

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Lê Thị Quỳnh Xuân

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG
TRONG TỔNG HỢP VẬT LIỆU KIM LOẠI NANO,
XỬ LÝ HẠT GIỐNG VÀ CHẤT NHUỘM MÀU**

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



Lê Thị Quỳnh Xuân

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG
TRONG TỔNG HỢP VẬT LIỆU KIM LOẠI NANO,
XỬ LÝ HẠT GIỐNG VÀ CHẤT NHUỘM MÀU**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử

Mã số: 9.44.01.27

**Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ**



Nguyễn Thị Trung

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

Đào Nguyễn Thuận

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

Nguyễn Văn Chức

Hà Nội – 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu" 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 tháng. năm 2025

Tác giả luận án



NCS. Lê Thị Quỳnh Xuân

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới TS. Đào Nguyên Thuận – phòng Công nghệ Plasma và TS. Nguyễn Văn Chúc – phòng Vật liệu Cacbon nano, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ tôi hoàn thành luận văn tiến sĩ này. Hai thầy đã luôn luôn nhiệt tình giúp đỡ, hướng dẫn, gợi ý chi tiết cho tôi từ ý tưởng thực hiện luận văn, hướng dẫn phương pháp thực hiện các nội dung, cung cấp tư liệu tham khảo, thảo luận với tôi để có hướng tiến hành các thí nghiệm và thu được kết quả một cách hiệu quả. Hai thầy luôn luôn khuyến khích, tạo động lực, thúc đẩy tôi trong cả quá trình thực hiện và hoàn thành luận văn tiến sĩ này.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn, sự trân trọng đến các thầy cô giáo của Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST) đã luôn tận tình giảng dạy, truyền đạt cho tôi nhiều kiến thức cơ bản liên quan đến nội dung của luận án.

Tôi cũng xin cảm ơn các cán bộ Bộ phận đào tạo sau đại học của Viện Khoa học Vật liệu và Học viện Khoa học và công nghệ thuộc VAST đã tạo điều kiện cho tôi thực hiện tốt đề tài nghiên cứu này

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Lãnh đạo Viện Khoa học vật liệu, GS.TS. Nguyễn Quang Liêm, GS.TS Nguyễn Thanh Tùng cùng các anh/chị em cán bộ trực thuộc phòng Công nghệ Plasma - Viện Khoa học vật liệu đã luôn giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện và hoàn thành luận văn tiến sĩ của mình.

Cuối cùng tôi gửi lời cảm ơn tới gia đình, người thân và bạn bè đã luôn ở bên động viên, luôn là nguồn cảm hứng, nguồn hậu phương, nguồn động lực to lớn giúp tôi hoàn thành luận văn tiến sĩ này.

Một lần nữa, xin chân thành cảm ơn!

Tác giả luận án



NCS. Lê Thị Quỳnh Xuân

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN.....	ii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ KÝ VIẾT TẮT.....	vii
DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	ix
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	xiv
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH.....	5
1.1. Giới thiệu về plasma	5
1.1.1. Định nghĩa plasma	5
1.1.2. Phân loại plasma nóng và plasma lạnh	7
1.2. Các thông số vật lý quan trọng của plasma	9
1.2.1. Độ ion hóa.....	9
1.2.2. Nhiệt độ plasma	9
1.2.3. Nhiệt độ electron.....	10
1.2.4. Tần số plasma	11
1.2.5. Độ dài Debye	11
1.2.6. Phân bố năng lượng và động lực học electron.....	11
1.3. Plasma lạnh.....	12
1.3.1. Khái niệm và đặc điểm cơ bản của plasma lạnh.....	12
1.3.2. Đặc tính vật lý của plasma lạnh áp suất khí quyển.....	13
1.3.3. Các cấu hình hệ phát plasma lạnh áp suất khí quyển.....	15
1.3.4. Tương tác của plasma lạnh với bề mặt rắn và lỏng	21
1.4. Ứng dụng của công nghệ plasma lạnh áp suất khí quyển.....	25
1.4.1. Trong lĩnh vực tổng hợp vật liệu nano kim loại.....	26
1.4.2. Trong xử lý hạt giống và kích thích nảy mầm	28
1.4.3. Trong xử lý nước thải nhuộm	31
1.5. Kết luận chương I	33

CHƯƠNG 2: CÁC PHƯƠNG PHÁP VÀ KỸ THUẬT NGHIÊN CỨU.....	35
2.1. Nguyên vật liệu.....	35
2.1.1. Hóa chất	35
2.1.2. Dụng cụ thiết bị.....	35
2.2. Phương pháp nghiên cứu	37
2.2.1. Hệ phát tia plasma lạnh (plasma jet).....	37
2.2.2. Phổ hấp thụ UV-Vis (UV-Vis Absorption spectroscopy)	39
2.2.3. Phổ phát xạ huỳnh quang (OES).....	41
2.2.4. Phổ tán xạ Raman	43
2.2.5. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM)	45
2.2.6. Phổ tán xạ ánh sáng động (DLS) và thế Zeta	46
2.2.7. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD)	48
2.2.8. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)	49
2.2.9. Phổ sắc ký lỏng kết hợp với phổ khối (LC-MS).....	50
2.2.10. Kỹ thuật chiết tách hormone Gibberellic Acid (GA ₃).....	51
2.2.11. Đánh giá chỉ số COD của nước.....	51
2.2.12. Đánh giá hiệu quả nảy mầm và các chỉ số sinh trưởng của hạt giống.....	52
2.3. Kết luận chương II	52
CHƯƠNG 3: CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG TRONG TỔNG HỢP CÁC HẠT NANO KIM LOẠI.....	54
3.1. Khái niệm và tính chất của vật liệu nano kim loại.....	54
3.2. Các phương pháp chế tạo hạt nano vàng	55
3.2.1. Các phương pháp truyền thống.....	55
3.2.2. Các phương pháp “tổng hợp xanh”	56
3.2.3. Ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong tổng hợp hạt nano vàng	57
3.3. Nghiên cứu chế tạo hạt nano vàng bằng phương pháp plasma jet.....	58
3.3.1. Sơ đồ tổng quát các bước chế tạo	58
3.3.2. Ảnh hưởng của khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch.....	60
3.3.3. Ảnh hưởng của tốc độ dòng khí.....	61

3.3.4. Ảnh hưởng tần số nguồn phát plasma.....	62
3.3.5. Ảnh hưởng của thời gian tổng hợp	64
3.3.6. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch tiền chất HAuCl_4	65
3.3.7. Ảnh hưởng của thể tích dung dịch tiền chất HAuCl_4	68
3.4. Đặc tính và cơ chế phản ứng tổng hợp AuNPs bằng tia plasma lạnh	69
3.4.1. Điều kiện tối ưu để tổng hợp dung dịch AuNPs bằng plasma jet	69
3.4.2. Đánh giá đặc tính của các hạt nano vàng được	70
3.5. Ứng dụng hạt nano vàng đã chế tạo để phát triển đế SERS có độ nhạy cao	73
3.6. Kết luận chương 3	74
CHƯƠNG 4: CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG TRONG CHẾ TẠO ĐỂ SERS ĐỊNH HƯỚNG PHÁT TRIỂN CẢM BIẾN HÓA SINH.....	76
4.1. Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu polycarbonat và SiO_2	77
4.1.1. Quy trình ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu.....	77
4.1.2. Khảo sát, đánh giá hiệu quả và thời gian tồn tại của hiệu ứng xử lý bề mặt vật liệu bằng phương pháp plasma jet	80
4.2. Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong phát triển cảm biến hóa sinh dựa trên hiệu ứng SERS.....	85
4.2.1. Các bước xử lý đế SERS bằng công nghệ plasma jet.....	85
4.2.2. Khảo sát và đánh giá hiệu quả của đế SERS chế tạo được	86
4.3. Thử nghiệm đế SERS chế tạo được trong việc phát hiện kháng sinh Amoxicillin với độ nhạy cao	89
4.4. Kết luận chương 4.....	90
CHƯƠNG 5: CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG TRONG KÍCH THÍCH HẠT GIỐNG NẤY MẦM VÀ XỬ LÝ CHẤT NHUỘM MÀU	92
5.1. Các thử nghiệm và các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong kích thích hạt giống nảy mầm.....	92
5.1.1. Tác động của plasma lạnh lên bề mặt của hạt giống.....	92
5.1.2. Tác động của plasma lạnh lên sự nảy mầm của hạt giống.....	93
5.1.3. Tác động của plasma lên sự phát triển của cây con	94
5.1.4. Các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý hạt giống.....	95

5.2. Khảo sát và đánh giá hiệu quả nảy mầm hạt giống sau khi xử lý plasma	96
5.2.1. Hệ số nảy mầm	96
5.2.2. Chiều dài của rễ non ngay sau khi nảy mầm	97
5.3. Cơ chế biến đổi vật lý và hóa sinh do xử lý plasma tạo ra	97
5.3.1. Những thay đổi vật lý trên bề mặt hạt sau khi xử lý	97
5.3.2. Những biến đổi về mặt hóa sinh của hạt sau xử lý plasma	99
5.4. Các thử nghiệm và các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý chất nhuộm	102
5.4.1. Các thử nghiệm ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý chất nhuộm	102
5.4.2. Các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý chất nhuộm	104
5.5. Khảo sát và đánh giá hiệu quả phân hủy chất nhuộm	105
5.5.1. Tốc độ phân huỷ dung dịch Methyl blue	105
5.5.2. Khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch	108
5.5.3. Ảnh hưởng của tốc độ khí	109
5.6. Cơ chế phân hủy chất nhuộm bằng công nghệ plasma lạnh	110
5.6.1. Ảnh hưởng của H_2O_2	111
5.6.2. Ảnh hưởng của $\bullet OH$ (hydroxyl radicals)	113
5.6.3. Ảnh hưởng của $\bullet O_2^-$ (superoxide radicals anion)	114
5.7. Kết luận chương 5	115
KẾT LUẬN CHUNG	117
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	119
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO	120

