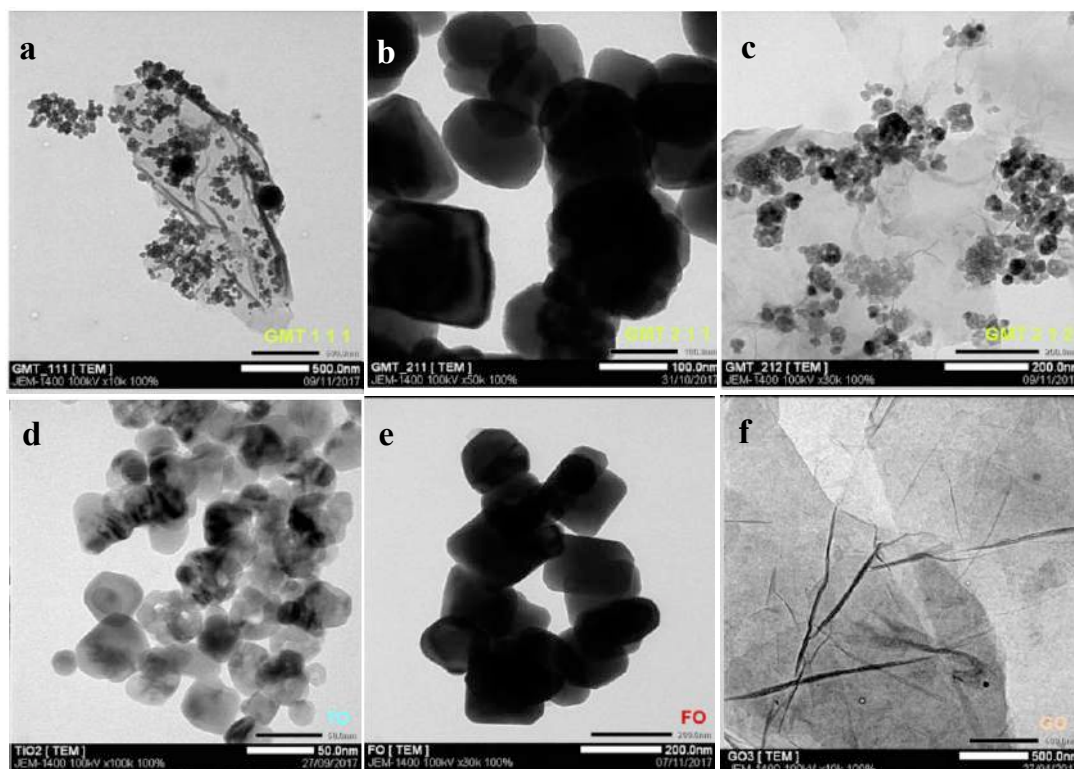
Bên cạnh đó, đối với mẫu GMT 212, có thể thấy rằng trên tấm GO, các hạt TiO_2 phân bố nhiều hơn so với các hạt Fe_3O_4 , trong khi đặc điểm này không có ở hai sản phẩm còn lại. Điều này cho thấy khi hàm lượng TiO_2 tăng lên, thì dường như TiO_2 có khuynh hướng tạo liên kết với GO hơn là Fe_3O_4 .



Hình 3.32. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu GMT (*bên trên*) và GMT-M (*bên dưới*).
Các mẫu đều có tỷ lệ các thành phần tương ứng như nhau

Các ảnh SEM cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa vật liệu GMT tổng hợp và phối trộn cơ học đơn thuần. Trong các mẫu GMT-M (hình 3.32 d, e, f), do chỉ là hỗn hợp của các thành phần riêng biệt, không có sự thay đổi ở cấu trúc bên trong, nên hình thái giữa các mẫu rất giống nhau cho dù tỷ lệ các thành phần thay đổi, mẫu GMT212-M cả hàm lượng GO và TiO_2 đều tăng nhưng chỉ cho thấy các hạt TiO_2 . Trong khi đó, ở các mẫu tổng hợp, do phản ứng làm thay đổi cấu trúc bên trong của vật liệu nên sự thay đổi tỷ lệ các thành phần sẽ ảnh hưởng lớn đến hình thái và cấu trúc của sản phẩm.

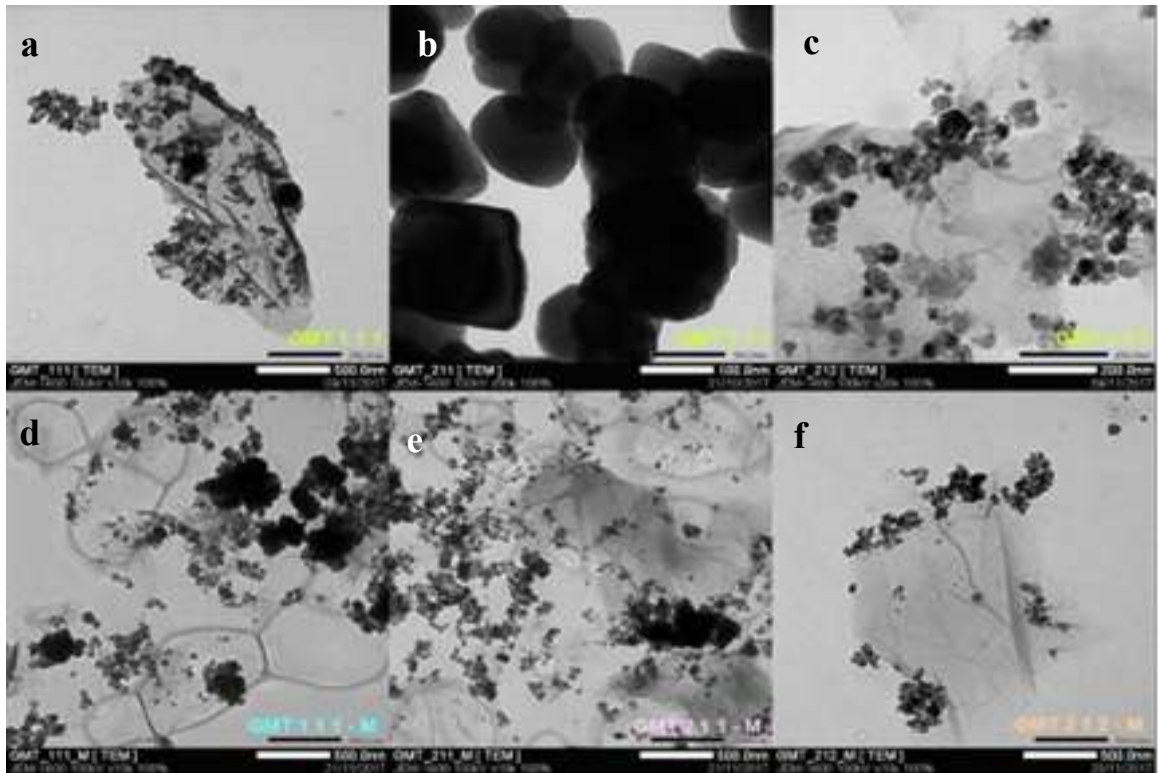
Hình 3.33 là ảnh chụp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các mẫu GMT và nguyên liệu. Ảnh TEM mang đến góc nhìn trực diện hơn, cụ thể là sự có mặt của Fe_3O_4 và TiO_2 trong sản phẩm. Đối với GO, ảnh TEM cho thấy rõ hơn sự hiện diện của thành phần này trong sản phẩm GMT, thông qua hình ảnh dạng tấm đặc trưng. Tuy vậy, hình ảnh của GO chỉ quan sát được rõ ràng ở hai sản phẩm GMT 111 và GMT 212, còn ở sản phẩm GMT 211 thì hình ảnh của GO với vai trò vật liệu nền chưa thể hiện rõ ràng. Nguyên nhân có thể là do các hạt Fe_3O_4 bị kết tụ lại trong sản phẩm có kích thước lớn đã che mất các tấm GO nền.



Hình 3.33. Ảnh TEM của mẫu GMT 111 (a), GMT 211 (b), GMT 212 (c), so sánh với nano TiO_2 anatase (TO) (d); nano Fe_3O_4 (FO) (e) và GO (f).

Bên cạnh đó, các ảnh TEM cũng cho thấy các hạt Fe_3O_4 - TiO_2 nằm rải rác trên các tấm GO. Ảnh TEM của vật liệu GMT thu được ở đề tài này khá tương đồng với công bố của Thông và cộng sự [103].

Tương tự như ảnh SEM, ảnh TEM một lần nữa cho thấy sự khác biệt rõ rệt về hình thái giữa mẫu vật liệu GMT tổng hợp và phối trộn đơn thuần. Các mẫu phối trộn đơn thuần có các thành phần nằm riêng rẽ, hỗn độn, không có sự liên kết với nhau. Đối với các mẫu GMT tổng hợp bằng phương pháp hóa học, ảnh TEM cũng cho thấy khuynh hướng liên kết trực tiếp với GO của TiO_2 hơn là liên kết với Fe_3O_4 và hai thành phần này phân bố đều trên bề mặt của GO, thể hiện rõ ở mẫu GMT 111 và GMT 212. Như vậy, xuất phát từ ảnh SEM và ảnh TEM, cùng với dữ liệu phổ FTIR, XRD và UV-Vis cho thấy bước đầu vật liệu tổ hợp GO- Fe_3O_4 - TiO_2 đã được tổng hợp thành công, có các tính chất khác hẳn với khi phối trộn đơn thuần ba nguyên liệu với nhau.



Hình 3.34. Ảnh TEM của các vật liệu GMT (a, b, c) và GMT-M (d, e, f).

3.2.3.3 Kết quả phân tích BET và từ tính của vật liệu tổ hợp GMT

Phân tích BET

Phương pháp hấp phụ - giải hấp khí N_2 sử dụng phương trình BET để xác định diện tích bề mặt, diện tích và thể tích lỗ xốp của các mẫu GMT đã tổng hợp, so sánh với vật liệu GO. Kết quả được thể hiện trong bảng 3.3.

Từ kết quả phân tích BET, so với vật liệu GO, tất cả các mẫu vật liệu GMT đều có sự giảm mạnh về diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp, cho thấy các hạt Fe_3O_4 và TiO_2 phân bố trên bề mặt các tấm GO ở vị trí các lỗ xốp và làm giảm hai giá trị này.

Kích thước lỗ xốp của các mẫu GMT đã giảm so với GO nhưng không giảm nhiều bằng diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp. Nguyên nhân là do các hạt nano Fe_3O_4 và TiO_2 kích thước nhỏ không che phủ hoàn toàn tất cả các lỗ xốp trên bề mặt của GO, do đó, kích thước lỗ xốp không giảm nhiều.

Điều này phù hợp với ảnh chụp SEM và TEM của vật liệu GMT. Khi tăng hàm lượng GO trong mẫu vật liệu GMT, diện tích bề mặt, kích thước lỗ xốp và thể tích lỗ

xốp đều giảm. Nguyên nhân là do trong quá trình tổng hợp các hạt Fe_3O_4 và TiO_2 phân bố đều trên bề mặt GO, do đó làm giảm diện tích bề mặt, kích thước và thể tích của lỗ xốp. Khi tăng hàm lượng TiO_2 , diện tích bề mặt tăng lên nhưng thể tích lỗ xốp giảm do TiO_2 nằm trong vật liệu GMT ở dạng hạt nano, cũng có diện tích bề mặt khá lớn, phân bố trên các lỗ xốp của GO nên làm tăng diện tích bề mặt nhưng làm giảm thể tích của lỗ xốp GO.

Bảng 3.3. Diện tích bề mặt, kích thước và thể tích lỗ xốp của các mẫu GMT và GO.

Mẫu	Diện tích bề mặt ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Thể tích lỗ xốp ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Kích thước lỗ xốp (nm)
GMT 111	38,37	0,19	21,01
GMT 211	34,38	0,15	19,02
GMT 212	48,43	0,18	16,87
GO	565,20	3,76	29,97

Trong quá trình tổng hợp, sau khi phản ứng kết thúc, có thể dùng nam châm để thu hồi các hạt sản phẩm một cách dễ dàng. Điều này chứng tỏ sản phẩm GMT vẫn còn từ tính so với Fe_3O_4 ban đầu. Để có thể xác định chính xác mức độ từ tính của các vật liệu GMT so với nguyên liệu Fe_3O_4 ban đầu, phương pháp đo từ tính mẫu rung được sử dụng để xác định độ từ hóa của vật liệu và Fe_3O_4 .

Kết quả đo từ tính các mẫu trong Bảng 3.4 cho thấy sự kết hợp với TiO_2 và GO đã làm thay đổi tính chất từ của vật liệu GMT so với Fe_3O_4 ban đầu, từ tính của tất cả các mẫu đều giảm nghĩa là các thành phần này đã thực sự có tương tác với nhau. Cụ thể, độ từ trễ, độ từ hóa cực đại và độ từ hóa bão hòa giảm dần theo thứ tự: $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{GMT 211} > \text{GMT 212} > \text{GMT 111}$. Khi tăng hàm lượng GO độ từ tính của vật liệu tăng, điều này có thể là do khi tăng hàm lượng GO các hạt TiO_2 có khuynh hướng tạo liên kết với GO hơn là Fe_3O_4 , kết quả này phù hợp với các phân tích cấu trúc và hình thái của vật liệu tổ hợp ở trên. Cùng một lượng GO khi tăng hàm lượng TiO_2 từ tính của vật liệu giảm, vì các hạt TiO_2 dư sẽ bao bọc lõi Fe_3O_4 làm giảm từ tính của vật liệu. Tuy nhiên, cả ba vật liệu tổ hợp vẫn còn từ tính so với Fe_3O_4 ban đầu, vì vậy vật liệu GMT tổng hợp được có một ưu điểm rất lớn là dễ dàng thu hồi sau khi sử dụng do vẫn giữ được tính chất từ của vật liệu Fe_3O_4 . Đây sẽ là ưu thế lớn của vật liệu khi chế tạo các sản phẩm xử lý môi trường và các chất gây ô nhiễm.

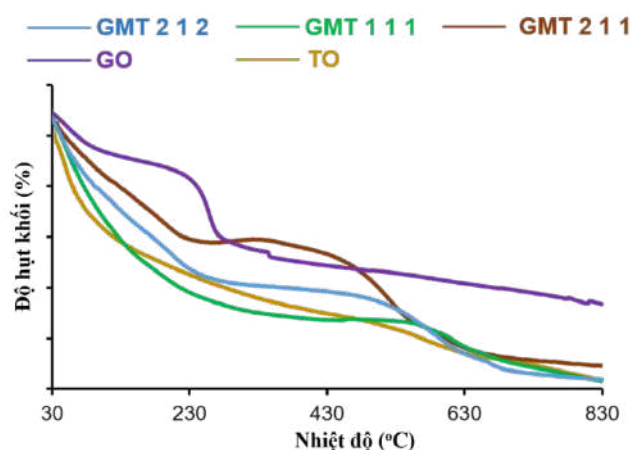
Để xác định độ bền nhiệt của vật liệu GMT khi sử dụng ở môi trường nhiệt độ cao, phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được thực hiện trên các mẫu vật liệu tổ hợp và so sánh với các nguyên liệu tương ứng (hình 3.35). So với GO, các mẫu có độ bền nhiệt tăng lên đáng kể. Điều này đã được chứng minh ở nội dung tổng hợp vật liệu GO-TiO₂.

Bảng 3.4. Kết quả độ từ tính của các mẫu GMT và nguyên liệu Fe₃O₄.

Mẫu	Độ từ dư (emu.g ⁻¹)	Độ từ hóa cực đại (emu.g ⁻¹)	Độ từ hóa bão hòa (emu.g ⁻¹)
GMT 111	4,21	35,48	35,48
GMT 211	7,28	51,16	51,16
GMT 212	5,89	41,61	41,61
Fe ₃ O ₄	10,18	77,04	77,04

Sau khi được gắn kết thêm Fe₃O₄, vật liệu GMT tiếp tục thể hiện tính ổn định ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, có thể nhận thấy rằng việc tăng hàm lượng TiO₂ trong mẫu GMT không ảnh hưởng nhiều đến độ bền nhiệt của vật liệu này.

Kết luận: Kết quả thực nghiệm cho thấy vật liệu GMT có những tính chất lý-hóa tốt, thể hiện một số ưu điểm như có từ tính, dễ thu hồi, bền nhiệt, và có đặc điểm hình thái-cấu trúc đặc trưng với các hạt composite Fe₃O₄-TiO₂ nằm trên bề mặt các tấm GO. Các kết quả trên cũng cho thấy mẫu GMT có tỷ lệ TiO₂ và GO bằng nhau sẽ thu được sản phẩm có kết quả tốt hơn.

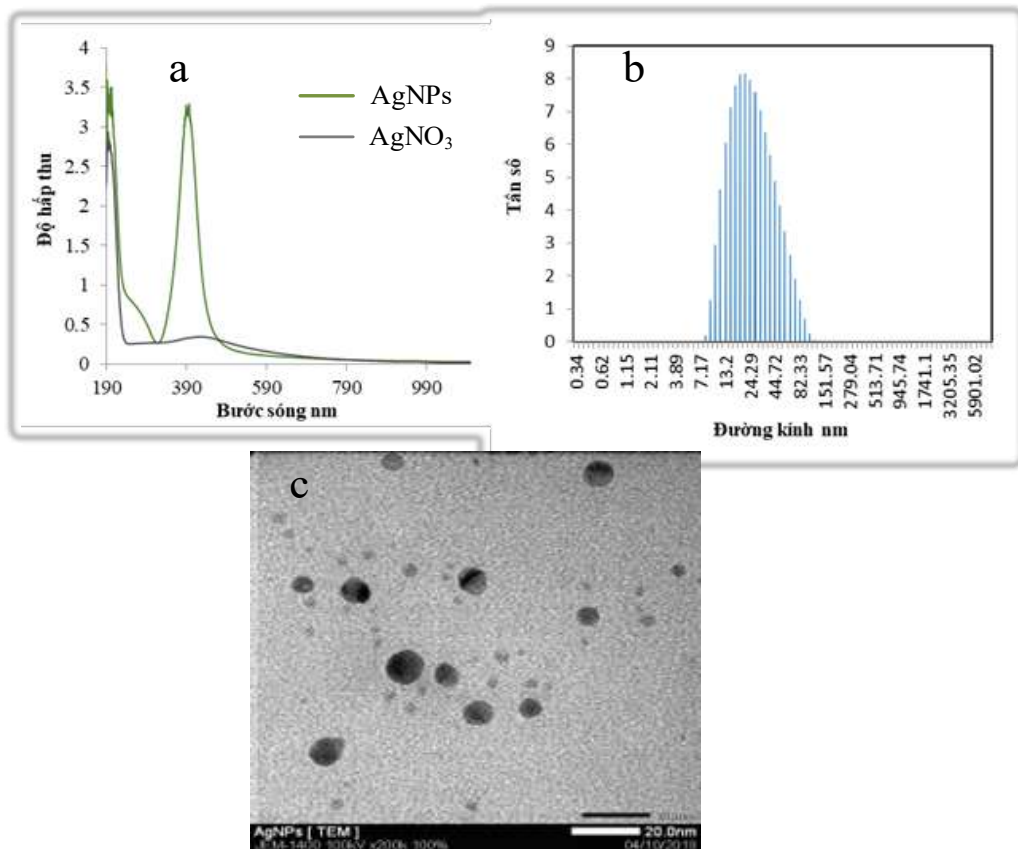


Hình 3.35. Đồ thị TGA của các mẫu GMT 111, GMT 211, GMT 212, so sánh với nano TiO₂ anatase (TO) và GO.

Sự gắn kết giữa các thành phần GO, TO và FO cần thiết khảo sát tìm hiểu thêm bằng các phương pháp phân tích hiệu quả hơn. Ngoài ra, số lượng của các nhóm chức trên bề mặt GO ảnh hưởng đến những gắn kết bền vững đối với Fe_3O_4 và TiO_2 , bên cạnh đó, sự dễ dàng kết hạt của các hạt nano, đặc biệt Fe_3O_4 khiến cho vật liệu GMT tạo thành chịu sự chi phối nhiều bởi vai trò của thành phần Fe_3O_4 . Qua các kết quả đã đạt được, sự gia tăng xuất hiện của các cấu tử gia tăng liên kết giữa các thành phần là điều cần thiết trong chế tạo vật liệu tổ hợp.

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

3.3.1. Vật liệu nano Ag (AgNPs)



Hình 3.36. (a) Phổ UV-Vis của AgNPs; (b) biểu đồ phân bố kích thước hạt; (c) ảnh TEM của AgNPs.

Phổ hấp thụ ánh sáng vùng tử ngoại-khả kiến của nguyên liệu ban đầu là muối bạc nitrat và dung dịch nano Ag có sự khác biệt, dung dịch tiền chất không hấp thụ tia UV-Vis trong đó mẫu AgNPs có mũi hấp thụ rất nhọn ở khoảng 400 nm (hình 3.36a). Điều này là do hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt, hiện tượng này xảy

ra khi thỏa mãn hai điều kiện kích thước của tinh thể nano kim loại nhỏ hơn bước sóng của bức xạ tới và tần số ánh sáng chiếu tới bằng với tần số dao động của điện tử tự do bên trong vùng dẫn, dẫn tới sự hình thành dao động đồng pha. Khi kích thước hạt AgNPs đủ nhỏ sẽ tạo ra cộng hưởng plasmon bề mặt làm dung dịch AgNPs có độ hấp thụ cực đại tại bước sóng 400 nm [105].

Hình 3.36b cho thấy kích thước của AgNPs theo phương pháp DLS phân bố từ 10 nm tới 100 nm, với kích thước hạt trung bình là 12,1 nm với hệ số phân bố 0,28. Điều này được thể hiện rõ trong ảnh TEM (hình 3.36c), các hạt có kích thước khoảng 10 nm.

Kết luận: Phương pháp khử muối bạc nitrate bằng chất khử NaBH_4 cho hạt có kích thước nano phân bố đều và độ hấp thụ vùng ánh sáng tử ngoại-khả kiến tốt, tạo tiền đề cho việc kết hợp với TNTs và GO trong điều kiện chiếu xạ.

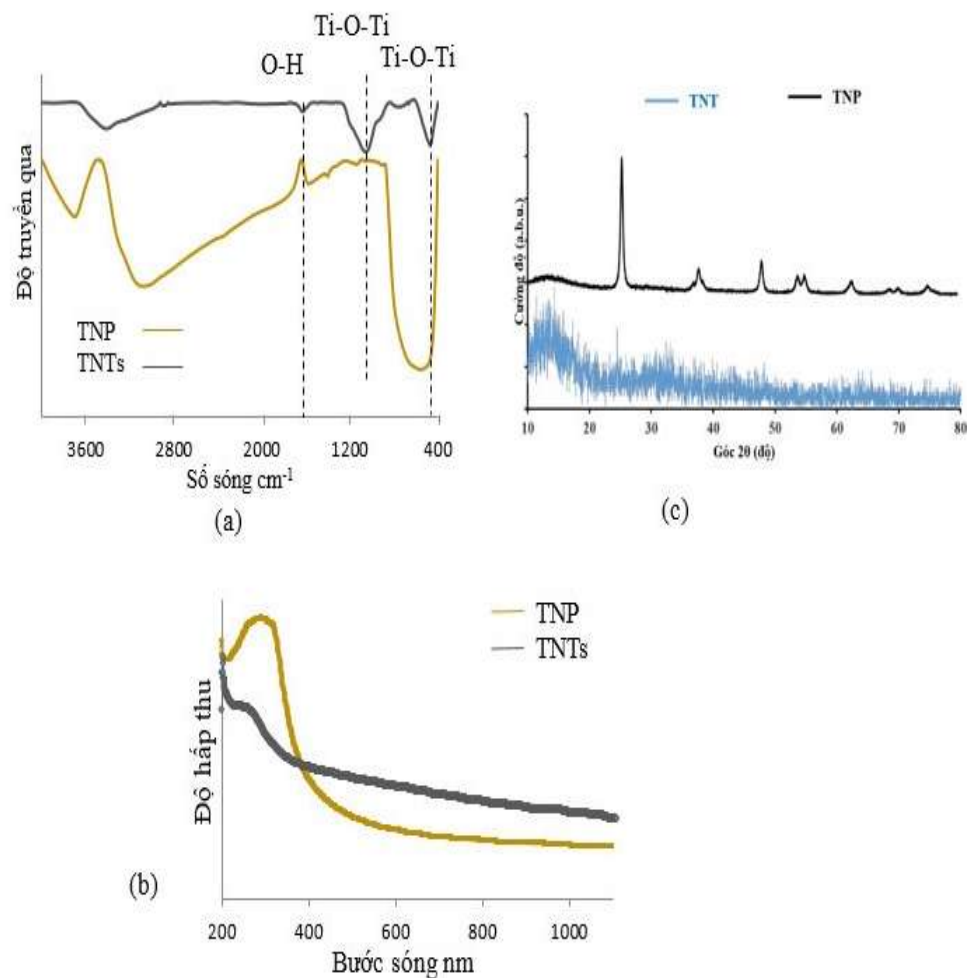
3.3.2. Vật liệu nano TiO_2 dạng ống (TNTs)

Phổ FTIR (hình 3.37a) của nano TNTs có peak ở 3674 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết giữa O-H, peak ở 532 cm^{-1} ứng với dao động của liên kết Ti-O anatase [106], peak 3456 cm^{-1} và 1063 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dãn và uốn của các nhóm hydroxyl phân tử nước trong mẫu. Ngoài ra, peak ở 476 cm^{-1} chỉ ra được liên kết O-Ti-O pha anatase của Ti, bên cạnh đó mũi hấp thụ của TNTs nhọn hơn so với TNP nguyên liệu [107].

Phổ UV-Vis (hình 3.37b) của TNTs và TNP cho thấy sự khác biệt về hình dạng sau khi chuyển từ dạng hạt sang dạng ống. Vùng hấp thụ của TNTs có xu hướng dịch chuyển về vùng bước sóng ngắn do trải qua quá trình nung nhiệt chuyển từ TiO_2 dạng hạt sang TiO_2 dạng ống. Kết quả này tương tự với kết quả về phổ hấp thụ UV-Vis của TNTs trong tổng hợp bởi K. Schulte và cộng sự [108].

Giản đồ XRD của TNTs và TNP (hình 3.37c) cho thấy sự biến đổi về mặt cấu trúc của TNTs so với nguyên liệu ban đầu. Tín hiệu của TiO_2 anatase (2θ : 25° ; 48°) giảm xuống thấp, điều này có thể giải thích tương tự như những phản ứng hóa học được nêu ở phần tổng hợp TNTs. Khi có tác động của nhiệt độ cao sự trao đổi ion Na^+ diễn ra liên tục nên rất khó để giữ được dạng ống hoàn chỉnh, ngoài ra sự hiện

diện của Na^+ chưa được rửa sạch hoàn toàn sau quá trình rửa bằng axit cũng làm ảnh hưởng.

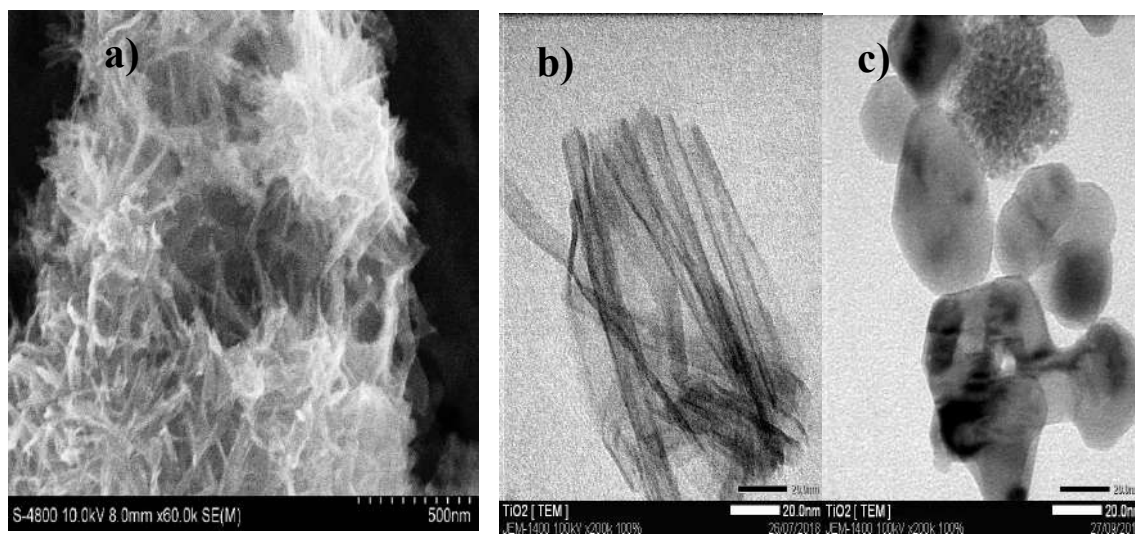


Hình 3.37. (a) Phổ FTIR; (b) phổ UV-Vis của TNP và TNTs; (c) giản đồ XRD.

Chính vì vậy, độ kết tinh của TNTs trong trường hợp này không cao, tín hiệu trên giản đồ XRD thấp và nhiễu. Như vậy, giản đồ XRD của TNTs phù hợp với kết quả nghiên cứu của M. A. L. Zavala và cộng sự về ống nano TiO_2 [84], trạng thái tinh thể của TNTs là anatase.

Quan sát trong hình ảnh SEM (hình 3.38a) ở độ phóng đại 500 nm, vật liệu TNTs hình thành dạng hình ống, các ống được nối với nhau tạo thành dạng chùm cho thấy có sự kết tụ của vật liệu. Ảnh TEM (hình 3.38b) của mẫu vật liệu TNTs đã tổng hợp, so sánh với nguyên liệu TNP ban đầu cho thấy rõ hình ảnh các ống nano TiO_2 tập trung thành bó với kích thước 80 nm, không còn hình dạng hạt như nguyên liệu

TNP ban đầu. Điều này cho thấy sản phẩm TNTs đã được tổng hợp thành công, TiO_2 từ dạng hạt nano ban đầu đã chuyển thành dạng ống.



Hình 3.38. (a) Ảnh SEM và (b) ảnh TEM của vật liệu TNTs tổng hợp, (c) ảnh TEM của TNP.

Kết luận: Vật liệu TNTs đã được tổng hợp thành công, TiO_2 từ dạng hạt nano ban đầu đã chuyển thành dạng ống, ở trạng thái anatase được sử dụng để kết hợp với các vật liệu GO và AgNPs.

3.3.3. Vật liệu AgNPs-TNTs

3.3.3.1 Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ AgNPs-TNTs

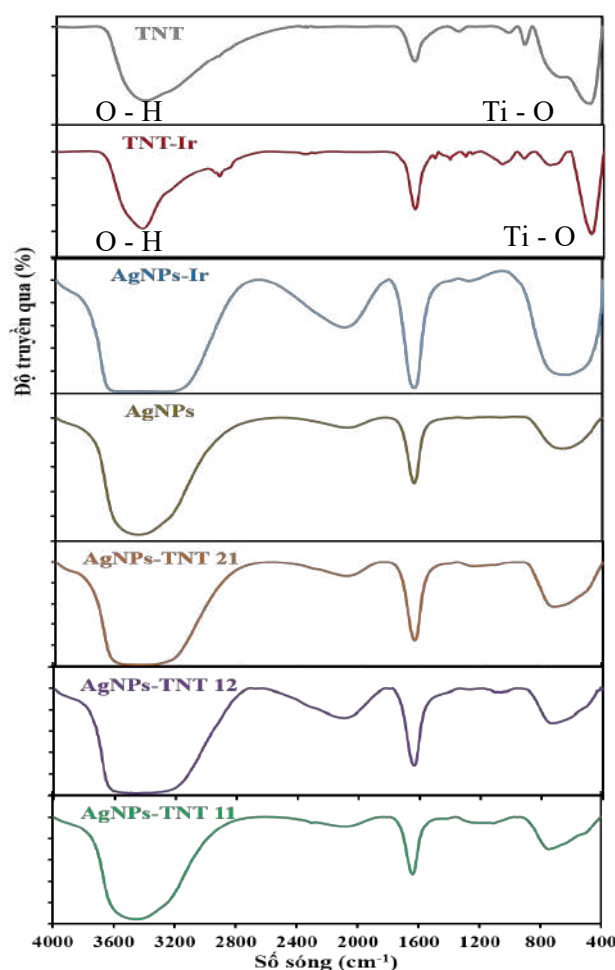
Dung dịch AgNPs-TNTs tổng hợp bằng phương pháp chiếu xạ γ ^{60}Co với ba tỷ lệ khác nhau (21, 11 và 12) thu được có màu vàng nâu và đục. Hàm lượng TNTs càng lớn, dung dịch càng đục (hình 3.39).



Hình 3.39. Từ trái sang phải: dung dịch AgNPs-TNTs 21, 11 và 12.

Kết quả phổ FTIR (Hình 3.40) cho thấy sau khi được chiếu xạ, các nguyên liệu có sự thay đổi nhất định. Trong đó, vật liệu TNTs ít thay đổi nhất, thể hiện qua sự giữ

nguyên các tín hiệu đặc trưng: 3413 cm^{-1} (dao động giãn của nối O–H trên bề mặt TiO_2); 1630 cm^{-1} (khiếm khuyết tinh thể TiO_2); 478 cm^{-1} (dao động giãn của nối Ti–O). Đối với dung dịch AgNPs, sau khi chiếu xạ, cường độ của tín hiệu tại 2112 cm^{-1} mạnh dần lên. Dựa trên lập luận của Narasimha và cộng sự [109], chúng tôi nhận định đây là sự thay đổi của môi trường hữu cơ bao quanh các hạt nano Ag. Mặt khác, xét về trạng thái cảm quan, màu sắc của dung dịch AgNPs trước và sau chiếu xạ không khác biệt nhiều (hình 3.39).

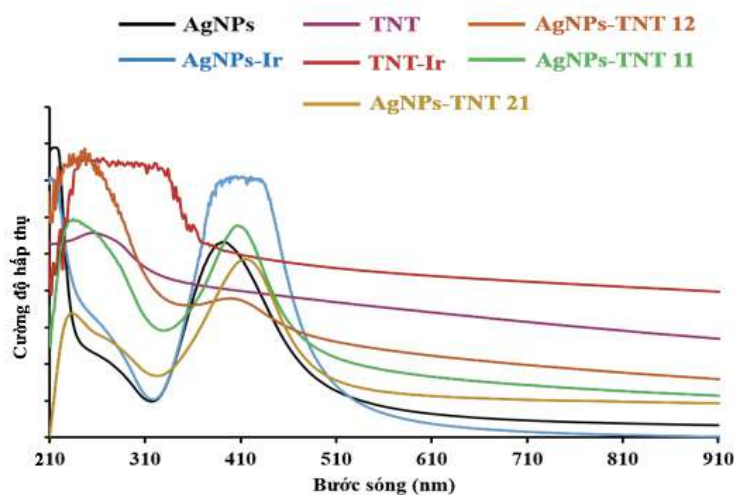


Hình 3.40. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu AgNPs-TNTs 11; AgNPs-TNTs 21; AgNPs-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu TNTs, AgNPs trước chiếu xạ và TNTs-Ir, AgNPs-Ir sau khi chiếu xạ.

Điều này cho thấy các hạt nano Ag có thể chưa bị thay đổi gì sau khi trải qua quá trình chiếu xạ do liều xạ còn thấp. Đối với các mẫu vật liệu tổ hợp AgNPs-TNTs, tín hiệu của TiO_2 tại 3413 cm^{-1} và 478 cm^{-1} đều hiện diện. Tuy nhiên, chỉ có tín hiệu tại 478 cm^{-1} là đặc trưng để nhận diện thành phần TNTs, vì các tín hiệu còn lại trùng

với tín hiệu của môi trường hữu cơ bao quanh các hạt nano Ag. Xem xét tín hiệu này ở các mẫu vật liệu tổ hợp, nhận thấy cường độ của nó thấp hơn nhiều so với TNTs riêng rẽ. Điều này cho thấy khả năng là các hạt nano Ag có khuynh hướng nằm phủ bên ngoài ống nano TiO_2 , che khuất các ống nano này, dẫn đến tín hiệu thu được yếu, kể cả khi hàm lượng TNTs tăng lên.

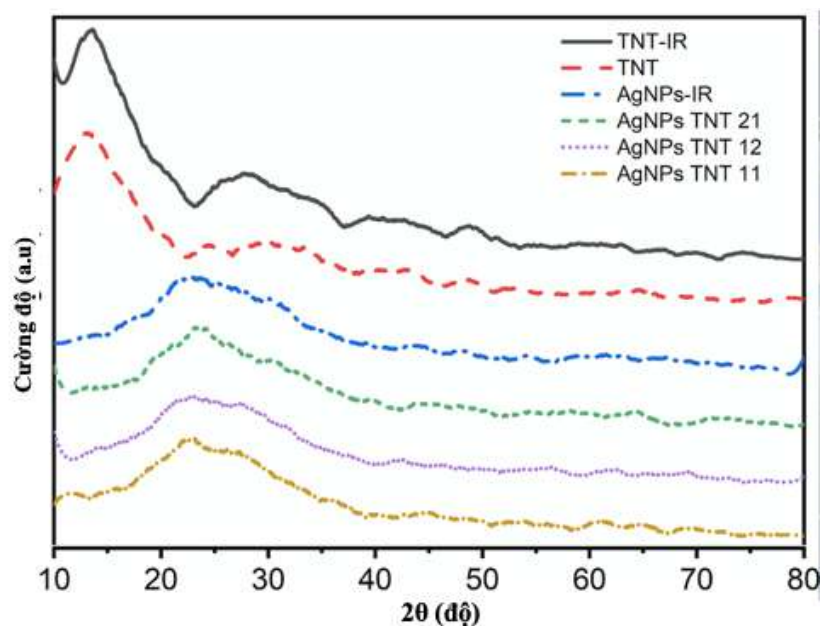
Phổ UV-Vis (hình 3.41) cho thấy các nguyên liệu có sự thay đổi nhất định sau khi trải qua chiếu xạ. Đối với dung dịch AgNPs, sau khi chiếu xạ, tín hiệu hấp thụ có khuynh hướng dịch chuyển về vùng 380 nm – 440 nm. Điều này phù hợp với công bố của Rao và cộng sự năm 2010 [110]. Đối với vật liệu tổ hợp AgNPs-TNTs, phổ UV-Vis của cả ba mẫu vật liệu có chung đặc điểm về tín hiệu hấp thụ: hai tín hiệu tại bước sóng 410 nm (ứng với thành phần AgNPs) và tại 240 nm (ứng với thành phần TNTs). So với TNTs riêng rẽ trước chiếu xạ, bước sóng hấp thụ dịch chuyển về vùng 230 nm – 330 nm. Đồng thời, cường độ của hai tín hiệu tăng lên phù hợp với sự tăng dần hàm lượng của mỗi nguyên liệu. Vì sự khác biệt trong tính chất hấp thụ UV-Vis giữa hai nguyên liệu và các vật liệu tổ hợp nên hai vật liệu này đã xảy ra sự tương tác, phù hợp với nhận định từ kết quả FTIR ở trên.



Hình 3.41. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu vật liệu AgNPs-TNTs 11; AgNPs-TNTs 21; AgNPs-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu TNTs, AgNPs trước chiếu xạ và TNTs-Ir, AgNPs-Ir sau khi chiếu xạ.

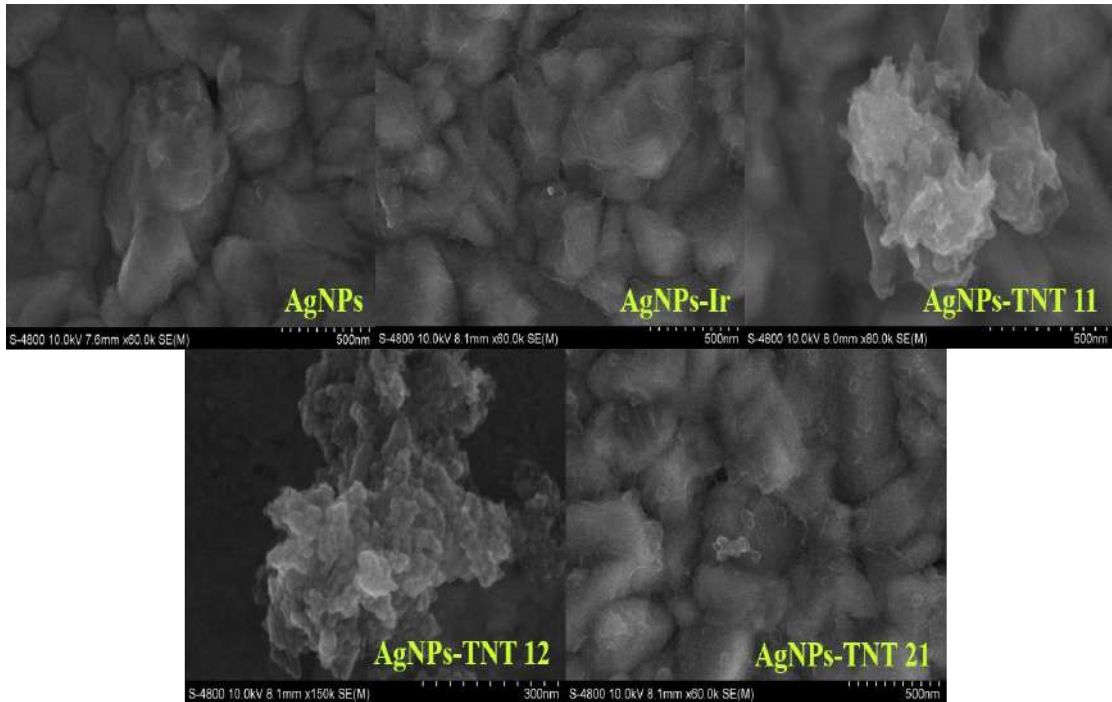
Giản đồ XRD (hình 3.42) cho thấy trước và sau khi chiếu xạ, các tín hiệu AgNPs và TNTs đều xuất hiện và vẫn được giữ nguyên. Điều này khá phù hợp với

dữ liệu phổ UV-Vis thu được và cho thấy AgNPs vẫn giữ được độ bền ở liều xạ đã chiếu. Đối với các mẫu vật liệu tổ hợp AgNPs-TNTs, tín hiệu của TNTs ở cả ba mẫu đều giảm thấp và chủ yếu chỉ có tín hiệu của Ag. Điều này có thể là do sự gắn kết các hạt AgNPs trên các ống nano TiO_2 làm giảm sự kết tinh của vật liệu này, khiến cho vật liệu tổ hợp có tín hiệu yếu hơn. Kết quả này có hiện tượng tương tự như nghiên cứu của Liang và cộng sự năm 2011 [111]. Phân tích ảnh TEM có thể xác nhận sự gắn kết giữa AgNPs và TNTs, hỗ trợ nhận định về hiệu ứng làm giảm tín hiệu XRD.

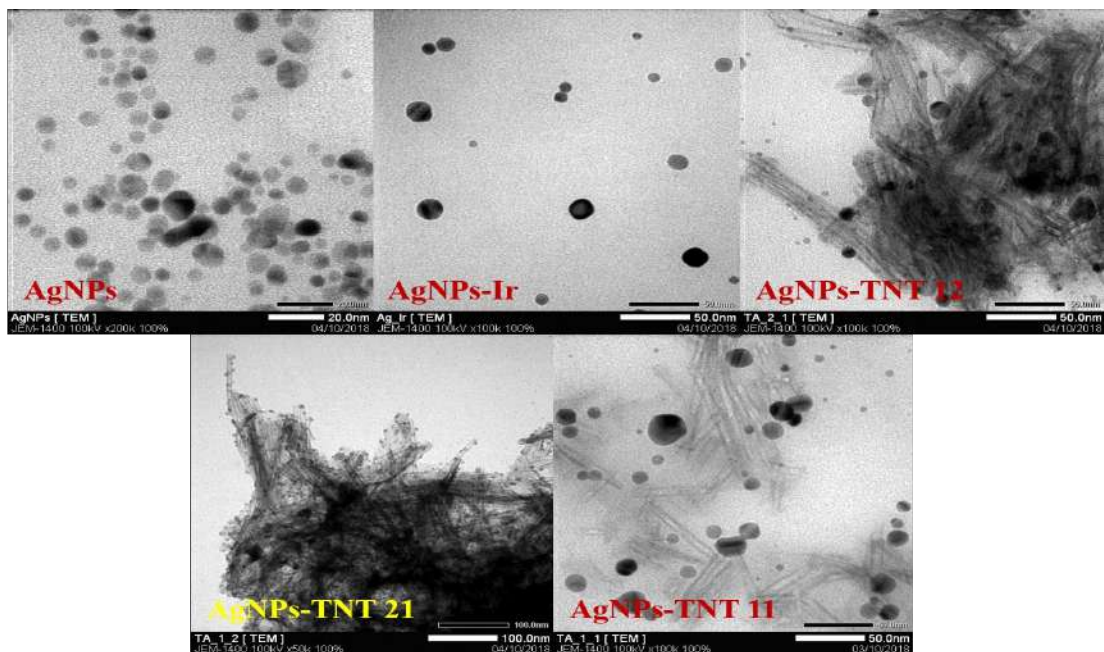


Hình 3.42. Giảm đồ XRD của các vật liệu AgNPs-TNTs 11; AgNPs-TNTs 21; AgNPs-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu TNTs và TNTs-Ir, AgNPs-Ir sau khi chiếu xạ.

Ảnh SEM (hình 3.43) cho thấy sau khi trải qua chiếu xạ, hình dạng của các hạt nano Ag hầu như không thay đổi. Với các mẫu AgNPs-TNTs, có thể quan sát thấy các hạt nano Ag bám trên bề mặt các ống nano TiO_2 . Hàm lượng TiO_2 nano ống càng tăng lên, hình ảnh càng rõ nét. Khuynh hướng này phù hợp với các công bố trước đó về vật liệu tổ hợp AgNPs-TNT như của Chen và cộng sự [113]. Ảnh SEM của các mẫu AgNPs-TNTs thể hiện rõ nét các nhận định đã nêu qua giảm đồ XRD và phổ Raman. Tương tự ảnh SEM, ảnh TEM (hình 3.44) cũng cho thấy hình dạng và kích thước các hạt nano Ag vẫn được giữ nguyên sau khi trải qua chiếu xạ. Đối với các mẫu vật liệu tổ hợp AgNPs-TNTs, rõ ràng các hạt nano Ag có khuynh hướng bám bên ngoài các ống nano TiO_2 .



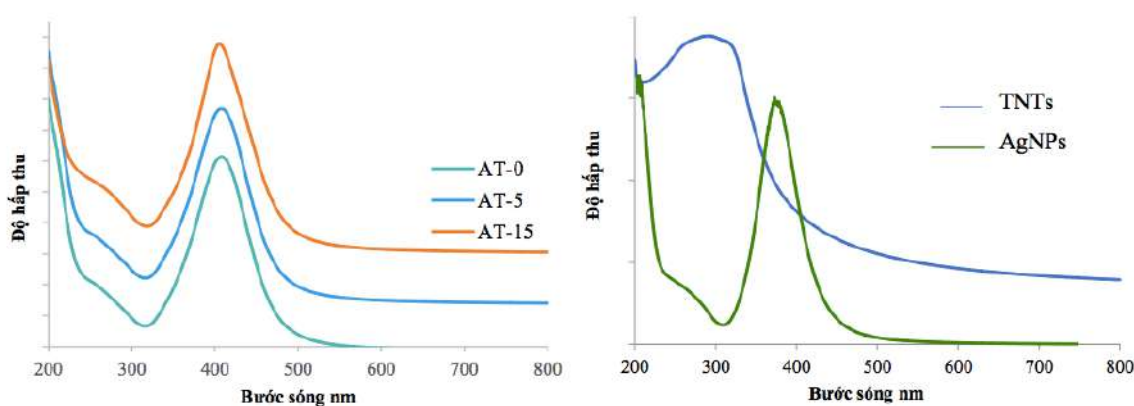
Hình 3.43. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu AgNPs-TNTs 11; AgNPs-TNTs 21; AgNPs-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu AgNPs trước chiếu xạ và AgNPs-Ir sau khi chiếu xạ.



Hình 3.44. Ảnh TEM của các mẫu vật liệu AgNPs-TNTs 11; AgNPs-TNTs 21; AgNPs-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu AgNPs trước chiếu xạ và AgNPs-Ir sau khi chiếu xạ.

Kết luận: Dựa trên các kết quả từ phổ XRD, TEM và UV-Vis, có thể nhận định rằng tỷ lệ giữa vật liệu nano Ag và TNTs ở mức 2:1 là thích hợp để đạt được sự gắn kết hiệu quả nhất trong vật liệu tổ hợp ba thành phần. Tỷ lệ này không chỉ đảm bảo sự hiện diện rõ ràng của các tín hiệu đặc trưng cho từng thành phần mà còn thể hiện sự phân bố và tương tác giữa AgNPs và TNTs, đồng thời giữ được tính ổn định cấu trúc sau các tác động như chiếu xạ.

3.3.3.2 Khảo sát ảnh hưởng của liều chiếu xạ lên vật liệu AgNPs-TNTs



Hình 3.45. Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu AgNPs-TNTs ở hai liều xạ và hai nguyên liệu TNTs, AgNPs.

Khảo sát ảnh hưởng của liều xạ lên vật liệu AgNPs-TNTs được thực hiện ở tỷ lệ 2:1, chiếu xạ γ với liều xạ 5 kGy và 15 kGy. Phương pháp UV-Vis được sử dụng để đánh giá tính chất của các vật liệu AgNPs và TNTs, các vật liệu này đều có bước hấp thụ đặc trưng tại bước sóng nhất định (~ 400 nm đối với AgNPs và ~ 300 nm đối với TNTs). Hình 3.45 cho thấy khi chưa chiếu xạ dung dịch phối trộn chỉ cho tín hiệu đặc trưng của AgNPs, khi tăng liều xạ tín hiệu của TNTs xuất hiện rõ hơn. Các vật liệu AgNPs, TNTs đều ở trạng thái nano trước khi chiếu xạ. Với mục đích hoạt hóa bề mặt các vật liệu nano ổn định trên, phương pháp chiếu xạ được sử dụng để thực hiện điều này. Thông thường, các cấu tử phản ứng sinh ra khi chiếu xạ có khả năng khử các ion kim loại thành nguyên tử kim loại ở trạng thái nano, đồng thời cũng tác động lên cả các polymer bảo vệ. Khi vật liệu ở trạng thái nano, các cấu tử sinh ra khi phân lý bức xạ nước sẽ vẫn tác động lên các hệ nano nhưng trạng thái nano ổn định khiến cho các cấu tử này tập trung hoạt hóa bề mặt các vật liệu nano vốn luôn được

bảo vệ bởi các polymer. Thông qua khảo sát liều xạ của hệ AgNPs-TNTs, liều xạ 15 kGy thể hiện vật liệu sau chiếu xạ có các thông số cụ thể, rõ nét và thích hợp để tổng hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần.

3.3.4. Vật liệu GO-TNTs (GT)

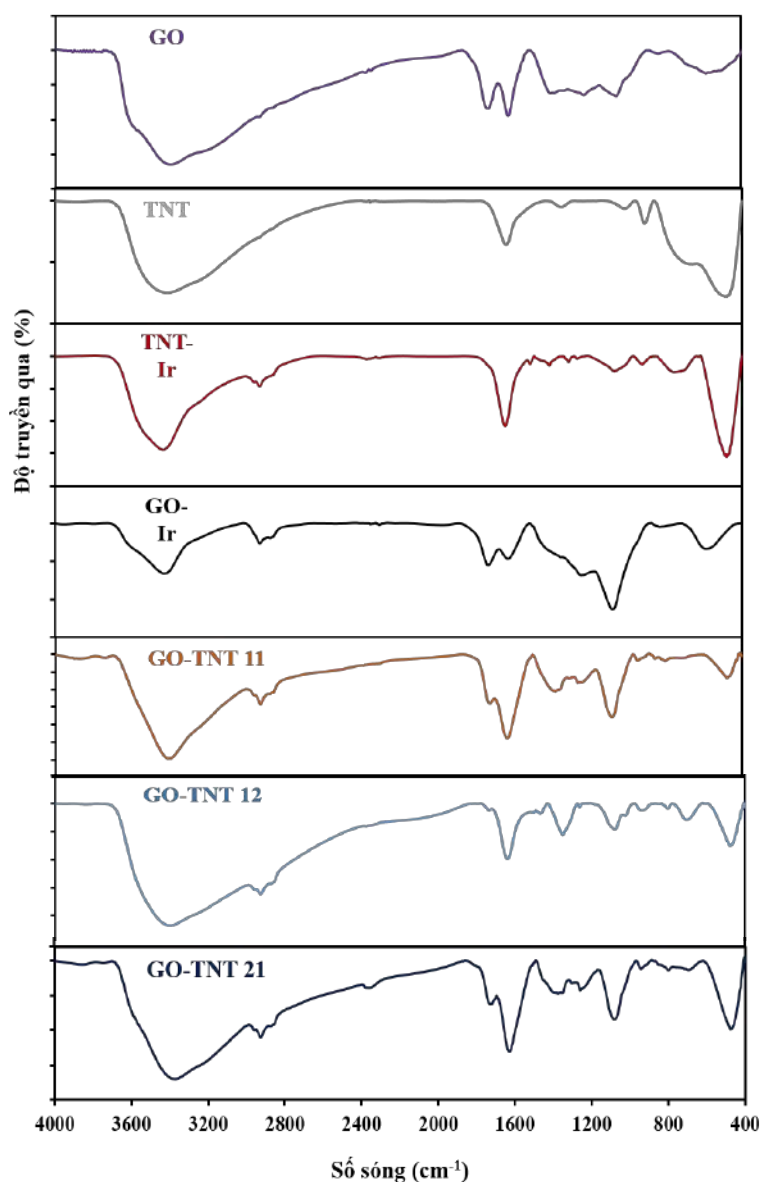
3.3.4.1 Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ GO và TNTs

Vật liệu GO-TNTs được kết hợp theo ba tỷ lệ 2:1, 1:1, 1:2 thu được có kết cấu xốp, màu xám đen (hình 3.46). Độ xốp của các mẫu vật liệu giảm dần khi hàm lượng TNTs tăng lên.



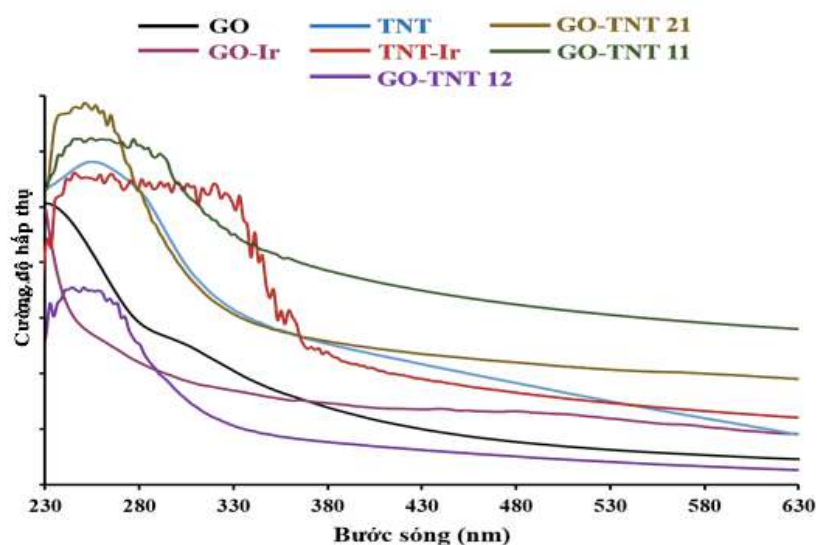
Hình 3.46. Các mẫu vật liệu tổ hợp GO-TNTs đã tổng hợp.

Kết quả phổ FTIR (hình 3.47) cho thấy các nguyên liệu riêng rẽ (GO và TNTs) sau khi chiếu xạ thể hiện sự ổn định. Với vật liệu GO, sau khi chiếu xạ, các tín hiệu tại 3400 cm^{-1} (nhóm —OH); 1730 cm^{-1} (nhóm C=O); 1628 cm^{-1} (nhóm C=C) yếu đi, trong khi tín hiệu tại 1082 cm^{-1} (nhóm C—O) tăng lên, cho thấy sự chiếu xạ đã khử một số nhóm chức carbon mức oxy hóa cao về mức oxy hóa thấp, song vì cường độ chiếu xạ không lớn nên GO chưa bị khử về graphene. Đối với vật liệu TNTs, sự chiếu xạ hầu như không ảnh hưởng đến vật liệu này vì các tín hiệu đặc trưng trước chiếu xạ không bị giảm cường độ: 3413 cm^{-1} (dao động giãn của nối O—H trên bề mặt TiO_2), 1630 cm^{-1} (khiếm khuyết tinh thể TiO_2), 478 cm^{-1} (dao động giãn của nối Ti—O). Đối với các mẫu vật liệu tổ hợp GO-TNTs, phổ FTIR có tín hiệu của cả hai thành phần GO và TNT. Bên cạnh đó, có sự khác biệt ở vùng tín hiệu trong khoảng 1400 cm^{-1} đến 1000 cm^{-1} (tương ứng với các liên kết C—O ; C—H) của các mẫu vật liệu tổ hợp GO-TNTs so với các nguyên liệu riêng rẽ, xuất hiện nhiều tín hiệu hơn, dù yếu. Điều này cho thấy đã có sự tương tác nhất định giữa GO và TNTs trong sản phẩm vật liệu tổ hợp, kết quả này khá tương đồng với vật liệu TiO_2 trên công bố [114].



Hình 3.47. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.

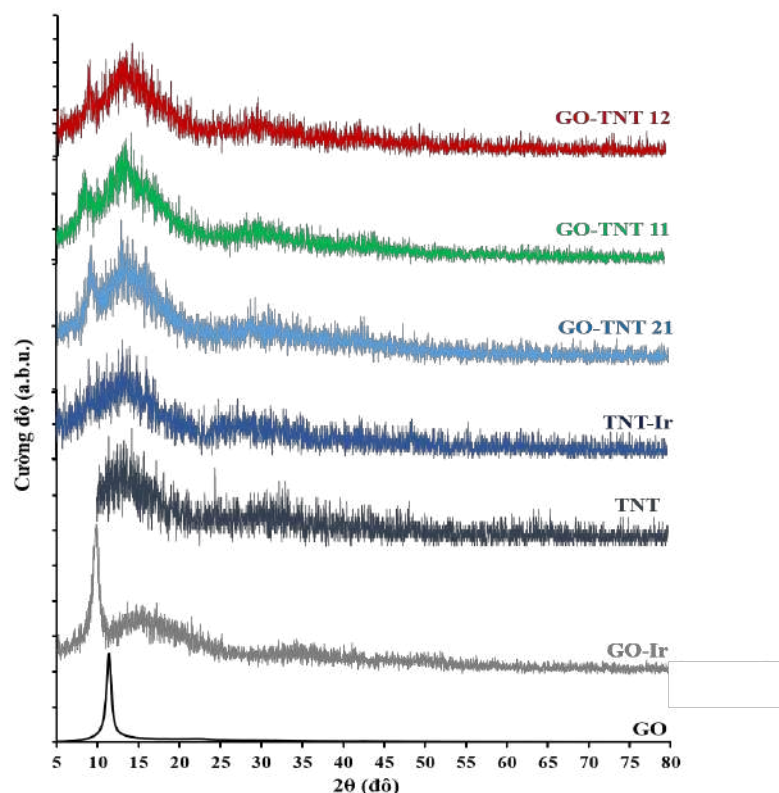
Giữa các mẫu vật liệu tổ hợp GO-TNTs, có thể nhận thấy sự tăng (hoặc giảm) dần hàm lượng hai thành phần GO và TNT tương ứng với sự tăng (hoặc giảm) dần cường độ tín hiệu đặc trưng trên phổ đồ. Tuy nhiên, ở vùng tín hiệu từ 1400 cm^{-1} đến 1000 cm^{-1} của ba mẫu vật liệu tổ hợp, các tín hiệu không giống nhau. Điều này cho thấy tỷ lệ GO và TNTs có thể ảnh hưởng đến cách thức tương tác giữa chúng.



Hình 3.48. Phổ UV-Vis của các mẫu vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.

Các phổ UV-Vis (hình 3.48) cho thấy sau khi được chiếu xạ, tất cả các mẫu thể hiện sự thay đổi. Đối với nguyên liệu GO, hai tín hiệu hấp thụ đặc trưng tại 239 nm (bước nhảy $\pi \rightarrow \pi^*$ của nối C-C vòng hương phương) và 300 nm (bước nhảy $n \rightarrow \pi^*$ của nối đôi C=O) không có xuất hiện tín hiệu yếu ở 276 nm. Điều này xảy ra do sự khử một phần các nhóm chức có mức oxy hóa cao của GO về các nhóm chức có mức oxy hóa thấp hơn. Tín hiệu này trùng với tín hiệu của bước nhảy $\pi \rightarrow \pi^*$ của nối C-C vòng hương phương của vật liệu graphene [115] cho thấy rõ ràng sự khử GO, mặc dù yếu. Đối với vật liệu TNTs, đồ thị hấp thụ UV-Vis có sự thay đổi rõ rệt, cho thấy nhiều khả năng hình dạng ống của vật liệu TNTs lúc ban đầu đã bị thay đổi sau khi chiếu xạ. Đối với các mẫu vật liệu tổ hợp GO-TNTs, tính chất hấp thụ UV-Vis khác hẳn so với TNTs và GO riêng rẽ, một lần nữa cho thấy đã xảy ra sự tương tác giữa GO và TNTs trong quá trình chiếu xạ.

Đối với vật liệu GO, khi so sánh giản đồ XRD thu được với công bố của Stobinski và cộng sự [116], Thema và cộng sự [117], có thể nhận thấy rằng tín hiệu đặc trưng của GO ($2\theta=11.42^\circ$) vẫn khá rõ ràng. Bên cạnh đó, tín hiệu của các dạng khử của GO (rGO hay graphene) chưa quan sát thấy trên phổ đồ, cho thấy GO chưa bị khử nhiều về dạng carbon mức oxy hóa thấp vì liều xạ còn thấp.

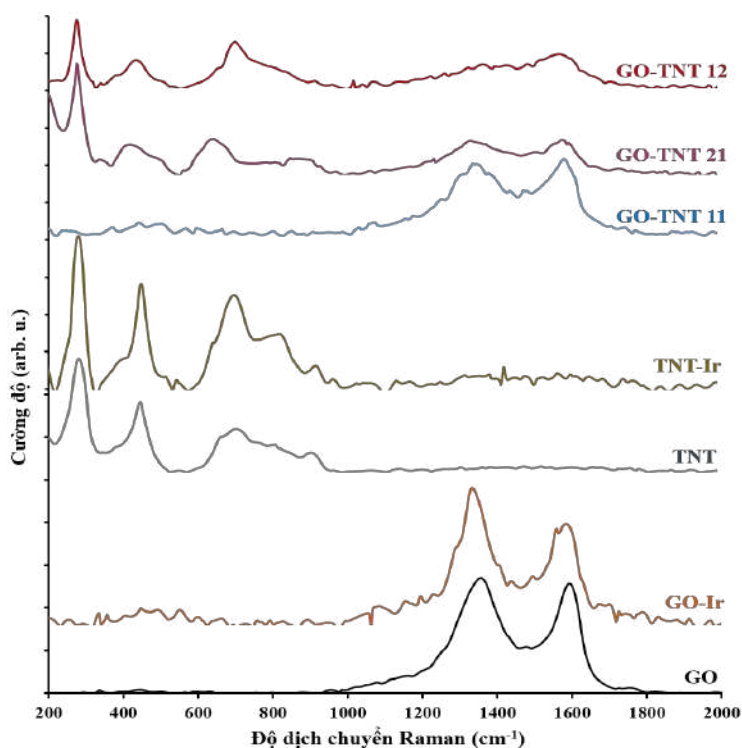


Hình 3.49. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.

Đối với vật liệu TNTs, sau khi chiếu xạ, các tín hiệu đặc trưng của TiO_2 anatase (tại góc 2θ : 25° ; 48° ; 64°) tiếp tục bị giảm cường độ, đồng thời xuất hiện một số tín hiệu yếu của TiO_2 rutile (tại góc 2θ : 26° ; 41°), cho thấy tương tác bức xạ gamma và TNTs khiến cho TiO_2 bị chuyển hóa một phần nhỏ từ dạng anatase sang dạng rutile.

Đối với các mẫu vật liệu tổ hợp GO-TNTs, cường độ tín hiệu của GO giảm dần tương ứng với sự giảm tỷ lệ thành phần GO, nhưng vẫn khá rõ ràng, trong khi tín hiệu của TNTs rất thấp. Điều này có thể là do khi kết hợp với GO, cấu trúc tấm của GO bao bọc lấy các ống nano TiO_2 , gây ra sự che khuất, dẫn đến không quan sát thấy được tín hiệu của TNTs.

So sánh phổ Raman của vật liệu GO trước và sau khi chiếu xạ với công bố của Fu và cộng sự [118], nhận thấy GO ít biến đổi sau khi chiếu xạ với cường độ 4,2 kGy. Hai peak D và G đặc trưng của GO sau khi chiếu xạ vẫn còn khá rõ ràng.



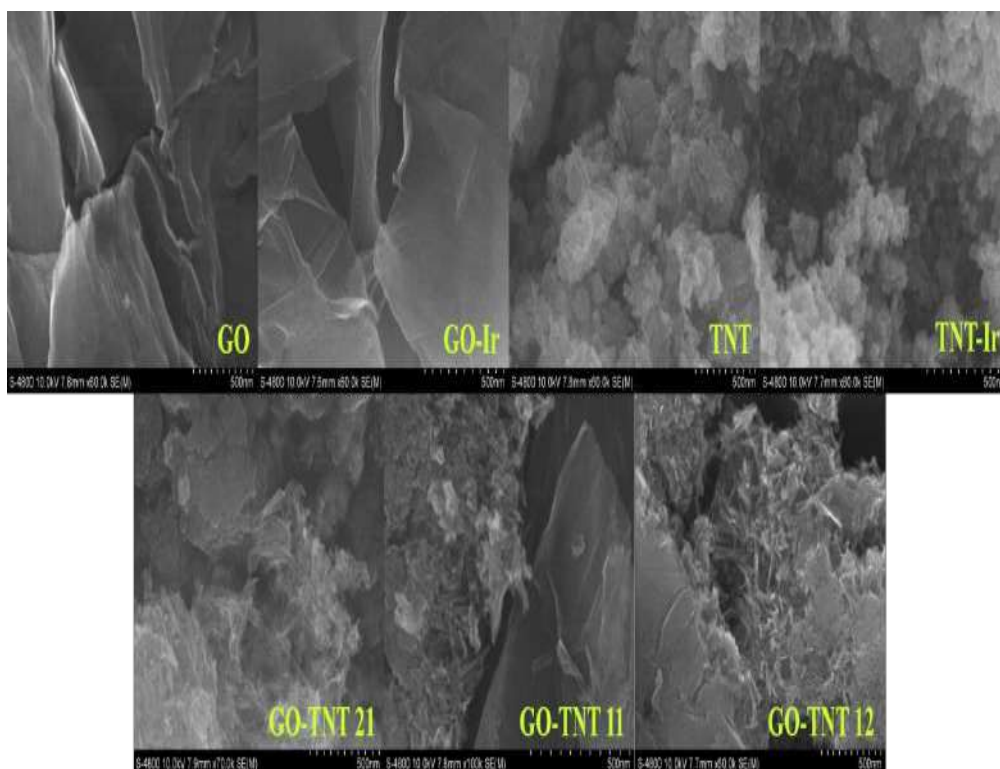
Hình 3.50. Phổ Raman của các mẫu vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.

Đối với vật liệu TNTs, hai mẫu vật liệu trước và sau khi chiếu xạ được so sánh với TiO_2 nano hạt dạng anatase (TNP) để đánh giá xem liệu quá trình chiếu xạ có làm thay đổi pha tinh thể TiO_2 hay không. Phổ Raman (hình 3.50) cho thấy khi TiO_2 chuyển từ dạng hạt sang dạng ống, đã có sự thay đổi pha tinh thể. Cụ thể, các peak E_g (tại 637 cm^{-1}), B_{1g} (tại 396 cm^{-1}), $B_{1g} + A_{1g}$ (tại 516 cm^{-1}) của pha anatase không còn thấy ở mẫu TNTs [119] đồng thời xuất hiện thêm các peak tại $\sim 280 \text{ cm}^{-1}$; $\sim 448 \text{ cm}^{-1}$ và $\sim 704 \text{ cm}^{-1}$. Đối chiếu với các nghiên cứu đi trước như của Gao và cộng sự [120] hay Verma và cộng sự [121], nhận thấy rằng các tín hiệu này tương đồng nhất với TiO_2 dạng rutile, cho thấy quá trình hấp áp suất cao và nung nhiệt đã làm thay đổi thành phần pha tinh thể. Sau khi chiếu xạ, peak E_g của pha TiO_2 anatase xuất hiện trở lại, nhưng các tín hiệu của dạng rutile trước đó vẫn còn. Như vậy, có thể dự đoán rằng sự chiếu xạ có ảnh hưởng nhất định đến thành phần pha tinh thể TiO_2 , song vì liều xạ đã chiếu còn thấp nên chưa làm chuyển hóa hoàn toàn TiO_2 rutile về dạng anatase.

Đối với các mẫu vật liệu tổ hợp GO-TNTs, phổ Raman cho thấy vẫn hiện diện các tín hiệu của GO và TNT như các mẫu GO và TNTs riêng rẽ. Cường độ của các tín hiệu tăng lên tương ứng với sự tăng dần hàm lượng các nguyên liệu tương ứng trong mẫu. Tuy nhiên, các tín hiệu của GO và TNTs trong vật liệu tổ hợp GO-TNTs đều không còn rõ ràng, sắc nét như ở từng vật liệu riêng rẽ, nhất là TNT. Điều này cho thấy sự tương tác giữa hai vật liệu này đã có ảnh hưởng nhất định đến cấu trúc ống và thành phần pha tinh thể của TiO_2 .

Như vậy, từ các dữ liệu phổ FTIR, UV-Vis, Raman và XRD thu được, có thể nhận định rằng GO và TiO_2 đã có sự tương tác với nhau dưới tác dụng của tia xạ γ , vật liệu tổ hợp thu được có những tính chất khác biệt với từng nguyên liệu riêng rẽ.

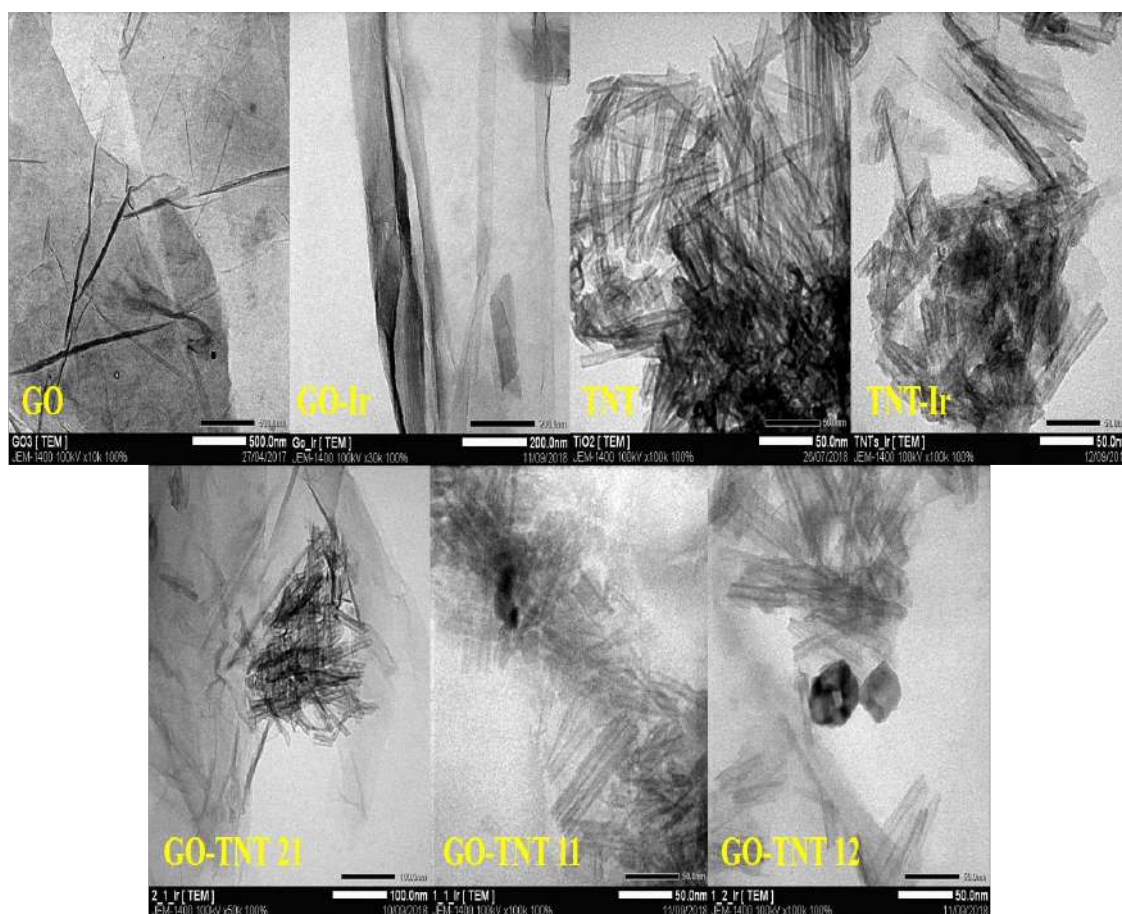
Ảnh SEM (hình 3.51) cho thấy sau khi chiếu xạ, vật liệu GO vẫn không thay đổi hình thái, với cấu trúc dạng tấm mỏng nhiều lớp đặc trưng. Riêng với vật liệu TNTs, sau khi chiếu xạ, hình ảnh vật liệu TNTs thể hiện khác so với lúc trước khi chiếu xạ. Điều này phù hợp với kết quả phổ XRD và Raman đã thu được.



Hình 3.51. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so sánh với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.

Với các mẫu vật liệu tổ hợp GO-TNTs, ảnh chụp SEM cho thấy các ống TNT có hình dáng rõ ràng, nằm dưới lớp GO. Cấu trúc này tương tự như công bố của Song và cộng sự [119]. Điều này cho thấy sự hiện diện của GO dường như giúp bảo vệ được cấu trúc ống của TNT, hạn chế chuyển lại thành dạng hạt khi chiếu xạ.

Tương tự như ảnh SEM, sự ổn định về hình thái của vật liệu GO sau chiếu xạ cũng được thể hiện rõ qua ảnh TEM (hình 3.52). Vật liệu TiO_2 dạng ống cũng còn giữ được cấu trúc ống, nhưng bắt đầu xuất hiện một số hạt, và sự tạo hạt cũng quan sát thấy rõ trên các mẫu vật liệu tổ hợp GO-TNTs, khi hàm lượng TNTs tăng lên. Kết quả này tương đồng với ảnh SEM.

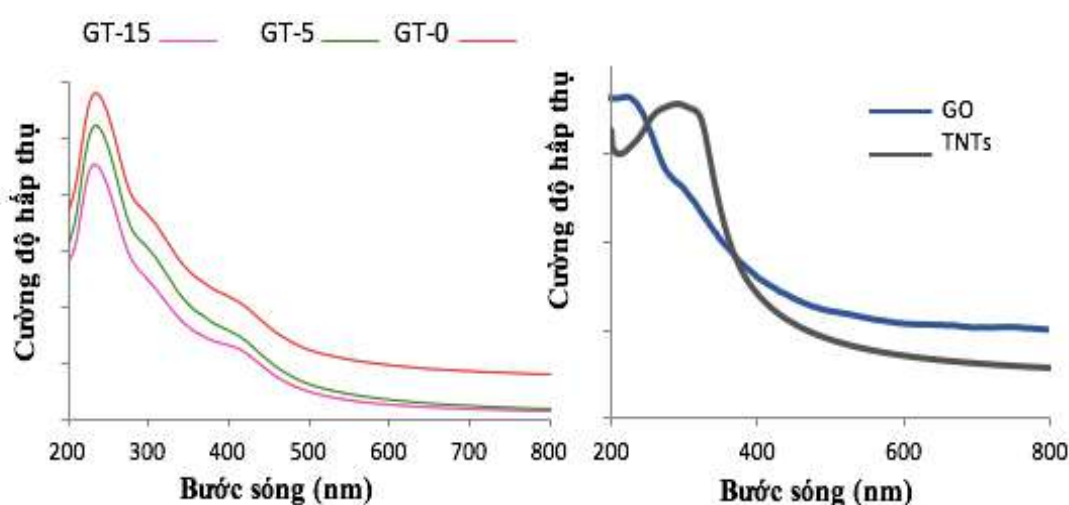


Hình 3.52. Ảnh TEM của các vật liệu GO-TNTs 11; GO-TNTs 21; GO-TNTs 12 so với các nguyên liệu GO, TNTs trước chiếu xạ và GO-Ir, TNTs-Ir sau khi chiếu xạ.

Kết luận: Như vậy, có thể đưa ra nhận định rằng hàm lượng GO lớn hơn hoặc bằng TNTs sẽ giúp cho các ống nano TiO_2 phân bố đều hơn, đồng thời giảm bớt nguy cơ chuyển trở lại dạng hạt của TNTs. Tỷ lệ GO và TiO_2 này tương đồng với kết quả tổng hợp GO- TiO_2 bằng phương pháp hóa học.

3.3.4.2 Khảo sát ảnh hưởng của liều chiếu xạ lên vật liệu GO-TNTs

Vật liệu GO và TNTs với tỉ lệ khối lượng là 2:1 được chọn để khảo sát ảnh hưởng của liều xạ. Phổ UV-Vis (hình 3.53) không cho thấy rõ sự khác biệt về độ hấp thụ. Trong môi trường PEG, mẫu GT-0 không thể hiện rõ được những mũi hấp thụ đặc trưng của GO và TNTs, sau khi chiếu xạ liều 5 kGy mẫu GT-5 mất mũi hấp thụ ở vùng 330 nm và từ đó trải rộng hết vùng 300 nm - 800 nm, tăng lên 15 kGy mẫu GT-15 mất mũi hấp thụ của TNTs chỉ còn mũi 250 nm của GO, điều này có khả năng ở liều xạ cao GO tạo liên kết với TNTs dẫn tới sự khác biệt về độ hấp thụ UV-Vis.



Hình 3.53. Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu GT và GO, TNTs đối chứng.

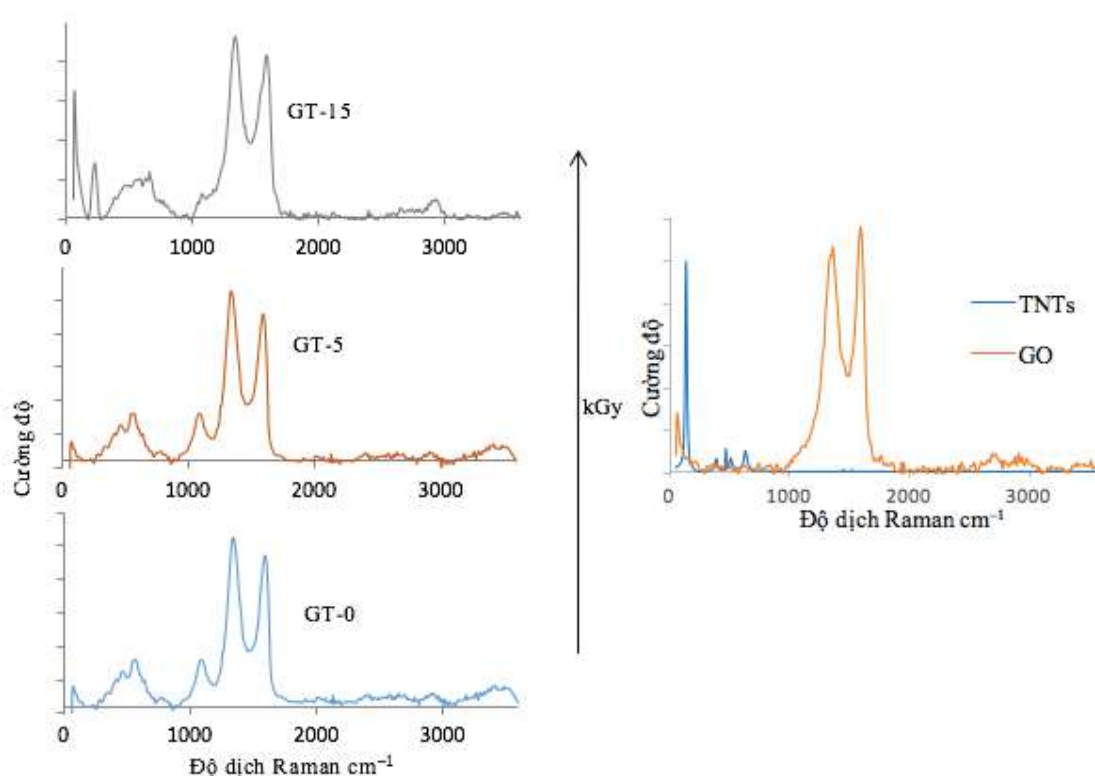
Phương pháp tán xạ Raman được sử dụng kết hợp để kiểm tra sự thay đổi về cấu trúc trên bề mặt của mẫu GT so với GO và TNTs ban đầu.

Bảng 3.5 thể hiện độ dịch chuyển của dải D và G trong quá trình chiếu xạ mẫu vật liệu GT. Ở tất cả các mẫu GT, phổ Raman cho thấy có sự dịch chuyển dải D và G, đồng thời tỷ lệ I_D/I_G điều này có thể giải thích là do các chùm TNTs làm thay đổi tính chất bề mặt của GO. Ở liều xạ 15 kGy sự dịch chuyển hai dải nhiều nhất đồng thời cường độ tín hiệu tăng cao có thể ở liều chiếu xạ này có sự liên kết của GO và vật liệu TNTs.

Kết luận: Các khảo sát ảnh hưởng của liều xạ lên vật liệu GO-TNTs cho kết quả tương tự như với vật liệu AgNPs-TNTs, liều chiếu xạ 15 kGy mang đến các thông số cụ thể, minh họa khả năng kết hợp vật liệu GO và TNTs.