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ KÝ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AOP	Advanced Oxidation Processes	Quá trình oxy hóa nâng cao
AuNPs	Gold Nanoparticles	Hạt nano vàng
CAP	Cold Atmospheric Plasma	Plasma lạnh áp suất khí quyển
CCD	Charge-Coupled Device	Bộ dò kỹ thuật số
COD	Chemical Oxygen Demand	Chỉ số tiêu thụ oxy hoá học
DBD	Dielectric Barrier Discharge	Phóng điện rào cản điện môi
DC	Direct Current	Dòng điện một chiều
ECR	Electron Cyclotron Resonance	Cộng hưởng cyclotron electron
GA ₃	Gibberellic Acid	Axit gibberellic
ICP	Inductively Coupled Plasma	Plasma cảm ứng
LC-MS	Liquid Chromatography-Mass Spectrometry	Sắc ký lỏng kết hợp khối phổ
LOD	Limit of Detection	Giới hạn phát hiện
LTE	Local Thermodynamic Equilibrium	Cân bằng nhiệt động cục bộ
MB	Methyl blue	Methyl blue
MW	Microwave	Vĩ sóng
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Cộng hưởng từ hạt nhân
OES	Optical Emission Spectroscopy	Phổ phát xạ huỳnh quang
PE-CVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition	Lắng đọng hơi hóa học tăng cường plasma

PC	Polycarbonat	Nhựa polycarbonat
ppb	Parts per billion	Một phần tỷ
ppm	Parts per million	Một phần triệu
PVA	Polyvinyl Alcohol	Polyme thường dùng trong chế tạo hydrogel
QCVN	Quy Chuẩn Việt Nam	Tiêu chuẩn kỹ thuật quốc gia
RF	Radio Frequency	Tần số vô tuyến
RNS	Reactive Nitrogen Species	Các gốc nito hoạt tính
ROS	Reactive Oxygen Species	Các gốc oxy hoạt tính
RONs	Reactive Oxygen and Nitrogen Species	Các gốc oxy và nito phản ứng
SCCM	Standard Cubic Centimeters per Minute	Centimet khối tiêu chuẩn mỗi phút
SEM	Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
SERS	Surface-Enhanced Raman Scattering	Tán xạ Raman tăng cường bề mặt
SiO ₂	Silicon Dioxide	Silica (thường dùng làm đế kính)
SPS	Second Positive System	Hệ dương thứ hai
TD	Townsend Discharge	Phóng điện Townsend
UV	Ultraviolet	Cực tím
UV-Vis	Ultraviolet-Visible	Tử ngoại - khả kiến
WCA	Water Contact Angle	Góc tiếp xúc của giọt nước (đánh giá tính ưa nước)
XRD	X-ray Diffraction	Nhiều xạ tia X

DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Các trạng thái của vật chất từ rắn, lỏng, khí đến plasma bằng cách gia tăng nhiệt độ, với các ví dụ tương ứng băng đá, nước, hơi nước và khí bị ion hóa.	5
Hình 1.2. Những ví dụ điển hình về plasma trong tự nhiên: mặt trời, tia sét trong khí quyển và hồ quang plasma trong công nghiệp hàn, cắt và gia công vật liệu.....	6
Hình 1.3. Tổng quan về các loại plasma khác nhau theo các thông số mật độ electron và nhiệt độ [1]. ($1\text{eV} \sim 11.600\text{ K}$ với hằng số Boltzmann $k_B = 8.61733 \times 10^{-5}\text{ eV/K}$) [1].	6
Hình 1.4. Đường cong Paschen thu được cho heli, neon, argon, hydro bằng cách sử dụng biểu thức cho điện áp đánh thủng như một hàm của các tham số A, B [7].....	14
Hình 1.5. Thang thời gian của các quá trình va chạm và chuyển dời có liên quan trong plasma áp suất khí quyển [5].....	15
Hình 1.6. Sơ đồ mô tả cấu hình tạo phóng điện corona và ảnh chụp phóng điện corona nhiều đầu xung được thử nghiệm tại Phòng thí nghiệm LAPLACE-PRHE (Pháp) [8].	15
Hình 1.7. Sơ đồ cấu hình phóng điện hồ quang trượt và ảnh chụp plasma hồ quang trượt hình thành giữa các điện cực, ứng dụng để xử lý hạt giống [10].....	16
Hình 1.8. Sơ đồ mô tả cấu hình phóng điện rào chắn điện môi – DBD (hình bên trái) và ảnh chụp plasma với các chế độ phát (a) mạnh, (b) trung bình, (c) yếu (hình bên phải). Ảnh lấy từ website của công ty ACS Material LLC chuyên cung cấp các nguồn plasma. ..	17
Hình 1.9. Sơ đồ mô tả một kênh phóng điện micro trong DBD và một mạch điện tương đương đơn giản [6].....	18
Hình 1.10. Một ví dụ về hình Lissajous để tính công suất trung bình của phóng điện micro trong DBD plasma [12].	18
Hình 1.11. Các sơ đồ cấu hình phát tia plasma DBD [16].....	19
Hình 1.12. (A) Hệ dây ống 3x3 microjet hoạt động với áp suất He là 860 torr và (B) Hệ dây 64 ống phát tia plasma trong cấu hình 8x8 và hoạt động với áp suất He là 780 torr. Biên độ của điện áp 20 kHz điều khiển mảng là 0,88 kV rms [17].	20
Hình 1.13. Sơ đồ liệt kê các thành phần hóa học tạo ra tại bề mặt và bên trong chất lỏng khi tia plasma tương tác với dung dịch.....	23
Hình 1.14. a) Hình ảnh phổ hấp thụ UV-VIS của hạt nano Au khi có chất bảo vệ bề mặt (PVA) và không có chất bảo vệ bề mặt; b) Hình ảnh TEM của các hạt nano Au tạo ra khi có chất bảo vệ bề mặt.	27
Hình 1.15. Mối liên hệ giữa đỉnh phổ hấp thụ và đường kính của các hạt nano vàng.	28

Hình 1.16. Tỷ lệ nảy mầm và độ dài mầm của hạt củ cải trắng chưa qua xử lý và đã qua xử lý với plasma lạnh [69].	29
Hình 1.17. Hình bên trái: Thử nghiệm ứng dụng plasma lạnh để diệt khuẩn trên hoa quả tại viện công nghệ Dublin, vương quốc Anh. Sau 4 tuần, hoa quả được xử lý bằng plasma lạnh không bị nấm mốc so với cách bảo quản thông thường không qua xử lý plasma. Hình bên phải: Plasma lạnh được hình thành bên trong bao bì, giúp diệt khuẩn kể cả các sản phẩm đã qua đóng gói.	30
Hình 1.18. Tác động của plasma lạnh đối với khả năng nảy mầm của hạt giống cà rốt, a) phần trăm nảy mầm đối với các nồng độ H ₂ O ₂ khác nhau, b) hình ảnh của hạt sau khi gieo trồng 24 và 48 giờ, c) chỉ số nảy mầm của hạt [71].	30
Hình 1.19. Phát triển buồng phản ứng phóng điện qua bản điện môi (DBD) plasma để phân hủy khí methane.	31
Hình 1.20. Ứng dụng công nghệ plasma lạnh để xử lý nước.	32
Hình 2.1. (A) Các ống thạch anh có đường kính ống (bên trong), chiều dài khác nhau và (B) các mũi tiêm kim loại có đường kính ống kim khác nhau. (C) Đầu phát plasma jet chế tạo được. Plasma được hình thành ở 3 vùng: (1) vùng phóng điện hồ quang giữa hai điện cực, (2) trong lòng ống thạch anh và (3) bên ngoài ống thạch anh. (D) Thiết lập hệ phát plasma lạnh và đo đặc trưng điện và quang.	39
Hình 2.2. Nguyên lý đo phổ hấp thụ.	40
Hình 2.3. Sơ đồ hệ đo phổ hấp thụ UV-VIS do nhóm nghiên cứu thiết lập. Ảnh được trích dẫn dựa trên thông tin trên website của Ocean Optics.	41
Hình 2.4. Ảnh chụp hệ phát plasma jet đang hoạt động và thí nghiệm đo phổ huỳnh quang để xác định các thành phần từ hệ phát plasma jet.	42
Hình 2.5. Phổ huỳnh quang phát xạ của plasma jet trong khoảng từ 300 - 1000 nm đo được từ hệ phát plasma do nhóm nghiên cứu chế tạo.	43
Hình 2.6. Lược đồ mức năng lượng nguyên tử và các chuyển dời tương ứng với tán xạ đàn hồi Rayleigh và tán xạ Raman (Stokes và anti-Stokes).	44
Hình 2.7. Lược đồ mô tả nguyên lý của hiệu ứng SERS.	45
Hình 2.8. Mô tả nguyên lý và cấu hình thiết bị chụp ảnh SEM.	46
Hình 2.9. Mô tả thiết lập hệ thiết bị đo DLS [77].	47
Hình 2.10. Mô tả nguyên lý đo giản đồ nhiễu xạ tia X dựa trên định luật Bragg.	49
Hình 3.1. Sơ đồ tổng quát các bước chế tạo hạt nano Au bằng plasma jet.	58
Hình 3.2. Sơ đồ thí nghiệm tổng hợp hạt nano Au bằng hệ plasma jet.	58

Hình 3.3. Ảnh chụp các mẫu AuNPs với các khoảng cách d khác nhau: (A) 0,2 cm, (B) 0,3 cm và (C) 0,4 cm.	61
Hình 3.4. Phổ hấp thụ đã được chuẩn hoá của các mẫu AuNPs với các khoảng cách d khác nhau.	61
Hình 3.5. Phổ UV-Vis của các mẫu AuNPs với các lưu lượng khí khác nhau.	62
Hình 3.6. Ảnh chụp các mẫu AuNPs với các tần số plasma khác nhau.	63
Hình 3.7. Phổ hấp thụ đã được chuẩn hoá của các mẫu AuNPs với các tần số plasma khác nhau.	63
Hình 3.8. Các mẫu AuNPs được tổng hợp bằng Plasma jet với thời gian khác nhau: (A) 2 phút; (B) 5 phút; (C) 7 phút; (D) 10 phút và (E) 15 phút.	64
Hình 3.9. Phổ hấp thụ chuẩn hóa của các mẫu AuNPs tổng hợp bằng plasma jet với thời gian khác nhau: 2 phút; 5 phút; 7 phút; 10 phút và 15 phút.	64
Hình 3.10. Ảnh chụp các mẫu AuNPs với các nồng độ tiền chất khác nhau.	66
Hình 3.11. (A) Phổ hấp thụ đã được chuẩn hoá của các mẫu AuNPs với các nồng độ tiền chất khác nhau, (B)-(D) Ảnh SEM của các mẫu AuNPs với nồng độ tiền chất (B) 0,05 mM, (C) 0,2 mM và (D) 0,5 mM.	67
Hình 3.12. Ảnh chụp AuNPs với các thể tích dung dịch tiền chất khác nhau.	68
Hình 3.13. Phổ hấp thụ đã được chuẩn hoá của các mẫu AuNPs với các thể tích dung dịch tiền chất khác nhau.	69
Hình 3.14. (A) Phân bố kích thước hạt theo phương pháp DLS, (B) Ảnh SEM và (C) thế zeta của AuNPs được tổng hợp với điều kiện tối ưu.	70
Hình 3.15. Ảnh chụp so sánh dung dịch nano vàng tổng hợp bằng phương pháp plasma jet: (A) Ngay sau khi tổng hợp và (B) sau khi bảo quản trong 6 tháng.	71
Hình 3.16. (A) Phổ EDX và (B) phổ XRD của AuNPs.	71
Hình 3.17. Sự thay đổi của phổ hấp thụ của H_2O_2 trong nước được xử lý plasma trong 5 phút sau 0-48 giờ.	72
Hình 3.18. So sánh (A) Phổ hấp thụ chuẩn hoá của các hạt Au NPs và (B) Phổ Raman của dung dịch R6G nồng độ 10 ppb trên các đế SERS Au NPs được tổng hợp bằng phương pháp plasma và Au NPs thương mại.	74
Hình 4.1. Sơ đồ cấu tạo hệ plasma jet để xử lý bề mặt PC và ảnh chụp trong quá trình xử lý plasma.	78