Bảng 3.5. Tỷ lệ cường độ và cường độ của mẫu GT đối chứng

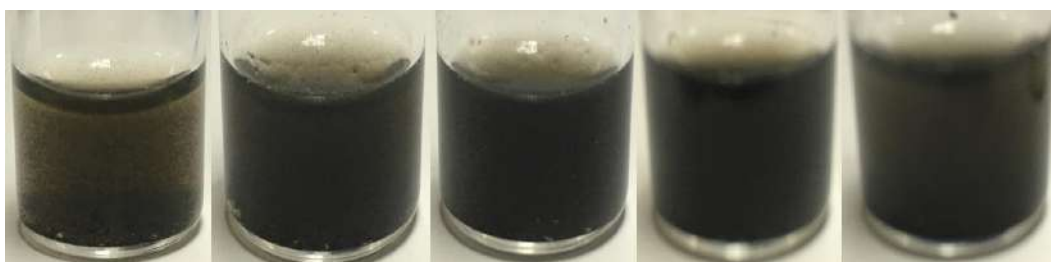
Tên mẫu	Vị trí mũi D (cm^{-1})	Vị trí mũi G (cm^{-1})	Tỷ lệ I_D/I_G	Cường độ
GO	1359,28	1593,82	0,93	100 %
GT-0	1342,83	1596,49	1,12	191 %
GT-5	1342,83	1596,49	1,16	160 %
GT-15	1338,98	1589,04	1,11	267 %

**Hình 3.54.** Phổ Raman của mẫu GT đối chứng.

Kết luận tổng quát khảo sát vật liệu hai thành phần: Như vậy, thông qua sự tổng hợp và khảo sát các vật liệu GO-TNTs; AgNPs-TNTs (GO-AgNPs đã không tiến hành khảo sát do không phù hợp với mục tiêu đề tài) trong điều kiện chiếu xạ, các kết quả về tỉ lệ phù hợp giữa các loại vật liệu này lần lượt là: GO : TNTs = 2:1 và AgNPs : TNTs = 2:1. Đây là cơ sở thực nghiệm để các thí nghiệm khảo sát vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs tiến hành tổng hợp và khảo sát đặc trưng vật liệu tổ hợp ba thành phần ở nội dung tiếp theo.

3.3.5. Vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs

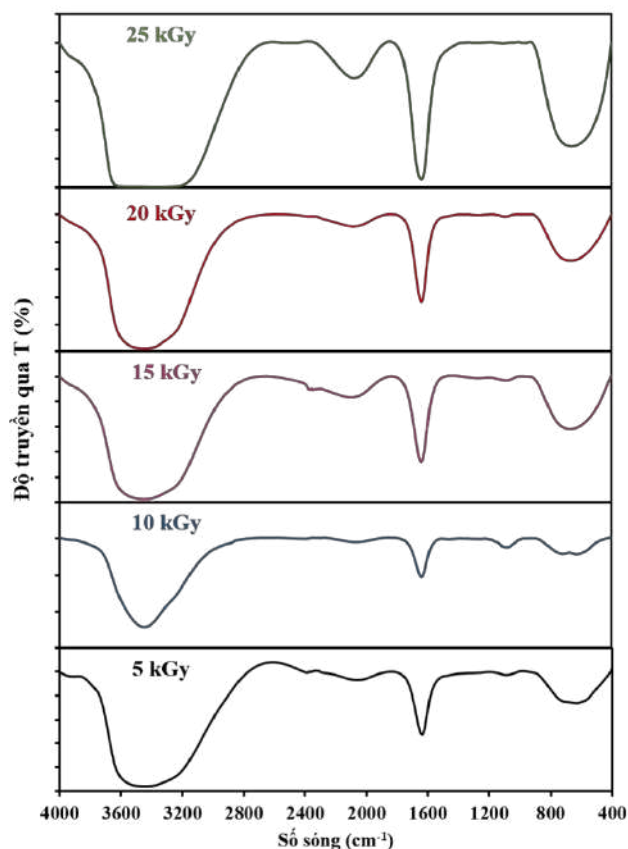
Qua các khảo sát tổng hợp vật liệu tổ hợp GO-Fe₃O₄-TiO₂ bằng phương pháp hóa học, sự tham gia của các yếu tố phụ, sản phẩm phụ dẫn đến sự đánh giá vật liệu, sự đồng nhất của vật liệu để có những ứng dụng trong tương lai cần được kiểm soát. Chiếu xạ γ ⁶⁰Co hiện nay trở thành một phương pháp hiệu quả trong quá trình tổng hợp vật liệu vì có khả năng tạo tác nhân phản ứng làm giảm các sản phẩm phụ, giữ ổn định và kiểm soát sự đồng nhất của vật liệu tạo thành. Trong nghiên cứu này, bạc nano (AgNPs) được thay thế cho Fe₃O₄ để phù hợp khi gắn với các ống TNTs. Mặt khác, đã có nhiều nghiên cứu như của Farah và cộng sự [122], đã cho thấy cách thức kết hợp của AgNPs, GO và TNTs. Dựa trên các kết quả kết hợp hai thành phần riêng lẻ, trong nội dung này, 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 ⁶⁰Co ở những liều xạ khác nhau. Trạng thái của các mẫu GAT sau chiếu xạ được trình bày ở hình 3.55.



Hình 3.55. Trạng thái dung dịch của các mẫu vật liệu GO-AgNPs-TNTs ở các liều chiếu xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy và 25 kGy (từ trái sang phải).

3.3.5.1 Phổ hồng ngoại chuyển tiếp Fourier (FTIR)

Phổ FTIR cho thấy khi cường độ chiếu xạ tăng lên, các tín hiệu có sự thay đổi cường độ đáng kể. Cụ thể, các tín hiệu đặc trưng của GO (gồm nhóm carbonyl (C=O) tại $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$; nhóm hydroxyl (–OH) tại 3500 cm^{-1}) tăng lên rõ rệt, cho thấy quá trình chiếu xạ đã tác động vào vật liệu GO theo hướng làm tăng độ oxy hóa của các nhóm chức trên bề mặt. Sự tăng cao cường độ của tín hiệu nhóm hydroxyl tại 3500 cm^{-1} còn là do sự đóng góp của môi trường bảo quản nano Ag (PEG, dung dịch đậm,...).



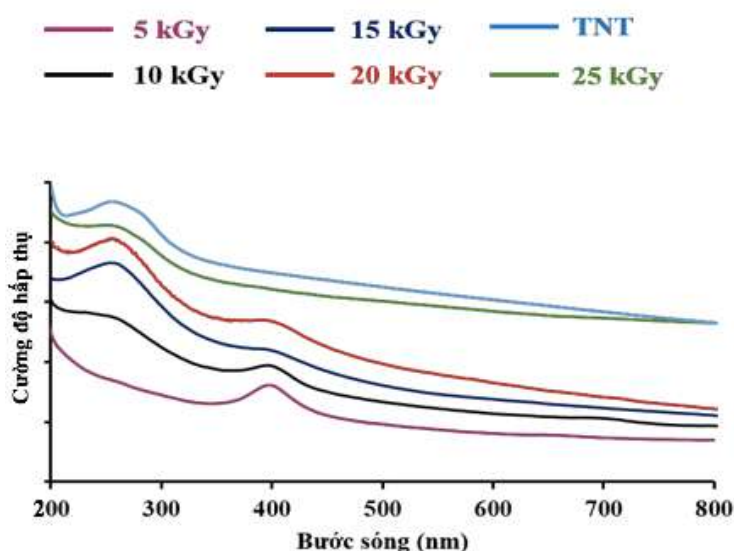
Hình 3.56. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu GO-AgNPs-TNTs với các liều chiếu xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy và 25 kGy.

Bên cạnh đó, ở các mẫu có cường độ chiếu xạ cao xuất hiện thêm một tín hiệu tại $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$; $\text{C}=\text{C}=\text{O}$) và ngày càng rõ rệt khi cường độ chiếu xạ gia tăng. Đồng thời, tín hiệu đặc trưng của dung dịch nano Ag tại 600 cm^{-1} cũng ngày càng rõ ràng hơn khi cường độ chiếu xạ tăng lên. Kết quả này phù hợp với công bố của Wrótniak-Drzewiecka và cộng sự [123]. Như vậy, có thể thấy rằng sự thay đổi liều xạ đã có tác động ít nhiều đến các vật liệu GO, AgNPs và TNTs, cũng như sự kết hợp giữa chúng.

3.3.5.2 Phổ hấp thụ UV-Vis

Phổ UV-Vis (hình 3.57) cho thấy có sự thay đổi tính chất hấp thụ bức xạ tử ngoại-khả kiến của các mẫu vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs khi liều xạ tăng lên. Cụ thể, liều xạ tăng lên, tín hiệu hấp thụ của AgNPs tại bước sóng 400 nm yếu dần và mất hẳn ở liều cao nhất (25 kGy). Điều này xảy ra là do khi liều xạ tăng, polyethylene glycol (PEG) bị cắt mạch, tạo thành những phân tử nhỏ hơn, làm mất

khả năng bao bọc các hạt nano Ag, dẫn đến sự liên kết các hạt nano Ag lên bề mặt của các vật liệu còn lại trong tổ hợp hoặc tạo hạt lớn hơn, kéo giảm cường độ hấp thụ UV-Vis. Điều này cũng hợp lý với trạng thái của dung dịch vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs màu nâu của AgNPs nhạt dần (hình 3.40). Kết quả thu được phù hợp với lập luận của P. Chen và cộng sự [124].

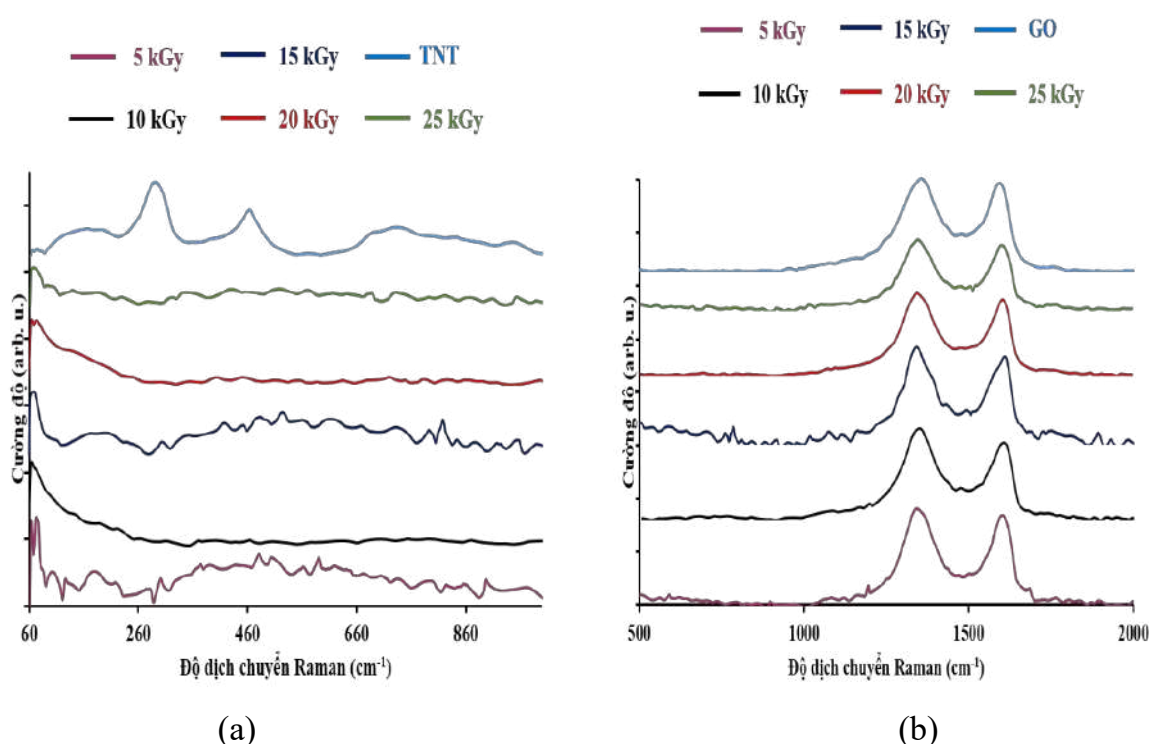


Hình 3.57. Phổ UV-Vis của các mẫu vật liệu GO-AgNPs-TNTs với các liều chiếu xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy và 25 kGy và vật liệu TNTs riêng rẽ.

3.3.5.3 Phổ tán xạ Raman

Phổ Raman của các mẫu vật liệu tổ hợp và vật liệu GO (hình 3.58) cho thấy sự bảo toàn tính chất của vật liệu GO sau khi chiếu xạ, kể cả khi tăng liều xạ nhưng luôn kiểm soát nhỏ hơn 35 kGy, điều này đã được chủ động chọn lựa trong định hướng khi không mong muốn sự tương tác của liều xạ thúc đẩy quá trình chuyển GO $\rightarrow$ rGO. Sự ổn định của GO trong quá trình tổng hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần mang đến sự gắn kết vì đây là vật liệu nền cho TNTs và AgNPs. Môi trường phản ứng gồm các phân tử hữu cơ khác hiện diện trong dung dịch (polymer PEG, citrate,...), GO có độ bền cao hơn nên không bị ảnh hưởng nhiều bởi sự chiếu xạ, các phản ứng giữa các nhóm chức bề mặt là hiện hữu. Kết quả này cũng phù hợp với phổ FTIR đã thu được ở trên. Khi so sánh với vật liệu TiO₂ nano ống, nhận thấy tín hiệu Raman của vật liệu này khi tổ hợp với AgNPs và GO không còn. Nguyên nhân có thể là do các hạt nano Ag dưới tác dụng của tia γ đã bám vào mặt ngoài của ống nano TiO₂,

che khuất các ống này, dẫn đến tín hiệu Raman giảm đi đáng kể. Khi liều xạ càng tăng cao, tín hiệu càng giảm mạnh hơn. Điều này phù hợp với kết quả phổ UV-Vis ở trên, khi liều chiếu xạ càng tăng tín hiệu của AgNPs giảm đi là do nano Ag liên kết lên bề mặt của các vật liệu khác trong tổ hợp hoặc kết tụ với nhau. Để tiếp tục khảo sát xem liệu rằng sự thay đổi liều xạ có ảnh hưởng đến cấu trúc và sự kết tinh của các thành phần trong vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TiO₂ nano ống hay không, các mẫu vật liệu tổ hợp, các vật liệu TiO₂ nano dạng ống và bột riêng rẽ, AgNPs sau khi đã chiếu xạ tia γ được tiến hành đo phổ nhiễu xạ tia X.

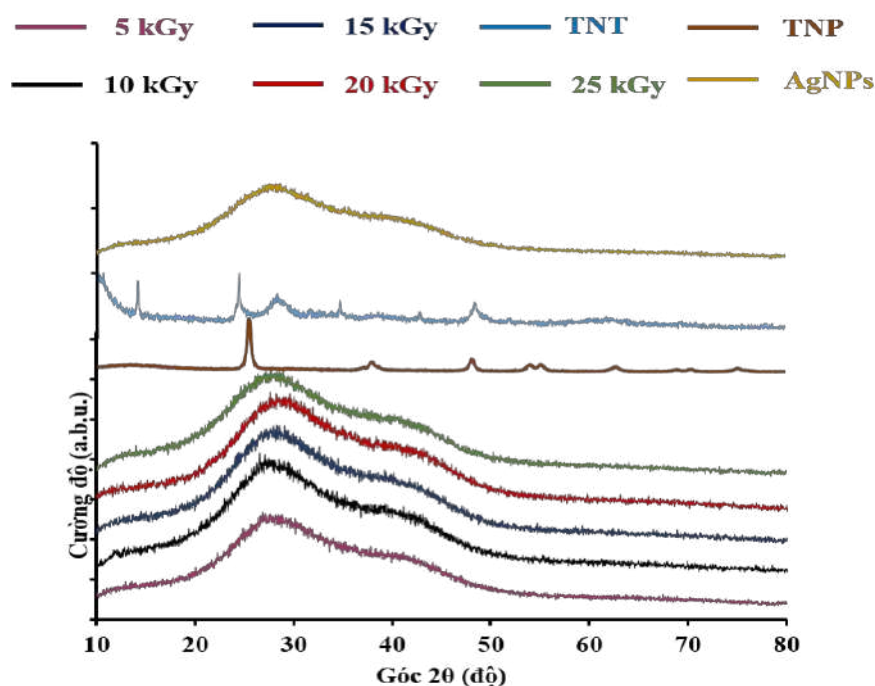


Hình 3.58. Phổ Raman của các mẫu vật liệu GO-AgNPs-TNTs với các liều chiếu xạ 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy và 25 kGy (a) và vật liệu GO riêng lẻ (b).

3.3.5.4 Nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ XRD (hình 3.59) cho thấy nhiều sự thay đổi trong cấu trúc và thành phần pha tinh thể của các mẫu vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs so với các mẫu vật liệu riêng lẻ. Cụ thể, tín hiệu của các thành phần GO và TNTs tại các vị trí tương ứng (góc 2 θ : 25°; 48° đối với TiO₂ nano ống; 11,42° đối với GO) gần như mất hẳn. Khi đối chiếu với giản đồ nhiễu xạ tia X của AgNPs do M. Vanaja và cộng sự công bố [125], giản đồ XRD của cả ba mẫu vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs đều cho tín hiệu

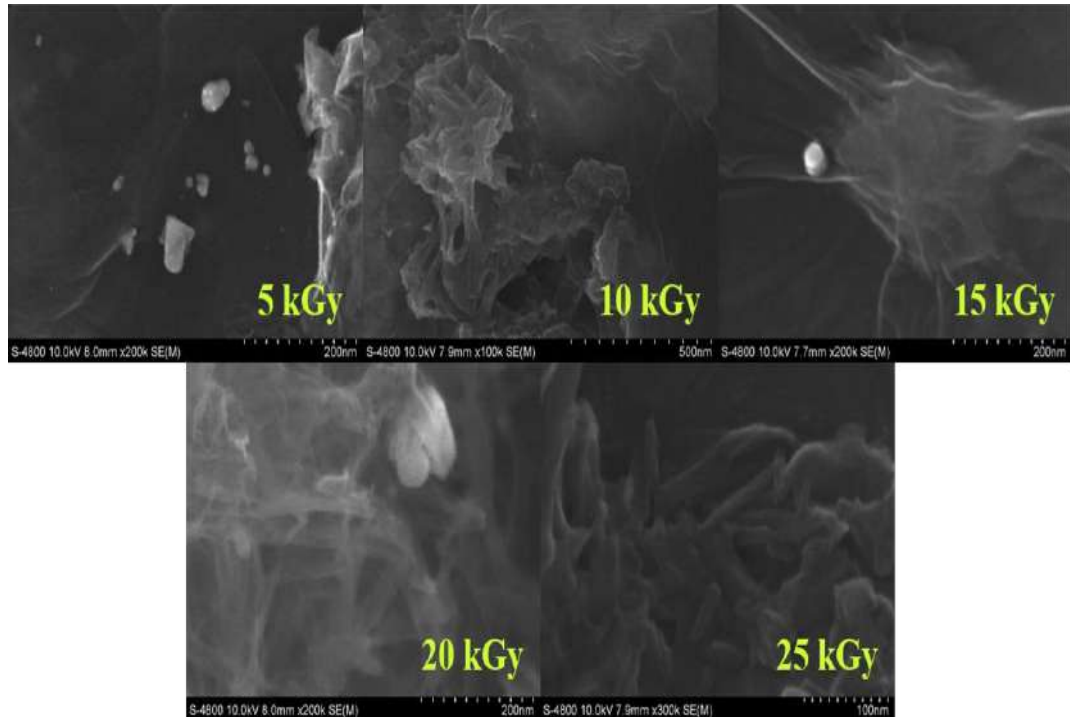
tương đồng với AgNPs đơn lẻ. Kết quả này có thể do các vật liệu được phân tích XRD và sự có mặt của hợp chất hữu cơ PEG trong môi trường chiếu xạ đã ảnh hưởng đến sự xuất hiện tín hiệu của các thành phần TNTs và GO, điều này cũng tương tự như trong công bố của Maurya và cộng sự [126].



Hình 3.59. Giảm độ 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 TiO_2 nano ống sau chiếu xạ, TiO_2 nano bột ban đầu và dung dịch AgNPs sau chiếu xạ.

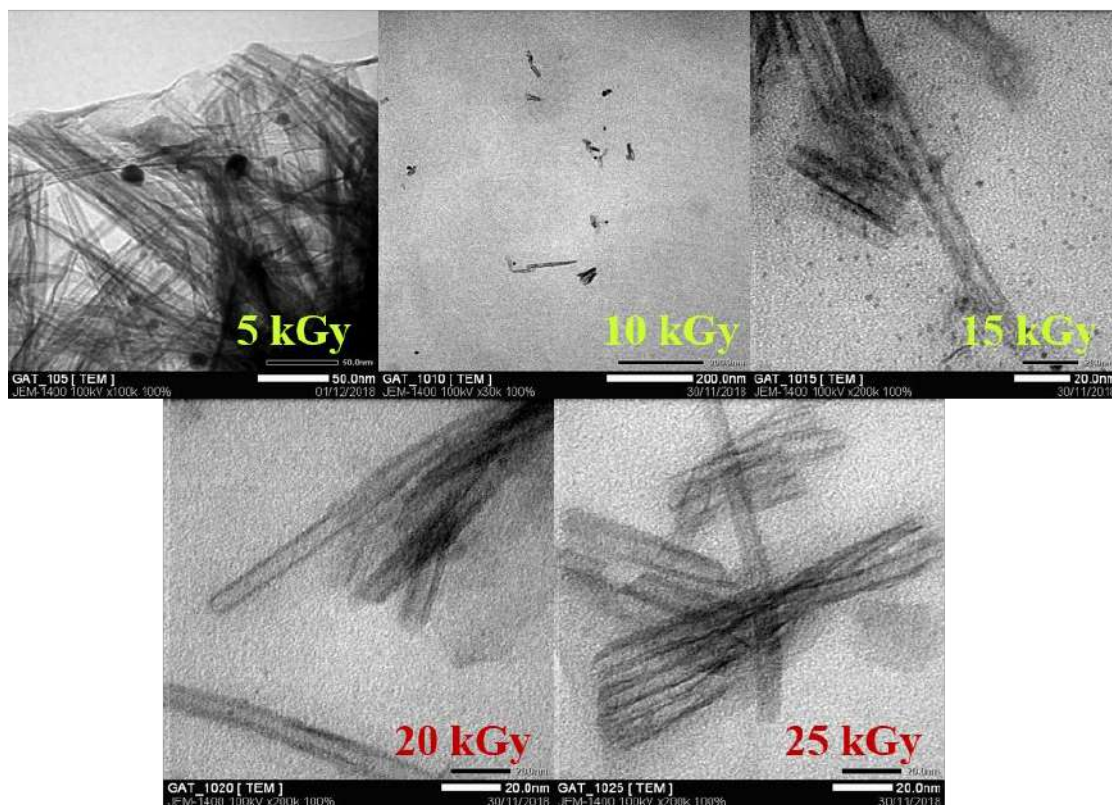
Ảnh SEM (hình 3.60) của các mẫu GO-AgNPs-TNTs cho thấy rõ sự biến đổi bề mặt của các tấm GO và các ống nano TiO_2 . Cụ thể, các ống TiO_2 bám chặt vào bề mặt tấm GO, trong khi các hạt nano AgNPs bám phía bên ngoài. Khi liều xạ tăng lên, các ống nano TiO_2 càng rõ nét hơn, nhưng đồng thời các hạt nano Ag lại khó quan sát hơn. Điều này có thể là do liều chiếu xạ cao đã làm cho các hạt nano Ag có khuynh hướng gắn kết lại với nhau do đã làm đứt các mạch polymer PEG bảo vệ. Hình ảnh này phù hợp với những kết quả phổ nghiệm đã thu được ở trên.

Tương tự, ảnh TEM (hình 3.61) cũng cho thấy hình ảnh các bó ống nano TiO_2 ngày càng rõ ràng khi liều xạ tăng lên. Đồng thời, hình ảnh của các hạt nano Ag khó quan sát hơn, cho thấy khả năng cao có sự kết hợp các hạt nano Ag trong điều kiện chiếu xạ với liều cao.



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.

Kết luận: Như vậy, 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 , nhưng đồng thời cũng sẽ 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. Điều này cũng được thể hiện qua ảnh chụp SEM, TEM của các mẫu vật liệu sau chiếu xạ, các mẫu ở liều 5 kGy, 20 kGy và 25 kGy có hiện tượng vật liệu lắng tụ trong khi đó, ở hai mẫu chiếu ở liều xạ 10 kGy và 15 kGy thì vẫn ở trạng thái dung dịch.



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.

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

Với mục tiêu tạo ra vật liệu tổ hợp có khả năng kháng khuẩn trong khử trùng nước, trước hết, các vật liệu này được khảo sát sơ bộ hoạt tính quang xúc tác màu nhuộm RhB nhằm đánh giá mối quan hệ giữa khả năng giải phóng các điện tử và lỗ trống với khả năng kháng khuẩn của các vật liệu.

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

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu GMT được tiến hành khảo sát song song với các nguyên liệu riêng biệt: GO, TiO_2 và Fe_3O_4 để có thể đưa ra kết luận chính xác nhất. Vì vậy, trước tiên, phải xác định hàm lượng của GO, TiO_2 và Fe_3O_4 hiện diện trong các mẫu GMT đã tổng hợp. Phương pháp ICP-MS được sử dụng để xác định hàm lượng của các nguyên tố Fe và Ti trong mẫu từ đó tính ra được hàm lượng của các thành phần tương ứng (bảng 3.6). Bên cạnh đó, giản đồ XRD của vật liệu GMT cũng được sử dụng để xác định hàm lượng tương đối của từng thành phần GO, TiO_2 và Fe_3O_4 (thể hiện ở Phụ lục).

Bảng 3.6. Hàm lượng các nguyên liệu GO, Fe₃O₄ và TiO₂ trong các mẫu GMT xác định bằng ICP-MS và theo giản đồ XRD.

STT	Vật liệu	Hàm lượng (%)					
		ICP-MS				XRD	
		Fe	Ti	TiO ₂	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	TiO ₂
1	GMT 111	32,0	23,6	39,4	44,2	17,8	31,2
2	GMT 211	40,5	25,8	43,1	55,9	18,0	21,8
3	GMT 212	36,3	20,3	33,8	50,2	34,9	32,5

Trong phản ứng quang hóa xúc tác, 40 mg vật liệu GMT sử dụng để làm xúc tác. Từ khối lượng này, kết hợp với hàm lượng các nguyên liệu trong bảng 3.6, khối lượng từng nguyên liệu cần cân được tính toán dựa trên tỷ lệ cao nhất để tiến hành độc lập song song thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác (bảng 3.7).

Trong phản ứng quang xúc tác có sự hiện diện đồng thời GO, Fe₃O₄ và TiO₂, vì vậy sự giảm nồng độ RhB trong dung dịch gây ra đồng thời bởi hai nguyên nhân: sự hấp phụ và giữ lại trong lỗ xốp của GO và sự phân hủy dưới tác dụng của ánh sáng của Fe₃O₄-TiO₂. Thực tế, GO đối chứng không có khả năng quang hóa, cấu trúc lỗ xốp của GO mang đến khả năng hấp phụ màu, sự mất màu khi đo UV-Vis do hấp phụ thể hiện khá ổn định, không cần thiết ánh sáng.

Bảng 3.7. Khối lượng các nguyên liệu và vật liệu đã cân

STT	Nguyên liệu và vật liệu	Khối lượng cân (mg)
01	GMT 111	40,0
02	GMT 211	40,0
03	GMT 212	40,0
04	GO	6,4
05	TiO ₂	17,2
06	Fe ₃ O ₄	22,4



Hình 3.62. Trạng thái dung dịch RhB sau khi thực hiện thí nghiệm quang hóa trên các vật liệu và nguyên liệu (Ini: dung dịch RhB 10 ppm ban đầu).

Kết quả bảng 3.8 cho thấy cả ba vật liệu GMT đều cho kết quả xử lý RhB bằng hoặc cao hơn so với TiO_2 đối chứng. Đặc biệt mẫu GMT 211 có hàm lượng GO thấp và hàm lượng TiO_2 tương đương mẫu TiO_2 đối chứng cho kết quả xử lý RhB tương đương với GO và cao hơn TiO_2 , trong mẫu này sự giảm nồng độ của RhB hoàn toàn là do khả năng xúc tác quang của vật liệu, điều này cho thấy bước đầu việc kết hợp với GO và Fe_3O_4 có thể cải thiện được hoạt tính xúc tác của TiO_2 . Giữa ba mẫu vật liệu GMT thì vật liệu GMT 212 cho kết quả hoạt tính quang xúc tác hiệu quả nhất, tương ứng với tổng thành phần các nguyên liệu cao nhất. Bên cạnh đó, ở bảng 3.4 phía trên đã thể hiện khả năng thu hồi của mẫu GMT 211 và GMT 212 ổn định và từ tính chỉ thấp hơn Fe_3O_4 nano đơn lẻ.

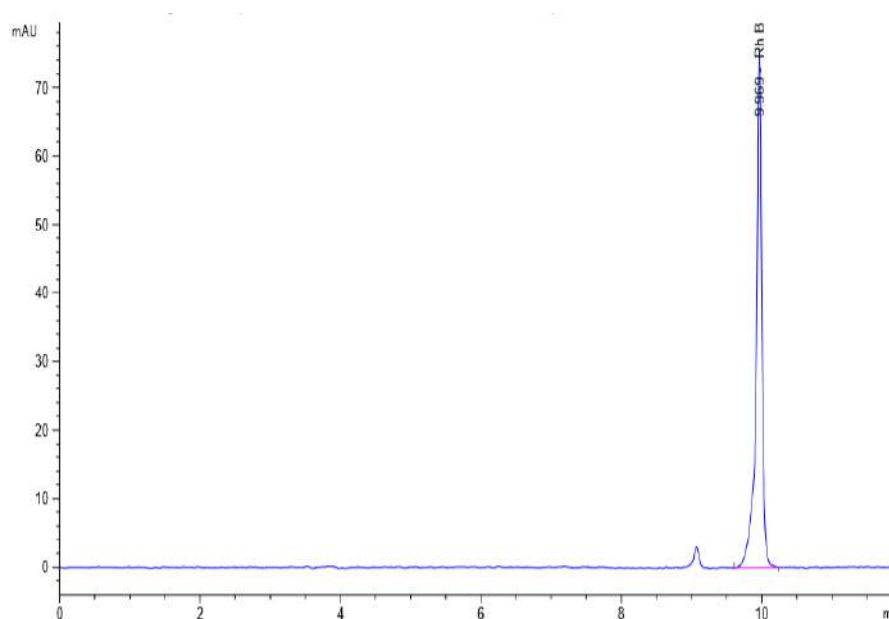
Bảng 3.8. Giá trị DE (%) của các nguyên liệu và vật liệu.

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

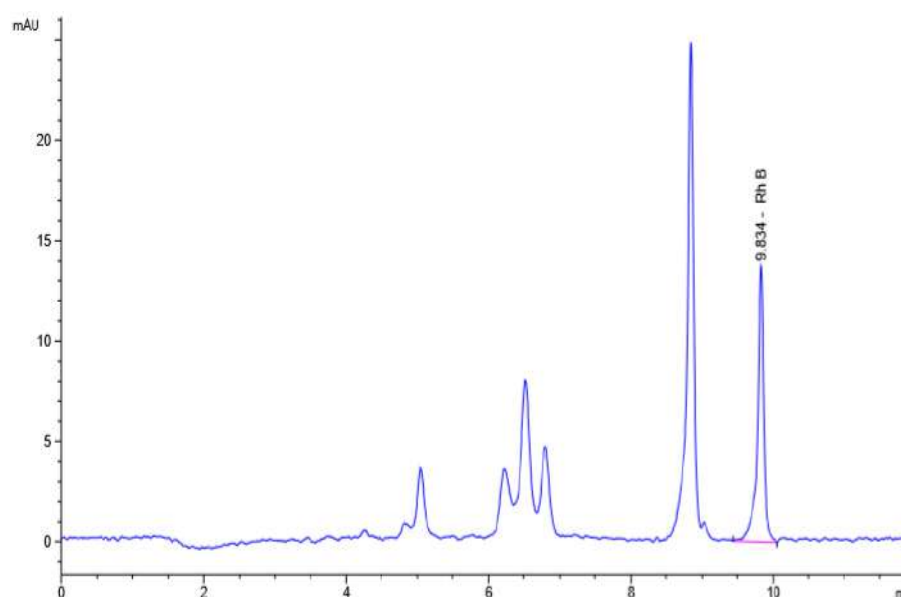
Sự hấp phụ và giữ lại trong lỗ xốp GO chỉ làm giảm nồng độ RhB, chứ không làm thay đổi bản chất của nó. Trong khi sự quang phân hủy lại làm biến đổi hoàn toàn RhB, tạo ra các sản phẩm phân hủy. Vì vậy, để khẳng định chắc chắn có sự phân hủy RhB trong thử nghiệm này, chứ không đơn thuần là sự hấp phụ, phải chứng minh được RhB đã bị phân hủy và tạo ra các sản phẩm khác. Để thực hiện việc này, 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 (*Sắc ký đồ HPLC các tỷ lệ còn lại trình bày ở Phụ lục*).

Dựa trên sắc ký đồ của dung dịch RhB 10 ppm ban đầu, peak cao nhất với thời gian lưu khoảng 9,8 phút được xác định là peak của RhB. Trong các sắc ký đồ của dung dịch RhB sau phân hủy với các mẫu GMT, nhận thấy cường độ peak của RhB giảm, đồng thời xuất hiện thêm các peak lạ ở trước peak của RhB, chứng tỏ RhB đã bị phân hủy và hình thành các sản phẩm khác, từ đó hoàn toàn có thể khẳng định rằng vật liệu GMT đã phân hủy được RhB.



Hình 3.63. Sắc ký đồ HPLC của dung dịch RhB 10 ppm ban đầu.



Hình 3.64. Sắc ký đồ HPLC của dung dịch RhB sau phân hủy với mẫu GMT 212.

Khảo sát độ bền của xúc tác

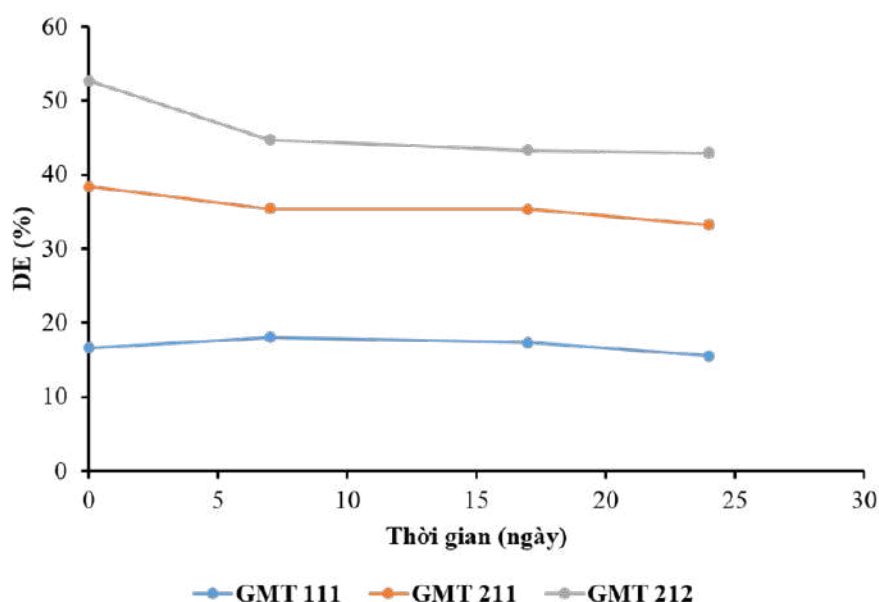
Sau khi được ly tâm ra khỏi dung dịch RhB, các hạt xúc tác tiếp tục được trữ trong môi trường khô ráo, tránh ánh sáng, và sau một khoảng thời gian nhất định lại được lấy ra để thực hiện thử nghiệm quang xúc tác tương tự như kiểm tra lần 1. Bảng 3.9 thể hiện giá trị của DE sau 7 ngày, 17 ngày, và 24 ngày lưu mẫu.

Bảng 3.9. Giá trị DE (%) các mẫu GMT sau 7 ngày, 17 ngày, và 24 ngày lưu mẫu.

STT	Vật liệu	Abs	C (ppm)	C ₀ (ppm)	DE (%)
7 ngày					
1	GMT 111	1,87	8,20	10	18,00
2	GMT 211	1,48	6,46	10	35,40
3	GMT 212	1,27	5,53	10	44,70
14 ngày					
1	GMT 111	1,89	8,27	10	17,30
2	GMT 211	1,48	6,47	10	35,30
3	GMT 212	1,30	5,67	10	43,30
24 ngày					
1	GMT 111	1,93	8,45	10	15,50
2	GMT 211	1,53	6,68	10	33,20
3	GMT 212	1,31	5,71	10	42,90

Kết quả từ các bảng 3.9 và đồ thị (hình 3.65) cho thấy rằng các mẫu GMT nhìn chung có giá trị DE (%) ít thay đổi theo thời gian. Đây là một ưu điểm, cho thấy tiềm

năng ứng dụng của vật liệu tổ hợp này vì thời gian sử dụng lâu dài. Các mẫu GMT có độ bền khác nhau theo thời gian. GMT 211 là mẫu có giá trị DE ít biến động nhất, trong khi GMT 111 và GMT 212 lại có giá trị DE thay đổi hơn. Nguyên nhân là do khi hàm lượng của GO, Fe_3O_4 và TiO_2 không đồng đều, sự gắn kết giữa các thành phần bị ảnh hưởng do sự cạnh tranh liên kết. Hơn nữa, trong quá trình khuấy trộn với dung dịch RhB, sự tương tác cơ học có thể khiến phân tán một phần ít GO vào nước, do đó làm cho giá trị DE (hoạt lực xúc tác) giảm xuống. Điều này nhận thấy khi hai mẫu GMT 111 và 212 đều có hoạt tính xúc tác giảm nhiều trong bảy ngày đầu tiên, sau đó giảm chậm lại, đồng thời cả hai mẫu này đều có hàm lượng GO thực tế cao hơn so với mẫu GMT 211. Nhận định về vai trò GO rất quan trọng trong vật liệu tổ hợp ba thành phần là có cơ sở.



Hình 3.65. Đồ thị thể hiện sự thay đổi giá trị DE của ba mẫu GMT theo thời gian.

Mẫu GMT 212 sau bảy ngày có hoạt tính xúc tác tăng nhẹ, khác với hai mẫu còn lại. Nguyên nhân có thể là do trong môi trường nước, khi tiến hành nhiều lần thì các tấm GO gắn các hạt TiO_2 và Fe_3O_4 sẽ không còn cuộn chặt như lúc đầu mà mở rộng ra hơn và làm lộ ra một số tâm phản ứng mới, khiến cho hoạt lực xúc tác tăng nhẹ. Tuy nhiên, sự mở rộng này không thể kéo dài mãi, nên hoạt tính bắt đầu giảm như bình thường.

Kết luận: Như vậy, có thể nhận định rằng 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, TiO₂ và Fe₃O₄ 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

Trước khi đánh giá hoạt tính quang xúc tác, các mẫu vật liệu tổ hợp GAT được xác định hàm lượng của các nguyên tố bằng phương pháp ICP-MS, sau đó quy đổi thành hàm lượng (%) của các thành phần tương ứng. Ban đầu, tỉ lệ GO:AgNPs:TNTs sử dụng để tổng hợp vật liệu tổ hợp là 2:2:1. Sau khi trải qua quá trình kết hợp bằng cách chiếu xạ tia γ , kết quả phân tích hàm lượng cho thấy chỉ có GO và TNTs là còn giữ được tương đối tương quan tỉ lệ 2:1, còn AgNPs có hàm lượng bị giảm đi. Sự gia tăng liều xạ dẫn đến sự biến chuyển GO $\rightarrow$ rGO và nhóm chức chứa oxy giảm theo khiến khả năng gắn kết bị ảnh hưởng, kết quả này phù hợp với những nghiên cứu về khảo sát GO chiếu xạ [82]. Chỉ có mẫu vật liệu tổ hợp được chiếu xạ γ với liều 10 kGy là hàm lượng AgNPs còn lại cao nhất. Kết quả này phù hợp với những kết quả phổ UV-Vis khi khảo sát tính chất và hình thái-cấu trúc của các mẫu vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs. Bên cạnh đó, kết quả phân tích hàm lượng cũng cho thấy mức liều chiếu xạ tia γ phù hợp để kết hợp GO, AgNPs và TNTs. Mức liều 10 kGy là vừa đủ để làm cho GO, AgNPs và TNTs liên kết tốt với nhau, nếu nhỏ hơn (5 kGy) thì không đủ để tạo liên kết, trong khi cao hơn (từ 15 kGy trở lên) có thể làm các liên kết kém bền vững đã hình thành trước đó giữa TNTs và AgNPs. Điều này một lần nữa khẳng định mức liều xạ phù hợp cho vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs là 10 kGy.