Hình 4.2. (Trái): sự phụ thuộc của góc tiếp xúc nước (WCA) trên bề mặt PC vào thời gian xử lý plasma; (phải): ảnh chụp các giọt nước trên bề mặt PC trong thời gian xử lý plasma khác nhau.	80
Hình 4.3. Hiệu ứng kéo dài thu được trong nhiều khoảng thời gian chiếu plasma khác nhau (3 giây, 30 giây, 60 giây, 180 giây, 300 giây, 540 giây) trên bề mặt PC từ ngay lập tức đến sau 140 ngày.	81
Hình 4.4. Hình ảnh AFM của bề mặt PC: a) không xử lý plasma, b) xử lý plasma trong 60 giây và c) xử lý plasma trong 540 giây.	82
Hình 4.5. (A) Đồ thị I-V và (B) Phổ phát xạ quang học của hệ plasma jet.	83
Hình 4.6. Ảnh AFM của bề mặt kính và ảnh góc tiếp xúc nước (WCA) (dưới cùng bên phải: (C) trước, (D) sau 10 giây và (E) sau 30 giây xử lý plasma.	84
Hình 4.7. Quy trình chế tạo để SERS kết hợp tiền xử lý plasma và xử lý laser.	85
Hình 4.8. (A) Phổ Raman của R6G được đo trên đế SERS được chế tạo mà không qua xử lý plasma hoặc laser (đường màu đen), chỉ được tiền xử lý bằng plasma lạnh (đường màu tím) và được xử lý bằng cả plasma lạnh và laser (đường màu xanh). Mỗi phổ Raman là giá trị trung bình của 11 phép đo tại 11 điểm khác nhau phân bố trên toàn bộ bề mặt đế (B) và độ lệch của chúng được hiển thị bằng thanh lỗi trên các đỉnh đặc trưng tại 613 cm^{-1} và 1361 cm^{-1}	86
Hình 4.9. Phổ Raman của R6G sau khi rửa để 0, 1, 3, 5 và 10 lần để xử lý bằng plasma lạnh và laser (A) so với chỉ xử lý trước bằng plasma lạnh (B); (C) cường độ Raman của R6G trên đế SERS chế tạo được trước và sau 3 tháng ở nhiệt độ phòng.	87
Hình 4.10. Phổ Raman của R6G sau khi rửa để 0, 1, 3, 5 và 10 lần để xử lý bằng plasma lạnh và laser (A) so với chỉ xử lý trước bằng plasma lạnh (B); (C) cường độ Raman của R6G trên đế SERS chế tạo được trước và sau 3 tháng ở nhiệt độ phòng.	89
Hình 4.11. Phổ SERS của Amoxicillin ở các nồng độ khác nhau (A) và sự phù hợp tuyến tính giữa nồng độ của nó và cường độ đỉnh ở 852 cm^{-1} (B) trên phạm vi nồng độ từ 10^{-3} đến 10^{-9} M	90
Hình 5.1. (A) Sơ đồ hệ plasma jet xử lý hạt đỗ. (B) Ảnh chụp hạt sau 24h và (C) Hệ số nảy mầm với các thời gian xử lý plasma khác nhau. (D) Ảnh hưởng của thời gian xử lý plasma đến chiều dài rễ ở giai đoạn nảy mầm. Cột sai số được tính từ 5 lần đo khác nhau (tổng số 125 hạt với mỗi thời gian chiếu plasma).	96
Hình 5.2. Ảnh SEM chụp bề mặt hạt đỗ khi chưa xử lý plasma (A) 0 phút, và sau khi xử lý plasma sau (B) 1 phút, (C) 2 phút, (D) 4 phút, (E) 6 phút, (F) 8 phút, (G) 10 phút và (H) 15 phút.	98

- Hình 5.3.** Ảnh chụp góc tiếp xúc giọt nước trên bề mặt hạt đỗ khi chưa xử lý plasma (A) 0 phút, và sau khi xử lý plasma sau (B) 1 phút, (C) 2 phút, (D) 4 phút, (E) 6 phút, (F) 8 phút, (G) 10 phút và (H) 15 phút. 99
- Hình 5.4.** (A) Chiều dài các ống plasma khác nhau mà nghiên cứu sinh đã chế tạo. (B) Phổ huỳnh quang của plasma trong khoảng 270–900 nm. (C) Sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang của N_2 SPS (337 nm), gốc tự do OH (309 nm) and nồng độ NO vào các chiều dài ống plasma khác nhau. 100
- Hình 5.5.** (A) Phổ MS (mass spectrum) từ dung dịch chiết tách và cấu trúc hóa học của gibberellic acid (GA_3). (B) Lượng GA_3 (μg) trong 1g hạt đỗ (màu đỏ, bên trên) và chiều dài trung bình của mầm cây (màu xanh, bên dưới) phụ thuộc vào chiều dài ống plasma. (C) Ảnh chụp các mẫu cây đỗ sau 96 giờ. 101
- Hình 5.6.** Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR của gibberellic acid (GA_3) từ mẫu chiết tách và so sánh với phổ của mẫu chuẩn. 102
- Hình 5.7.** Thiết lập của hệ plasma jet được sử dụng để phân hủy dung dịch chất màu. .. 104
- Hình 5.8.** Dung dịch Methyl blue (MB) được xử lý bởi hệ Plasma jet trong thời gian 70 phút: (A) Thời gian 0 phút; (B) Thời gian 70 phút; (C) Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl blue tại 0 phút và 70 phút được xử lý bằng Plasma jet. 105
- Hình 5.9.** (A) Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl blue trong thời gian xử lý từ 0 -70 phút; (B) Tỷ lệ phần trăm chất màu còn lại theo thời gian xử lý plasma. 106
- Hình 5.10.** Tốc độ phân hủy (A) tại đỉnh 310 nm và (B) tại đỉnh 600 nm khi thay đổi khoảng cách chiếu d: 0,5cm; 1 cm; 2 cm; - 0,5 cm. 108
- Hình 5.11.** Tốc độ phân hủy tại (A) đỉnh 310nm và (B) tốc độ mất màu tại đỉnh 600 nm với tốc độ khí: 0.5 l/phút; 1 lít/phút; 2 lít/phút; 4 lít/phút. 109
- Hình 5.12.** (A) Phổ hấp thụ của H_2O_2 thu được sau khi chiếu plasma vào nước cất trong thời gian 0 – 70 phút; (B) Phổ hấp thụ của 30ppm dung dịch Methyl blue sau 70 phút, 5 giờ phản ứng với dung dịch H_2O_2 nồng độ 24 mg/l..... 112
- Hình 5.13.** Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl blue phân hủy bởi Plasma jet khi có mặt isopropanol. 113
- Hình 5.14.** Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl blue phân hủy bởi plasma jet khi có mặt 1,4-benzoquinone. 114

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Thời gian sống điển hình của các RONS chính được tạo ra bởi Plasma lạnh. ..	23
Bảng 1.2. Một số nghiên cứu về các phương pháp plasma lạnh đối để tổng hợp các hạt nano kim loại.	27
Bảng 2.1. Các hóa chất sử dụng trong các nghiên cứu được trình bày trong luận án.	35
Bảng 2.2. Các dụng cụ và hệ plasma jet sử dụng trong quá trình chế tạo AuNPs	36
Bảng 2.3. Hệ các thiết bị khảo sát cấu trúc, hình thái, tính chất và phân tích mẫu được sử dụng.....	36

MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh hiện nay, công nghệ plasma lạnh đang trở thành một lĩnh vực nghiên cứu tiên tiến và đầy triển vọng nhờ khả năng ứng dụng đa dạng trong các ngành công nghiệp, y học, nông nghiệp và xử lý môi trường. Với đặc tính không cân bằng nhiệt động, plasma lạnh cho phép tạo ra các hạt mang điện năng lượng cao và các gốc phản ứng hoạt tính (ROS, RNS) mà không làm tăng đáng kể nhiệt độ môi trường, mở ra tiềm năng xử lý các vật liệu nhạy cảm với nhiệt độ và các chất ô nhiễm phức tạp. Trên thế giới, các nghiên cứu đã chứng minh hiệu quả của plasma lạnh trong việc kích thích nảy mầm hạt giống, cải thiện năng suất nông nghiệp, cũng như phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước thải, như thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu và dược phẩm. Tại Việt Nam, mặc dù công nghệ plasma đã bắt đầu được chú ý, nhưng các ứng dụng thực tiễn trong nông nghiệp và xử lý môi trường vẫn còn hạn chế, đặc biệt là trong việc tối ưu hóa các thông số của hệ phát và hiểu rõ cơ chế tác động của plasma lên các đối tượng sinh học và hóa học.