Khối lượng các mẫu vật liệu tổ hợp đã sử dụng cho phản ứng quang xúc tác là 0,3 mg. Trên cơ sở đó, khối lượng các vật liệu tổ hợp cần lấy được tính theo công thức (2), và được thể hiện trong bảng 3.10.

$$\text{Khối lượng mẫu (mg)} = (p \times 0,3)/100 \quad (2)$$

Với p (tính bằng %) là hàm lượng của các thành phần GO, AgNPs và TNTs trong các mẫu vật liệu tổ hợp đã xác định bằng phương pháp ICP-MS ở trên. Hàm lượng của GO, AgNPs và TNTs trong năm mẫu vật liệu tổ hợp là khác nhau. Để sự

so sánh được nổi bật và rõ ràng nhất, chúng tôi chọn p là giá trị lớn nhất trong các giá trị đã xác định được, ứng với từng thành phần.

Bảng 3.10. Khối lượng (mg) của đối chứng sử dụng để thực hiện phản ứng quang xúc tác.

Mẫu	p (%)	Khối lượng mẫu (mg)
GO đối chứng	88,90	0,27
AgNPs đối chứng	4,90	0,02
TNTs đối chứng	35,16	0,10

Các kết quả thu được ở bảng 3.11 cho thấy tất cả các mẫu vật liệu tổ hợp trong khoảng liều xạ đã khảo sát đều có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn so với các vật liệu thành phần đơn lẻ.

Bảng 3.11. Giá trị DE của các mẫu vật liệu tổ hợp GAT ở 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy, 25 kGy và các thành phần riêng lẻ (đối chứng).

Mẫu	C (ppm)	C ₀ (ppm)	DE (%)
GAT-5	6,831	10	31,69
GAT-10	1,879	10	81,21
GAT-15	7,145	10	28,55
GAT-20	6,313	10	36,87
GAT-25	3,881	10	61,18
GO đối chứng	7,775	10	22,25
AgNPs đối chứng	9,848	10	1,52
TNTs đối chứng	8,942	10	10,58

Số liệu này thể hiện rõ ràng cho sự kết hợp được ưu điểm của các vật liệu thành phần GO, AgNPs và TNTs khi tổ hợp chúng lại với nhau, dưới tác dụng của tia γ .

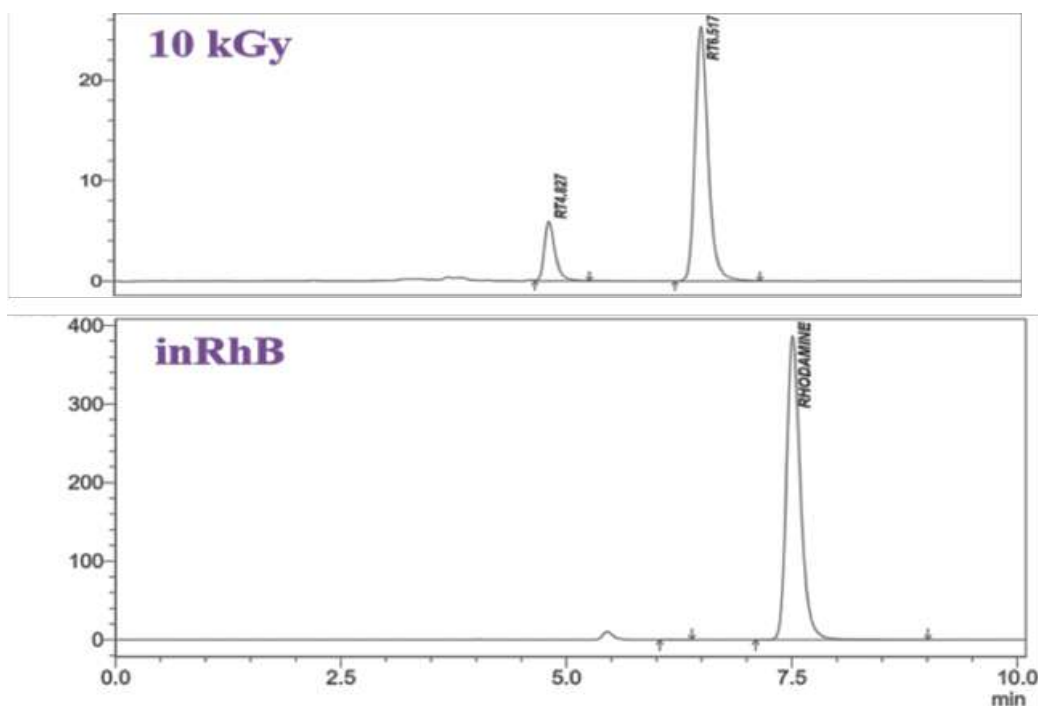
Bảng 3.12 cho thấy sự liên hệ giữa hàm lượng các vật liệu thành phần và hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu tổ hợp. Trong đó, hàm lượng của AgNPs có sự ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổ hợp. Khi thực hiện phản ứng quang xúc tác với AgNPs riêng rẽ, hoạt tính rất thấp, nhưng khi gắn kết với GO và TNTs, hoạt tính của vật liệu tổ hợp lại tăng lên rõ rệt, cho thấy vai trò của GO và TNTs trong việc làm bền AgNPs dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời, tạo điều kiện cho vật liệu này bộc lộ hoạt tính trong khoảng thời gian dài hơn.

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

Đối với GO và TNTs, hàm lượng GO và TNTs trong mẫu 10 kGy có hoạt tính quang xúc tác tốt nhất cho thấy sự kết hợp giữa GO và TNTs và có sự gắn kết với AgNPs, với mức liều xạ vừa phải, là phù hợp nhất để tạo nên vật liệu tổ hợp có hoạt tính quang xúc tác cao. Đối với các mẫu 5 kGy, 15 kGy và 20 kGy, hoạt tính quang xúc tác tăng lên tương ứng với sự tăng lên hàm lượng TNTs, nhưng do hàm lượng AgNPs thấp nên không bằng mẫu 10 kGy. Điều này cũng cho thấy hàm lượng TNTs có ảnh hưởng, nhưng không nhiều bằng AgNPs, đến hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu tổ hợp. Kết quả này phù hợp với công bố của Michalska và cộng sự khi nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu nano Ag lên hoạt tính quang hóa của vật liệu TiO₂ [127].

Các sắc ký đồ HPLC cho thấy các dung dịch sau phản ứng quang xúc tác có thành phần khác với dung dịch inRhB, thể hiện ở sự khác biệt rõ rệt ở thời gian lưu (retention time, rt) ngắn hơn so với Rhodamine B (6,5 phút so với 7,5 phút). Tín hiệu của RhB ở thời gian lưu 7,5 phút không còn quan sát thấy ở các mẫu dung dịch của các vật liệu tổ hợp. Đồng thời, có sự xuất hiện thêm một tín hiệu ở thời gian lưu 5 phút so với dung dịch inRhB. Cường độ của tín hiệu này cao nhất ở mẫu 10 kGy, ứng với sự chuyển hóa RhB thành sản phẩm khác cao nhất, phù hợp với kết quả quang xúc tác đã thu được. Những kết quả này cho thấy nguyên nhân gây ra sự giảm nồng độ RhB thật sự là phản ứng hóa học xảy ra dưới điều kiện chiếu sáng mặt trời, với sự hiện diện của các vật liệu tổ hợp.



Hình 3.66. Sắc ký đồ HPLC của dung dịch inRhB và dung dịch sau phản ứng quang xúc tác của mẫu vật liệu tổ hợp GAT-10.

Kết luận: Như vậy, 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

Sau khi thực hiện thử nghiệm (hình 3.67) và xác định số lượng khuẩn lạc (colony) hình thành trong từng mẫu thử, tiến hành tính toán hiệu quả diệt khuẩn theo quy trình thì thu được kết quả như trong bảng 3.13.



Hình 3.67. Các đĩa khuẩn tương ứng với các mẫu thử (trên) và mẫu đối chứng (dưới).

Vật liệu nền GO với số lượng nhóm chức chứa oxy trên bề mặt không nhiều, các nhóm này thúc đẩy khả năng gắn kết với các phân tử sinh học hay nano kim loại có khả năng kháng khuẩn (AgNPs, Cu nano, hay TiO_2 , ...) và gây ra sự tiêu diệt vi sinh vật [128]. Khả năng làm nền của GO không mang hiệu ứng kháng khuẩn rõ nét, vì vậy các thí nghiệm hoạt tính kháng khuẩn không tiến hành trên đối chứng GO.

Kết quả kháng khuẩn của các mẫu vật liệu GMT cho thấy khả năng kháng khuẩn không hoàn toàn tương ứng với kết quả khảo sát khả năng xúc tác quang của vật liệu. Tuy nhiên, riêng mẫu GMT 212 cho hiệu quả kháng khuẩn tốt nhất, đồng thời có kết quả khảo sát hoạt tính quang hóa tốt nhất. Các mẫu GMT 111 và 211 mặc dù có hàm lượng TiO_2 thực tế (xác định bằng ICP-MS) cao hơn nhưng do tỷ lệ các chất trong quá trình phản ứng ảnh hưởng đến hoạt tính của vật liệu tổ hợp nên hiệu quả kháng khuẩn vẫn thấp hơn. Tuy nhiên, cả ba mẫu GMT đều có hoạt tính kháng khuẩn thấp hơn các nguyên liệu riêng lẻ. Nguyên nhân là do ở các tỷ lệ khác nhau sự kết hợp của TiO_2 và Fe_3O_4 lên bề mặt các tấm GO có cấu trúc đa lớp, các hạt TiO_2 và Fe_3O_4 có thể bị che khuất, làm giảm sự tiếp xúc với ánh sáng và các tâm phản ứng không giải phóng được các ROS (các phân tử chứa oxy hoạt động), dẫn đến việc kháng khuẩn kém hiệu quả.

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

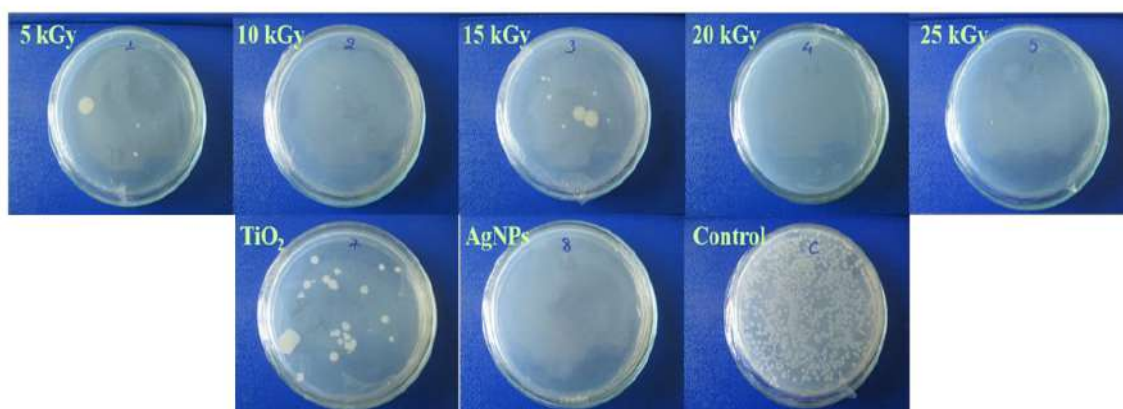
	38			
GMT 111	52	124		23,93
	72			
GMT 211	70	148		9,20
	78			
GMT 212	36	89		45,40
	53			
Mẫu chứng	74		163	
	89			

Kết luận: 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

Các mẫu vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs, cùng với các mẫu vật liệu AgNPs và TNTs riêng lẻ được khảo sát hoạt tính kháng khuẩn *E. coli* trong điều kiện tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng mặt trời.

Hình 3.68 là các đĩa khuẩn lạc *E. coli* sau khi đã được tiếp xúc với các mẫu vật liệu và đĩa đối chứng không có mẫu thử. Hình ảnh này bước đầu cho thấy các mẫu vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs có khả năng kháng khuẩn tốt, thể hiện qua số khóm vi khuẩn quan sát được ít hơn hẳn so với mẫu đối chứng.



Hình 3.68. Các đĩa khuẩn lạc *E. coli* sau khi đã được xử lý với các mẫu vật liệu GAT ở 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy, 25 kGy và đối chứng.

Các kết quả trên cho thấy cả năm mẫu vật liệu tổ hợp GAT đều có khả năng kháng khuẩn rất tốt (trên 97 %). So sánh với từng vật liệu riêng rẽ, vật liệu tổ hợp GAT có hoạt tính kháng khuẩn gần bằng AgNPs và cao hơn TNTs. Kết quả cho thấy hiệu quả của việc kết hợp GO, AgNPs và TNTs trong việc nâng cao khả năng diệt khuẩn của TNTs. Khả năng kháng khuẩn của các mẫu vật liệu tổ hợp GAT thấp hơn so với vật liệu AgNPs có thể là do khi các ống nano TiO_2 và hạt nano Ag gắn kết với GO, số tâm hoạt tính của cả GO và AgNPs bị giảm đi để hình thành liên kết với TNTs. Tuy nhiên, do các ống nano TiO_2 phân bố không quá dày đặc trên các tấm GO và khả năng kháng khuẩn của vật liệu này không quá thấp nên hoạt tính kháng khuẩn của các mẫu vật liệu tổ hợp GAT không giảm nhiều so với AgNPs ban đầu.

Giữa các mẫu vật liệu tổ hợp GAT, có thể thấy được rõ ràng rằng liều xạ tăng lên không dẫn đến sự tăng khả năng kháng khuẩn. Chiều hướng kháng khuẩn của các mẫu vật liệu tổ hợp này là giảm dần từ mẫu 5 kGy đến 15 kGy, đến mẫu 20 kGy thì tăng cao lên và lại giảm xuống khi sang đến mẫu 25 kGy, và 20 kGy là mẫu có hoạt tính kháng khuẩn cao nhất.

Sự biến thiên hoạt tính này có thể được giải thích: đối với mức liều xạ dưới 15 kGy, liều xạ càng tăng thì sự kết tinh của các ống nano TiO_2 và sự kết tụ các hạt nano Ag tăng lên, dẫn đến số tâm hoạt tính của các vật liệu này giảm đi và khả năng kháng khuẩn giảm. Nhưng đến liều xạ 20 kGy, mức liều này có thể đã đủ để làm đứt một số liên kết giữa AgNPs, TNTs và GO, tạo ra một số tâm hoạt tính mới trên bề mặt GO, TNTs cũng như AgNPs ở trạng thái tự do, khiến cho khả năng kháng khuẩn tăng lên trở lại. Từ mức liều 20 kGy sang 25 kGy, chiều hướng lại quay lại với cùng nguyên nhân như ở ba mẫu đầu tiên, dẫn đến kết quả là hoạt tính kháng khuẩn giảm.

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			

Kết luận: 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

a. Kết luận

* **Tổng hợp vật liệu và tính chất đặc trưng:** Đề tài đã hoàn thành việc tổng hợp các vật liệu nano thành phần như graphene oxide (GO), ống nano TiO₂ (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. Bên cạnh đó, vật liệu tổ hợp hai thành phần như GO-TNTs, và AgNPs-TNTs đã được tổng hợp thành công thông qua phương pháp chiếu xạ γ ⁶⁰Co, để xác định tỷ lệ kết hợp giữa các thành phần. Tỷ lệ được xác định là GO:TNTs = 2:1 và 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 TiO₂ và nằm rải rác trên các tấm GO. Đồng thời, ống nano TiO₂ 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 TiO₂ 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.

* Tính mới của nghiên cứu

- **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.

b. Kiến nghị

Trong những nghiên cứu sắp tới, những câu hỏi sau đề tài này cần thiết được 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.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ 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.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chen, D.; Feng, H.; Li, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.* 2012, 112 (11), 6027–6053.
2. Kim, F.; Cote, L. J.; Huang, J. Graphene Oxide: Surface Activity and Two-Dimensional Assembly. *Adv. Mater.* 2010, 22 (17), 1954–1958.
3. Panzarasa, G.; Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Characterization of Graphene Oxide Prepared from Expandable Graphite. *Nanomaterials* 2019, 5 (1), 6.
4. Hummers, W. S., Jr.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80 (6), 1339–1339.
5. Roberts, S. Global Nano Titanium Dioxide Market Analysis Up to 2023. *Ibnservice* 2017; Available from: <http://ibnservice.com/2017/12/28/global-nano-titanium-dioxide-market-analysis-up-to-2023>.
6. Jo, W.; Kang, H. Titanium Dioxide-Graphene Oxide Composites with Different Ratios Supported by Pyrex Tube for Photocatalysis of Toxic Aromatic Vapors. *Powder Technol.* 2013, 250, 115–121.
7. Pastrana-Martínez, L. M.; Morales-Torres, S.; Carabineiro, S.; Nanodiamond-TiO₂ Composites for Heterogeneous Photocatalysis. *ChemPlusChem* 2013, 78, 801–807.
8. Reyes-Coronado, D.; Phase-Pure TiO₂ Nanoparticles: Anatase, Brookite, and Rutile. *Nanotechnology* 2008, 19 (14), 145605.
9. Nguyen, H. H., Nguyen H. D., Mai T. P., Tran T. T., Vo N. P. L., Preparation of magnetic iron oxide/graphene aerogel nanocomposites for removal of bisphenol A from water. *Synthe.Meta.* 2021, 255, 116106.
10. Nguyen, H. H., Nguyen M. D., Nguyen T. H. G., Hoang V. B., Nguyen D. H., Behavior of ZnO-doped TiO₂/rGO nanocomposite for water treatment enhancement, *Surf. Interf.*, 2021, 23, 100950.
11. Jiang, Y.; Facile Aerosol Synthesis and Characterization of Ternary Crumpled Graphene–TiO₂–Magnetite Nanocomposites for Advanced Water Treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6 (14), 11766–11774.

12. Nguyen, H. Q.; et al. Study on Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Synthesized by Gamma Irradiation Method Using Different Stabilizers. *Nanoscale Res. Lett.* 2014, 9 (1), 162.
13. Khoa, D. N. V.; Kowandy, C.; Guillon, E.; Coqueret, X.; Dupont, L. Radiation Synthesis of Chitosan Stabilized Gold Nanoparticles: Comparison Between e-Beam and γ Irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 2014, 94, 84–87.
14. Al-Assaf, S.; Coqueret, X.; Dahlan, K. Z. H. M.; Sen, M.; Ulanski, P. The Radiation Chemistry of Polysaccharides. Introduction to the Radiation Chemistry of Polymers; *International Atomic Energy Agency*, 2016; pp 25–69.
15. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* 2010, 22, 3906–3924.
16. Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 2010, 4 (8), 4806–4814.
17. Yin, F. Z.; Recent Progress in Biomedical Applications of Titanium Dioxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15 (14), 4844–4858.
18. Wang, S.; Modified Nano-TiO₂ Based Composites for Environmental Photocatalytic Applications. *Nanomaterials* 2020, 10 (7), 759.
19. Tatsuda, N.; Preparation of Titanium Dioxide in the Nano-Spaces of Activated Carbon Using Carbon Dioxide Supercritical Fluid as a Solvent. *J. Mater. Chem.* 2004, 14 (23), 3440–3443.
20. Hosseini, S. N.; Immobilization of TiO₂ on Perlite Granules for Photocatalytic Degradation of Phenol. *Appl. Catal. B Environ.* 2007, 74 (1), 53–62.
21. Liang, H. C.; Li, X. Z.; Nowotny, J. Photocatalytical Properties of TiO₂ Nanotubes. *Trans Tech Publications, In Solid State Phenomena*, 2010, 162, 295–328.
22. Benčina, M.; Junkar, I.; Zaplotnik, R.; Valant, M.; Iglič, A.; Možetič, M. Plasma-Induced Crystallization of TiO₂ Nanotubes. *Materials* 2019, 12, 1–13.

23. Tian, J.; Zhao, Z.; Kumar, A.; Boughton, R. I.; Liu, H. Recent Progress in Design, Synthesis, and Application of One-Dimensional TiO₂ Nanostructured Surface Heterostructures: A Review. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 6920–6937.
24. Mbese, J. Z.; Madikizela, Z. Structural and Morphological Properties of TiO₂ Nanotubes Fabricated via Electro-Anodization Process. *J. Mater. Sci. Eng.* 2019, 8 (1), 1–3.
25. Indira, K.; Indira, T.; Lakshmi, P. K. Magnetic Nanoparticles – A Review. *Inter. J. Phar. Sci. Nan.* 2010.
26. Su, H.; Controlled Synthesis and Photocatalysis of Sea Urchin-like Fe₃O₄@TiO₂@Ag Nanocomposites. *Nanoscale* 2016, 8, 5313–5326.
27. Malekigorji, M.; Curtis, A.; Hoskins, C. J. J. R. The Use of Iron Oxide Nanoparticles for Pancreatic Cancer Therapy. *J. Nanopart. Res.* 2014, 1, 1–12.
28. Xu, Z.; Oleylamine as Both Reducing Agent and Stabilizer in a Facile Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *Chem. Mater.* 2009, 21 (9), 1778–1780.
29. Deng, C. H.; Gong, J. L.; Zeng, G. M.; Niu, C. G.; Niu, Q. Y.; Zhang, W.; Liu, H. Y. Inactivation Performance and Mechanism of Escherichia coli in Aqueous System Exposed to Iron Oxide Loaded Graphene Nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* 2014, 276, 66–76.
30. Auffan, M.; Achouak, W.; Rose, J.; Roncato, M.-A.; Chaneac, C.; Waite, D. T.; Masion, A.; Woicik, J. C.; Wiesner, M. R.; Bottero, J.-Y. Relation Between the Redox State of Iron-Based Nanoparticles and Their Cytotoxicity Toward Escherichia coli. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 6730–6735.
31. Bibi, S.; et al. Synthesis of Cit-Fe₃O₄@TiO₂ Photocatalyst for the Degradation of Eosin-Y and Methylene Blue Dye. *Ceram. Int.* 2024, 50 (20, Part A), 37533–37540.
32. Cimen, A.; et al. Fabrication and Characterization of New Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-CPTS-HBAP (FST-CH) Nanoparticles for Photocatalytic Degradation and Adsorption Removal of Rhodamine B Dye in the Aquatic Environment. *Heliyon* 2024, 10 (7), e29355.

33. Lee, S. H.; Jun, B. H. Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine. *Int. J. Mol. Sci.* 2019, 20 (4).
34. Awazu, K.; et al. A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130 (5), 1676–1680.
35. Trương, V. T. Vật Liệu và Thiết Bị Nano; *NXB Tổng Hợp Tp. Hồ Chí Minh: 2016; Chương 4*, pp 140–192.
36. Nguyễn, Đ. N. Hóa Học Nano Công Nghệ Nền và Vật Liệu Nguồn; *NXB Khoa Học và Tự Nhiên – Viện HL Khoa Học và Công Nghệ VN: 2007; Phần 2-Chương 4*, pp 169–193; Phần 3-Chương 3, pp 271–305.
37. Glinka, N. L. (Lê, M. Q., dịch). Hóa Học Đại Cương; *NXB Mir: 1988; Chương VI*, pp 198–236.
38. Dahl, M.; Liu, Y.; Yin, Y. Composite Titanium Dioxide Nanomaterial. *ACS AuthorChoice* 2014, 114, 9853–9889.
39. Nguyễn, T. T. Nghiên Cứu Chế Tạo Hạt Nano Cấu Trúc Lõi Vỏ Nhằm Ứng Dụng Trong Y-Sinh. *Luận văn Thạc sĩ Trường Đại Học Công Nghệ*, 2012.
40. Younesi, H.; et al. Synthesis of Magnetic Core-Shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ Nanoparticles from Electric Arc Furnace Dust for Photocatalytic Degradation of Steel Mill Wastewater. *RSC Adv.* 2017, 7, 19391–19405.
41. Islam, S.; Kusumoto, Y.; Al-Mamun, A.; Horie, Y. Photocatalytic and AC Magnetic-Field Induced Enhanced Cytotoxicity of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ Core-Shell Nanocomposites Against HeLa Cells. *Catal. Commun.* 2011, 16, 39–44.
42. Rana, S.; Srivastava, R. S.; Sorensson, M. M.; Misra, R. D. K. Synthesis and Characterization of Nanoparticles with Magnetic Core and Photocatalytic Shell: Anatase $\text{TiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ System. *Mater. Sci. Eng. B* 2005, 119, 144–151.
43. Ao, Y.; Xu, J.; Fu, D.; Shen, X.; Yuan, C. A Novel Magnetically Separable Composite Photocatalyst: Titania-Coated Magnetic Activated Carbon. *Sep. Purif. Technol.* 2008, 61, 436–441.
44. Niyafar, M.; Hasanpour, A.; Mohammadpour, H.; Amighian, J. Capped and Coupled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ Nanopowder System Fabricated by Sol-Gel and Non-Thermal Method. *Phys. Status Solidi* 2013, 210 (6), 1190–1194.

45. Zhang, Q.; et al. A Facile Approach for the Synthesis of Magnetic Separable $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ Core-Shell Nanocomposites as Highly Recyclable Photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 288, 51–59.
46. Fan, H.; et al. Facile Synthesis of Uniformly Loaded $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2/\text{RGO}$ Ternary Hybrids for Enhanced Photocatalytic Activities. *Opt. Mater.* 2021, 111, 110582.
47. Boruah, P. K.; Das, M. R. Dual Responsive Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2/\text{Graphene}$ Nanocomposite as an Artificial Nanozyme for the Colorimetric Detection and Photodegradation of Pesticide in an Aqueous Medium. *J. Hazard. Mater.* 2020, 385, 121516.
48. Gnanasekaran, L.; et al. Nanosized Fe_3O_4 Incorporated on a TiO_2 Surface for the Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *J. Photochem. Photobiol. B* 2019, 287, 110967.
49. Nguyễn, Q. H.; Đặng, V. P. Công Nghệ Bức Xạ Xử Lý Môi Trường: Nước, Nước Thải và Bùn Thải; *NXB Khoa Học Tự Nhiên và Công Nghệ: 2018; Chương 1*, pp 7–33.
50. Nguyễn, Q. H. Công Nghệ Bức Xạ Biến Tính Vật Liệu Polyme; *NXB Đại Học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh: 2017; Chương 1–4*, pp 12–132.
51. Sun, Y.; Chmielewski, A. G. Applications of Ionizing Radiation in Materials Process; *Institute of Nuclear Chemistry and Technology: 2017; Vol. 2, Chapters 1–10*, pp 6–249.
52. Lee, C.-J.; et al. A Comparison Method of Silver Nanoparticles Prepared by the Gamma Irradiation and In Situ Reduction Methods. *Radiat. Phys. Chem.* 2010, 31 (7), 1993–1996.
53. El-Batal A., I.; et al. Impact of Silver and Selenium Nanoparticles Synthesized by Gamma Irradiation and Their Physiological Response on Early Blight Disease of Potato. *J. Chem. Pharm. Res.* 2016, 8(4), 934-951.
54. Nguyễn, N. D.; et al. Chế Tạo Vàng Nano Điều Chính Tăng Kích Thước Hạt Bằng Phương Pháp Chiếu Xạ Gamma Co-60 và Khảo Sát Hiệu Ứng Chống Oxy Hóa. *Tạp Chí Khoa Học và Công Nghệ* 2014, 52 (2), 221–228.

55. Flores-Rojas, G. G.; López-Saucedo, F.; Bucio, E. Gamma-Irradiation Applied in the Synthesis of Metallic and Organic Nanoparticles: A Short Review. *Radiat. Phys. Chem.* 2020, 169, 107962.
56. Belloni, J. Nucleation, Growth, and Properties of Nanoclusters Studied by Radiation Chemistry: Application to Catalysis. *Catal. Today* 2006, 113 (3), 141–156.
57. Wang, W.; et al. Titanium Dioxide Nanotube Arrays Modified with a Nanocomposite of Silver Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide for Electrochemical Sensing. *Microchim. Acta* 2014, 181 (11), 1325–1331.
58. Faraji, M.; Mohaghegh, N. J. S.; Ag/TiO₂-Nanotube Plates Coated with Reduced Graphene Oxide as Photocatalysts. *Sci. Technol.* 2016, 288, 144–150.
59. Hareesh, K.; et al. Synthesis of Ag-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite by Gamma Radiation Assisted Method and Its Photocatalytic Activity. *Vacuum* 2016, 124, 40–45.
60. Pichaimuthu, K.; et al. Silver Nanoparticles Decorated on Graphene Oxide Sheets for Electrochemical Detection of Ascorbic Acid (AA) in Human Urine Sample. *J. Electrochem. Soc.* 2018, 13 (8), 7859–7869.
61. Hoàng, N. *Hóa Học Vô Cơ – Tập 3*; NXB Giáo Dục: 2003; pp 65–66.
62. Tuấn, N. Q.; Lộc, L. C.; Thoảng, H. S. Nghiên Cứu Các Chất Quang Xúc Tác TiO₂ Được Biến Tính Bằng Fe₂O₃ Bằng Phương Pháp Sol-Gel. *Vietnam J. Chem.* 2014, 47 (3), 292.
63. Parveen, A.; Roy, A.; Rao, S. Biosynthesis and Characterization of Silver Nanoparticles from *Cassia auriculata* Leaf Extract and In Vitro Evaluation of Antimicrobial Activity. *IJABPT* 2012, 3, 222–228.
64. Dai, X.; et al. Functional Silver Nanoparticle as a Benign Antimicrobial Agent That Eradicates Antibiotic-Resistant Bacteria and Promotes Wound Healing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8 (39), 25798–25807.
65. Thirumurugan, G.; Dhanaraju, M. D. Silver Nanoparticles: Real Antibacterial Bullets. *Antimicrobial Agents; IntechOpen*, 2012; Ch. 20, 407–422.
66. Kędziora, A.; et al. Similarities and Differences Between Silver Ions and Silver in Nanoforms as Antibacterial Agents. *J. Mol. Sci.* 2018, 19 (2), 444.

67. Lok, C.-N.; et al. Proteomic Analysis of the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles. *J. Proteome Res.* 2006, 5 (4), 916–924.
68. Lok, C.-N.; et al. Silver Nanoparticles: Partial Oxidation and Antibacterial Activities. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* 2007, 12 (4), 527–534.
69. Du, H.; et al. Systems-Level Analysis of *Escherichia coli* Response to Silver Nanoparticles: The Roles of Anaerobic Respiration in Microbial Resistance. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2012, 424 (4), 657–662.
70. Park, H.-J.; et al. Silver-Ion-Mediated Reactive Oxygen Species Generation Affecting Bactericidal Activity. *Water Res.* 2009, 43 (4), 1027–1032.
71. Morones-Ramirez, J. R.; et al. Silver Enhances Antibiotic Activity Against Gram-Negative Bacteria. *Sci. Transl. Med.* 2013, 5 (190), 19081.
72. Cuin, A.; et al. Synthesis, X-ray Structure and Antimycobacterial Activity of Silver Complexes with α -Hydroxycarboxylic Acids. *J. Inorg. Biochem.* 2007, 101 (2), 291–296.
73. Cao, H.; et al. Biological Actions of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Controlled by Micro-Galvanic Effects. *Biomaterials* 2011, 32 (3), 693–705.
74. Choi, O.; Hu, Z. Size Dependent and Reactive Oxygen Species Related Nanosilver Toxicity to Nitrifying Bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42 (12), 4583–4588.
75. Li, W.-R.; et al. Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles on *Staphylococcus aureus*. *BioMetals* 2011, 24 (1), 135–141.
76. Méndez-Vilas, A. Microbial Pathogens and Strategies for Combating Them: Science, Technology and Education; *Formatex Research Center, Badajoz*: 2013, Vol 1, 3-60.
77. Vu, N. D. K.; Pham, T. L. T.; Tran, M. H. T.; Tran, T. V.; Vo, D. K. N. Graphene Oxide and Graphene Oxide-TiO₂ Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Rhodamine B Photodegradation Investigation. *J. Nanoscience Nanotechnol.* 2021, 21 (3), 1507–1516.

78. Sadat, M. E.; et al. Effect of Spatial Confinement on Magnetic Hyperthermia via Dipolar Interactions in Fe₃O₄ Nanoparticles for Biomedical Applications. *Mater. Sci. Eng. C* 2014, 42, 52–63.
79. Du, D.; et al. Magnetic Fe₃O₄@TiO₂ Nanoparticles-Based Test Strip Immunosensing Device for Rapid Detection of Phosphorylated Butyrylcholinesterase. *Biosens. Bioelectron.* 2013, 50, 486–491.
80. Jiang, G.; et al. TiO₂ Nanoparticles Assembled on Graphene Oxide Nanosheets with High Photocatalytic Activity for Removal of Pollutants. *Carbon* 2011, 49 (8), 2693–2701.
81. Perera, S. D.; et al. Hydrothermal Synthesis of Graphene-TiO₂ Nanotube Composites with Enhanced Photocatalytic Activity. *ACS Catal.* 2012, 2 (6), 949–956.
82. Li, J.; et al. Radiation Induced Reduction: An Effective and Clean Route to Synthesize Functionalized Graphene. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 7775–7781.
83. Aherne, D.; Ledwith, D. M.; Gara, M.; Kelly, J. M. Optical Properties and Growth Aspects of Silver Nanoprisms Produced by a Highly Reproducible and Rapid Synthesis at Room Temperature. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 2005–2016.
84. López Zavala, M. Á.; Lozano Morales, S. A.; Ávila-Santos, M. Synthesis of Stable TiO₂ Nanotubes: Effect of Hydrothermal Treatment, Acid Washing, and Annealing Temperature. *Heliyon* 2017, 3 (11), e00456.
85. Nguyễn, T. H. Tính Chất và Phản Ứng của Hợp Chất Phối Trí; NXB Đại Học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh: 2004; Chương 2, pp 137–252.
86. Hoàng, N. C. Phân Tích Polyme Bằng Các Phương Pháp Nhiệt DSC-TGA-DMA; NXB Đại Học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh: 2019; Chương 2, pp 121–158.
87. Maharana, D.; et al. Electrochemical Degradation of Rhodamine B over Ti/SnO₂-Sb Electrode. *Water Environ. Res.* 2015, 87 (4), 304–311.
88. Wang, J.-C.; et al. Natural Sunlight Driven Highly Efficient Photocatalysis for Simultaneous Degradation of Rhodamine B and Methyl Orange Using I/C Co-Doped TiO₂ Photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* 2018, 360, 356–363.

89. Borges, M. E.; et al. Photocatalysis with Solar Energy: Sunlight-Responsive Photocatalyst Based on TiO₂ Loaded on a Natural Material for Wastewater Treatment. *Sol. Energy* 2016, 135, 527–535.
90. Nagaraja, R.; et al. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye Under UV/Solar Light Using ZnO Nanopowder Synthesized by Solution Combustion Route. *Powder Technol.* 2012, 215–216, 91–97.
91. Lu, J.; et al. Synthesis of Fe₃O₄/Graphene/TiO₂ Composites for the Highly Selective Enrichment of Phosphopeptides from Biological Samples. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5 (15), 7330–7334.
92. Rattana; et al. Preparation and Characterization of Graphene Oxide Nanosheets. *Procedia Eng.* 2012, 32, 759–764.
93. Çiplak, Z.; Yildiz, N.; Çalimli, A. Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2015, 23 (4), 361–370.
94. Kumar, V.; et al. Facile, Rapid, and Upscaled Synthesis of Green Luminescent Functional Graphene Quantum Dots for Bioimaging. *RSC Adv.* 2014, 4 (40), 21101–21107.
95. Lee, A. Y.; et al. Raman Study of D* Band in Graphene Oxide and Its Correlation with Reduction. *Appl. Surf. Sci.* 2021, 536, 147990.
96. Choi, Y. J.; et al. A Novel Biomolecule-Mediated Reduction of Graphene Oxide: A Multifunctional Anti-Cancer Agent. *Molecules* 2016, 21 (3), 375.
97. Brahmayya, M.; Dai, S. A.; Suen, S.-Y. Sulfonated Reduced Graphene Oxide Catalyzed Cyclization of Hydrazides and Carbon Dioxide to 1,3,4-Oxadiazoles Under Sonication. *Sci. Rep.* 2017, 7 (1), 4675.
98. Dimiev, A. M.; Eigler, S. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications; *John Wiley & Sons*: 2016, Ch.2, 36-84.
99. Khashan, S.; et al. Novel Method for Synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ Core/Shell Nanoparticles. *Surf. Coat. Technol.* 2017, 322, 92–98.
100. Othman, S. H.; et al. TiO₂ Nanoparticles Prepared by MOCVD: Effect of Temperature, Flowrate, and Precursor. *Adv. Mater. Res.* 2013, 8 (1), 32–44.

101. Lu, W.-C.; Tseng, L.-C.; Chang, K.-S. Fabrication of TiO₂-Reduced Graphene Oxide Nanorod Composition Spreads Using Combinatorial Hydrothermal Synthesis and Their Photocatalytic and Photoelectrochemical Applications. *ACS Comb. Sci.* 2017, 19 (9), 585–593.
102. Shaikh, S. F.; Mane, R. S.; Min, B. K.; Hwang, Y. J.; Joo, O. D-Sorbitol-Induced Phase Control of TiO₂ Nanoparticles and Its Application for Dye-Sensitized Solar Cells. *Sci. Rep.* 2016, 6, 1–10.
103. Thongpool, V.; Phunpueok, A.; Jaiyen, S. Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity of Ternary Graphene-Fe₃O₄:TiO₂. *Dig. J. Nanomater. Bios.* 2018, 13, 499–504.
104. Kar, K. K.; et al. Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Adsorption of Arsenic(III) by Reduced Graphene Oxide (rGO)-Metal Oxide (TiO₂/Fe₃O₄) Based Nanocomposites. *RSC Adv.* 2015, 5, 73249–73260.
105. Khalil, A.; Elkaliuoby, M.; Elkhatib, A. Synergistic Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles and Extremely Low-Frequency Pulsed Magnetic Fields on *Klebsiella pneumoniae*. *J. Appl. Biol. Biotechnol.* 2018, 6 (6), 39–45.
106. Manalu, S. P.; et al. Synthesis of Ternary g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/TiO₂ Nanotube Composite Photocatalysts for the Decolorization of Dyes Under Visible Light and Direct Sunlight Irradiation. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 7 (6), 493–505.
107. Naji, S. A.; et al. Effects of Incorporation of 2.5 and 5 wt% TiO₂ Nanotubes on Fracture Toughness, Flexural Strength, and Microhardness of Denture Base Poly Methyl Methacrylate (PMMA). *J. Adv. Prosthodont.* 2018, 10 (2), 113–121.
108. Schulte, K. L.; DeSario, P. A.; Gray, K. A. Effect of Crystal Phase Composition on the Reductive and Oxidative Abilities of TiO₂ Nanotubes Under UV and Visible Light. *Appl. Catal. B Environ.* 2010, 97 (3), 354–360.
109. Naresh-Kumar, G.; et al. Metrology of Crystal Defects Through Intensity Variations in Secondary Electrons from the Diffraction of Primary Electrons in a Scanning Electron Microscope. *Ultramicroscopy* 2020, 213, 112977.

110. Rao, Y. N.; et al. Gamma Irradiation Route to Synthesis of Highly Re-Dispersible Natural Polymer Capped Silver Nanoparticles. *Radiat. Phys. Chem.* 2010, 79 (12), 1240–1246.
111. Liang, Y. Q.; et al. Silver Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanotubes as Active Catalyst for Ethanol Oxidation. *J. Catal.* 2011, 278 (2), 276–287.
112. Kora, A. J.; Arunachalam, J. Green Fabrication of Silver Nanoparticles by Gum Tragacanth (*Astragalus gummifer*): A Dual Functional Reductant and Stabilizer. *J. Nanomater.* 2012, 2012, 869765.
113. Chen, X.; et al. Dual Action Antibacterial TiO₂ Nanotubes Incorporated with Silver Nanoparticles and Coated with a Quaternary Ammonium Salt (QAS). *Surf. Coat. Technol.* 2013, 216, 158–165.
114. León, A.; et al. FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol. *Appl. Sci.* 2017, 7.
115. Atta, N. F.; et al. Graphene Prepared by Gamma Irradiation for Corrosion Protection of Stainless Steel 316 in Chloride Containing Electrolytes. *RSC Adv.* 2015, 5 (88), 71627–71636.
116. Stobinski, L.; et al. Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Studied by the XRD, TEM and Electron Spectroscopy Methods. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2014, 195, 145–154.
117. Thema, F. T.; et al. Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide. *J. Chem.* 2013, 2013, 150536.
118. Fu, C.; et al. Evaluation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013, 8, 6269–6280.
119. Song, P.; et al. Graphene Oxide Modified TiO₂ Nanotube Arrays: Enhanced Visible Light Photoelectrochemical Properties. *Nanoscale* 2012, 4 (5), 1800–1804.