Lý do lựa chọn hướng nghiên cứu trình bày của luận án “Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu” xuất phát từ nhu cầu cấp thiết này. Chương 3 tập trung nghiên cứu ứng dụng plasma lạnh trong chế tạo các hạt nano vàng bằng công nghệ plasma lạnh vừa nhanh, hiệu quả mà không cần sử dụng chất khử hoặc các tác nhân bảo vệ bề mặt. Chương 4 nghiên cứu ứng dụng plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu, trong khi Chương 5 đi sâu vào hai lĩnh vực quan trọng: kích thích nảy mầm hạt giống và phân hủy chất nhuộm Methyl blue (MB) trong nước thải. Cả xử lý hạt giống và phân hủy thuốc nhuộm đều dựa trên cùng nền tảng quang – vật liệu, trong đó tia plasma kích hoạt các tác nhân ROS/RNS và tia tử ngoại tác động lên bề mặt hạt và dung dịch. Ở hạt giống, các tác nhân này biến đổi đặc tính bề mặt (tăng tính ưa nước), điều hòa nội tiết tố tăng trưởng, giúp nảy mầm tốt hơn; ở thuốc nhuộm, chúng khởi phát cơ chế oxy hóa nâng cao, phân hủy chromophore và làm mất màu. Toàn bộ quá trình được khảo sát và nghiên cứu bằng các kỹ thuật quang học (phát xạ quang, phổ hấp thụ UV–Vis). Hướng nghiên cứu này không chỉ định hướng đáp ứng nhu cầu nâng cao hiệu quả sản xuất nông nghiệp mà còn góp phần giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô nhiễm nước thải công nghiệp – một thách thức lớn tại Việt Nam hiện nay. Việc lựa chọn plasma lạnh làm công cụ chính bởi: tính hiệu quả, tiết kiệm năng lượng (do hoạt động ở nhiệt độ thấp hơn và không yêu cầu quá trình gia nhiệt tốn kém năng lượng như plasma nóng) và thân thiện với môi trường của nó so với các phương pháp truyền thống.

Mục tiêu nghiên cứu của luận án:

- Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh để chế tạo được các hạt nano vàng có độ đồng nhất và tinh khiết cao với đường kính trung bình 45 nm, và khả năng ổn định trong dung dịch tốt trong thời gian dài mà không cần dùng tới chất hóa chất khử hay chất hoạt động bề mặt. Phương pháp chế tạo cần được đánh giá, tối ưu và có độ lặp lại cao.

- Nghiên cứu chế tạo được đế SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy - Tán xạ Raman tăng cường bề mặt) có độ nhạy cao, độ ổn định và lặp lại cao dựa trên tiền xử lý đế bằng công nghệ plasma lạnh. Phương pháp chế tạo cần được đánh giá, tối ưu và có độ lặp lại cao.

- Nghiên cứu kích thích được hạt giống (hạt đỗ xanh) nảy mầm nhanh và hiệu quả hơn bằng phương pháp xử lý plasma lạnh. Phương pháp xử lý cần được đánh giá, tối ưu và có độ lặp lại cao.

- Nghiên cứu xử lý được chất màu còn tồn dư trong nước thải (của các nhà máy nhuộm) bằng công nghệ plasma lạnh. Phương pháp xử lý cần được đánh giá, tối ưu.

Đối tượng nghiên cứu:

- Các hạt nano vàng có độ đồng nhất cao với đường kính trung bình 45 nm (đỉnh hấp thụ ở gần 532 nm), độ tinh khiết cao và khả năng ổn định tốt trong dung dịch trong thời gian dài. Các hạt nano vàng này có thể phù hợp ứng dụng làm cảm biến dựa trên hiệu ứng SERS, phù hợp với laser kích thích tại bước sóng 532 nm.

- Các đế SERS chế tạo từ các hạt nano kim loại vàng có độ nhạy cao, độ ổn định và lặp lại cao.

- Các hạt đỗ xanh có khả năng nảy mầm.

- Chất màu Methyl blue có trong nước thải (của các nhà máy nhuộm).

Phương pháp nghiên cứu

Luận án được tiến hành bằng chủ yếu bằng các phương pháp nghiên cứu thực nghiệm và kết hợp đo đạc, tính toán và tìm hiểu cơ chế tương tác của tia plasma lạnh với các đối tượng được xử lý. Nghiên cứu sinh cần tối ưu hệ phát tia plasma lạnh (plasma jet) sử dụng nguồn phát cao áp, tần số cao để xử lý các đối tượng cần nghiên cứu. Các phương pháp đo đặc trưng hiện đại như phổ hấp thụ UV-Vis, phổ phát xạ huỳnh quang (OES), phổ tán xạ Raman, ảnh kính hiển vi điện tử quét

(SEM), phổ tán xạ ánh sáng động (DLS) và thế Zeta, gián đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), phổ sắc ký lỏng kết hợp với phổ khối (LC-MS) được sử dụng để đánh giá kích cỡ, hình dạng, độ đồng đều của các hạt nano vàng chế tạo được bằng phương pháp tia plasma lạnh, cũng như xác định sự thay đổi hormone của hạt giống sau khi được xử lý plasma. Các phương pháp hóa học như kỹ thuật chiết tách hormone Gibberellic Acid (GA_3), đánh giá chỉ số COD của nước, và các chỉ số sinh trưởng của hạt giống được sử dụng để đánh giá hiệu quả của phương pháp xử lý plasma lạnh lên hạt giống và chất nhuộm màu Methyl blue.

Bố cục và nội dung của luận án

Ngoài phần mở đầu trình bày ý nghĩa và lý do lựa chọn vấn đề nghiên cứu và phần kết luận chung là những kết quả chính đã đạt được. Nội dung của luận án gồm 5 chương. Chương 1 trình bày tổng quan về công nghệ plasma lạnh, các trạng thái, đặc tính và các thông số vật lý cơ bản, Chương 2 liệt kê các hóa chất và mô tả các thiết bị và các phương pháp nghiên cứu sử dụng trong luận án. Trong đó, mỗi phương pháp nghiên cứu sẽ trình bày về khái niệm, nguyên lý chính, thiết bị, và các thông số cụ thể đã được sử dụng khi thực hiện các phép đo. Các chương 3, 4, 5 là các kết quả thực nghiệm về nghiên cứu chế tạo, khảo sát các đặc trưng, tối ưu và tìm hiểu cơ chế của ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong chế tạo hạt nano kim loại vàng, xử lý bề mặt để SERS, kích thích hạt giống nảy mầm và xử lý chất màu. Phần tiếp theo là danh mục các công trình đã được công bố liên quan tới luận án. Phần cuối của luận án là danh mục các tài liệu tham khảo của luận án.

Các kết quả mới của luận án

Luận án được thực hiện tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, và đạt được một số kết quả mới như sau:

1- Các hạt nano vàng có độ đồng nhất cao với đường kính trung bình 45 nm, độ tinh khiết cao và khả năng ổn định tốt trong dung dịch hơn 6 tháng đã được chế tạo bằng phương pháp tia plasma jet. Các thông số tối ưu của phương pháp bao gồm: khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt chất lỏng là 0,4 cm, lưu lượng khí 1 lít/phút, tần số plasma 40 kHz, nồng độ dung dịch tiền chất $HAuCl_4$ 0,2 mM với thể tích 10 ml, và thời gian chiếu plasma 5 phút. Phương pháp này ổn định, có độ lặp lại cao, nhanh (5 phút tổng hợp), an toàn và thân thiện với môi trường, không cần sử dụng chất khử hay chất bảo vệ bề mặt.

2- Chế tạo được đế SERS với độ nhạy cao, độ ổn định và lặp lại cao thông qua tiền xử lý bằng công nghệ plasma lạnh. Quá trình tiền xử lý đế kính giúp giảm độ nhám và tăng năng lượng bề mặt, trong khi xử lý laser đảm bảo sự lắng đọng đồng đều của AuNPs. Kết quả của việc plasma jet xử lý giúp bề mặt đế SERS trở nên sạch và tăng giá trị tiếp xúc giọt nước giúp các hạt nano kim loại vàng có thể trải đều trên bề mặt đế hơn. Đồng thời, đế SERS có cường độ Raman tăng gấp 11 lần, đồng nhất trên toàn bộ bề mặt và khả năng tái sử dụng lên đến 10 chu kỳ. Đế SERS đạt hệ số tăng cường (EF) khoảng 3×10^8 với R6G và giới hạn phát hiện (LOD) 10^{-12} M. Ứng dụng đế SERS trong phát hiện amoxicillin cho thấy phạm vi phát hiện tuyến tính từ 10^{-3} đến 10^{-9} M với $R^2 = 0,98$ và LOD là 9×10^{-10} M.

3- Trong nghiên cứu kích thích nảy mầm, tia plasma jet đã làm tăng hệ số nảy mầm gấp 11 lần sau 12 giờ và chiều dài cây mầm gần 3 lần sau 96 giờ. Năng lượng plasma tối ưu cung cấp cho mỗi hạt là 0.08 Wh, với nồng độ NO từ 20–95 ppm. Hơn nữa, xử lý plasma cải thiện đáng kể khả năng dính ướt và tạo ra các vết nứt nhỏ trên bề mặt hạt, giúp tăng khả năng hấp thụ nước. Kết quả chiết tách và phân tích hormone gibberellic acid (GA_3) qua MS và NMR cho thấy NO trong tia plasma có tác dụng điều hòa GA_3 , kích thích nảy mầm và tăng trưởng cây mầm. Phương pháp xử lý này ổn định, có độ lặp lại cao, an toàn và thân thiện với môi trường.

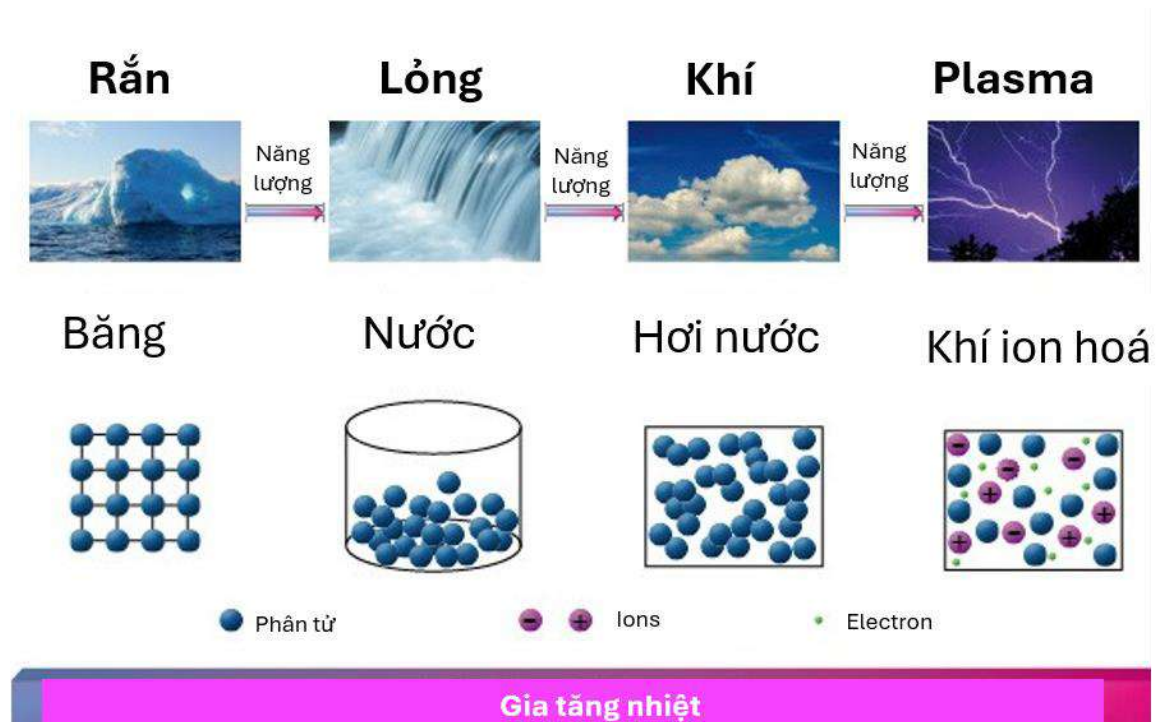
4- Dung dịch Methyl blue có nồng độ 30 ppm, thể tích 20 ml, đã được phân hủy hoàn toàn trong 55 phút bằng xử lý plasma. Các thông số xử lý tối ưu được xác định gồm: điện áp đầu vào $U = 12V - DC$, tần số $f = 33$ kHz, tốc độ khí 1 lít/phút, và khoảng cách từ đầu chiếu plasma đến bề mặt dung dịch là 0,5 cm. Sau khi xử lý, chỉ số COD (Chemical Oxygen Demand) của dung dịch là 42,52 mg/l, nằm trong ngưỡng cho phép (chỉ số COD tối đa là 75 mg/l cho nước thải dệt màu công nghiệp theo QCVN 13-MT:2015/BTNMT).

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH

1.1. Giới thiệu về plasma

1.1.1. Định nghĩa plasma

Plasma là trạng thái thứ tư của vật chất, bên cạnh ba trạng thái quen thuộc là rắn, lỏng và khí (Hình 1.1). Trong plasma, các nguyên tử hoặc phân tử bị ion hóa, nghĩa là chúng mất hoặc nhận thêm electron, dẫn đến sự hình thành của các ion dương, ion âm và electron tự do. Sự hiện diện của các hạt mang điện này làm cho plasma có tính dẫn điện cao và khả năng phản ứng với từ trường, một đặc tính độc đáo không xuất hiện ở các trạng thái vật chất khác. Plasma được coi là một hệ tựa trung tính toàn thể (quasi-neutral) có chứa các electron tự do, các ion, các nguyên tử và hạt trung tính.



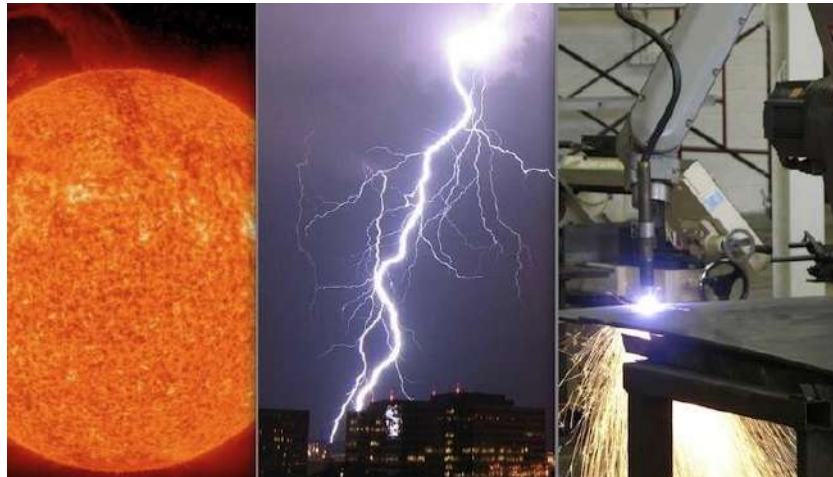
Hình 1.1. Các trạng thái của vật chất từ rắn, lỏng, khí đến plasma bằng cách gia tăng nhiệt độ, với các ví dụ tương ứng băng đá, nước, hơi nước và khí bị ion hóa (nguồn internet).

Plasma có thể được tạo ra thông qua nhiều phương pháp khác nhau, bao gồm:

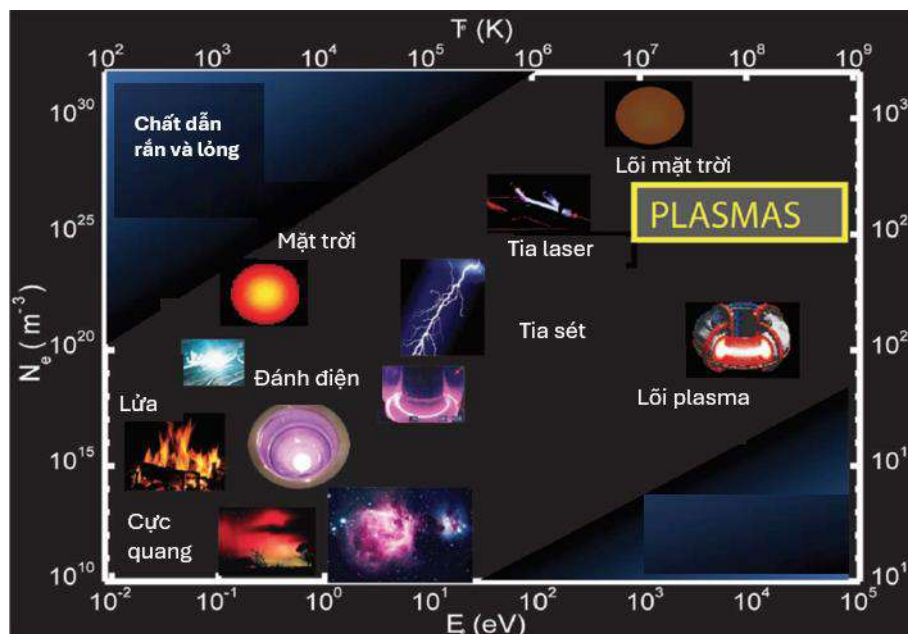
- Gia nhiệt khí đến nhiệt độ cao: Khi nhiệt độ tăng, năng lượng cung cấp đủ để phá vỡ liên kết electron trong nguyên tử, tạo ra ion và electron tự do.
- Áp dụng điện trường mạnh như phóng điện (electrical discharge): Điện trường có thể tách electron ra khỏi nguyên tử.

- Sử dụng bức xạ: Bức xạ năng lượng cao: như tia UV, tia X, hoặc tia laser cũng có thể ion hóa khí.

Trong tự nhiên, plasma xuất hiện ở nhiều hiện tượng quen thuộc như sét, cực quang, và đặc biệt là trong các ngôi sao như Mặt Trời. Trên thực tế, plasma chiếm phần lớn vật chất trong vũ trụ, từ các đám mây khí giữa các vì sao đến các vùng nóng trong lõi sao.



Hình 1.2. Những ví dụ điển hình về plasma trong tự nhiên: mặt trời, tia sét trong khí quyển và hồ quang plasma trong công nghiệp hàn, cắt và gia công vật liệu (nguồn internet)



Hình 1.3. Tổng quan về các loại plasma khác nhau theo các thông số mật độ electron và nhiệt độ ($1 \text{ eV} \sim 11.600 \text{ K}$ với hằng số Boltzmann $k_B = 8.61733 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$) [1].

Một trong những đặc điểm đặc biệt của plasma khả năng dẫn điện. Tuy nhiên, trên quy mô tổng thể, plasma là trung hòa về điện, vì số lượng các điện tích dương và âm là tương đương. Do đó, ngọn lửa được tạo ra bởi việc đốt sập nền kết hợp với oxy từ không khí – một ví dụ điển hình của plasma bị ion hóa rất ít – có thể dẫn điện. Tổng quan về các loại plasma khác nhau theo các thông số mật độ electron và nhiệt độ được biểu thị trong Hình 1.3.

Giá trị của mật độ và nhiệt độ (động năng) của electron - hai trong số các thông số chính đặc trưng cho plasma - có phạm vi rất rộng. Mật độ electron có thể dao động từ 1 electron/cm³ đến 10²⁵ electron/cm³; nghĩa là, nó thậm chí còn lớn hơn mật độ electron trong kim loại. Mặt khác, quãng đường tự do trung bình của các hạt trong plasma, tức là khoảng cách trung bình mà một hạt di chuyển trước khi va chạm với hạt khác trong plasma, có thể dao động từ hàng chục triệu km đến chỉ vài micron. Đặc trưng của plasma là các hạt mang điện có năng lượng cao, có khả năng tương tác mạnh với nhau cũng như với các phân tử bên ngoài. Dựa vào hai đặc tính quan trọng là nhiệt độ và mật độ electron, plasma được phân loại thành hai trạng thái là plasma nóng và plasma lạnh.

1.1.2. Phân loại plasma nóng và plasma lạnh

Các tính chất của plasma phụ thuộc vào nhiều yếu tố như mật độ ion hóa, nhiệt độ và áp suất. Dựa vào các điều kiện trên, plasma được chia thành hai dạng chính là plasma nhiệt (plasma nóng) và plasma lạnh:

- Plasma nhiệt được đặc trưng bởi trạng thái cân bằng nhiệt động giữa các hạt cấu thành của nó, nghĩa là các ion và electron có chung sự phân bố năng lượng Maxwell-Boltzmann [2]. Trạng thái cân bằng này tạo ra nhiệt độ đặc trưng cho plasma, thường dao động từ hàng nghìn Kelvin (10⁴ K) trở lên. Ở trạng thái nhiệt độ cao này, sự va chạm giữa các hạt diễn ra với tần suất cao, giúp cho quá trình ion hóa hiệu quả và mức độ ion hóa của khối plasma rất cao.
- Plasma lạnh được đặc trưng bởi sự mất cân bằng nhiệt giữa các thành phần, khi nhiệt độ electron cao hơn rất nhiều so với nhiệt độ của ion và các phân tử trung tính [3]. Ở trạng thái này, nhiệt độ electron có thể đạt hàng nghìn Kelvin (10⁴ K) trong khi nhiệt độ ion và phân tử trung tính chỉ tương đương nhiệt độ môi trường xung quanh (300 K). Điều này giúp cho plasma lạnh có khả năng tương tác hóa học mạnh do các electron với mức năng lượng lớn nhưng vẫn giữ được nhiệt độ khối thấp.