120. Gao, Q.; et al. Fabrication of Hierarchically Structured Rutile TiO₂ Nanorods on Mica Particles and Their Superhydrophilic Coating Without UV Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 289, 281–288.
121. Verma, R.; Gangwar, J.; Srivastava, A. K. Multiphase TiO₂ Nanostructures: A Review of Efficient Synthesis, Growth Mechanism, Probing Capabilities, and Applications in Bio-Safety and Health. *RSC Adv.* 2017, 7 (70), 44199–44224.
122. Farah, K.; et al. Effect of Gamma Rays Absorbed Doses and Heat Treatment on the Optical Absorption Spectra of Silver Ion-Exchanged Silicate Glass. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2014, 323, 36–41.
123. Drzewiecka, W.; et al. Novel Approach Towards Synthesis of Silver Nanoparticles from *Myxococcus virescens* and Their Lethality on Pathogenic Bacterial Cells. *Austin J. Biotechnol. Bioeng.* 2014, 1, 1–7.
124. Chen, P.; et al. Synthesis of Silver Nanoparticles by γ -Ray Irradiation in Acetic Water Solution Containing Chitosan. *Radiat. Phys. Chem.* 2007, 76 (7), 1165–1168.
125. Vanaja, M.; Annadurai, G. *Coleus aromaticus* Leaf Extract Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and Its Bactericidal Activity. *Appl. Nanosci.* 2013, 3 (3), 217–223.
126. Maurya, A.; et al. Surface Functionalization of TiO₂ with Plant Extracts and Their Combined Antimicrobial Activities Against *E. faecalis* and *E. coli*. *J. Res. Updates Polym. Sci.* 2012, 1, 43–51.
127. Michalska, M.; Rogowska, R.; Brylewska, K.; Piszczek, P. The Effect of Surface Modification with Ag Nanoparticles on 21 nm TiO₂: Anatase/Rutile Material for Application in Photocatalysis. *Mater. Today Chem.* 2022, 26, 101123.
128. Liu, B.; Wang, J.; Zeng, Z.; Zeng, L.; Xu, F.; Mu, Y. Antibacterial Properties of Graphene-Based Nanomaterials. *Nanomaterials* 2019, 9 (5), 737.
129. Cao, N. M. T.; et al. Chitosan-anchored graphene oxide nanosheets: Synthesis under γ -irradiation and antibacterial potential, *Radiat. Phys. Chem.* 2025, 234, 112799.

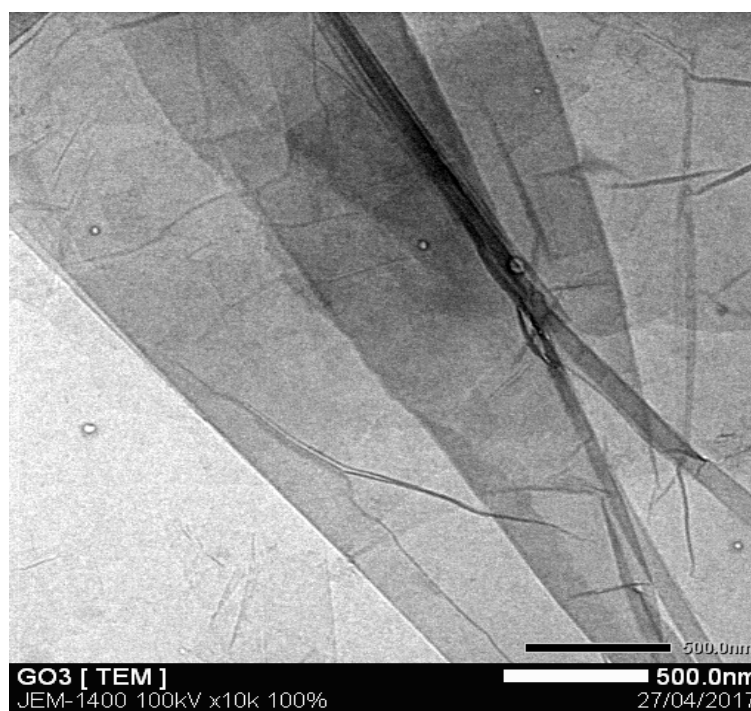
130. Ramesh, N.; et al. Progress in Photocatalytic Degradation of Industrial Organic Dye by Utilizing the Silver-Doped Titanium Dioxide Nanocomposite. *Heliyon* 2024, 10, e40998.
131. Yang, D.; et al. Synthesis of Ag/TiO₂ Nanotube Heterojunction with Improved Visible-light Photocatalytic Performance Inspired by Bioadhesion. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119(11), 5827-5835.
132. Abd El-Lateef, H. M.; et al. Green Synthesis of Silver-Incorporated Rutile TiO₂ for Enhanced Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin and Carmine G Dye Pollutants. *Catalyst* 2024, 14(12), 904.

PHỤ LỤC

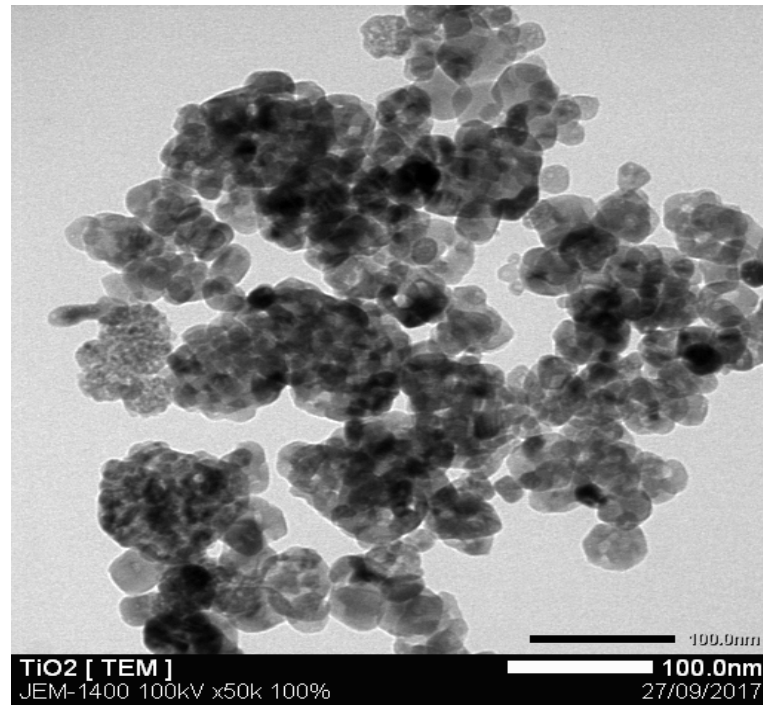
Ảnh chụp SEM của GO tổng hợp được



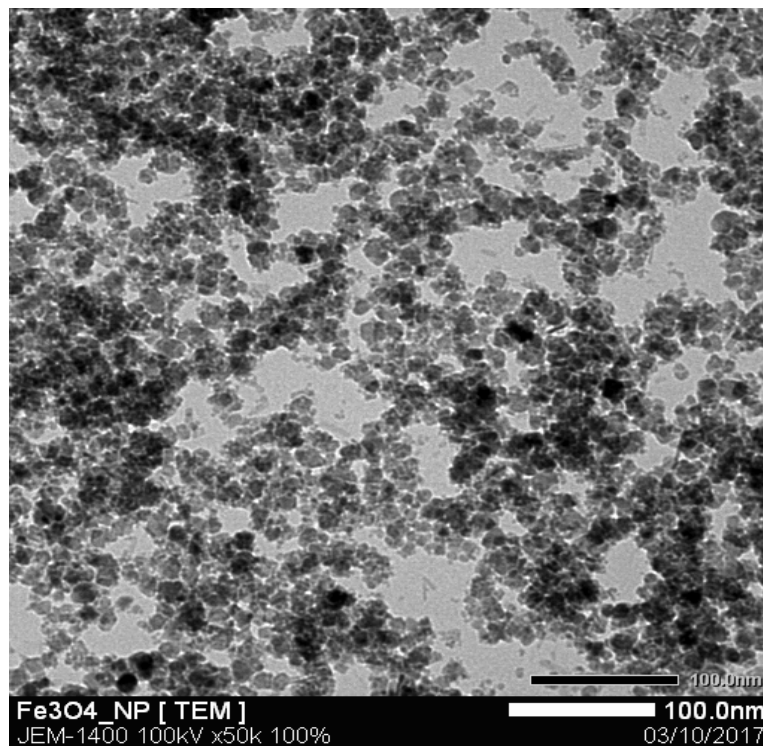
Ảnh chụp TEM của GO tổng hợp được:



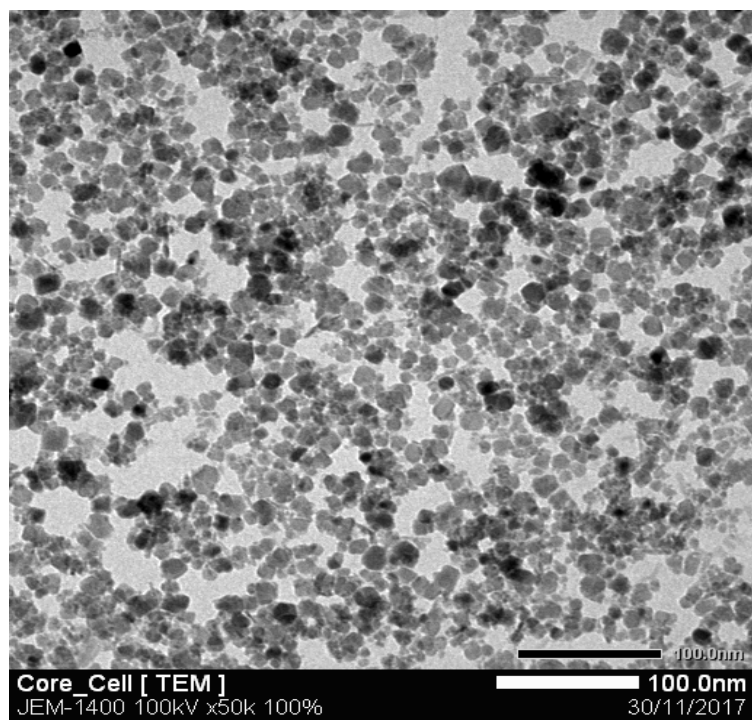
Ảnh TEM của TiO_2 NP:



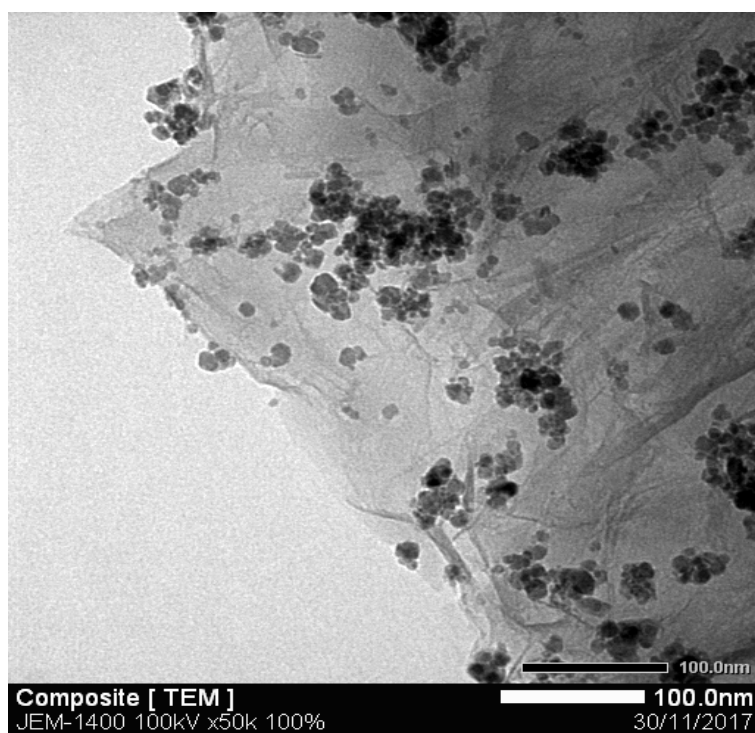
Ảnh TEM của Fe_3O_4 :

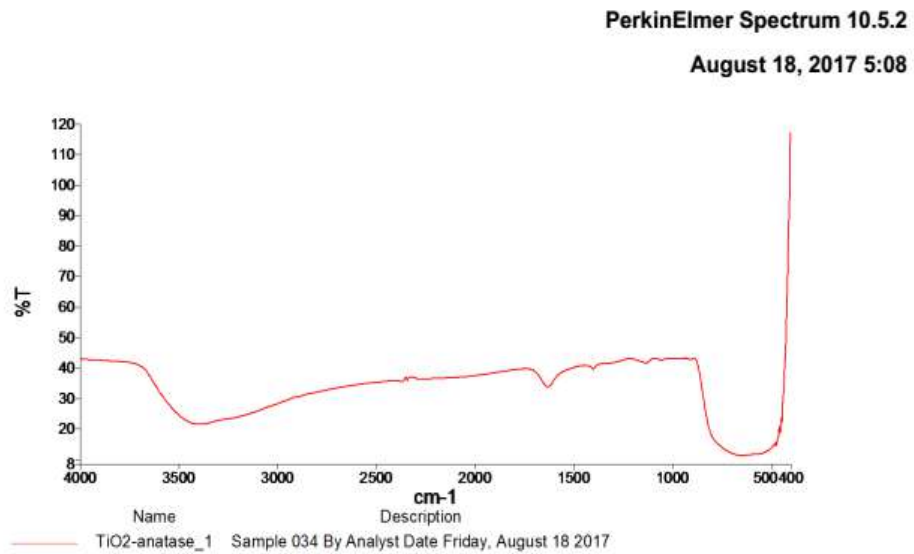


Ảnh TEM của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$:



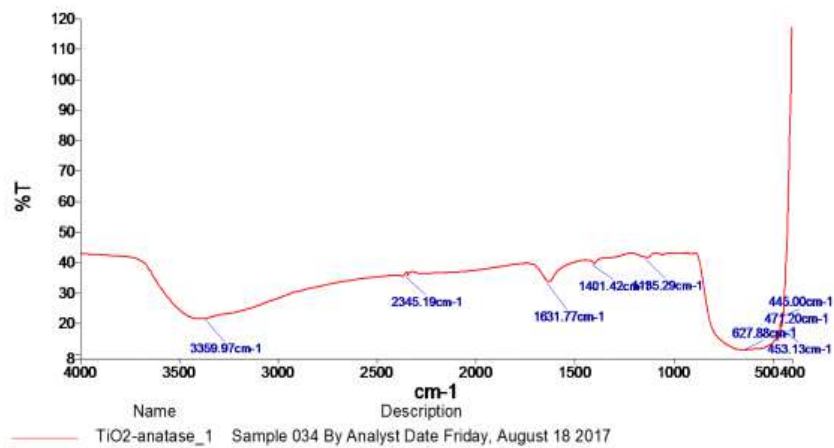
Ảnh TEM của GMT:



Phổ FTIR của TiO₂ NP

Peak Table Results

Result Spectrum



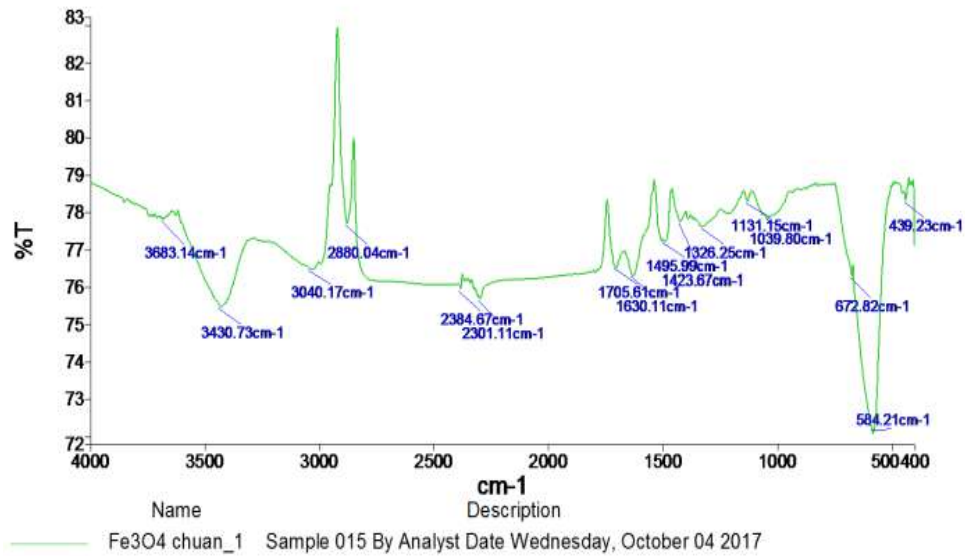
Peak Table

Peak Number	X (cm-1)	Y (%T)
1	3359.97	21.76
2	2345.19	35.71
3	1631.77	33.73
4	1401.42	39.64
5	1135.29	41.61
6	627.88	11.32
7	471.2	14.52
8	453.13	18.71
9	445	21.92

Phổ FTIR của Fe_3O_4 NP

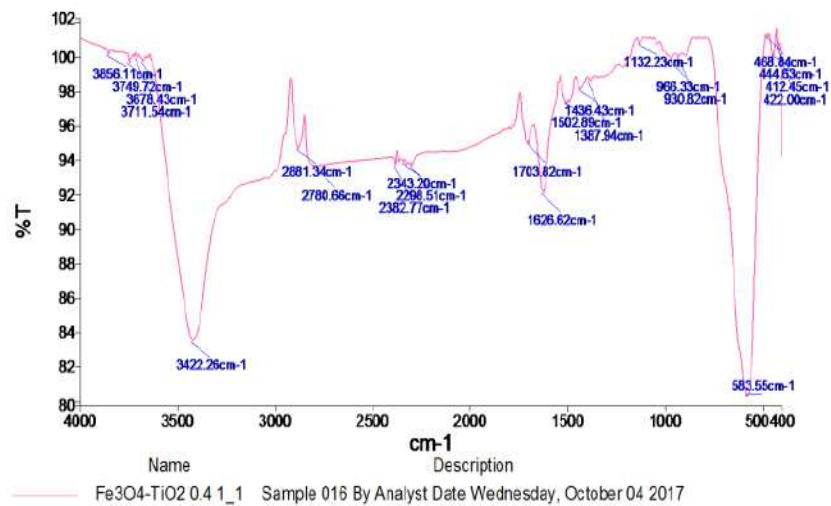
PerkinElmer Spectrum 10.5.2

October 3, 2017 22:58

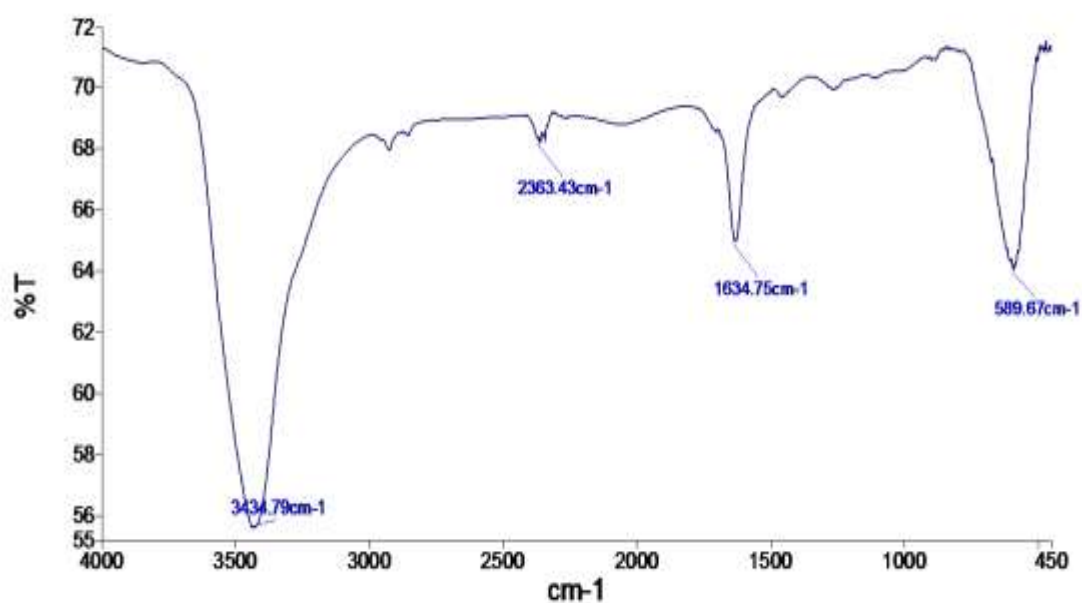
Phổ FTIR của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (MT):

PerkinElmer Spectrum 10.5.2

October 3, 2017 22:40

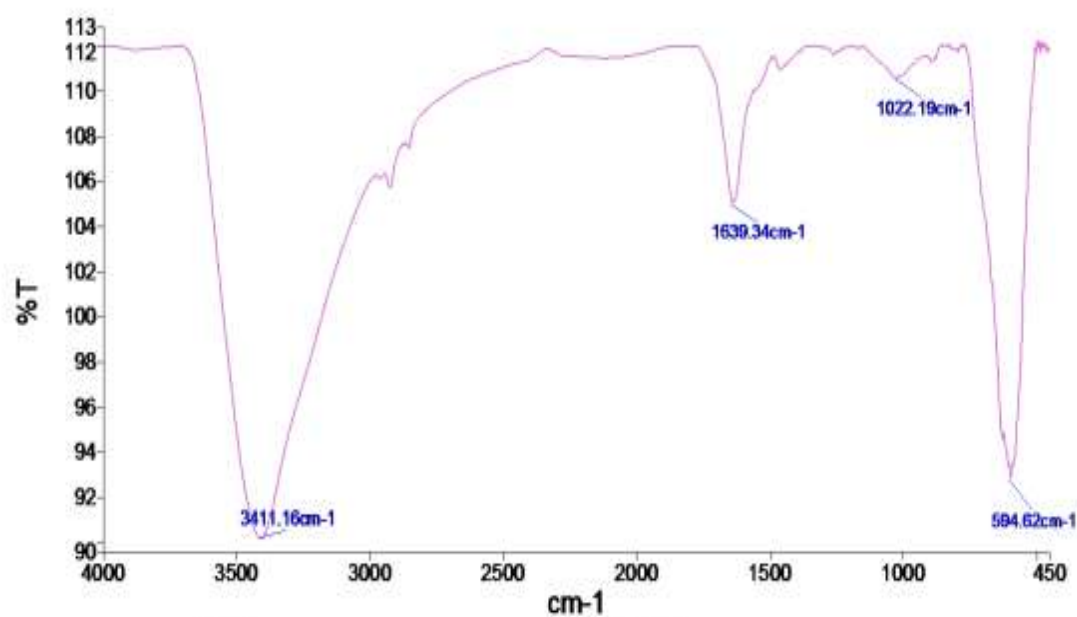


Spectrum



Name: Fe3O4-TiO2 0.8_001_1 Description: Sample 005 By Analyst Date Wednesday, October 25 2017

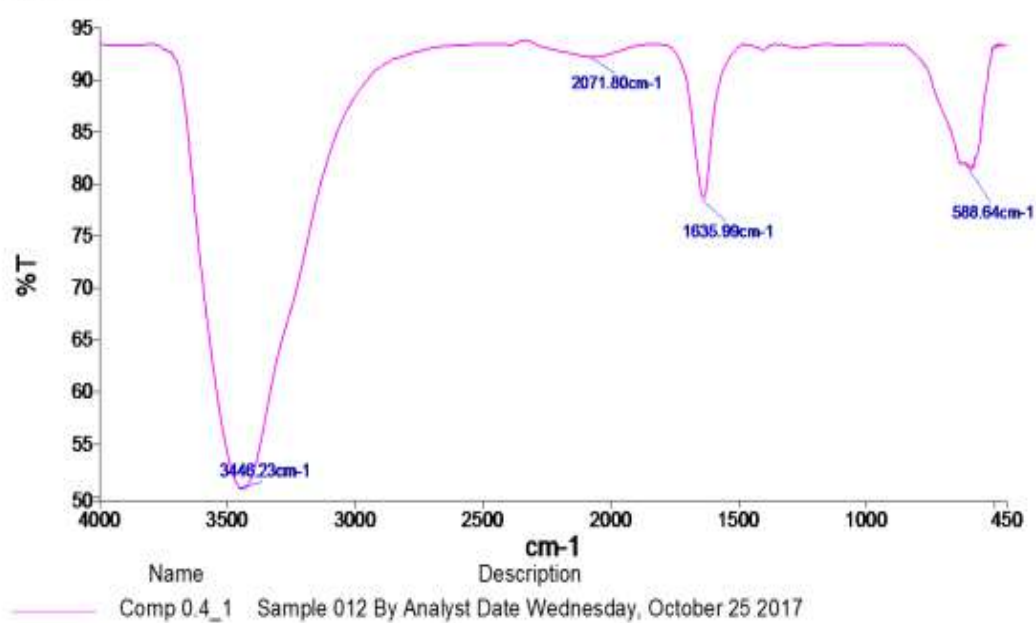
Spectrum



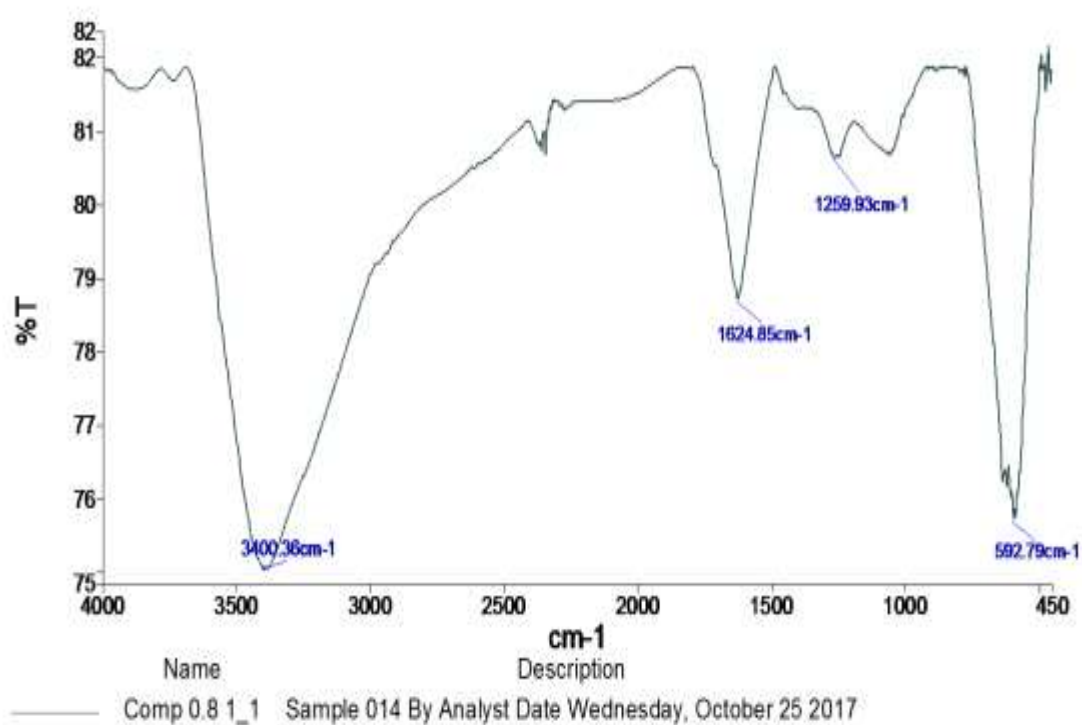
Name: Fe3O4-TiO2 1.2 1_1 Description: Sample 007 By Analyst Date Wednesday, October 25 2017

Phổ FTIR của GO-Fe₃O₄@TiO₂ (GMT):

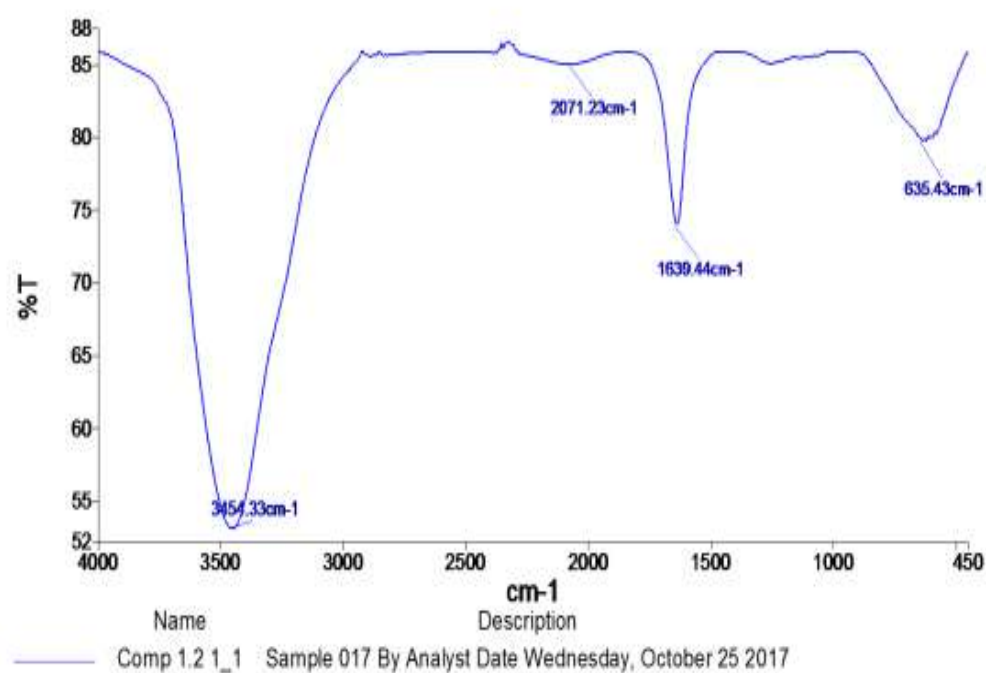
Spectrum



Spectrum

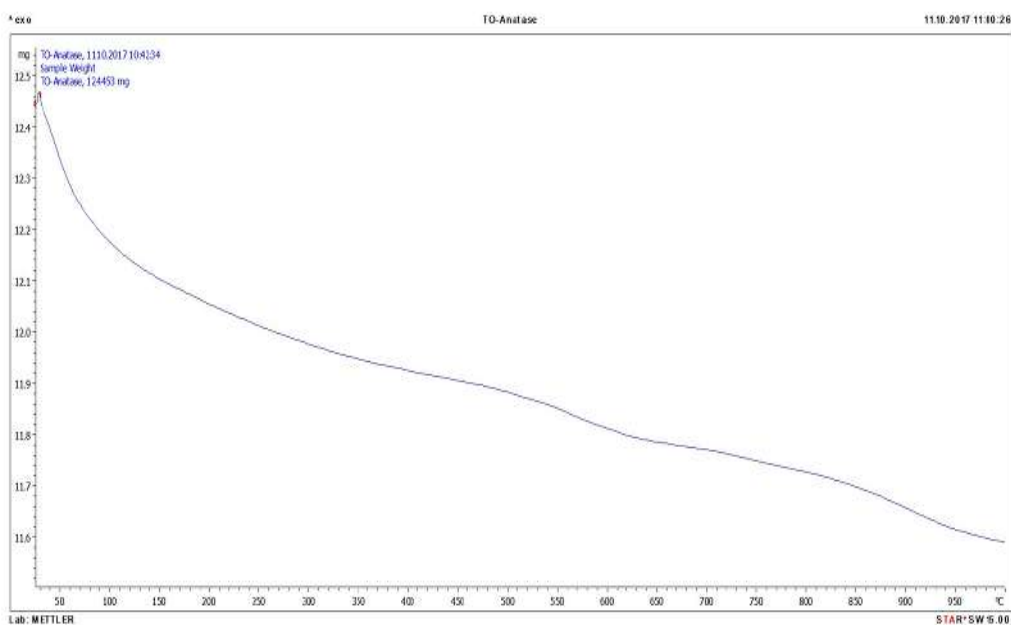


Spectrum



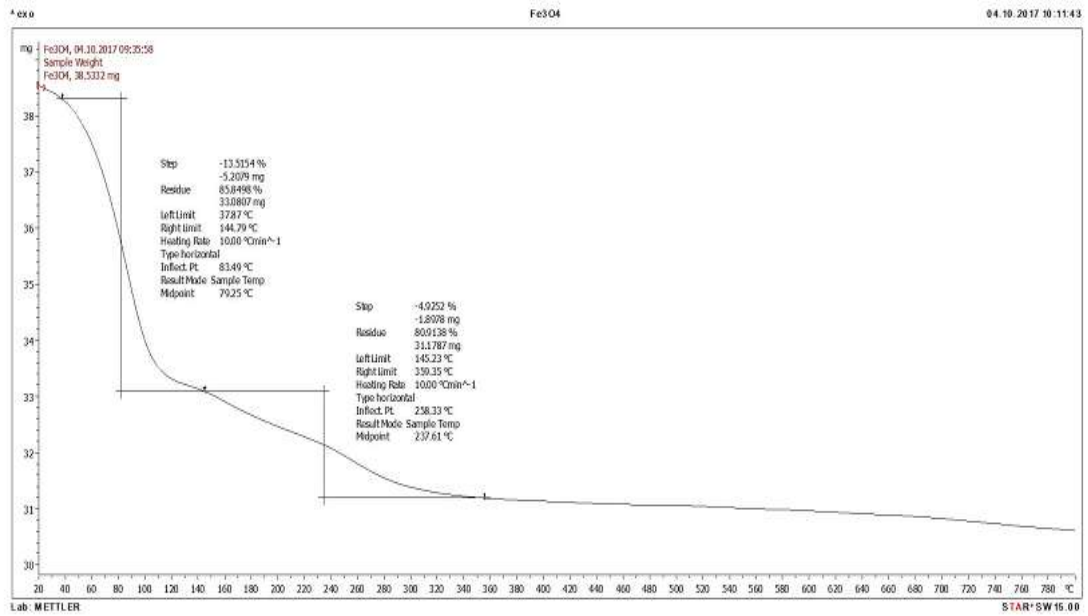
Phổ TGA của TiO_2NP

Evaluation: TO-Anatase, 11.10.2017 11:00:26



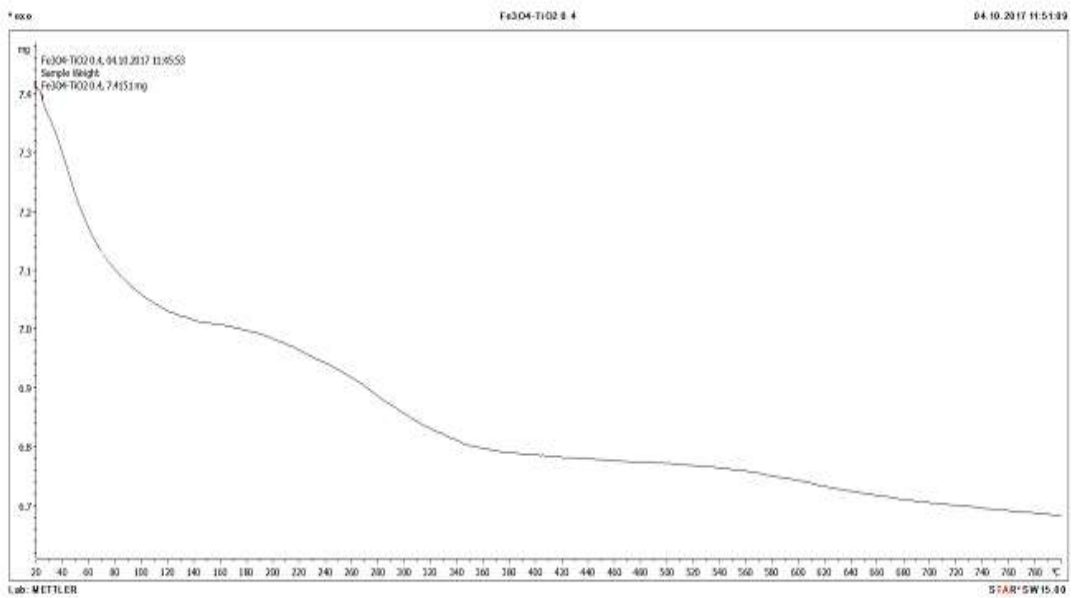
Phổ TGA của Fe_3O_4 NP

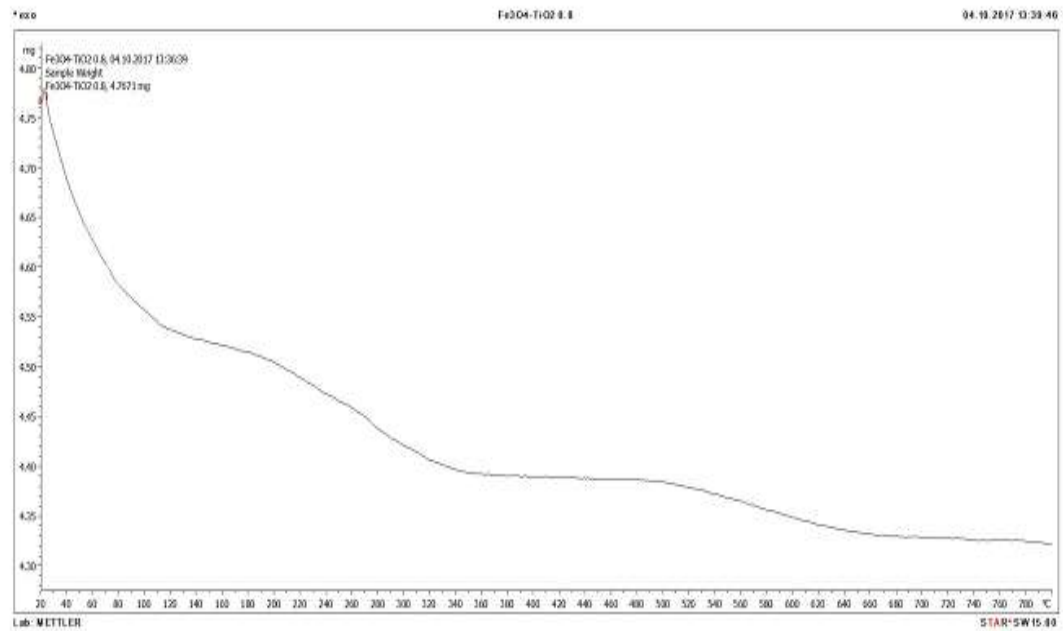
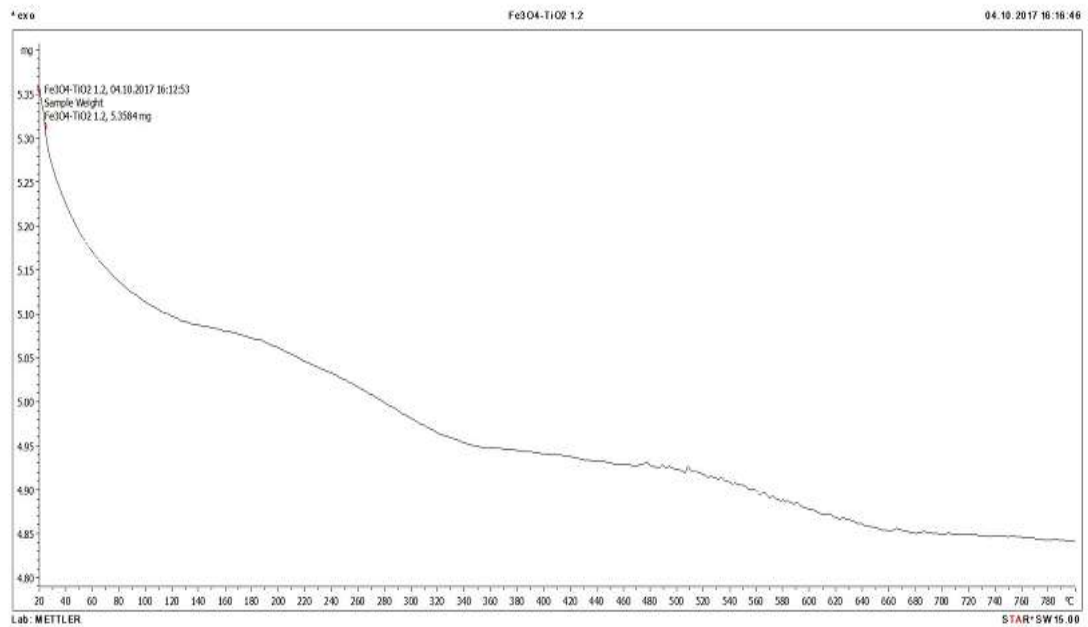
Evaluation: Fe_3O_4 , 04.10.2017 10:11:43



Phổ TGA của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (MT)

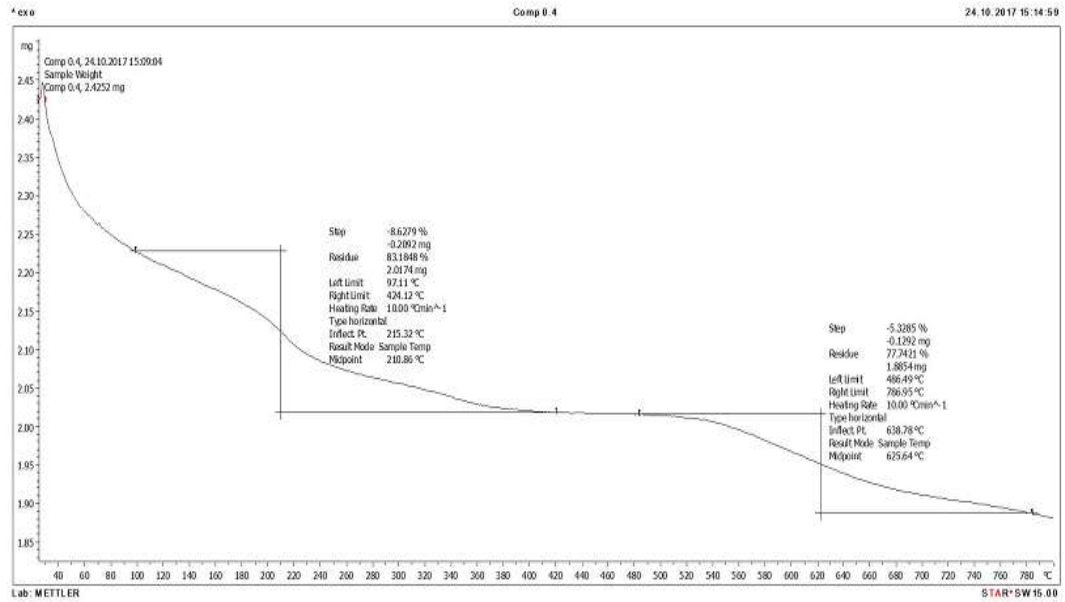
Evaluation: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 0.4, 04.10.2017 11:51:09