Plasma lạnh thường xuất hiện ở áp suất thấp ($p < 133$ mbar) trong các lò phản ứng (reactors) có hình dạng khác nhau. Các lò phản ứng này tạo ra plasma thông qua dòng điện một chiều (DC), tần số vô tuyến (radio frequency), vi sóng (microwave) hoặc phóng điện xung (pulsed discharge). Plasma lạnh cũng có thể được tạo ra qua phóng điện corona và phóng điện rào cản điện môi (DBD) tại áp suất khí quyển, sử dụng các xung có độ rộng từ 10^{-6} đến 10^{-9} giây. Trong hiện tượng phóng điện này, được gọi là CAP (Cold Atmospheric Plasma – plasma lạnh áp suất khí quyển), các electron có năng lượng cao được tạo ra nhờ các xung ngắn, không có đủ thời gian để trao đổi năng lượng với môi trường xung quanh. Loại plasma này đã được ứng dụng rộng rãi, đặc biệt trong nhiều lĩnh vực từ tổng hợp, xử lý vật liệu, nông nghiệp, môi trường tới ứng dụng trong y sinh, và đã góp phần thúc đẩy sự ra đời, ngày càng phổ biến của các thiết bị thương mại sử dụng công nghệ plasma lạnh.

Hiện nay, cả hai kỹ thuật plasma nóng và plasma lạnh đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Một số ứng dụng quan trọng của plasma trong công nghiệp hiện nay bao gồm: cắt plasma, ăn mòn plasma trong ngành bán dẫn, TV plasma, đèn neon, magnetron, và nhiều ứng dụng khác. Ngoài những ứng dụng phổ biến đã được biết đến, công nghệ plasma còn là một hướng nghiên cứu tiên tiến và đầy tiềm năng trên thế giới, với khả năng tạo ra các tương tác và tính chất mới đối với nhiều loại vật liệu. Công nghệ này có tiềm năng ứng dụng lớn trong các lĩnh vực nông nghiệp, y tế, và môi trường, đồng thời có phương pháp xử lý đơn giản nhưng hiệu quả cao và an toàn với người sử dụng.

Đặc biệt, cuộc cách mạng công nghệ 4.0, với sự kết hợp giữa vật lý, kỹ thuật số và sinh học, không chỉ nâng cao chất lượng cuộc sống mà còn thúc đẩy sự phát triển kinh tế, trong đó ngành công nghiệp chế tạo linh kiện điện tử đóng vai trò quan trọng. Công nghệ plasma là yếu tố then chốt trong sản xuất linh kiện điện tử, đặc biệt là trong chế tạo màng mỏng và ăn mòn vật liệu. Khoảng 30% thiết bị trong nhà máy sản xuất chip bán dẫn sử dụng plasma. Plasma được ứng dụng để ăn mòn silicon, lắng đọng các màng mỏng điện môi như silicon dioxide và silicon nitride ở nhiệt độ thấp, đồng thời giúp làm sạch vật liệu bán dẫn và chế tạo bảng mạch. Các cấu hình phát plasma được sử dụng phổ biến hiện nay bao gồm PE-CVD, MW-plasma, RF-plasma, ICP-plasma và phún xạ (sputtering).

1.2. Các thông số vật lý quan trọng của plasma

Plasma chứa nhiều loại hạt trung hòa và hạt tích điện khác nhau. Một nhóm các hạt giống nhau trong plasma thường được gọi là một "gốc hạt" (species). Plasma được đặc trưng phổ biến bởi các thông số cơ bản sau gồm: mức độ ion hóa, nhiệt độ plasma và electron, tần số plasma, độ dài Debye và phân bố năng lượng của các hạt.

1.2.1. Độ ion hóa

Thông số xác định mật độ các hạt mang điện trong plasma là mức độ ion hóa (degree of ionization) của khí, biểu thị tỷ lệ phần trăm các hạt trong pha khí bị ion hóa. Độ ion hóa, được định nghĩa là [4]:

$$\alpha = \frac{n_{ionization}}{n} \quad (\text{pt 1.1})$$

trong đó: $n_{ionization}$ là mật độ ion, n là tổng mật độ hạt.

Đối với plasma được duy trì trong phóng điện áp suất thấp, mức độ ion hóa thường nằm trong khoảng từ 10^{-6} đến 10^{-3} . Tuy nhiên, nếu phóng điện được hỗ trợ và giới hạn bởi một từ trường bổ sung, mức độ ion hóa có thể đạt giá trị 10^{-2} hoặc cao hơn, chẳng hạn như trong plasma cộng hưởng cyclotron electron (ECR plasma).

1.2.2. Nhiệt độ plasma

Một trong những thông số vật lý xác định trạng thái của khí trung hòa trong cân bằng nhiệt động là nhiệt độ, đại diện cho năng lượng chuyển động trung bình của các phân tử trong hệ. Plasma chứa hỗn hợp các hạt có điện tích và khối lượng khác nhau. Ở mức độ xấp xỉ đầu tiên, plasma có thể được coi là bao gồm hai hệ thống nhiệt động: Hệ thống thứ nhất chứa các electron. Hệ thống thứ hai chứa các hạt nặng, bao gồm nguyên tử hoặc phân tử trung hòa và ion.

Các electron nhận năng lượng từ trường điện, giúp cung cấp năng lượng cho khối plasma, sau đó mất một phần năng lượng thông qua các va chạm đàn hồi hoặc không đàn hồi với hệ thống các hạt nặng. Các hạt nặng mất năng lượng ra môi trường xung quanh thông qua bức xạ hoặc trao đổi nhiệt với thành của buồng chứa plasma. Do đó, các electron và hạt nặng trong plasma có thể được coi là hai hệ con, mỗi hệ có cân bằng nhiệt động cục bộ riêng. Trong plasma, ion và electron có thể được đặc trưng bởi các nhiệt độ trung bình khác nhau là: nhiệt độ ion T_i và nhiệt độ electron T_e .

Các hạt nặng trong plasma có thể được đặc trưng bởi nhiều nhiệt độ khác nhau cùng một lúc, ngay cả khi không có từ trường:

- Nhiệt độ khí T_{gas} : Đặc trưng cho năng lượng chuyển động tịnh tiến của khí.
- Nhiệt độ kích thích $T_{excitation}$: Đặc trưng cho năng lượng của các hạt bị kích thích trong plasma.
- Nhiệt độ ion hóa T_{ion} : Đặc trưng cho năng lượng ion hóa.
- Nhiệt độ phân ly $T_{dissociation}$: Đặc trưng cho năng lượng phân ly.
- Nhiệt độ bức xạ $T_{radiation}$: Đặc trưng cho năng lượng bức xạ.

Cân bằng nhiệt động hoàn chỉnh trong plasma chỉ tồn tại khi tất cả các nhiệt độ này thỏa mãn phương trình:

$$T_{gas} = T_{excitation} = T_{ion} = T_{dissociation} = T_{radiation} = T_e \quad (\text{pt 1.2})$$

Tuy nhiên, trong thực tế, trạng thái cân bằng nhiệt động hoàn chỉnh khó có thể đạt được trong toàn bộ plasma vì nhiệt độ bức xạ $T_{radiation}$ tại lớp ngoài của plasma không thể bằng nhiệt độ bên trong plasma.

1.2.3. Nhiệt độ electron

Trong plasma phi cân bằng nhiệt động, electron có nhiệt độ cao hơn đáng kể so với các hạt nặng. Do đó, nhiệt độ electron T_e là một trong những thông số quan trọng nhất để mô tả trạng thái của plasma. Nhiệt độ electron được định nghĩa từ động năng trung bình của electron theo công thức [4]:

$$T_e = \frac{2}{3} \frac{W_{av}}{k_B} \quad (\text{pt 1.3})$$

trong đó: W_{av} là năng lượng trung bình của electron, k_B là hằng số Boltzmann.

Nhiệt độ electron ảnh hưởng lớn đến các quá trình trong plasma, bao gồm:

- Ion hóa: Xác suất ion hóa phụ thuộc mạnh vào T_e , do electron phải có đủ năng lượng để kích thích hoặc ion hóa nguyên tử.
- Phản ứng hóa học plasma: Nhiều phản ứng hóa học chỉ xảy ra khi electron có đủ năng lượng để phá vỡ liên kết phân tử.
- Chế độ phóng điện: Giá trị T_e quyết định loại plasma được tạo ra, từ plasma áp suất thấp đến plasma áp suất cao.

1.2.4. Tần số plasma

Tần số plasma là tần số dao động đồng bộ của electron khi bị lệch khỏi vị trí cân bằng trong plasma. Lực hút giữa electron và ion dương tạo ra dao động đặc trưng này. Tần số plasma quyết định tính chất điện từ của plasma: sóng điện từ có tần số thấp hơn tần số plasma sẽ bị phản xạ, không truyền qua được. Vì vậy, tần số plasma xác định giới hạn truyền sóng trong plasma, ảnh hưởng đến che chắn điện từ, truyền thông vô tuyến tầng điện ly, và ứng dụng trong công nghệ vi sóng và plasma nhiệt độ thấp.

Tần số plasma của electron được xác định bởi phương trình [4]:

$$\omega_p = e \sqrt{\frac{n_e}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (\text{pt 1.4})$$

trong đó: n_e là mật độ của electron (hạt trên mét khối), e là điện tích của electron, ε_0 là hằng số điện môi của chân không, m_e là khối lượng của electron.

1.2.5. Độ dài Debye

Lực hút giữa các điện tích trái dấu và lực đẩy giữa các điện tích cùng dấu khiến cho xung quanh một hạt mang điện tích chủ yếu xuất hiện các hạt mang điện tích trái dấu. Điều này giúp che chắn hạt mang điện tích khỏi tác động của trường điện xung quanh nó. Chiều dài che chắn đặc trưng cho plasma, tại đó trường tĩnh điện giảm đi một hệ số $1/e$, được định nghĩa là độ dài Debye. Độ dài Debye λ_{Debye} được tính theo công thức sau, trong đó ε_0 là hằng số tĩnh điện [4]:

$$\lambda_{Debye} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T}{e^2 n}} \quad (\text{pt 1.5})$$

trong đó $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{C/Vm}$ là hằng số tĩnh điện; $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{J/K}$ là hằng số Boltzmann; $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ là điện tích của electron; T là nhiệt độ plasma và n là mật độ hạt.

Trong chiều dài Debye, một hạt mang điện tích liên kết với một số hạt mang điện tích có cực tính khác. Để có tính trung hòa điện hoàn toàn trong plasma, do đó, hệ số giãn nở của plasma L_{plasma} phải lớn hơn chiều dài Debye: $L_{plasma} > L_{Debye}$

1.2.6. Phân bố năng lượng và động lực học electron

Phân bố vận tốc của hạt $f(v)$ được định nghĩa là mật độ hạt trong không gian vận tốc thỏa mãn phương trình [5]:

$$n(cm^{-3}) = 4\pi \cdot \int_0^\infty f(v)v^2 dv \quad (\text{pt 1.6})$$

trong đó v là vận tốc; $f(v)$ là hàm phân phối vận tốc (mật độ trong không gian vận tốc); n là mật độ của các hạt trong không gian hình học.