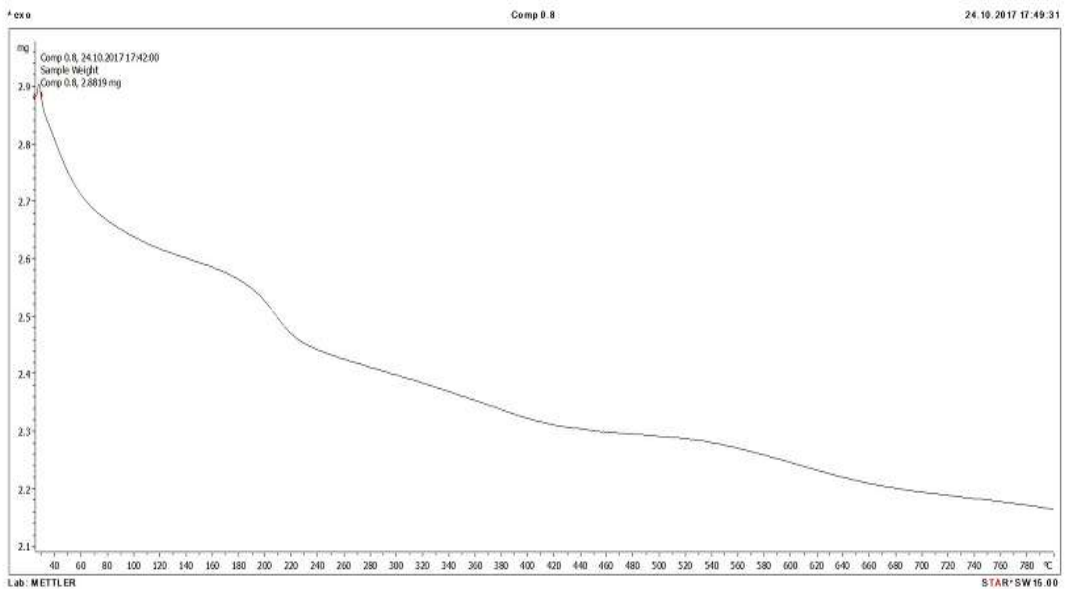
Evaluation: Fe₃O₄-TiO₂ 0.8, 04.10.2017 13:39:46**Evaluation: Fe₃O₄-TiO₂ 1.2, 04.10.2017 16:16:46**

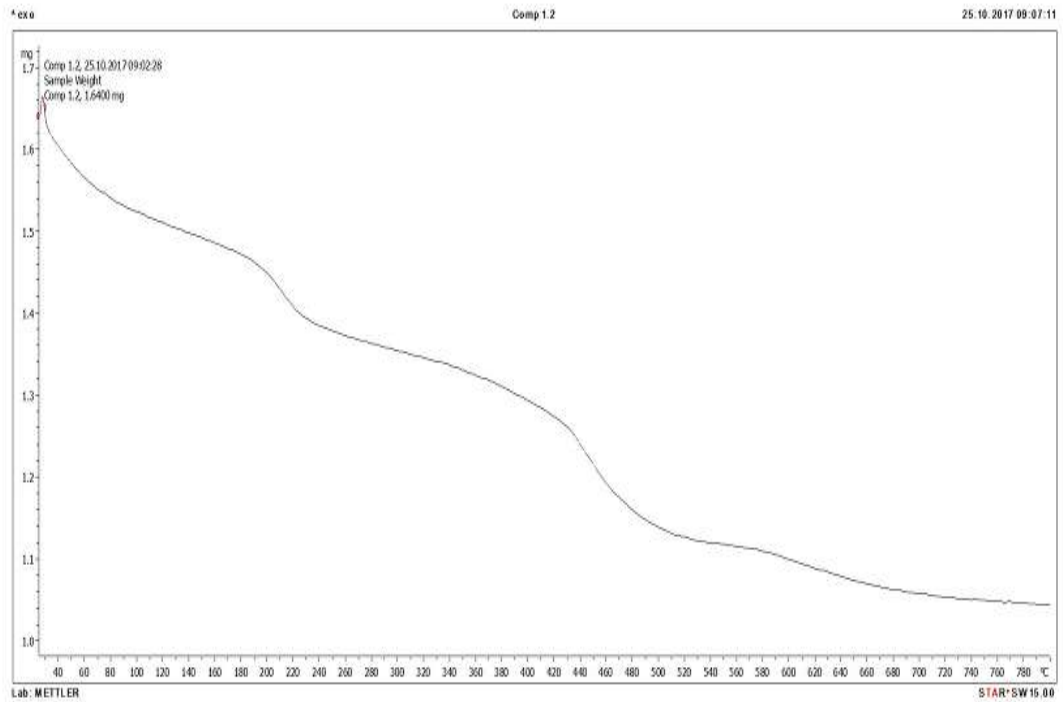
Phổ TGA của $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$

Evaluation: Comp 0.4, 24.10.2017 15:14:59

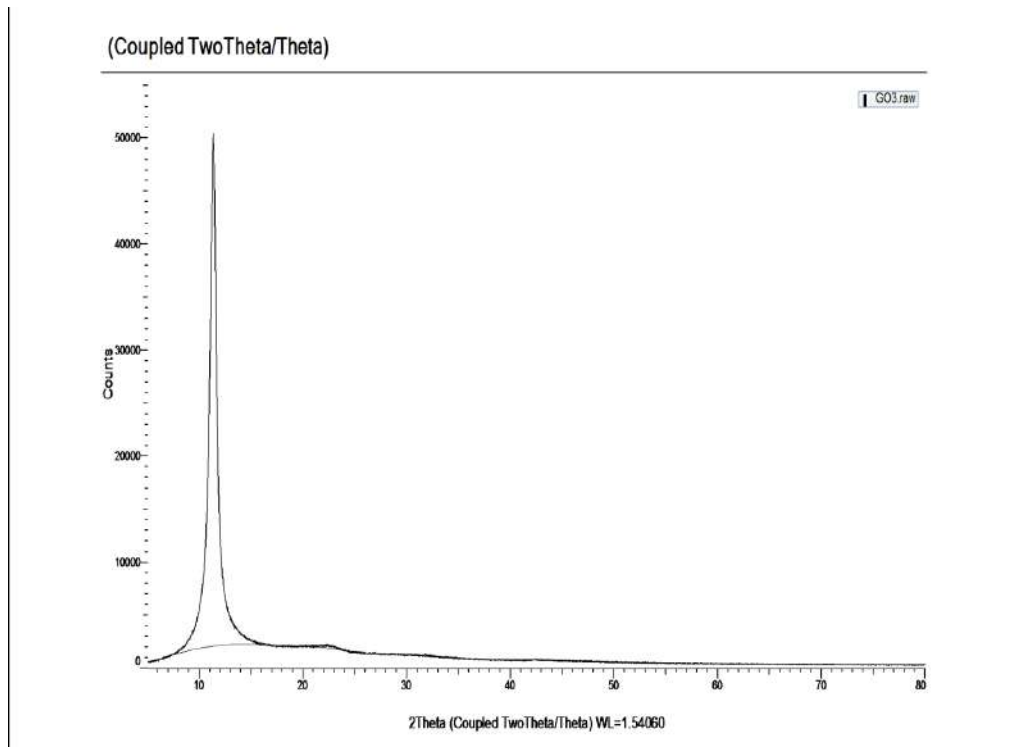


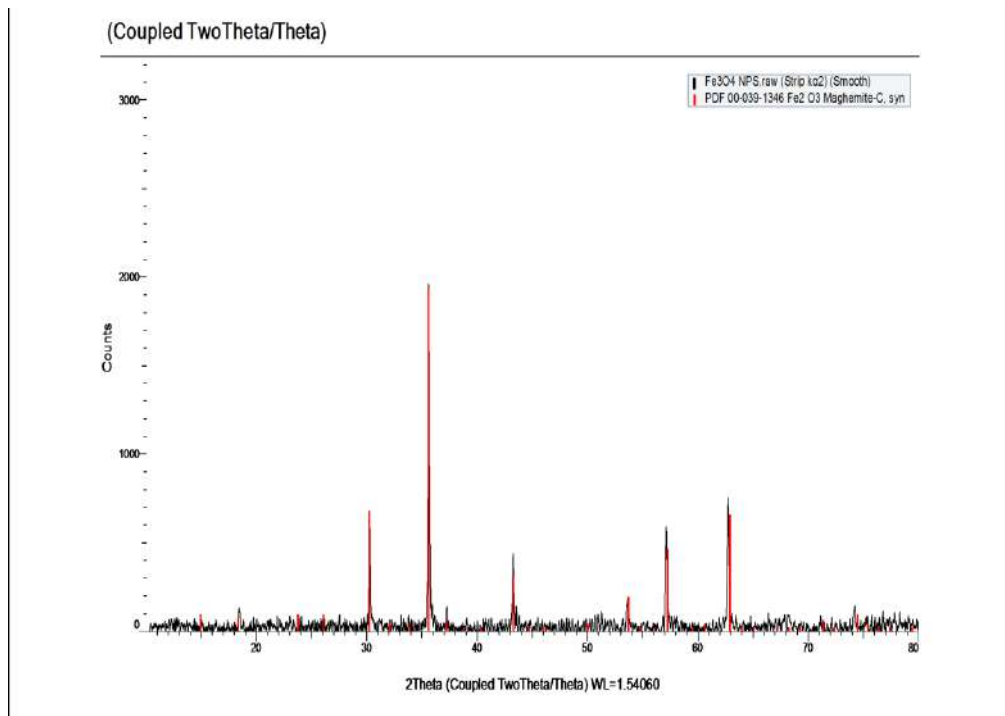
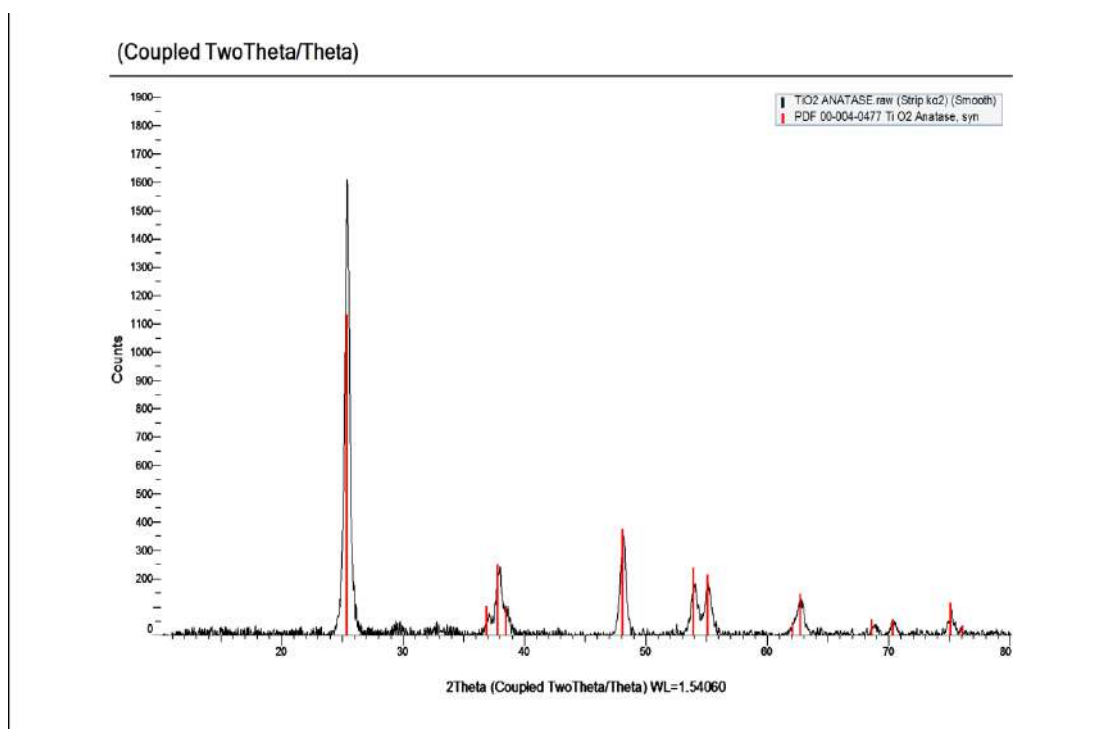
Evaluation: Comp 0.8, 24.10.2017 17:49:31

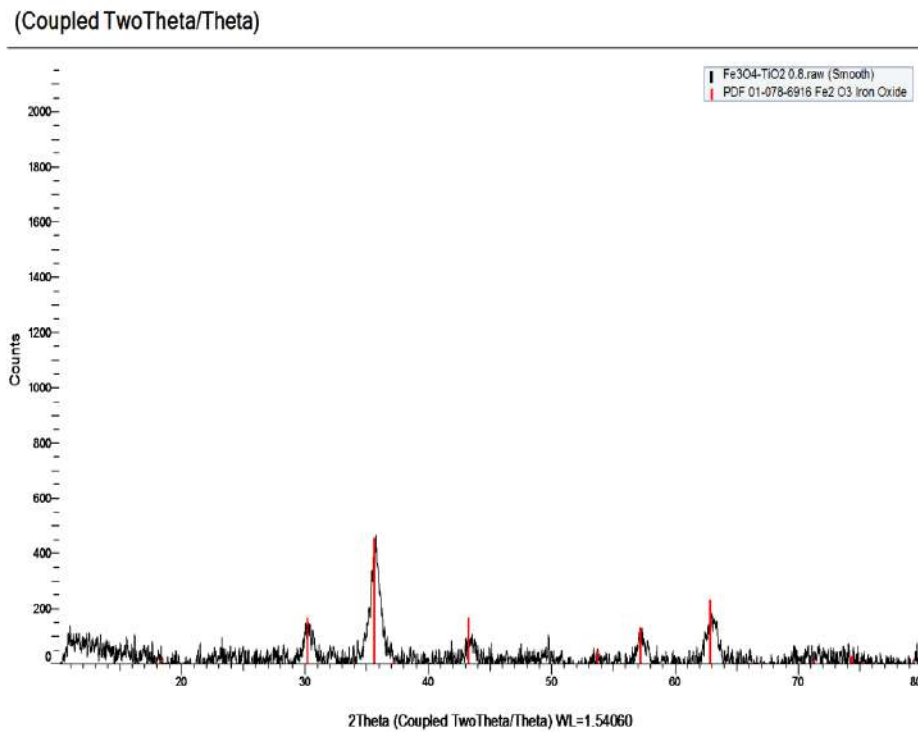
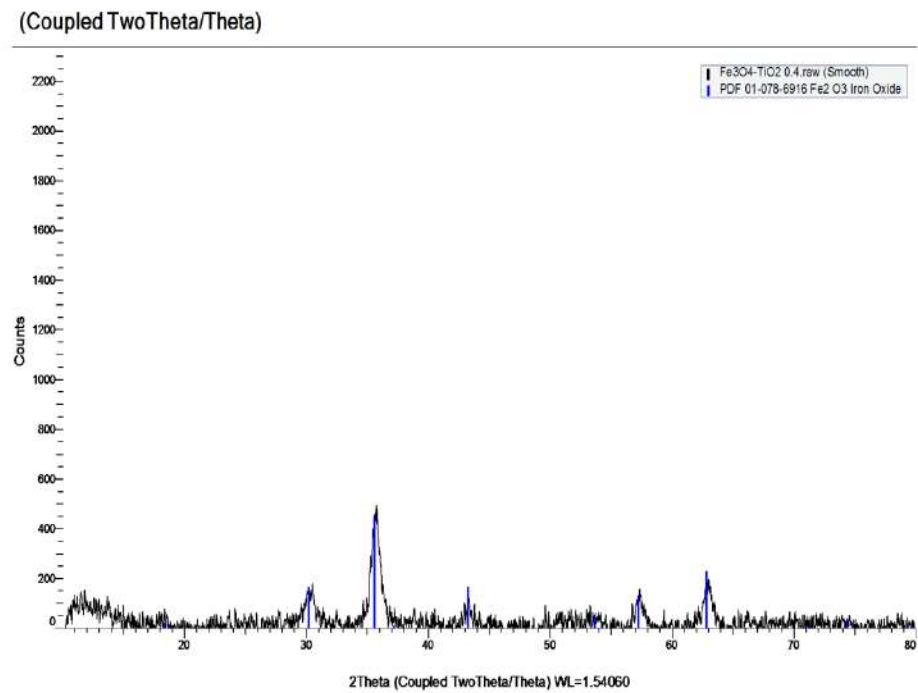


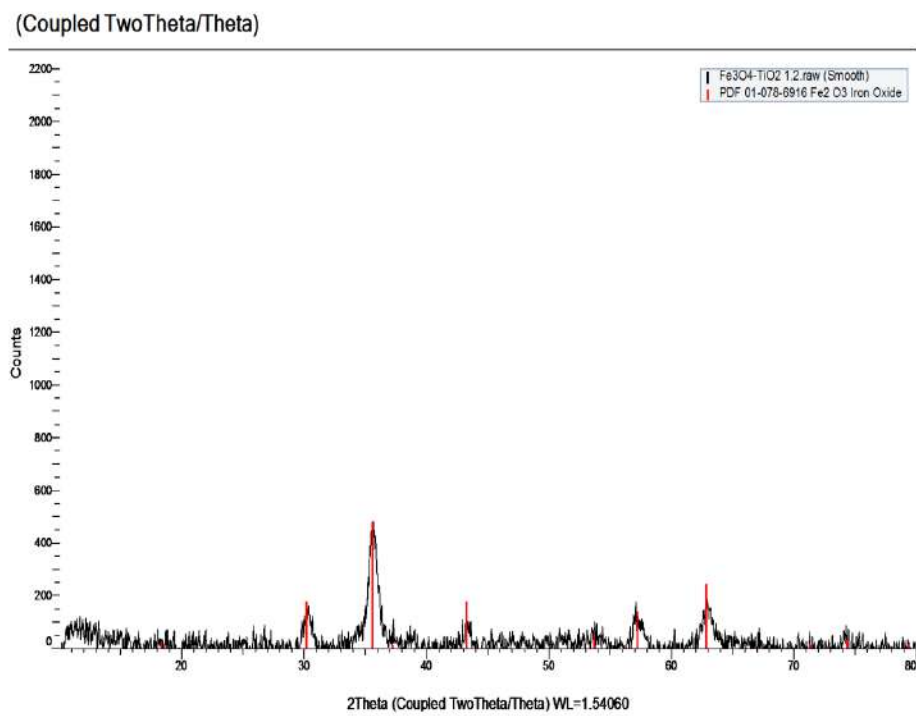
Evaluation: Comp 1.2, 25.10.2017 09:07:11

Phổ XRD của GO

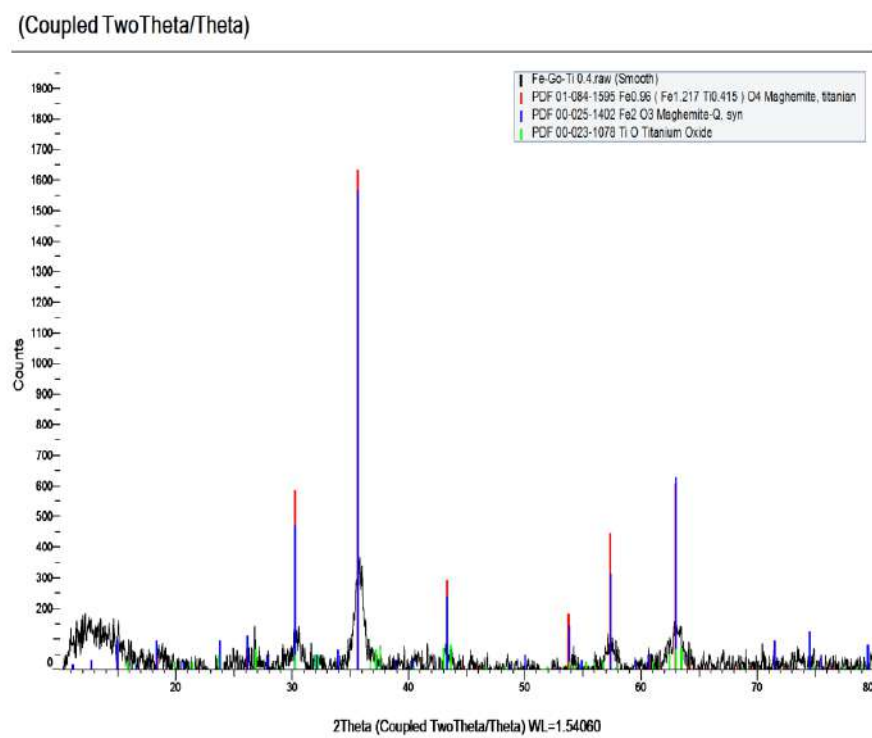


Phổ XRD của Fe_3O_4 NPPhổ XRD của TiO_2 NP

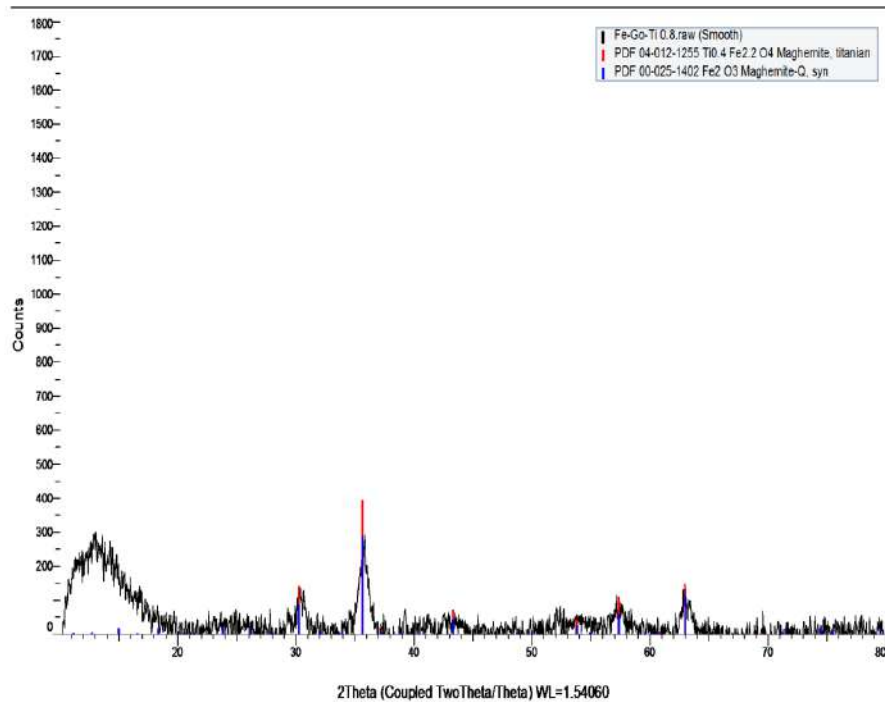
Phổ XRD của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 



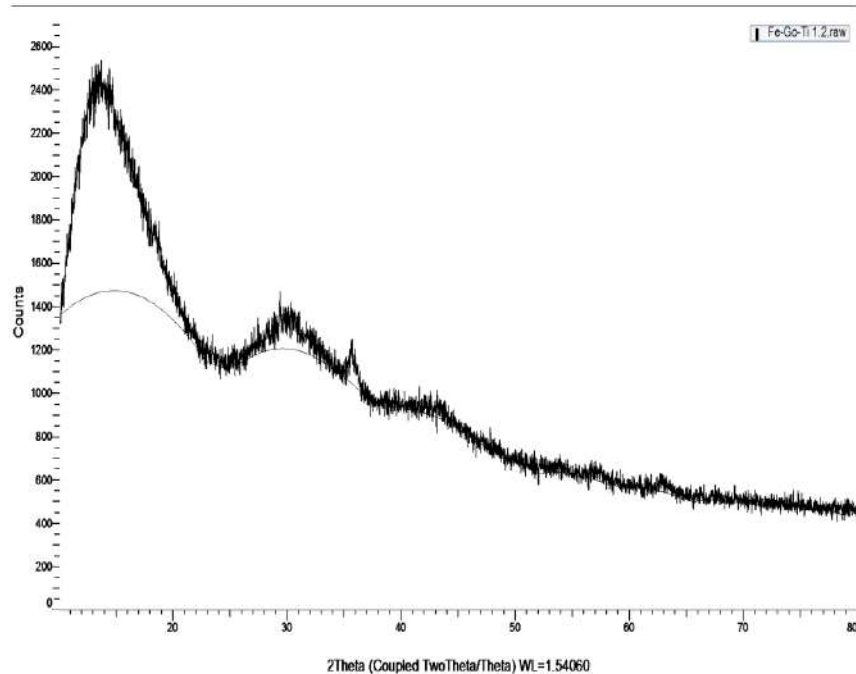
Phổ XRD của GO-Fe₃O₄@TiO₂



(Coupled TwoTheta/Theta)

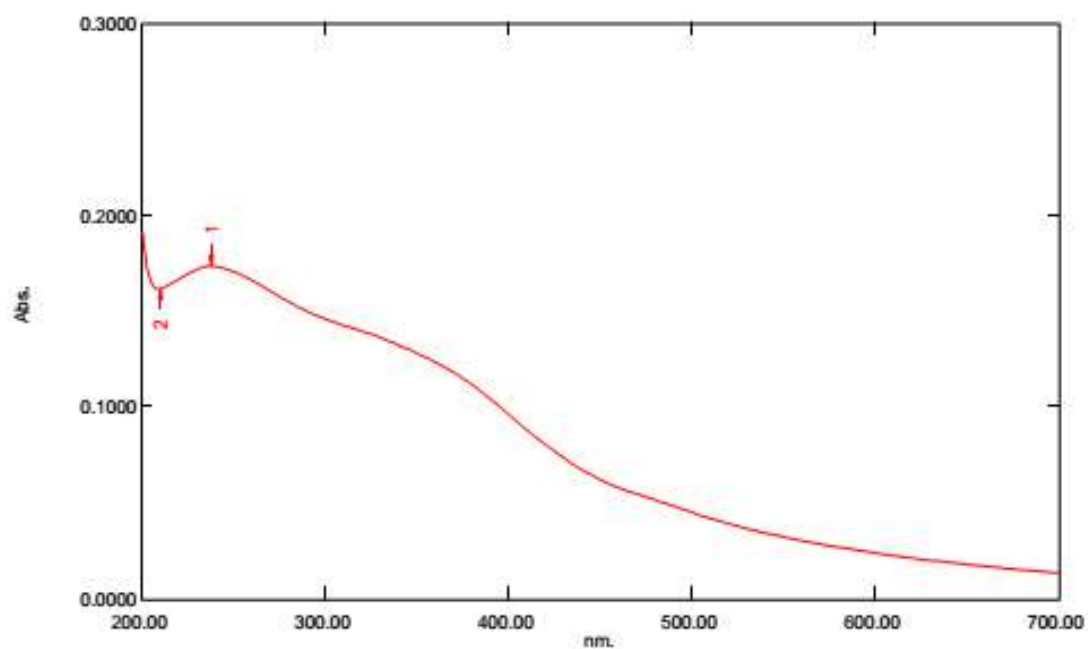


(Coupled TwoTheta/Theta)

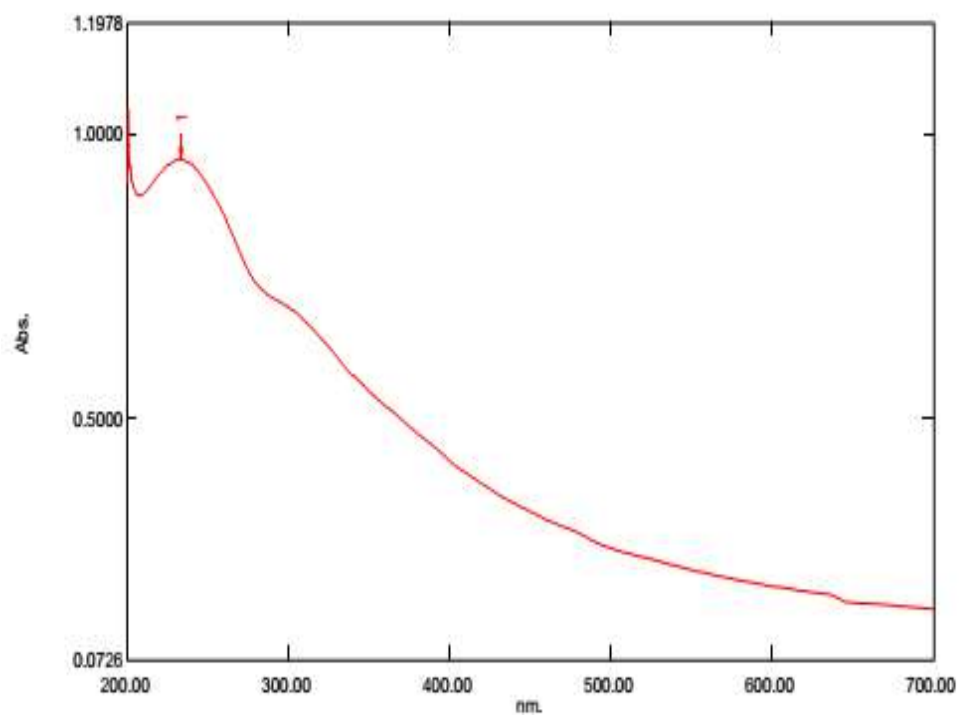


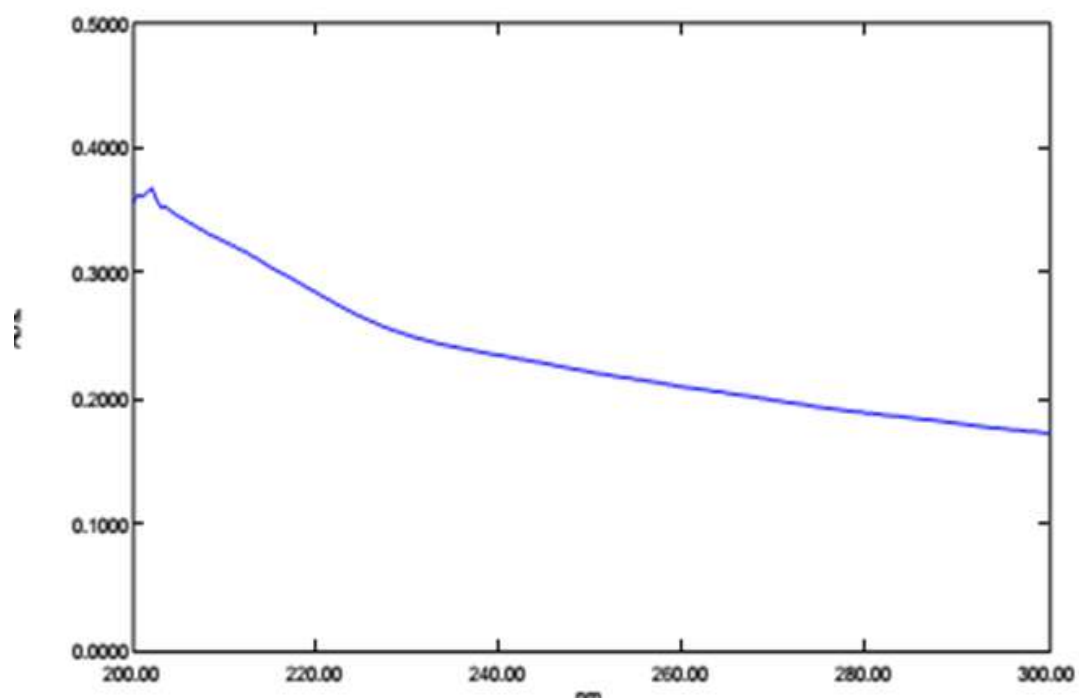
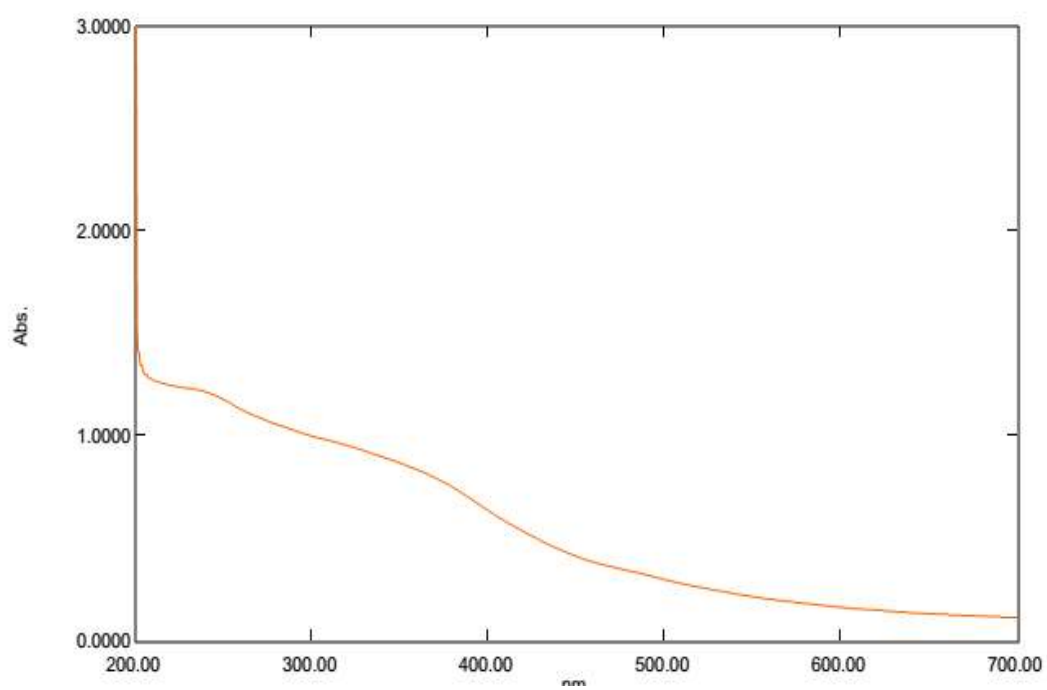
Phổ UV-Vis của Fe_3O_4 NP

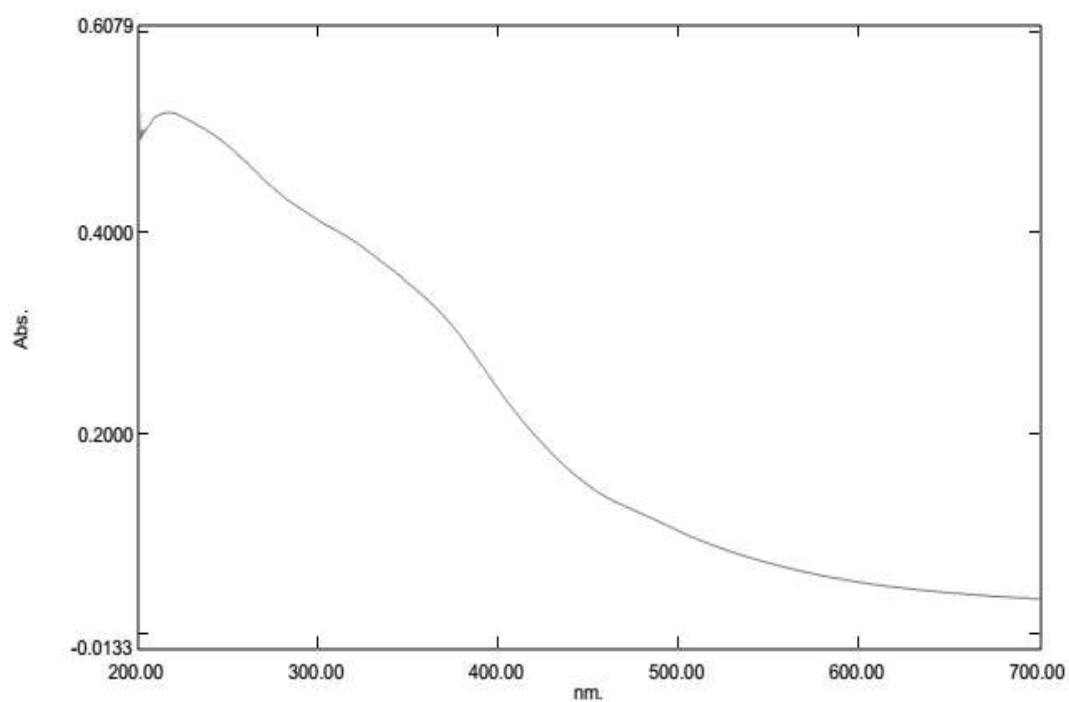
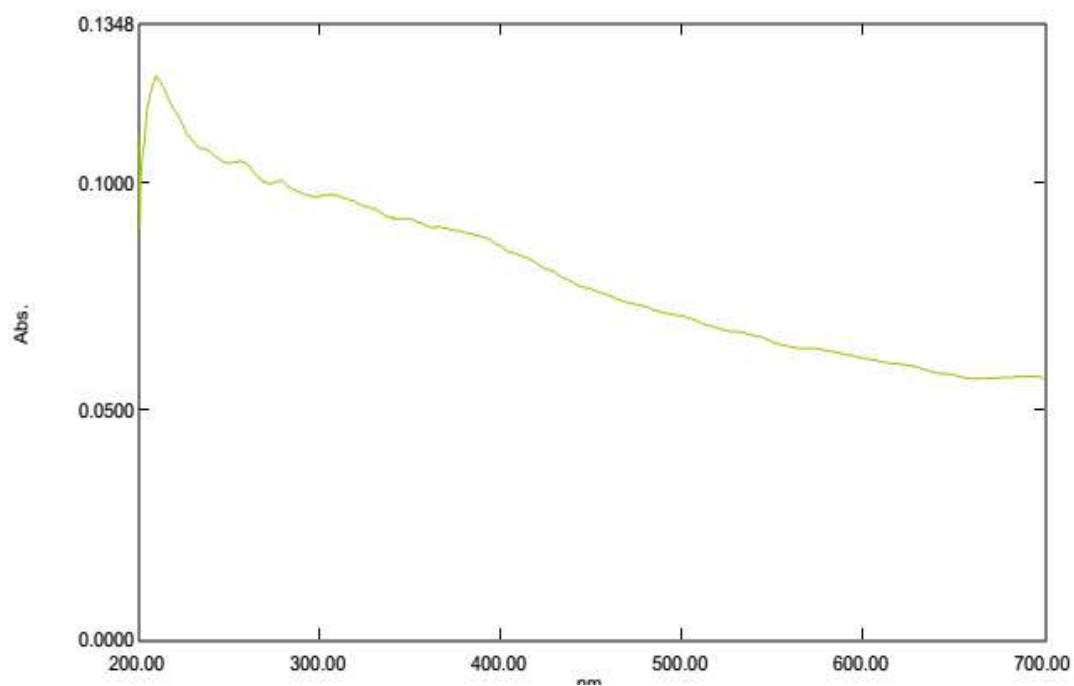
Data Set: NP Fe3O4 MAU 28.7.17 2.spc - RawData-002