Nếu giả định rằng phân bố vận tốc của các electron trong plasma là đẳng hướng, và tác động của va chạm không đàn hồi chỉ ảnh hưởng như một nhiễu loạn đối với tính đẳng hướng, và các tác động của trường điện là không đáng kể, thì phân bố vận tốc là Maxwell. Phân bố Maxwell giả định rằng nhiệt độ của các electron bằng nhiệt độ của khí, $T_e = T_g$.

Hàm phân bố năng lượng Maxwell cho các electron có thể viết thành [5]:

$$f(W) = 2.07 W_{av}^{-3/2} \cdot W^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-1.5W}{W_{av}}\right) \quad (\text{pt 1.7})$$

trong đó W_{av} là năng lượng trung bình của electron. Năng lượng trung bình của electron liên quan đến nhiệt độ của chúng theo công thức:

$$W_{av} = \frac{3}{2} k_B T_e \quad (\text{pt 1.8})$$

Phân bố Maxwell chỉ là phép tính gần đúng thứ nhất cho phân bố năng lượng electron trong plasma do giả thiết đơn giản ban đầu. Trong plasma áp suất thấp, phân bố này có thể thay thế bằng giả định:

- a. Điện trường yếu, bỏ qua va chạm không đàn hồi, nhưng nhiệt độ electron cao hơn nhiều so với ion: $T_e \gg T_i$.
- b. Điện trường có tần số đủ thấp, nghĩa là thấp hơn nhiều so với tần số va chạm.
- c. Tần số va chạm không phụ thuộc vào năng lượng electron.

1.3. Plasma lạnh

1.3.1. Khái niệm và đặc điểm cơ bản của plasma lạnh

Plasma lạnh (cold plasma) là trạng thái ion hóa một phần của khí, trong đó nhiệt độ của electron T_e cao hơn nhiều so với nhiệt độ của ion và nguyên tử trung hòa ($T_i \approx T_n$). Điều này có nghĩa là trong plasma lạnh, mặc dù electron có năng lượng cao, nhưng môi trường tổng thể vẫn ở nhiệt độ thấp gần với nhiệt độ phòng. Plasma lạnh có chứa các hạt tích điện (electron, các hạt ion tích điện dương và âm), các hạt trung tính (gốc nguyên tử hoặc phân tử) và trường điện từ. Các plasma này

cũng phát ra bức xạ trải dài các bước sóng trong phạm vi hồng ngoại, khả kiến và cực tím. Nhìn chung, mức độ ion hóa trong các plasma như vậy là dưới 0,1% và nhiệt độ khí của chúng tương đối thấp, thường là dưới 100°C.

Plasma lạnh có một số đặc điểm quan trọng, trong đó đáng chú ý nhất là trạng thái không cân bằng nhiệt động. Electron trong plasma lạnh có thể đạt nhiệt độ từ vài nghìn đến hàng chục nghìn Kelvin, trong khi ion và phân tử trung hòa vẫn duy trì nhiệt độ thấp, gần với nhiệt độ môi trường. Ngoài ra, plasma lạnh có thể tồn tại ở nhiều mức áp suất khác nhau, bao gồm cả áp suất thấp trong chân không và áp suất khí quyển, nhờ vậy trở nên linh hoạt trong nhiều ứng dụng thực tiễn. Một đặc điểm quan trọng khác là hoạt tính hóa học cao, do electron có năng lượng lớn có thể kích thích hoặc phân ly các phân tử khí, tạo ra nhiều gốc tự do có tính phản ứng mạnh, góp phần vào các quá trình hóa học đặc biệt như khử trùng, xử lý bề mặt và phân hủy chất ô nhiễm.

1.3.2. Đặc tính vật lý của plasma lạnh áp suất khí quyển

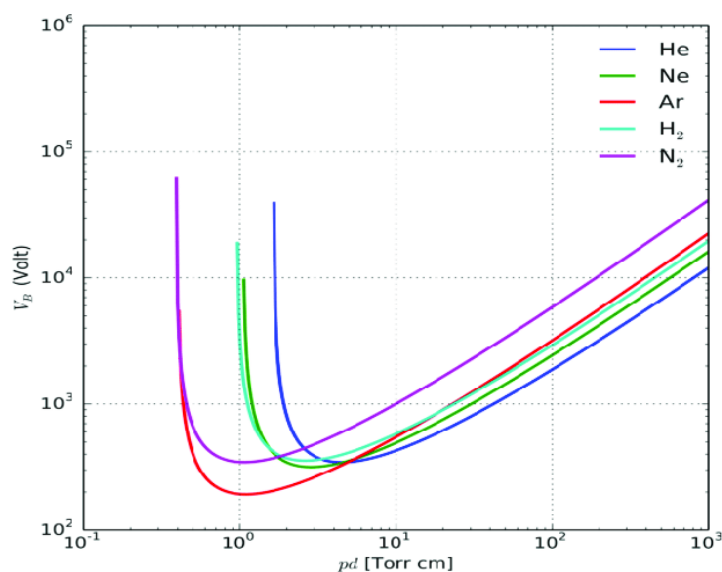
Plasma lạnh không cân bằng ở áp suất khí quyển (plasma phi nhiệt) đã được nghiên cứu từ thế kỷ 19. Các phương pháp phóng điện như phóng điện rào cản điện môi (DBD) và corona đã được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng như tạo ozone, lọc khí, kết tủa tĩnh điện, đốt cháy và chức năng hóa bề mặt vật liệu trong nhiều thập kỷ [6]. Plasma khí quyển không cần hệ thống chân không phức tạp, vì vậy nó là giải pháp thay thế tiết kiệm cho plasma áp suất thấp. Trong plasma lạnh, động năng trung bình của electron cao hơn rất nhiều so với nhiệt độ của khí ($T_e \gg T_g$). Trạng thái không cân bằng này được duy trì nhờ vào tốc độ truyền năng lượng từ điện trường đến các electron nhanh hơn rất nhiều so với quá trình va chạm năng lượng giữa electron và các hạt nặng. Quá trình va chạm này diễn ra chậm hơn vì sự khác biệt lớn về khối lượng giữa electron và hạt nặng.

Quá trình phóng điện plasma xảy ra khi một loại khí được cung cấp đủ năng lượng nhiệt để các nguyên tử của nó va chạm với nhau và đánh bật các electron của chúng; quá trình này được gọi là ion hóa. Để làm một chất cách điện như khí trở nên dẫn điện, cần áp dụng một điện áp cao hơn điện áp đánh thủng của vật liệu đó. Điện áp đánh thủng của một loại khí tuân theo định luật Paschen, được mô tả bằng phương trình sau [5]:

$$V_B = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_{se}}\right)\right]} \quad (\text{pt 1.9})$$

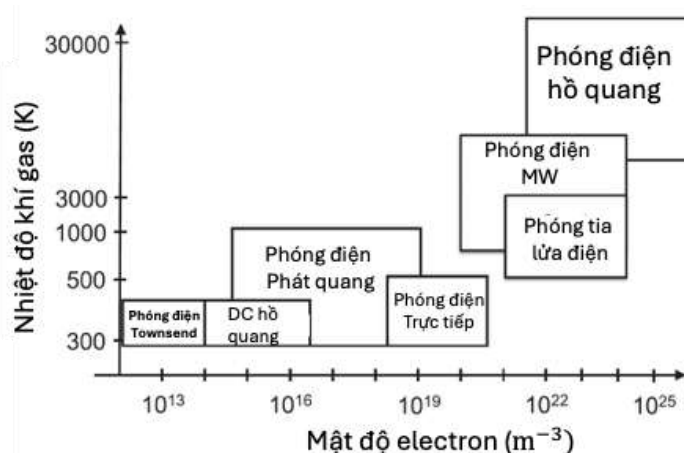
trong đó V là điện áp đánh thủng (đơn vị tính Volt), B là hằng số liên quan đến năng lượng kích thích và ion hóa, p là áp suất (đơn vị tính là Pascal - Pa), d là khoảng cách khe hở (đơn vị tính mét - m), A là hệ số ion hóa bão hòa trong khí, và γ_{se} là hệ số phát xạ electron thứ cấp.

Dựa trên phương trình trên, có thể suy ra rằng điện áp đánh thủng phụ thuộc vào khoảng cách giữa các điện cực và áp suất. Do đó, cần áp dụng một điện áp lớn (vài kiloVolt - kV) để kích thích phóng điện plasma trong điều kiện áp suất khí quyển. Hình 1.4 minh họa điều kiện đánh thủng tương tự của các loại khí khác nhau khi thay đổi áp suất và khoảng cách phóng điện [7]. Các khí trơ như argon, neon, heli, nitơ thuận lợi cho plasma khí quyển nhờ điện áp đánh thủng thấp (ví dụ: không khí 30 kV/cm, argon 6 kV/cm). Plasma phát sáng và tạo hạt phản ứng, gây mất năng lượng nên cần nguồn điện áp cao, ổn định để duy trì. Các phương pháp tạo plasma phổ biến gồm xung DC, dòng xoay chiều tần số cao (kHz), phóng điện xoay chiều tần số vô tuyến (RF), vi sóng, cùng với chùm electron hoặc laser kích thích plasma.



Hình 1.4. Đường cong Paschen thu được cho heli, neon, argon, hydro bằng cách sử dụng biểu thức cho điện áp đánh thủng như một hàm của các tham số A, B [7].

Thang thời gian các quá trình va chạm và vận chuyển trong plasma không cân bằng áp suất khí quyển trải dài hơn 12 bậc độ lớn (Hình 1.5). Va chạm electron xảy ra trong pico – giây (ps – 10^{-12} s), còn phóng điện, kích thích, phân tách và ion hóa trong nano – giây (ns – 10^{-9} s). Mật độ va chạm cao khiến thời gian nghỉ ngắn, giúp động học electron nhanh cân bằng với điện trường tức thời.