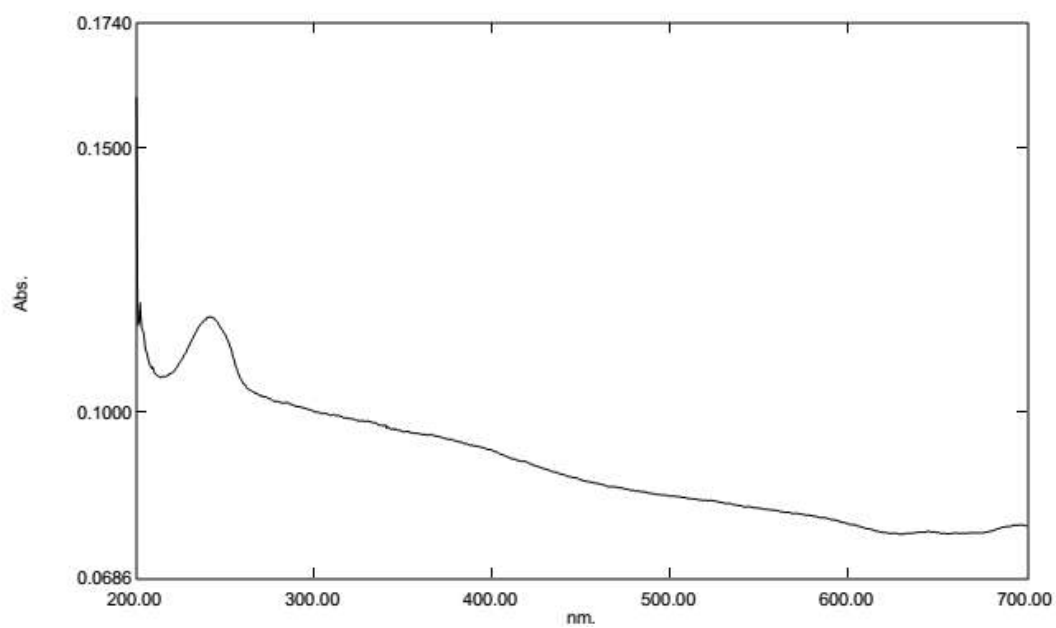
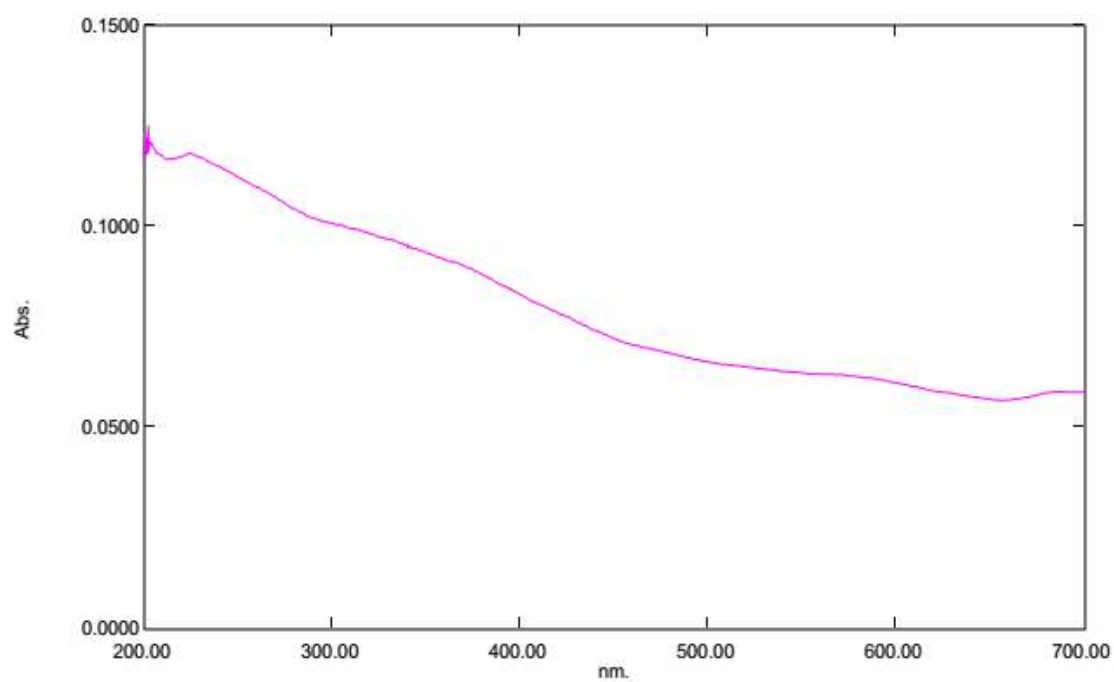


Phổ UV-Vis của GO

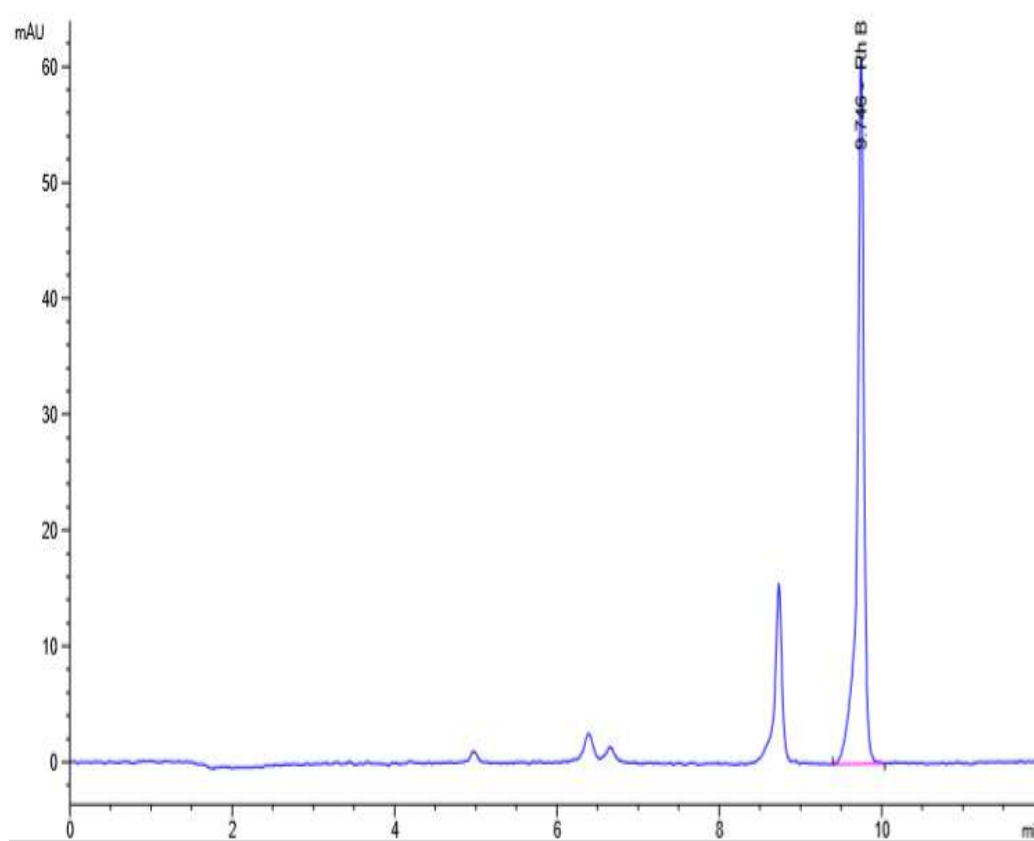


Phổ UV-Vis của $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (1:1)Phổ UV-Vis của $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (1:2)

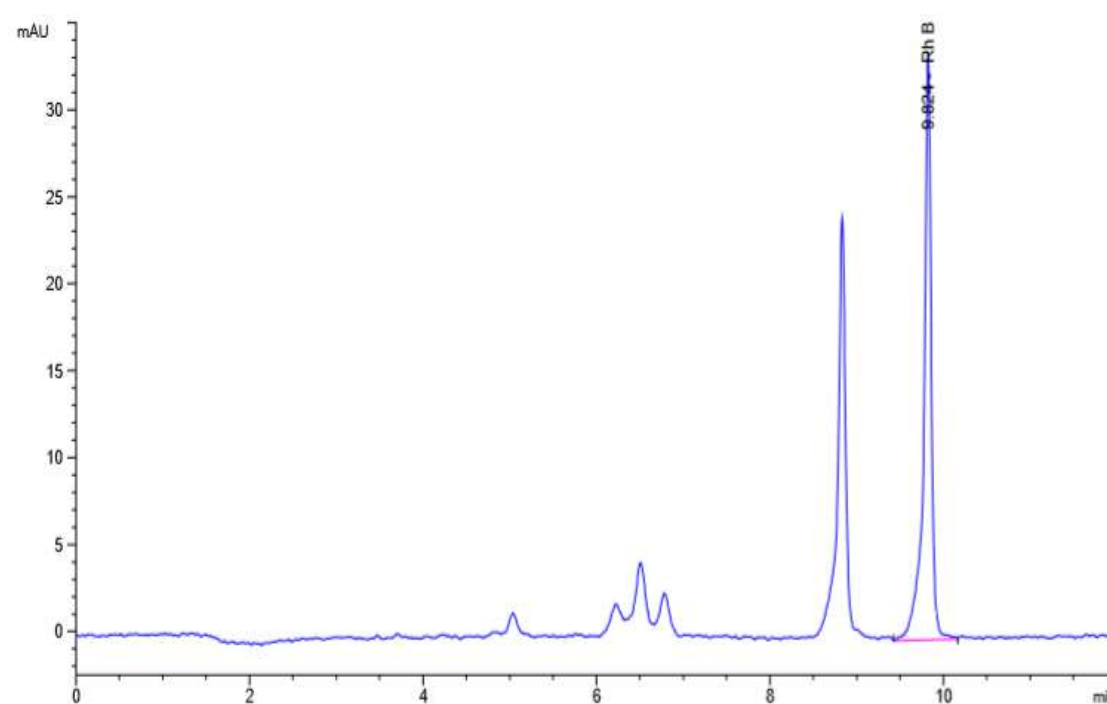
Phổ UV-Vis của $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (1:3)Phổ UV-Vis của $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (1:1:1)

Phổ UV-Vis của GO-Fe₃O₄-TiO₂ (1:1:2)Phổ UV-Vis của GO-Fe₃O₄-TiO₂ (1:1:3)

Sắc ký đồ HPLC của dung dịch RhB sau phân hủy với mẫu GMT 111



Sắc ký đồ HPLC của dung dịch RhB sau phân hủy với mẫu GMT 211



Số: 498/QĐ-HVKHCN

Hà Nội, ngày 02 tháng 6 năm 2025

QUYẾT ĐỊNH
Về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện

GIÁM ĐỐC
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Căn cứ Quyết định số 364/QĐ-VHL ngày 01/03/2025 của Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc ban hành Quy chế tổ chức và hoạt động của Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Thông tư số 10/2009/TT-BGDĐT ngày 07/5/2009 của Bộ trưởng Bộ Giáo dục và Đào tạo; ban hành Quy chế đào tạo trình độ tiến sĩ của Bộ Giáo dục và Đào tạo; Thông tư số 05/2012/TT-BGDĐT ngày 15/02/2012 của Bộ trưởng Bộ Giáo dục và Đào tạo về việc sửa đổi, bổ sung một số điều của Quy chế đào tạo trình độ tiến sĩ;

Căn cứ Quyết định số 150/QĐ-HVKHCN ngày 20/4/2015 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ ban hành Quy trình đào tạo trình độ Tiến sĩ của Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Quyết định số 182/QĐ-HVKHCN ngày 16/5/2016 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận nghiên cứu sinh đợt 1 năm 2016;

Căn cứ Quyết định số 292/QĐ-HVKHCN ngày 17/4/2023 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc cho phép NCS. Phạm Thị Thúy Loan tiếp tục trở lại học tập; Xét đề nghị của Trưởng phòng Đào tạo.

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Phạm Thị Thúy Loan với đề tài:

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu tổ hợp nano trên cơ sở TiO₂-graphen oxit (GO) định hướng ứng dụng trong xử lý nước

Ngành: Hóa vô cơ Mã số: 9 44 01 13

Danh sách thành viên Hội đồng đánh giá luận án kèm theo Quyết định này.

Điều 2. Hội đồng có trách nhiệm đánh giá luận án tiến sĩ theo đúng quy chế hiện hành của Bộ Giáo dục và Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ.

Quyết định có hiệu lực tối đa 90 ngày kể từ ngày ký. Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

Điều 3. Trưởng phòng Tổ chức - Hành chính, Trưởng phòng Đào tạo, Trưởng phòng Kế toán, các thành viên có tên trong danh sách Hội đồng và nghiên cứu sinh có tên tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này. /.

Nơi nhận:

- Như Điều 3;
- Lưu hồ sơ NCS;
- Lưu: VT, ĐT, TN.16.



GIÁM ĐỐC

GS.TS. Vũ Đình Lâm

DANH SÁCH HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ
CẤP HỌC VIỆN

(Kèm theo Quyết định số 498/QĐ-HVKHCN ngày 02/6/2025
của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)



Nghiên cứu sinh: Phạm Thị Thúy Loan

Về đề tài: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu tổ hợp nano trên cơ sở TiO₂-graphen
oxit (GO) định hướng ứng dụng trong xử lý nước

Ngành: Hóa vô cơ Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn 1: TS. Võ Nguyễn Đăng Khoa - Viện Công nghệ tiên tiến, Viện
Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn 2: TS. Lê Phương Thu - Trường Đại học Khoa học và Công
nghệ Hà Nội

TT	Họ và tên, học hàm, học vị	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1	GS.TS. Nguyễn Cửu Khoa	Hóa hữu cơ	Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Chủ tịch
2	PGS.TS. Nguyễn Đình Thành	Hóa lý thuyết và hóa lý	Viện Công nghệ tiên tiến, Viện Hàn lâm KHCNVN	Phản biện 1
3	PGS.TS. Trần Lê Lựu	Hóa môi trường	Trường Đại học Vệt Đức, Bộ Giáo dục và Đào tạo	Phản biện 2
4	TS. Trịnh Hoàng Dương	Hóa hữu cơ	Viện kiểm nghiệm thuốc TP. HCM, Bộ Y tế	Phản biện 3
5	TS. Nguyễn Thị Phương	Khoa học vật liệu	Trường Đại học Công thương TP. HCM, Bộ Công thương	Ủy viên - Thư ký
6	PGS. TS. Trần Ngọc Quyển	Hóa ứng dụng	Viện Công nghệ tiên tiến, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên
7	PGS.TS. Trần Quang Hiếu	Kỹ thuật hóa học	Trường Đại học Công nghệ Sài Gòn, Bộ Giáo dục và Đào tạo	Ủy viên

Hội đồng gồm 07 thành viên./.

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên nghiên cứu sinh: **PHẠM THỊ THÚY LOAN**

Đề tài: **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**

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn 1: Võ Nguyễn Đăng Khoa —Viện Công Nghệ Tiên Tiến, Viện Hàn Lâm KHCNVN.

Người hướng dẫn 2: Lê Phương Thu – Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

Người nhận xét luận án: *GS.TS. Nguyễn Cửu Khoa*

Cơ quan công tác của người nhận xét: Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện HL KHCN VN

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án.

Từ lâu, vấn đề ô nhiễm môi trường là vấn nạn trên toàn thế giới, không chỉ riêng Việt Nam. Nhiều công trình nghiên cứu khoa học đã tập trung giải quyết vấn đề này. Sử dụng TiO_2 làm chất quang xúc tác trong xử lý nước thải đã được nghiên cứu rất nhiều và kết quả cho thấy khả năng xúc tác quang hóa cao của TiO_2 trong quá trình phản ứng oxy hóa nhiều hoạt chất chất màu, hóa chất thải, thuốc thải,... dạng khó phân hủy.

Tuy nhiên, đề tài luận án tập trung vào nghiên cứu tổng hợp các tổ hợp vật liệu nano trên cơ sở TiO_2 với Graphene oxide nhằm tạo nên vật liệu mới có khả năng xúc tác quang hóa cao, tốc độ nhanh, không những dưới tia UV mà còn dưới tia sáng khả kiến. Đề tài cũng nghiên cứu về tổ hợp với Ag, làm tăng hoạt tính xúc tác và tổ hợp với oxide sắt từ nhằm tăng khả năng thu hồi xúc tác. Trên cơ sở đó tổ hợp xúc tác có thể đưa ra ứng dụng hiệu quả trong cuộc sống.

Do đó việc nghiên cứu thực hiện đề tài là cần thiết. Kết quả nghiên cứu của đề tài sẽ là cơ sở khoa học cho các nghiên cứu ứng dụng tiếp theo đưa các dẫn xuất có tiềm năng vào cuộc sống. Đề tài luận án vừa có ý nghĩa khoa học, vừa có ý nghĩa thực tiễn.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước, tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Luận án hoàn toàn không có sự trùng lặp so với các đồ án, luận văn, luận án hay công trình.khoa học đã công bố trong và ngoài nước

Việc trích dẫn các công trình đã được nghiên cứu sinh công bố trong và ngoài nước, tài liệu tham khảo là trung thực.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Tên đề tài phù hợp với nội dung, nội dung phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

NCS đã sử dụng các phương pháp tổng hợp vật liệu thường qui để tổng hợp ra các vật liệu nano TiO_2 ; GO; TNTs; AgNPs và tổ hợp chúng thành các vật liệu nano mới $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ và GO-AgNPs-NTNs bằng phương pháp chiếu xạ γ với liều xạ 5 kGy và 15 kGy.

Các phương pháp xác định thành phần cấu trúc, tính chất của các vật liệu nano TiO_2 ; GO; TNTs; AgNPs và vật liệu nano mới $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ và GO-AgNPs-NTNs là các phương pháp phân tích hóa lý hiện hiện đại như FT-IR, XRD, FE-SEM, TEM, ICP-MS, BET, UV-Vis, TGA.

Khảo sát hoạt tính ức chế vi khuẩn E. coli bằng phương pháp tiếp xúc trực tiếp thông qua vòng kháng khuẩn.

Do đó các phương pháp nghiên cứu, phân tích của đề tài là khoa học, hợp lý và có độ chính xác và tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả.

- Đề tài đã tổng hợp được các vật liệu nano TiO_2 ; GO; TNTs; AgNPs và tổ hợp chúng thành các vật liệu nano mới $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ và GO-AgNPs-NTNs bằng phương pháp chiếu xạ γ với liều xạ 5 kGy và 15 kGy.

- Các vật liệu trên đều đã được khảo sát hình thái, kích thước, xác định thành phần, cấu trúc bởi các phương pháp phân tích hóa lý hiện hiện đại như FT-IR, XRD, FE-SEM, TEM, ICP-MS, BET, UV-Vis, TGA, có độ chính xác và độ tin cậy cao.

- Khảo sát hoạt tính quang xúc tác được thử nghiệm bằng phản ứng phân hủy phẩm nhuộm Rhodamine B dưới ánh sáng mặt trời tự nhiên. Kết quả cho thấy tổ hợp vật liệu mới nano GO-AgNPs-NTNs có hiệu suất quang xúc tác vượt trội so với các vật liệu đơn lẻ hoặc 2 thành phần.

- Khảo sát khả năng kháng khuẩn E. coli cho thấy tổ hợp vật liệu mới nano GO-AgNPs-NTNs có hiệu suất kháng khuẩn vượt trội so với các vật liệu đơn lẻ hoặc 2 thành phần.

6. Những ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức luận án

Những ưu điểm và thiếu sót cần sửa chữa:

- *Ưu điểm:*

- + Luận án có cấu trúc hợp lý.
- + Mục tiêu của đề tài luận án rõ ràng và thông qua kết quả của nội dung thực hiện thì mục tiêu của đề tài đã đạt được.
- + Hình thức trình bày tốt, văn phong mạch lạc. Kết quả nghiên cứu được giải trình, biện luận khoa học, hợp lý. Từ các kết quả nghiên cứu, NCS đã rút ra được các quy luật khoa học.
- + Kết luận đã nêu bật được các kết quả chính của luận án đã đạt được.

- *Thiếu sót cần sửa chữa:*

- + Luận án vẫn còn vài lỗi chính tả và lỗi in ấn.
- + Phần khảo sát hoạt tính sinh học cần viết lý do lựa chọn E. coli.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

Các nội dung chính của luận án đã được NCS công bố trong 0 bài báo trong hệ thống ISI hoặc Scopus. Đó đều là các tạp chí khoa học chuyên ngành có uy tín trong và ngoài nước.

8. Kết luận chung:

- a. Luận án đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ để được bảo vệ tại Hội đồng cấp Học viện.
- b. Đồng ý cho NCS được bảo vệ tại hội đồng cấp Học viện

Tp HCM, ngày 10 tháng 8 năm 2025
Người nhận xét



GS.TS. NGUYỄN CỬU KHOA

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Của Nghiên cứu sinh : **Phạm Thị Thúy Loan**

**Đề tài : Nghiên cứu tổng hợp vật liệu tổ hợp nano trên cơ sở TiO_2 -
Graphen oxit (GO) định hướng ứng dụng trong xử lý nước .**

Ngành : Hóa Vô Cơ

Mã ngành : 9 44 01 13

Người nhận xét : **PGS. TS Nguyễn Đình Thành**

Đơn vị công tác : Viện Công nghệ Tiên Tiến – Viện Hàn Lâm Khoa Học &
Công Nghệ Việt Nam .

NỘI DUNG NHẬN XÉT

- 1- **Tính cần thiết ,thời sự , ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài :** Vấn đề ô nhiễm nguồn nước là một trong những thách thức nghiêm trọng mà nhân loại phải đối mặt trong thế kỷ 21 này . Có nhiều phương pháp xử lý nước song phương pháp sử dụng xúc tác quang hóa dưới điều kiện ánh sáng khả kiến để phân hủy các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong nước được xem là giải pháp hiệu quả do nó có chi phí thấp , dễ thực hiện , có khả năng tái sử dụng .

Luận án của NCS Phạm Thị Thúy Loan đề cập đến vấn đề chế tạo vật liệu tổ hợp nano xúc tác quang hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến trên cơ sở TiO_2 /GO có gắn cấu tử Ag hoặc Fe_3O_4 từ tính để xử lý chất hữu cơ khó phân hủy trong môi trường nước , khử trùng , tăng hiệu quả xử lý , tái sử dụng được thật sự có ý nghĩa khoa học và thực tiễn .

- 2- **Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung , giữa nội dung với chuyên ngành đào tạo :** Có sự phù hợp giữa nội dung và chuyên ngành đào tạo .



- 3- **Sự không trùng lặp của đề tài luận án so với các công trình đã công bố trong và ngoài nước :** Không có sự trùng lặp với các công trình khác đã công bố . Phân trích dẫn các tài liệu tham khảo là đầy đủ và rõ ràng .
- 4- **Kết quả của luận án có đóng góp gì mới cho lĩnh vực khoa học chuyên ngành ? Độ tin cậy của các kết quả đó .**
Các kết quả thu được của Luận án có đóng góp cho lĩnh vực chế tạo các vật liệu xúc tác quang hóa hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến. Các số liệu nhận được của luận án là trung thực và đáng tin cậy .
- 5- **Các công trình đã công bố của NCS :** NCS đã đăng tải **03** bài báo quốc tế các năm **2019, 2020 , 2021** đều là các tạp chí có uy tín . Các bài báo đã đăng tải không trùng lặp và phản ánh đầy đủ các kết quả của luận án .
- 6- **Kết quả nghiên cứu mới của luận án :** Sử dụng phương pháp chiếu xạ tia y-Co- 60 ở nhiệt độ thấp trong chế tạo xúc tác , đã chế tạo thành công hệ xúc tác 2 thành phần **Ag/ GO , Ag / TiO₂** và **GO/ TiO₂** dạng ống trên cơ này phát triển hệ tổ hợp 3 thành phần **Ag -GO - TNTs** . Làm rõ vai trò của từng cấu tử tham gia thông qua bước nghiên cứu hình thái và cấu trúc vật liệu tổ hợp và hoạt tính kháng khuẩn , hoạt tính quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm Rhodamine B dưới ánh sáng khả kiến là những đóng góp mới của luận án này .
- 7- **Ưu nhược điểm về nội dung , kết cấu và hình thức luận án :** Luận án của NCS có nội dung phong phú , kết cấu của luận án gồm **3 chương , 155** trang , **128** tài liệu tham khảo và các phụ lục đi kèm . Luận án trình bày rõ ràng , đẹp , tuy nhiên còn có thiếu sót trong lỗi đánh máy một đôi chỗ nhưng có thể chấp nhận được .
- 8- **Kết luận chung :** Luận án của NCS **Phạm Thị Thúy Loan** hoàn toàn đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của luận án Tiến sĩ ngành Hóa Vô Cơ . Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực các kết quả của luận án . Đề nghị cho phép NCS được Bảo vệ Luận án trước Hội Đồng cấp Học Viện Khoa Học & Công Nghệ Việt Nam .
- 9- **Một số vấn đề góp ý cần quan tâm như sau :**

- Trong phương pháp chế tạo xúc tác quang trên cơ **TiO₂ anatase** sử dụng nguyên liệu ban đầu là **Alkoxide Titanium (TBOT)** , trong thực tế triển khai có thể sử dụng các dung dịch **TiCl₄** được không ?
- Tác giả dự định chế tạo tổ hợp **GO- AgNPs – TNTs** cho mục đích bảo quản nông sản sau thu hoạch theo công nghệ màng kháng khuẩn kết hợp với Chitosan hay tác nhân xanh nào khác ?

Xác nhận cơ quan



Phạm Nguyễn Đông Yên

Người nhận xét

Phan h

Nguyễn Đình Thành



BẢN NHẬN XÉT/ PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: 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

Chuyên ngành: Hóa Vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Nghiên cứu sinh: PHẠM THỊ THÚY LOAN

Người hướng dẫn:

Người nhận xét/ Người phản biện: PGS.TS. Trần Lê Lựu

Cơ quan công tác: Trường Đại học Việt Đức

Nội dung nhận xét:

- Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án.

Luận văn đã tiến hành tổng hợp vật liệu nano TiO_2 hình cầu là oxit sắt từ trên graphene oxit và các ống TiO_2 và nano bạc trên GO bằng phương pháp chiếu xạ 86% để quang hóa màu nhuộm RhB (Rohdamine B) và kháng khuẩn E.Coli.

- Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Nội dung luận án phù hợp với chuyên ngành hóa vô cơ và mã số chuyên ngành.

- Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Phù hợp tên đề tài và nội dung

- Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Có sự tin cậy nhất định

- Kết quả nghiên cứu mới của tác giả.

Chế tạo được 2 vật liệu mới để khử màu nhuộm và khử trùng diệt khuẩn

- Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.
- Giải thích vì sao liều chiếu xạ từ 5-25? Vì sao cần phải cần áp dụng phương pháp này?

pháp này?

- Mục 2.3 Cần cụ thể hơn về các điều kiện đo mẫu
- Trang 44 nếu không dùng HPLC thì cần bỏ đi
- Trang 47 mục tiêu kháng khuẩn trong nước uống sao lại dùng tiêu chuẩn textile cần bổ sung phương pháp đánh giá sai số thống kê cho các số liệu SPSS

textile cần bổ sung phương pháp đánh giá sai số thống kê cho các số liệu SPSS

- Kết quả: hình 3.1b GO hơi mờ và chưa rõ.
- Phổ IR cần đánh cụ thể các nhóm chức tương ứng với các hình từ 32
- Hình 3.4 mức độ khuyết tật SP thì chứng tỏ được điều gì?
- Hình 3.8 cần làm rõ Fe_3O_4 và TiO_2 ở vị trí nào và chứng minh core shell 3.31-3.34?

3.34?

- Hình 3.9 cần đánh số các facet tương ứng với mỗi kim loại tương tự giống như hình 3.12 TEM, 3.14

u

- Hình 3.27 3.28 vì sao có một số mẫu có nhóm OH?
- Trong 108 có kết luận phân hủy RhB là còn hơi vội, có thể chất trung gian cần xác định thêm TOC để có thể đánh giá mức độ phân hủy RhB
- Bảng 3.9 cần bổ sung các mẫu đối chứng GO, AgNPs GO-Fe₃O₄ cần tối ưu được tỉ lệ GO, Fe₃O₄ - TiO₂ trong các mẫu
- Vì sao quang hóa với ánh sáng mặt trời mà không với UV?
- Bàn luận về cơ chế quá trình phân hủy RhB và khử trùng vật liệu nào ảnh hưởng lớn nhất đến hiệu suất xử lý nước?
- Nghiên cứu đã sử dụng phương pháp vật liệu trong phòng thí nghiệm cũng như kết hợp các phương pháp phân tích cấu trúc vật liệu, thử nghiệm khả năng xử lý nước.
- Đã tổng hợp được 2 vật liệu mới GO - Fe₃O₄ - TiO₂ và GO - AgNPs - TiO₂ có khả năng ứng dụng quang hóa xử lý nước tuy nhiên cũng đã có một số nghiên cứu trước đây làm về hai tổ hợp vật liệu này nên tính mới cần làm sáng tỏ thêm.
- Nhận định của tác giả khi viết luận án còn hơi non so với yêu cầu của một án TS. Tuy nhiên có thể do quá trình tổng hợp phức tạp cũng cần mất nhiều thời gian công sức hơn, nhất là các giai đoạn chuẩn bị GO, AgNPs, TNTs.
- Tổng quan cần bàn luận thêm về các vật liệu tổ hợp dựa trên GO và TiO₂ hiện có hiện hay, nhất là các nghiên cứu mới nhất từ 2020 tới nay.
- Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố.

Kết quả công bố trên một tạp chí SGIE và 2 tạp chí Scopus

- Kết luận chung cần khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án hay không; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ được hay không.

Đáp ứng các yêu cầu của một luận án tiến sĩ

Tp.HCM, Ngày 11 tháng 08 năm 2025

Người nhận xét



Trần Lê Lưu

BẢN PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu tổ hợp NANO Fe₃O₄-TiO₂-Graphen oxit (GO) và khảo sát hiệu ứng kháng khuẩn trong xử lý nước

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Họ và tên nghiên cứu sinh: Phạm Thị Thúy Loan

Người hướng dẫn:

1. TS. Võ Nguyễn Đăng Khoa
2. TS. Lê Phương Thu

Người phản biện: TS. Trịnh Hoàng Dương

Cơ quan công tác: Viện Kiểm nghiệm thuốc Thành phố Hồ Chí Minh

Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án.

Tính cần thiết, thời sự

Ô nhiễm môi trường nước là hiện tượng nguồn nước bị nhiễm bẩn, thay đổi thành phần và chất lượng theo chiều hướng xấu, trong nước có các chất độc hại. Ô nhiễm nguồn nước có thể do nhiều nguyên nhân khác nhau như chất thải công nghiệp, nước thải sinh hoạt, hoạt động khai thác, sử dụng phân bón thuốc trừ sâu, rò rỉ bãi rác.... Nước nhiễm bẩn có thể có chứa nhiều chất hóa học khác nhau trong đó bao gồm các kim loại nặng và các chất hóa học dùng để làm màu nhuộm, đây là những chất có khả năng làm ảnh hưởng nghiêm trọng đến đời sống, sức khỏe người và hệ sinh vật. Những ảnh hưởng này đã kiềm chế quá trình phát triển kinh tế xã hội, và gây hậu quả lâu dài cho các thế hệ trẻ trong tương lai. Việc xử lý các chất gây ô nhiễm nguồn nước này đang còn gặp nhiều thách thức do đó đây là một vấn đề mang tính thời sự.

Các nghiên cứu trước đây cho thấy TiO₂ và graphen oxit đều có khả năng xử lý hấp phụ các chất ô nhiễm, đặc biệt là ô nhiễm nước, tuy nhiên khi đứng riêng rẽ hai vật liệu kể trên còn nhiều mặt hạn chế. Do đó, luận án tập trung giải quyết cải thiện khả năng xử lý nước bằng cách nghiên cứu, chế tạo vật liệu tổ hợp nano gồm các hạt nano TiO₂ và oxit sắc từ trên graphen oxit là cần thiết.

Ý nghĩa khoa học

- Cung cấp dữ liệu khoa học về quy trình tổng hợp vật liệu GO-Fe₃O₄-TiO₂, GO-AgNPs-TNTs.
- Cung cấp dữ liệu khoa học về khả năng hấp phụ màu nhuộm RhB và kháng khuẩn E. coli của các vật liệu tổng hợp.
- Các dữ liệu khoa học trong luận án là đáng tin cậy, có thể làm thông tin tham khảo cho các nghiên cứu sau.

Ý nghĩa thực tiễn

- Tổng hợp thành công GO-Fe₃O₄-TiO₂, GO-AgNPs-TNTs có tính tương thích với môi trường và dùng loại bỏ màu nhuộm và kháng khuẩn.

- 2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã được công bố trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.**

Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã được công bố trong và ngoài nước

Nội dung của đề tài là nghiên cứu quy trình GO-Fe₃O₄-TiO₂, GO-AgNPs-TNTs, tiếp tục nghiên cứu đánh giá hình thái, cấu trúc, khả năng hấp phụ màu nhuộm và kháng khuẩn của các vật liệu tạo thành. Theo tra cứu thì các nội dung trong đề tài nghiên cứu đa phần không trùng lặp so với các công trình, luận án đã được công bố trong và ngoài nước. Các nội dung thực hiện có tham khảo các nghiên cứu trước đây đều được trích dẫn rõ ràng và được thực hiện phát triển thêm.

Tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo

Nghiên cứu sinh đã trung thực trong việc trích dẫn tài liệu tham khảo. Các nội dung trong tài liệu tham khảo đề được trích dẫn rõ ràng và đầy đủ.

- 3. Sự phù hợp giữa đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.**

Sự phù hợp giữa đề tài với nội dung

Nội dung báo cáo đề tài phù hợp với tên đề tài.

Sự phù hợp giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành

Nội dung báo cáo đề tài phù hợp với chuyên ngành “Hóa hữu cơ”.

- 4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.**

NCS đã sử dụng các phương pháp nghiên cứu như phân tích mẫu bằng quang phổ hồng ngoại, quang phổ tán xạ năng lượng, ảnh hiển vi điện tử quét xạ trường, nhiệt trọng lượng, nhiễu xạ tia X, phổ phát xạ nguyên tử ICP-OES, phân tích điện tích bề mặt hấp thụ, quang phổ UV-Vis. Các phương pháp kể trên là các phương pháp nghiên cứu hiện đại, có độ tin cậy cao.

- 5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho xã hội và đời sống; giá trị và độ tin cậy của kết quả.**

5.1. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả

NCS đã nghiên cứu thành công quy trình tổng hợp các vật liệu nano thành phần là graphene oxit (GO), ống nano TiO₂ (TNTs) và nano bạc (AgNPs) với đặc điểm hình thái cấu trúc và cấu trúc lý-hóa đáp ứng yêu cầu để chế tạo các vật liệu tổ hợp. Đề tài cũng đã tổ hợp thành công Go-AgNPs, GO-TNTs và AgNPs-TNTs.

Cấu trúc của các vật liệu được xác định bằng các phương pháp hiện đại như FESEM-EDX, FTIR, XRD, EDX, BET, ICP-OES.

NCS cũng đã có đánh giá khả năng phân hủy màu nhuộm Rhodamine B dưới ánh sáng tự nhiên và khả năng kháng khuẩn E.Coli của vật liệu Go-AgNPs-TNTs

5.2. Đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành

Kết quả nghiên cứu của NCS đã được công bố thông qua 03 bài báo quốc tế đăng trên các tạp chí chuyên ngành uy tín. Các kết quả nghiên cứu này có thể làm tiền đề cho các nghiên cứu sâu hơn.

5.3. Đóng góp mới phục vụ cho xã hội và đời sống

Các vật liệu tổng hợp và tổ hợp cho thấy tiềm năng xử lý môi trường nước thông qua kết quả xử lý màu nhuộm và kháng khuẩn, cung cấp thêm giải pháp xử lý nước với giá thành chấp nhận được và thân thiện với môi trường.

5.4. Giá trị và độ tin cậy của kết quả

Kết quả nghiên cứu có độ tin cậy cao.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

6.1. Ưu điểm

Luận án được trình bày rõ ràng, khoa học, logic, đầy đủ, cân đối các phần theo yêu cầu của một luận án Tiến sĩ tổng cộng 134 trang (chưa bao gồm các phần phụ) bao gồm 1. Mở đầu (3 trang), 2. Tổng quan (26 trang), 3. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu (20 trang), 4. Kết quả và thảo luận (69 trang), 5. Kết luận và kiến nghị (2 trang), 6. Danh mục công trình (1 trang), 7. Tài liệu tham khảo (12 trang).

Từng phần nội dung trong luận án được trình bày tỉ mỉ, số liệu rõ ràng, mang hàm lượng khoa học cao. Cụ thể từng phần như sau:

Phần mở đầu: Nêu lên được tính thời sự, tính cấp thiết của nội dung luận án. Đồng thời nêu được mục tiêu, đối tượng và phương pháp, cơ sở khoa học và quá trình nghiên cứu.

Phần tổng quan: Các tài liệu sử dụng để xem xét trình bày trong luận án sát với nội dung nghiên cứu của luận án, tất cả các nội dung trình bày đề đáng tin cậy và có dẫn nguồn đầy đủ.

Phần thực nghiệm: Đối tượng nghiên cứu phù hợp với nội dung báo cáo và tên đề tài.

Nguyên vật liệu và thiết bị được trình bày rõ ràng, đầy đủ thông tin cần thiết để truy xuất.

Phương pháp nghiên cứu khoa học, hợp lý, đáng tin cậy và phù hợp với đề tài.

Phần kết quả nghiên cứu: Kết quả nghiên cứu được trình bày đầy đủ, rõ ràng, liên kết chặt chẽ với các nội dung khác trong luận án và đúng mục tiêu nghiên cứu của đề tài.

Phần kết quả và thảo luận: Đầy đủ nội dung phân tích, diễn giải ý nghĩa của kết quả nghiên cứu gồm có tóm lược các kết quả nghiên cứu, so sánh đối chiếu các kết quả với các nghiên cứu trước, giải thích các kết quả nghiên cứu và khái quát hóa ý nghĩa của nghiên cứu.

Phần kết luận và kiến nghị: Đã tóm tắt nội dung, tổng hợp các kết quả nghiên cứu đã thực hiện được và đề xuất một số kiến nghị cho các nghiên cứu xa hơn.

Phần công trình đã công bố có liên quan: Đầy đủ, phù hợp.

Phần tài liệu tham khảo: Đầy đủ, cập nhật.

6.2. Tồn tại

- Luận án mặc dù đã đầy đủ theo nội dung tuy nhiên vẫn còn có những tồn tại cần phải chỉnh sửa.

- NCS cần rà soát kỹ lỗi chính tả trong toàn bài viết kể cả những phần trong nhận xét này không đề cập tới.

- NCS cần rà soát thứ tự các tài liệu tham khảo khi trích dẫn.

Phần mở đầu:

Không có góp ý

Chương I. Tổng quan

Trang 5. Tài liệu tham khảo trước đó là [1] sau đó [6,15], tiếp đến lại là [3], [4]...

Trang 5. "... các sản phẩm được tổng hợp trước đó [1,15]" trích dẫn tài liệu tham khảo chưa đúng với nội dung đang đề cập.

Trang 6. Trích TLTK [16] chưa đúng.

Chương II. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Không có góp ý

Chương III. Kết quả và thảo luận

Không có góp ý

Chương IV. Kết luận và kiến nghị

Không có góp ý

Tài liệu tham khảo

Không có góp ý

7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố.

NCS có 03 công trình đã công bố trên tạp chí cụ thể là:

STT	Công trình	Vai trò của NCS	Tạp chí
1	Thuy Loan Pham Thi , Duy Khang Nguyen Vu, Phuong Anh Nguyen Thi, Dang Khoa Vo Nguyen. Silver nanoparticles-assembled graphene oxide sheets on TiO ₂ nanotubes: synthesis, characterization, and photocatalytic investigation. Applied Nanoscience, 2020, 10, 3735-3743.	Tác giả chính	Tạp chí nước ngoài có phản biện. Tạp chí uy tín nằm trong danh mục tạp chí ISI/SCOPUS. IF 3,2 (2024). Q2.
2	Duy Khang Vu Nguyen, Thuy Loan Thi Pham , My Hanh Thi Tran, Tuong Vi Tran and Dang Khoa Vo Nguyen. Graphene Oxide and Graphene Oxide-TiO ₂ Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Rhodamine B Photodegradation Investigation. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2021, 21, 1507-1516.	Tác giả tham gia	Tạp chí nước ngoài có phản biện. Tạp chí uy tín nằm trong danh mục tạp chí ISI/SCOPUS. IF 1,13 (2019). Q3.
3	Nguyen Thi Phuong Anh, Pham Thi Thuy Loan , Nguyen Vu Duy Khang, Vo Nguyen Dang Khoa, Synthesis of graphene oxide-TiO ₂ nanotubes-silver nanoparticles nanocomposite by gamma irradiation for antibacterial and post-harvest preservation purposes, Journal of Biotechnology, 2019, 17 (4), 1-8.	Tác giả tham gia	Tạp chí trong nước có phản biện.

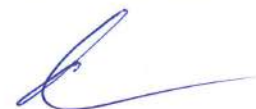
Các công trình trên hoàn toàn đáp ứng khi đối chiếu với khung chương trình đào tạo trình độ Tiến sĩ của Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

8. Kết luận

- Luận án đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ chuyên ngành hóa hữu cơ.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án.
- Luận án đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ để được bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị Tiến sĩ.

Tp. Hồ Chí Minh, ngày 25 tháng 07 năm 2025

Người nhận xét
(ký và ghi rõ họ tên)



Trinh Hoàng Dương



BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: 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

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Nghiên cứu sinh: Phạm Thị Thúy Loan

Người hướng dẫn: Võ Nguyễn Đăng Khoa và Lê Phương Thu

Người nhận xét: Nguyễn Thị Phương

Cơ quan công tác: Trường đại học Công thương Thành phố Hồ Chí Minh

Nội dung nhận xét:

- Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án: Vật liệu quang xúc tác có tiềm năng lớn trong lĩnh vực xử lý nước, graphene oxide, Fe_3O_4 và Ag tăng cường các đặc tính quang xúc tác của TiO_2 .

- Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo: Đề tài nghiên cứu không trùng lặp so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; Kết quả nghiên cứu trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

- Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành: Tên đề tài phù hợp nội dung luận án, nội dung luận án phù hợp chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

- Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu: Phương pháp phân tích hiện đại được sử dụng trong đề tài như FTIR, Raman, UV-Vis, XRD, SEM, TEM, BET

- Kết quả nghiên cứu mới của tác giả: GO-AgNPs-TNTs phân hủy phẩm nhuộm và khuẩn E.coli có khả năng ứng dụng xử lý môi trường

- Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án:

Tài liệu tham khảo trong 5 năm gần nhất từ năm 2020 đến 2025 là 10 trong 128 tài liệu tham khảo, tác giả nên bổ sung thêm tài liệu tham khảo mới để thể hiện tính thời sự của các vấn đề nghiên cứu trong luận án.

Trong luận án, tác giả viết một số chỗ chưa mạch lạc, dùng phong cách văn nói, còn một số lỗi trình bày văn bản, một số lỗi chính tả. Tác giả nên thống nhất từ ngữ dùng trong luận án như “nước khử ion”, “nước deion”, nên thay từ “peak” bằng “tín hiệu”.

Các số liệu tác giả nên thể hiện độ lệch chuẩn cho thấy thí nghiệm có lặp lại để kết quả thêm tin cậy.

Một số nhận định về kết quả tác giả cần cân nhắc lại.

Phần kết luận tác giả nên viết rõ ràng hơn.

- Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố: 2 bài báo quốc tế, 1 bài báo trong nước

Thuy Loan Pham Thi, Duy Khang Nguyen Vu, Phuong Anh Nguyen Thi, Dang Khoa Vo Nguyen, “Silver nanoparticles-assembled graphene oxide sheets on TiO₂ nanotubes: synthesis, characterization, and photocatalytic investigation”, Applied Nanoscience, 2020, DOI: 10.1007/s13204-020-01445-4.

Duy Khang Vu Nguyen, Thuy Loan Thi Pham, My Hanh Thi Tran, Tuong Vi Tran and Dang Khoa Nguyen Vo, “Graphene oxides and Graphene oxides-TiO₂ nanocomposites: Synthesis, Characterization and Rhodamine B Photodegradation Investigation”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 21, Number 3, March 2021, pp. 1507-1516(10)

Nguyen Thi Phuong Anh, Pham Thi Thuy Loan, Nguyen Vu Duy Khang, Vo Nguyen Dang Khoa, “Synthesis of Graphene oxide-TiO₂ nanotubes-silver nanoparticles nanocomposite by gamma irradiation for antibacterial and post-harvest preservation purposes”, Vietnam Journal of Biotechnology, 2019, 17(4), 1-8.

- Kết luận chung cần khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án hay không; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ được hay không: Luận án đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành hóa vô cơ. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án.

TpHCM, Ngày 25 tháng 7 năm 2025

Người nhận xét



Nguyễn Thị Phương

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên nghiên cứu sinh: Phạm Thị Thúy Loan

Đề tài: **Nghiên cứu tổng hợp vật liệu Nano Fe₃O₄-TiO₂-Graphene oxide và khảo sát hiệu ứng kháng khuẩn**

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Người nhận xét luận án: PGS. TS. TRẦN NGỌC QUYỀN

Cơ quan công tác của người nhận xét: Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Nhận xét bao gồm các nội dung sau đây:

1. Nêu ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án. Cách đặt vấn đề và giải quyết vấn đề đã hợp lý hay chưa.

Làm sạch nguồn nước thải bị ô nhiễm hóa-sinh học và một lĩnh vực dành được nhiều sự quan tâm nghiên cứu để đảm bảo quá trình phát triển bền vững của cộng đồng. Việc nghiên cứu phát triển các loại vật liệu có khả năng phân hủy các chất ô nhiễm và khử khuẩn trong nước thải, đang là một đòi hỏi cấp bách đặt ra cho các nhà nghiên cứu. Trong nội dung nghiên cứu của LA, NCS đã phát triển các vật liệu tổ hợp (GO-Fe₃O₄-TiO₂; GO-AgNPs-TNTs) tích hợp khả năng diệt khuẩn và quang phân hủy dung dịch nước chứa phẩm nhuộm dưới chiếu xạ ánh sáng mặt trời trên cơ sở tổ hợp graphene oxide (GO), TiO₂, Fe₃O₄ và AgNPs là các vật liệu có hoạt tính quang xúc tác và khả năng kháng khuẩn là hướng nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

2. Sự hợp lý và độ tin cậy của phương pháp nghiên cứu.

NCS đã sử dụng các phương pháp thường quy để tổng hợp các vật liệu graphene oxide (GO), TiO₂, Fe₃O₄ và AgNPs cũng như vật liệu tổ hợp GO-Fe₃O₄-TiO₂; GO-AgNPs-TNTs. Các vật liệu tổng hợp được đánh giá các đặc tính lý hóa sinh với nhiều phương pháp phân tích hiện đại như: nhiễu xạ tia X (XRD), Phổ hồng ngoại chuyển tiếp Fourier (FTIR), Khối phổ plasma ghép cặp cảm ứng (ICP-MS), Kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM), Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), Phương pháp đo đẳng nhiệt hấp thụ - khử hấp thụ N₂ (BET), Phương pháp phân tích UV-Vis, Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và hoạt tính kháng khuẩn của các vật liệu được khảo sát bằng phương pháp tiếp xúc trực tiếp, trên đối tượng là vi khuẩn *Escherichia coli*, dựa trên quy trình thử nghiệm chuẩn AATCC 100,.. là các phương pháp cho kết quả có độ tin cậy cao.

3. Đánh giá các kết quả đạt được, nêu những đóng góp mới và giá trị của các đóng góp đó.

Tổng hợp được vật liệu tổ hợp GO-AgNPs-TNTs Sử dụng Chiếu xạ Gamma để gắn kết các vật liệu thành phần để tạo thành vật liệu tổ hợp có hiệu quả quang phân hủy màu nhuộm RhB dưới điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời tự nhiên. Vật liệu tổ hợp cũng thể hiện hoạt tính kháng khuẩn *E. coli* cao hơn so với TNTs và tương đương với GO, AgNPs.

4. Các kết luận của luận án có phù hợp với cách đặt vấn đề ở đầu luận án và có đủ sức thuyết phục hay không? Những ưu điểm và thiếu sót, những điểm cần được bổ sung và sửa chữa?

Các kết luận của luận án phù hợp và đầy đủ với cách đặt vấn đề, mục tiêu đề ra ở đầu luận án và có đủ sức thuyết phục.

Ưu điểm: Nội dung nghiên cứu của Luận án đã trình bày nhiều loại vật liệu được tổng hợp và đánh giá hiệu quả quang phân hủy màu nhuộm RhB dưới điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời tự nhiên và hoạt tính kháng khuẩn *E. coli*. Hình ảnh và bảng biểu rõ ràng.

Những thiếu sót:

- Xem lại 1 số bổ sung trong lời cảm ơn.
- Một số lỗi trong danh mục viết tắt.
- Mục tiêu nghiên cứu nên sử dụng 1 số từ phù hợp hơn và lưu ý tương tự ở các trang 9, 11, 50, 64, 72, 73 (phân tích phổ FTIR).
- Ngoài FTIR, có phương pháp phân tích nào khác để làm rõ tương tác các vật liệu trong sản phẩm tổ hợp?
- Sản phẩm phân hủy của RhB liệu có thân thiện hơn RhB và Vật liệu tổ hợp có thể phân hủy RhB về đến CO₂ và H₂O không?
- cần diễn giải rõ hơn về kết quả kháng khuẩn ở trang 116, 118
- **Đánh giá về sự trùng lặp của luận án so với các đồ án, luận văn, luận án hay công trình khoa học đã công bố trong và ngoài nước? Cần khẳng định luận án có trùng lặp hay không trùng lặp? Nếu trùng lặp, đề nghị ghi rõ tên, nhà xuất bản, năm xuất bản của tài liệu đã công bố.**

Kết quả nghiên cứu của luận án có thể hiện tính mới và chưa được công bố trong và ngoài nước từ các nhóm tác giả khác. Kết quả các công bố của NCS cũng không thể hiện sự trùng lặp.

5. Nhận xét về chất lượng những bài báo khoa học đã được nghiên cứu sinh công bố, khẳng định sự phù hợp về nội dung của chúng với nội dung luận án. Nhận xét về vị thế khoa học của các diễn đàn, nơi các bài báo được công bố có đáp ứng yêu cầu đối với luận án tiến sĩ?

Nghiên cứu sinh có 03 công trình là tác giả chính, bao gồm: 02 bài đăng trên tạp chí **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** thuộc danh mục SCIE, (IF = 1,3, 2021) và **Applied Nanoscience** (IF3.8) cùng 1 tạp chí Công nghệ Sinh học,. Các kết quả công bố đáp ứng yêu cầu đối với luận án tiến sĩ.

6. Tính trung thực trong việc trích dẫn các công trình đã được nghiên cứu sinh công bố trong và ngoài nước, tài liệu tham khảo.

Các trích dẫn trong nghiên cứu được trình bày rõ ràng, chính xác nội dung khoa học.

7. Kết luận:

a. Cần khẳng định luận án có đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ để được bảo vệ tại Hội đồng cấp Học Viện hay không?

Luận án đã đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ để được bảo vệ tại Hội đồng cấp Học Viện

b. Có đồng ý cho NCS được bảo vệ tại hội đồng cấp Học Viện hay không?

Đồng ý cho NCS được bảo vệ tại Hội đồng cấp Học Viện

c. Có đồng ý cho NCS trình luận án ra bảo vệ tại hội đồng chấm luận án tiến sĩ cấp Học viện hay không? Luận án có phải sửa chữa không?

Đồng ý cho NCS trình luận án ra bảo vệ tại Hội đồng chấm luận án tiến sĩ cấp Học viện.

Cần bổ sung chỉnh sửa theo góp ý.

TP.HCM, ngày 25 tháng 7 năm 2025

Người nhận xét



PGS. TS. TRẦN NGỌC QUYỀN

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Người nhận xét: TRẦN QUANG HIẾU

Học hàm, học vị: PGS.TS

Cơ quan công tác: TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ SÀI GÒN

Họ và tên nghiên cứu sinh: Phan Thị Thúy Loan

Tên đề tài: **NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU TỔ HỢP NANO TRÊN CƠ SỞ TiO_2 -GRAPHENE OXIT ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ NƯỚC**

Chuyên ngành: HÓA HỌC VÔ CƠ Mã số: 9440113

Ý KIẾN NHẬN XÉT

1. Sự cần thiết và tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

Trong thời gian gần đây, việc tổng hợp các vật liệu trên cơ sở Graphene ngày càng thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học. Trong số đó, vật liệu tổ hợp từ 3 thành phần mang đến những thông tin hữu ích về khả năng ghép nối, khả năng đồng vận của vật liệu tổ hợp. Việc tổ hợp vật liệu 3 thành phần nhằm vào hai mục đích chính: (1) đánh giá tính chất của vật liệu và (2) xác định và đánh giá tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong xử lý môi trường, y sinh, nông nghiệp.

Trong đề tài này, tác giả đã tổng hợp được vật liệu ghép giữa $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ bằng phương pháp hóa học, vật liệu GO-AgNPs-TNTs bằng phương pháp chiếu xạ. Khả năng quang hóa và kháng khuẩn của vật liệu đã được khảo sát đầy đủ. Từ đó cho thấy khả năng ứng dụng trong xử lý chất màu RhB và tiêu diệt vi khuẩn *E.coli* trong các mẫu nước thải là khả thi. Vì vậy, đề tài “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu tổ hợp nano trên cơ sở TiO_2 -Graphene Oxide và định hướng ứng dụng trong xử lý nước” không chỉ có ý nghĩa về mặt khoa học mà còn mang lại lợi ích to lớn về môi trường và kinh tế, góp phần giải quyết các thách thức liên quan đến nguồn nước sạch trong tương lai.

2. Sự không trùng lặp của đề tài:

Luận án có nhiều điểm mới, không trùng lặp với các nghiên cứu trước đây trong nước và nước ngoài.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành:

Tên đề tài, nội dung đề tài và chuyên ngành cũng như mã số chuyên ngành phù hợp với quy định chung.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu được xây dựng hợp lý, logic có sự tham khảo từ các công bố quốc tế uy tín. Do đó, số liệu thu được có độ tin cậy và chính xác cao.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống; ý nghĩa khoa học, giá trị và độ tin cậy của những kết quả đó.

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

Bên cạnh đó, tác giả đã công bố được 3 công trình khoa học, trong đó cả 01 bài scopus, Q2, 01 bài trên tạp chí quốc tế, 01 bài trên tạp chí trong nước. Các bài báo này đều có hàm lượng khoa học cao, thể hiện được các nội dung liên quan đến luận án, có thể là nguồn tài liệu tham khảo cho các nhà khoa học trong lĩnh vực liên quan.

6. Tóm tắt luận án có phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án:

Bản tóm tắt luận án đã phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án và đầy đủ các thông tin cần thiết của luận án.

8. Những điểm cần được bổ sung và chỉnh sửa:

Những điểm cần được bổ sung và sửa chữa

- **Phần đặt vấn đề (mở đầu):**

Phần mở đầu còn hơi dài dòng và lan man, không nên đề mục a ngay từ câu dẫn đầu tiên

-Chương 1. Tổng quan

Kết thúc chương 1, NCS cần nêu bật được khoảng trống trong các nghiên cứu trước đã thực hiện. Từ đó, tác giả mới khẳng định được vì sao lại thực hiện nghiên cứu này.

-Chương 2. Thực nghiệm

- NCS bổ sung sơ đồ khối mô tả toàn bộ tên các thí nghiệm trong luận án.

Chương 3. Kết quả và thảo luận.

Phần này nên được viết lại ngắn gọn và trau chuốt hơn.

8. Kết luận về việc luận án có đáp ứng yêu cầu của một LATS và có thể đưa ra bảo vệ trước hội đồng chấm luận án cấp học viện hay không?

Luận án đã đáp ứng đầy đủ được yêu cầu của một luận án tiến sĩ, đề nghị hội đồng cho phép được phép báo cáo trước hội đồng để nhận học vị tiến sĩ.

Tp.HCM, ngày 15 tháng 8 năm 2025

Phản biện



PGS.TS. Trần Quang Hiếu

Tp.HCM, ngày 27 tháng 8 năm 2025

**QUYẾT NGHỊ CỦA
HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN**

Họ và tên NCS: PHẠM THỊ THÚY LOAN

Tên đề tài luận án: :**“Nghiên cứu tổng hợp vật liệu tổ hợp nano trên cơ sở TiO_2 – graphene oxit (GO) định hướng ứng dụng trong xử lý nước”**

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn 1: TS. Võ Nguyễn Đăng Khoa – Viện Công nghệ tiên tiến, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn 2: TS. Lê Phương Thu - Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Quyết nghị của Hội đồng phải nêu được các vấn đề theo trình tự sau:

- Kết quả bỏ phiếu đánh giá luận án của Hội đồng:
 - + Số phiếu tán thành: 07 phiếu.
 - + Số phiếu không tán thành: 0 phiếu.
 - + Số phiếu đánh giá luận án xuất sắc: 0 phiếu.
- Những kết luận khoa học cơ bản, những điểm mới, đóng góp mới của luận án:

Vật liệu quang xúc tác có tiềm năng lớn trong lĩnh vực xử lý nước, graphene oxide, Fe_3O_4 và Ag tăng cường các đặc tính quang xúc tác của TiO_2 .

Nghiên cứu về tổ hợp với Ag, làm tăng hoạt tính xúc tác và tổ hợp với oxide sắt từ nhằm tăng khả năng thu hồi xúc tác. Vật liệu xúc tác quang hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến và có khả năng kháng khuẩn.

Đề tài sử dụng phương pháp chiếu xạ để tổng hợp vật liệu quang xúc tác.

- Cơ sở khoa học, độ tin cậy của những luận điểm và những kết luận nêu trong luận án:

Các phương pháp xác định thành phần cấu trúc, tính chất của các vật liệu là các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như FT-IR, XRD, FE-SEM, TEM, ICP-MS, BET, UV-Vis, TGA.

Khảo sát hoạt tính ức chế vi khuẩn E. coli bằng phương pháp tiếp xúc trực tiếp thông qua vòng kháng khuẩn.

Các phương pháp nghiên cứu, phân tích của đề tài khoa học, hợp lý và có độ chính xác và tin cậy cao.



- Ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án:
Vật liệu xúc tác quang hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến, có khả năng kháng khuẩn và có khả năng thu hồi dễ tái sử dụng. Trên cơ sở đó tổ hợp xúc tác có thể đưa ra ứng dụng hiệu quả trong cuộc sống nên đề tài có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.
- Những thiếu sót về nội dung và hình thức của luận án:
Luận án còn một số lỗi định dạng văn bản, chính tả.
Nên cập nhật tài liệu tham khảo mới.
Cần rà soát thứ tự tài liệu tham khảo khi trích dẫn tài liệu tham khảo.
- Mức độ đáp ứng các yêu cầu của luận án:
Luận án đáp ứng các yêu cầu của luận án tiến sĩ
- Những điểm cần bổ sung, sửa chữa (nếu có) trước khi nộp luận án cho Thư viện Quốc gia Việt Nam.
- Kiến nghị của Hội đồng về việc công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ cho nghiên cứu sinh:
Hội đồng công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ cho nghiên cứu sinh Phạm Thị Thúy Loan.
- Nghị quyết phải ghi rõ số thành viên Hội đồng nhất trí thông qua bằng biểu quyết công khai:
07 thành viên Hội đồng nhất trí thông qua bằng biểu quyết công khai.

THƯ KÝ

phq

CHỦ TỊCH

Nguyễn Cửu Khoa

TS. Nguyễn Thị Phương

GS.TS. Nguyễn Cửu Khoa

XÁC NHẬN CỦA
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

KT. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC



Nguyễn Thị Trung



Tp.HCM, ngày 27 tháng 8 năm 2025

**BIÊN BẢN CỦA
HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN**

Họ và tên NCS: PHẠM THỊ THÚY LOAN

Tên đề tài luận án: “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu tổ hợp nano trên cơ sở TiO_2 –graphen oxit (GO) định hướng ứng dụng trong xử lý nước”

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn 1: TS. Võ Nguyễn Đăng Khoa – Viện Công nghệ tiên tiến, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn 2: TS. Lê Phương Thu - Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đại biểu tham dự:

Phần I:

- Đại diện cơ sở đào tạo tuyên bố lý do, đọc quyết định của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện và đề nghị Chủ tịch Hội đồng điều khiển phiên họp
- GS.TS. Nguyễn Cửu Khoa, Chủ tịch Hội đồng công bố danh sách thành viên có mặt, thông qua chương trình buổi bảo vệ, đề nghị Thư ký thông báo các điều kiện chuẩn bị cho buổi bảo vệ và đọc lý lịch khoa học của NCS.
- Thư ký thông báo các điều kiện cho buổi bảo vệ
 - Đã tập hợp đầy đủ 07 nhận xét luận án của 07 thành viên trong Hội đồng;
 - Đã có giấy xác nhận của các đồng tác giả cho phép NCS được sử dụng bài báo;
 - Luận án, thông tin tóm tắt về những đóng góp mới của luận án tiến sĩ được đăng trên trang web của Bộ Giáo dục &ĐT ngày 23/6/2025 và website Học viện KH&CN ngày 18/6/2025;
 - Tin về ngày bảo vệ đã được đăng trên trang web của Học viện KH&CN ngày 11/8/2025.
 - Thư ký Hội đồng đọc tóm tắt LLKH và bảng điểm của NCS.NCS có đủ các điều kiện để bảo vệ luận án tiến sĩ cấp Học viện.
- Các thành viên hội đồng và những người tham dự nêu câu hỏi hoặc ý kiến thắc mắc (nếu có) về lý lịch khoa học và quá trình đào tạo của nghiên cứu sinh.



5. Nghiên cứu sinh trình bày nội dung luận án trong thời gian không quá 30 phút. Không được đọc bản tóm tắt luận án hoặc văn bản chuẩn bị trước.
6. Các phản biện đọc nhận xét và đặt câu hỏi.

PGS.TS. Nguyễn Đình Thành nhận xét và đặt câu hỏi:

Phương pháp sử dụng xúc tác quang dưới ánh sáng khả kiến có thể ứng dụng trong vấn đề xử lý nước (phân hủy chất hữu cơ khó phân hủy, kháng khuẩn).

Điểm mới của luận án dùng phương pháp chiếu xạ, nhiệt độ thấp để tổng hợp vật liệu quang xúc tác.

Trong phương pháp chế tạo xúc tác quang sử dụng TBOT trong thực tế có thể sử dụng muối Ti từ quặng được hay không?

Nghiên cứu sinh có dự định chế tạo vật liệu theo công nghệ màng để ứng dụng bảo quản nông sản như thế nào?

Khi chiếu xạ thành phần nào thay đổi nhiều nhất trong vật liệu quang xúc tác?

PGS.TS. Trần Lê Lựu nhận xét và đặt câu hỏi:

Tổng quan cần bàn luận thêm về GO, TiO_2 , nano Ag, Fe_3O_4 .

Nên cập nhật tài liệu tham khảo mới.

Cần xác định mục đích của việc kết hợp các vật liệu

Giải thích liều chiếu xạ.

Bổ sung các phương pháp sai số thống kê.

Quá trình phân hủy RhB hoàn toàn nên xem xét lại. Yếu tố nào quyết định hiệu suất phân hủy RhB.

Cần bổ sung các mẫu đơn chất để làm mẫu đối chứng.

TS. Trịnh Hoàng Dương nhận xét:

Cần rà soát thứ tự tài liệu tham khảo khi trích dẫn tài liệu tham khảo.

7. Tác giả luận án trả lời các câu hỏi của phản biện

TiCl_4 có thể sử dụng để tổng hợp vật liệu quang xúc tác, chi phí thấp nhưng tạo môi trường acid gây ăn mòn thiết bị tổng hợp.

Kết hợp tác nhân xanh tạo màng để bảo vệ nông sản sau thu hoạch như chitosan, xenlulo tách từ phụ phẩm nông nghiệp.

Khi chiếu xạ Ag bám lên TiO_2 , TiO_2 bám lên GO, giảm năng lượng vùng cấm nên có khả năng xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến.

8. Các thành viên khác trong Hội đồng đưa ra ý kiến nhận xét và đặt câu hỏi

GS.TS. Nguyễn Cửu Khoa:

Phân khảo sát hoạt tính sinh học cần nêu lý do lựa chọn E.coli.

Nên định hướng phần nghiên cứu tiếp theo của đề tài, ứng dụng đề tài trong cuộc sống.

PGS. TS. Trần Ngọc Quyên:

Vật liệu có thể phân hủy RhB đến CO_2 và H_2O không?

Ngoài FTIR, còn phương pháp nào để làm rõ tương tác các vật liệu trong sản phẩm tổ hợp?

Diễn giải rõ hơn về kết quả kháng khuẩn.

TS. Nguyễn Thị Phương:

Trong luận án, tác giả viết một số chỗ chưa mạch lạc, dùng phong cách văn nói, còn một số lỗi trình bày văn bản, một số lỗi chính tả. Tác giả nên thống nhất từ ngữ dùng trong luận án như “nước khử ion”, “nước deion”, nên thay từ “peak” bằng “tín hiệu”.

Phần kết luận tác giả nên viết rõ ràng hơn.

PGS.TS. Trần Quang Hiếu:

Nêu hướng phát triển của nghiên cứu?

9. Những người tham dự có thể đặt câu hỏi để kiểm tra kiến thức và trình độ nghiên cứu khoa học của nghiên cứu sinh

10. Tác giả luận án trả lời các câu hỏi nêu ra

RhB là hợp chất hữu cơ có nhiều vòng nên khi phân hủy có thể tạo ra các acid, những chất hữu cơ này ít độc hơn RhB và dễ phân hủy hơn RhB.

Ngoài FTIR còn có phương pháp XPS xác định các tương tác của vật liệu trong tổ hợp vật liệu.

Khả năng kháng khuẩn của vật liệu tổ hợp ba thành phần thấp hơn từng thành phần riêng lẻ.

Tham gia nhóm nghiên cứu của khoa, trường.

11. TS. Võ Nguyễn Đăng Khoa - Đại diện tập thể hướng dẫn phát biểu ý kiến bằng văn bản.

Tập thể hướng dẫn cảm ơn ban lãnh đạo viện Vật liệu tiên tiến đã tạo điều kiện cho NCS thực hiện đề tài, cảm ơn các thầy cô trong hội đồng đã đóng góp ý kiến.

Phần II: Hội đồng họp riêng để bầu ban kiểm phiếu, bỏ phiếu kín và thảo luận thông qua quyết nghị của Hội đồng

1. Ban kiểm phiếu gồm 3 người (1 trưởng ban và 2 ủy viên). Chủ tịch Hội đồng không tham gia ban kiểm phiếu

Trưởng ban: Trần Quang Hiếu

Ủy viên: Trịnh Hoàng Dương

Ủy viên: Trần Lê Lựu

2. Sau khi đánh giá tán thành luận án, người bỏ phiếu có thể xem xét đánh giá luận án đạt loại xuất sắc hay không. Luận án được đánh giá xuất sắc nếu:

- a. Luận án có giá trị cao về khoa học, có đóng góp đáng kể trong việc bổ sung, phát triển và làm phong phú thêm kiến thức lý thuyết của khoa học chuyên ngành, được thể hiện qua các bài báo đã công bố trên các tạp chí khoa học có uy tín về chất lượng khoa học ở trong và ngoài nước, hoặc
- b. Luận án có giá trị khoa học và thực tiễn, kết quả của luận án đã được ứng dụng trên diện rộng và được đánh giá cao.

3. Quyết nghị của Hội đồng:

- Kết quả bỏ phiếu đánh giá luận án của Hội đồng

Số phiếu đã phát cho các thành viên: 07 phiếu.

Số phiếu hợp lệ: 07 phiếu.

Số phiếu đánh giá tán thành: 07 phiếu.

Số phiếu đánh giá không tán thành: 0 phiếu.

Số phiếu đánh giá luận án xuất sắc: 0 phiếu.

- Những kết luận khoa học cơ bản, những điểm mới, đóng góp mới của luận án: Vật liệu quang xúc tác có tiềm năng lớn trong lĩnh vực xử lý nước, graphene oxide, Fe_3O_4 và Ag tăng cường các đặc tính quang xúc tác của TiO_2 .

Nghiên cứu về tổ hợp với Ag, làm tăng hoạt tính xúc tác và tổ hợp với oxide sắt từ nhằm tăng khả năng thu hồi xúc tác. Vật liệu xúc tác quang hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến và có khả năng kháng khuẩn. Trên cơ sở đó tổ hợp xúc tác có thể đưa ra ứng dụng hiệu quả trong cuộc sống.

- Cơ sở khoa học, độ tin cậy của những luận điểm và những kết luận nêu trong luận án:

Các phương pháp xác định thành phần cấu trúc, tính chất của các vật liệu là các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như FT-IR, XRD, FE-SEM, TEM, ICP-MS, BET, UV-Vis, TGA.

Khảo sát hoạt tính ức chế vi khuẩn E. coli bằng phương pháp tiếp xúc trực tiếp thông qua vòng kháng khuẩn.

Các phương pháp nghiên cứu, phân tích của đề tài khoa học, hợp lý và có độ chính xác và tin cậy cao.

- Ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án:
Vật liệu xúc tác quang hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến, có khả năng kháng khuẩn và có khả năng thu hồi để tái sử dụng. Trên cơ sở đó tổ hợp xúc tác có thể đưa ra ứng dụng hiệu quả trong cuộc sống nên đề tài có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.
 - Những thiếu sót về nội dung và hình thức của luận án:
Luận án còn một số lỗi định dạng văn bản, chính tả.
Nên cập nhật tài liệu tham khảo mới.
Cần rà soát thứ tự tài liệu tham khảo khi trích dẫn tài liệu tham khảo.
 - Mức độ đáp ứng các yêu cầu của luận án: Luận án đáp ứng các yêu cầu của luận án tiến sĩ.
 - Những điểm cần bổ sung, sửa chữa (nếu có) trước khi nộp luận án cho Thư viện Quốc gia Việt Nam:
Nghiên cứu sinh chỉnh sửa theo góp ý của hội đồng.
 - Kiến nghị của Hội đồng về việc công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ cho nghiên cứu sinh:
Hội đồng nhất trí tán thành, đề nghị cơ sở đào tạo công nhận trình độ và cấp bằng Tiến sĩ cho nghiên cứu sinh Phạm Thị Thúy Loan.
4. Nghị quyết của Hội đồng phải được các thành viên Hội đồng nhất trí thông qua bằng biểu quyết công khai:
07 thành viên Hội đồng nhất trí thông qua bằng biểu quyết công khai.

Phần III:

1. Trưởng ban kiểm phiếu công bố kết quả đánh giá luận án:

Số phiếu đã phát cho các thành viên : 07

Số phiếu hợp lệ: 07

Số phiếu không hợp lệ: 0

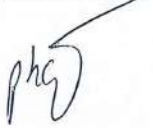
Số phiếu tán thành: 07

Số phiếu không tán thành: 0

Trong đó số phiếu xếp loại xuất sắc là: 0

2. Chủ tịch Hội đồng đọc quyết nghị của Hội đồng
3. Chủ tịch Hội đồng tuyên bố Hội đồng đã hoàn thành nhiệm vụ và trao lại quyền điều khiển cho Cơ sở đào tạo

THỦ KÝ



TS. Nguyễn Thị Phương

CHỦ TỊCH



GS.TS. Nguyễn Cửu Khoa

XÁC NHẬN CỦA
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
KT. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC




Nguyễn Thị Trung



VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

**BẢN GIẢI TRÌNH CHỈNH SỬA, BỔ SUNG LUẬN ÁN TIẾN SĨ
CẤP HỌC VIỆN**

Ngày 27 tháng 8 năm 2025, Học viện Khoa học và Công nghệ đã tổ chức đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Phạm Thị Thúy Loan theo Quyết định số 498/QĐ-HVKHCN ngày 02 tháng 6 năm 2025 của Giám đốc Học viện.

Đề tài: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu tổ hợp nano trên cơ sở TiO_2 -graphen oxit (GO) định hướng ứng dụng trong xử lý nước.

Ngành: Hoá vô cơ, Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn khoa học:

+ Người hướng dẫn 1: TS. Võ Nguyễn Đăng Khoa - Viện Công nghệ Tiên tiến, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

+ Người hướng dẫn 2: TS. Lê Phương Thu - Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

Theo Biên bản của Hội đồng, NCS phải bổ sung và chỉnh sửa luận án các điểm sau đây:

STT	Nội dung đề nghị chỉnh sửa, bổ sung	Nội dung đã được chỉnh sửa, bổ sung (Ghi rõ số trang/chương/mục... đã được chỉnh sửa)
1	Tổng quan cần bàn luận thêm về GO, TiO_2 , nano Ag, Fe_3O_4 .	+ Về GO : đã bổ sung trang 5; mục 1.1; Chương 1 với nội dung: “ <i>bên cạnh đó, tính chất “neo ~ anchoring” của GO với chitosan khi tổng hợp vật liệu bằng phương pháp chiếu xạ đã thể hiện tăng cường tính kháng khuẩn của vật liệu sau tổng hợp</i> ”. + Về TiO_2 : đã bổ sung trang 10; mục 1.2; Chương 1 với nội dung: “ <i>Trong các nghiên cứu khi gắn kết TNTs và các nano kim loại khác, cụ thể là AgNPs, TNTs đã thể hiện là nền hình học - điện tử phù hợp để xây dựng vật liệu Ag/TiO_2 có một số lợi điểm sau: (i) hướng dòng điện tử dọc ống; (ii) hình thành tiếp giáp Schottky dày đặc với Ag để bẫy e^-; (iii) tăng tâm hoạt tính và diện tích qua đó giảm tái tổ hợp và tăng tốc phản ứng. Hệ Ag/TNTs đạt hiệu quả về cả hiệu suất và độ bền trong phân hủy chất hữu cơ và diệt khuẩn dưới ánh sáng tự nhiên</i> ”.



		+ <u>Về Fe_3O_4</u>: đã bổ sung trang 11 và 12; mục 1.3; Chương 1 với nội dung: “Các nghiên cứu đã thể hiện hướng tiếp cận như biến tính bề mặt Fe_3O_4 bằng citrate trước khi phủ TiO_2 đã cải thiện độ phân tán và điện tích bề mặt, hình thành liên kết Ti-O-Fe đồng đều hơn sau khi xử lý thủy nhiệt và điều này thúc đẩy tăng hoạt tính quang. Hơn nữa, hướng tiếp cận cấu trúc lõi-vỏ $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, khi có lớp SiO_2 chen giữa nhằm giảm hòa tan Fe, ngăn tái kết tinh/oxi hoá Fe_3O_4 đồng thời hình thành bề mặt hydroxyl đều cho phủ TiO_2 đồng nhất. Vỏ TiO_2 là miền hoạt tính quang, lõi Fe_3O_4 bảo đảm thu hồi vật liệu sau xử lý bằng nam châm.” + <u>Về nano Ag</u>: đã bổ sung trang 13 và 14; mục 1.4; Chương 1 với nội dung: “AgNPs tạo plasmon (~ 400-500 nm), mở rộng hấp thụ sang vùng khả kiến. Plasmon gia cường trường điện từ cục bộ tại bề mặt TiO_2, điều này tăng xác suất kích thích ($e^- \rightarrow Ag$; $h^+ \rightarrow \text{ở } TiO_2$), khiến các phản ứng bề mặt bởi e^- và h^+ diễn ra độc lập và hiệu quả hơn”
2	Nên cập nhật tài liệu tham khảo mới.	NCS đã điều chỉnh, bổ sung tài liệu tham khảo cập nhật như sau: + Tài liệu [31]: được điều chỉnh thành “Bibi, S.; et al. Synthesis of Cit-$Fe_3O_4@TiO_2$ Photocatalyst for the Degradation of Eosin-Y and Methylene Blue Dye. <i>Ceram. Int.</i> 2024, 50 (20, Part A), 37533-37540.” + Tài liệu [32]: được điều chỉnh thành “Cimen, A.; et al. Fabrication and Characterization of New $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$-CPTS-HBAP (FST-CH) Nanoparticles for Photocatalytic Degradation and Adsorption Removal of Rhodamine B Dye in the Aquatic Environment. <i>Heliyon</i> 2024, 10 (7), e29355.” + Tài liệu [129]: được bổ sung thêm thành “Cao, N. M. T.; et al. Chitosan-anchored graphene oxide nanosheets: Synthesis under γ-irradiation and antibacterial potential, <i>Radiat. Phys. Chem.</i> 2025, 234, 112799.” + Tài liệu [130]: được bổ sung thêm thành “Ramesh, N.; et al. Progress in Photocatalytic Degradation of Industrial Organic Dye by Utilizing the Silver-Doped Titanium Dioxide Nanocomposite. <i>Heliyon</i> 2024, 10, e40998.” + Tài liệu [131]: được bổ sung thêm thành “Yang, D.; et al. Synthesis of Ag/TiO_2 Nanotube Heterojunction with Improved Visible-light Photocatalytic Performance Inspired by Bioadhesion. <i>J. Phys. Chem.</i>

		C 2015, 119(11), 5827-5835.” + Tài liệu [132]: được bổ sung thêm thành “Abd El-Lateef, H. M.; et al. Green Synthesis of Silver-Incorporated Rutile TiO₂ for Enhanced Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin and Carmine G Dye Pollutants. <i>Catalyst</i> 2024, 14(12), 904.”
3	Cần xác định mục đích của việc kết hợp các vật liệu	+ NCS đã bổ sung ở trang 30; tiểu mục v. <u>Lý do nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp ba thành phần</u> với nội dung: “Sự kết hợp 3 thành phần tạo ra hiệu ứng đồng vận (synergistic effect) giúp vật liệu tổ hợp có hiệu quả quang xúc tác và kháng khuẩn hiệu quả, đồng thời ổn định và dễ thu hồi hơn.”
4	Giải thích liều chiếu xạ.	+ NCS thể hiện chi tiết hơn ở trang 38; mục 2.2.3; Chương 2 nội dung: “Đối với phương pháp chiếu xạ, xác định liều xạ là một trong những điều kiện quan trọng để những định hướng nghiên cứu được thực hiện. Jingye Li và cộng sự đã nghiên cứu chi tiết về quá trình chiếu xạ gamma đối với GO, với liều xạ khoảng 35 kGy đã có chuyển hóa GO thành rGO (reduced graphene oxide) [82]. Trạng thái rGO mang đến sự giảm sút nhóm chức trên bề mặt, hiện tượng dễ nhận thấy là sự phân tán kém của mẫu GO sau chiếu xạ. Điều này ảnh hưởng sự tạo thành của vật liệu tổ hợp ba thành phần do sự tương tác của chất nền GO thông qua các nhóm chức bề mặt đã suy giảm. Vì vậy, với quá trình tổng hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần, các liều xạ được khảo sát lần lượt 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy, 20 kGy, 25 kGy. Khảo sát liều xạ thấp với mong muốn sự hiện hữu của sự gắn kết bề mặt giữa ba cấu tử là một trong những khám phá mới trong tổng hợp vật liệu tổ hợp trong điều kiện chiếu xạ. Tính mới trong bước khảo sát này còn thể hiện thêm khi ba vật liệu thành phần để tạo nên vật liệu tổ hợp đều ở trạng thái nano (TNTs, AgNPs và tấm GO). Ở trạng thái đề cập, các cấu tử phản ứng sản sinh trong quá trình bức xạ nước không tương tác vào ba cấu tử, chẳng hạn với AgNPs như khi ở trạng thái ion Ag^+ thì $Ag^+ + e^-_{aq} \rightarrow Ag^0$”
5	Bổ sung các phương pháp sai số thống kê.	+ NCS thể hiện chi tiết hơn ở trang 50, 51; mục 2.5; Chương 2.
6	Quá trình phân hủy RhB hoàn toàn nên xem xét lại. Yếu tố nào quyết định hiệu suất phân hủy RhB.	+ NCS đã bổ sung ở trang 45, 46; mục 2.4.1; Chương 2 nội dung: “Quá trình phân hủy RhB phụ thuộc vào các yếu tố như: vật liệu thực hiện quang hoá, điều kiện phản ứng và cơ chế quang hoá. Một số đặc tính chủ chốt cần thiết của vật liệu thực hiện

		quang hoá như: + Diện tích bề mặt riêng (S): S lớn $\rightarrow$ tăng số vị trí hoạt động $\rightarrow$ hấp phụ RhB nhiều. + Cấu trúc lỗ xốp: vai trò khuyếch tán RhB hiệu quả. + Tính chất bề mặt (nhóm chức, điện tích): ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ và phân ly điện tích. + Bản chất vật liệu: hình thành liên kết dị thể hoặc hiệu ứng Schottky, hạn chế tái tổ hợp e^-/h^+, qua đó tăng hiệu suất quang hoá. Về điều kiện phản ứng cần thiết tập trung về nguồn sáng (UV, ánh sáng mặt trời hoặc khả kiến); thời gian chiếu sáng; nồng độ; Quá trình phân huỷ RhB về nguyên lý sẽ trải qua các quá trình sau: • Gây mất màu: phá liên kết $C=N+$ • Mở vòng thơm: phá vòng xanthene $\rightarrow$ tạo acid thơm (như acid benzoic,...), acid carboxylic chuỗi ngắn ($HCCOH$, $HOOC-COOH$,...) và các sản phẩm trung gian này thường ít màu, ít độc, dễ phân huỷ sinh học hơn RhB. • Phân huỷ hoàn toàn tạo CO_2 và H_2O, cần thiết xác định Tổng carbon hữu cơ (Total Organic Carbon analysis ~ TOC); Nhu cầu oxy hoá học (Chemical Oxygen Demand ~ COD). Sự giảm mạnh của các thông số trên thể hiện quá trình quang hoá toàn bộ RhB đã oxy hoá sâu thành CO_2 và H_2O. Trong thử nghiệm tính năng quang hoá RhB của vật liệu tổ hợp tạo thành, các thông số đánh giá dựa vào quy trình theo công bố của Nagaraja và cộng sự [68]. Việc đi sâu vào cơ chế phân huỷ RhB không là mục tiêu chính của đề tài, vì vậy các đánh giá TOC và COD chưa được đào sâu thực hiện. Tuy nhiên, các đo đạc HPLC đối với dung dịch RhB sau phản ứng đã được thực hiện để xác định RhB đã phân huỷ thành các hợp chất ít độc hại, dễ phân huỷ sinh học hơn RhB gốc."
7	Cần bổ sung các mẫu đơn chất để làm mẫu đối chứng.	+ NCS đã rà soát và bổ sung đầy đủ các mẫu đối chứng như GO , TiO_2 ; Fe_3O_4 ; AgNPs từ giản đồ XRD; phổ FTIR; phổ UV-vis; ảnh SEM, ảnh TEM; giản đồ TGA; phổ Raman; các thử nghiệm tính năng vật liệu trong toàn bộ nội dung Luận án.
8	Cần rà soát thứ tự tài liệu tham khảo khi trích dẫn tài liệu tham khảo.	+ NCS đã rà soát toàn bộ nội dung luận án phù hợp với tài liệu tham khảo và đã điều chỉnh tài liệu trích dẫn

		chính xác [31], [32], thể hiện: - Tài liệu [31]: được điều chỉnh thành “Bibi, S.; et al. Synthesis of Cit-Fe₃O₄@TiO₂ Photocatalyst for the Degradation of Eosin-Y and Methylene Blue Dye. <i>Ceram. Int.</i> 2024, <i>50</i> (20, Part A), 37533-37540.” - Tài liệu [32]: được điều chỉnh thành “Cimen, A.; et al. Fabrication and Characterization of New Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-CPTS-HBAP (FST-CH) Nanoparticles for Photocatalytic Degradation and Adsorption Removal of Rhodamine B Dye in the Aquatic Environment. <i>Heliyon</i> 2024, <i>10</i> (7), e29355.”
--	--	--

Nghiên cứu sinh chân thành cảm ơn Quý thầy, cô trong Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện đã góp ý và tạo cơ hội cho NCS hoàn thiện luận án của mình.

Xin trân trọng cảm ơn./.

Hà Nội, ngày 28 tháng 8 năm 2025

TẬP THỂ HƯỚNG DẪN

Võ Nguyễn Đăng Khoa

Lê Phương Thu

XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Trung

NGHIÊN CỨU SINH

Phạm Thị Thuý Loan

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

NGUYỄN CỬU KHOA