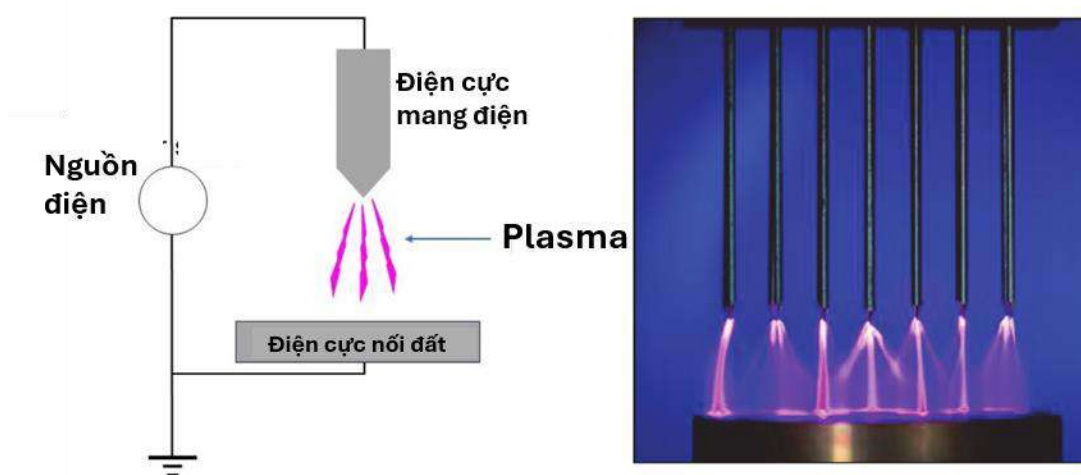


Hình 1.5. Thang thời gian của các quá trình va chạm và chuyển dời có liên quan trong plasma áp suất khí quyển [5].

1.3.3. Các cấu hình hệ phát plasma lạnh áp suất khí quyển

Plasma có thể được tạo bằng nhiều nguồn năng lượng ion hóa khí như điện năng, nhiệt, quang (tia UV, laser), phóng xạ (gamma) và tia X. Tuy nhiên, plasma lạnh áp suất khí quyển chủ yếu được tạo bằng trường điện hoặc điện từ. Dưới đây là một số cấu hình chính của hệ sử dụng để tạo plasma lạnh áp suất khí quyển, bao gồm:

1.3.3.1. Phóng điện corona

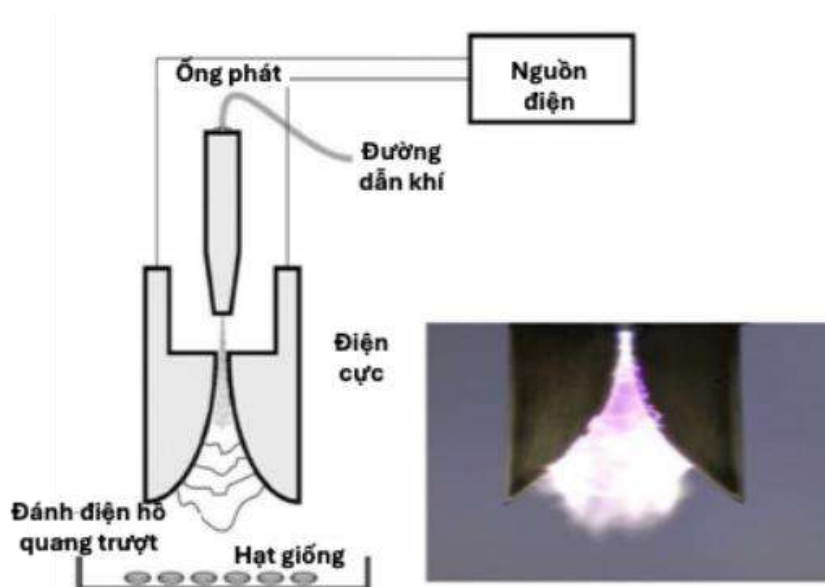


Hình 1.6. Sơ đồ mô tả cấu hình tạo phóng điện corona và ảnh chụp phóng điện corona nhiều đầu xung được thử nghiệm tại Phòng thí nghiệm LAPLACE-PRHE (Pháp) [8].

Phóng điện corona (corona discharge) (Hình 1.6) là cách tạo plasma lạnh đơn giản nhất, khi đưa một điện thế cao áp đặt nên một điện cực có hình dạng nhọn, tạo ra một điện trường mạnh xung quang đầu nhọn của điện cực và dẫn tới sự ion hóa

cực bộ của không khí hoặc khí xung quanh [9]. Quá trình này tạo ra một vùng plasma nhỏ có tính cục bộ, chủ yếu bao quanh điện cực. Độ sáng yếu từ vùng plasma sát với điện cực giống như vương miện, đây chính là nguồn gốc tên gọi của “corona”. Phóng điện corona được ứng dụng trong xử lý bề mặt vật liệu, phủ màng mỏng, khắc (etching) trong công nghiệp bán dẫn hoặc xử lý phân hủy chất thải trong nước. Nhược điểm của phóng điện corona là vùng plasma hạn chế, khả năng xử lý không đồng đều và có thể gây tổn hại đến một số đối tượng. Ngoài ra, phóng điện corona có thể gây ăn mòn điện cực nhanh sau một thời gian sử dụng dẫn tới khó kiểm soát cường độ phóng điện để tạo plasma do điện cực bị biến đổi (tác động của ăn mòn điện cực).

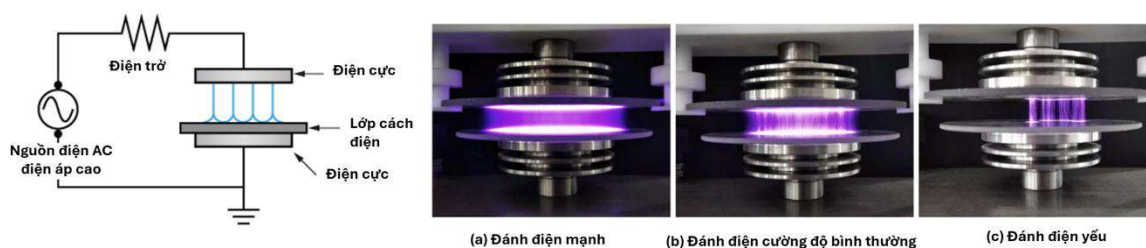
1.3.3.2. Phóng điện hồ quang trượt



Hình 1.7. Sơ đồ cấu hình phóng điện hồ quang trượt và ảnh chụp plasma hồ quang trượt hình thành giữa các điện cực, cấu hình này được ứng dụng để xử lý hạt giống [10].

Phóng điện hồ quang trượt (gliding arc discharge) hoạt động bằng cách duy trì hồ quang điện giữa hai điện cực (thường hình chữ V hoặc song song) trong khí phát plasma (Ar, N₂, O₂...). Khi điện áp cao được đặt lên, hồ quang hình thành gần nhất giữa điện cực và bị kéo dài, di chuyển dọc theo điện cực nhờ dòng khí thổi (Hình 1.7) [10]. Chu trình này lặp lại khi hồ quang tắt do mất ổn định. Nhược điểm là điện cực bị ăn mòn theo thời gian. Tuy nhiên, hồ quang kéo dài giúp tăng tiết diện plasma và tạo độ an toàn cao do vị trí điện cực xa vật cần xử lý. Cấu hình này phù hợp ứng dụng nông nghiệp (xử lý hạt giống, bảo quản thực phẩm) và y tế (khử trùng, điều trị vết thương).

1.3.3.3. Phóng điện rào chắn điện môi



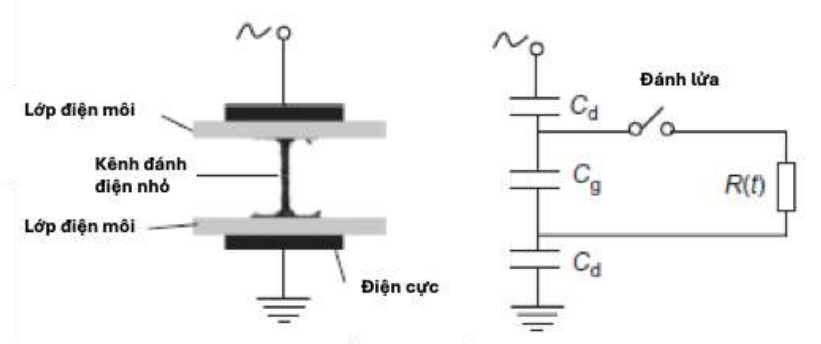
Hình 1.8. Sơ đồ mô tả cấu hình phóng điện rào chắn điện môi – DBD (hình bên trái) và ảnh chụp plasma với các chế độ phát (a) mạnh, (b) trung bình, (c) yếu (hình bên phải). Ảnh lấy từ website của công ty ACS Material LLC chuyên cung cấp các nguồn plasma.

Đây là một trong những dạng plasma lạnh khí quyển phổ biến nhất. Cụm từ “DBD” (Dielectric Barrier Discharge - DBD) định nghĩa cấu hình phát, trong đó sự phóng điện bị chặn bởi một lớp điện môi. Plasma được tạo ra giữa hai điện cực song song: một hoặc cả hai điện cực được phủ lớp điện môi hoặc có một lớp điện môi ở giữa (Hình 1.8). Vì vậy cả dòng điện và điện tích chuyển dời sẽ bị giới hạn và có thể kiểm soát được. Nhờ đó phóng điện DBD sẽ hạn chế được tốc độ ăn mòn điện cực so với phóng điện corona. DBD có ưu điểm: thiết kế đơn giản, linh hoạt trong việc chọn loại khí và kích thước điện cực, cũng như khả năng tạo plasma đồng đều [6]. Thiết bị này có thể hoạt động ở nhiều mức áp suất khí khác nhau với khoảng cách điện cực có thể điều chỉnh từ 0,1 cm đến vài cm [11].

Đặc tính vật liệu điện môi ảnh hưởng đến sự ổn định và thông số phóng điện điện môi (DBD). Trong đó hệ số cách điện, hằng số điện môi, nhiệt độ vận hành và đặc tính cơ học là quan trọng. Vật liệu cho lớp điện môi này phổ biến bao gồm: thủy tinh, thạch anh, gốm sứ, polymer. Đánh thủng khe DBD thường là kiểu dòng (streamer), lớp điện môi làm tăng cường độ điện trường do hằng số điện môi cao hơn không khí. Lớp điện môi dày tăng độ bền cách điện nhưng cần điện áp cao hơn, nên phải cân bằng độ dày và điện áp. Ví dụ, với DBD tấm song song gồm hai lớp kính ($\epsilon=4$) dày 3 mm, khe hở 4 mm, điện áp 25 kV, cường độ điện trường trung bình là 25 kV/cm, nhưng trong khe hở có thể lên tới 45 kV/cm, vượt ngưỡng đánh thủng không khí (30 kV/cm).

Sau khi đánh lửa phóng điện, trong mỗi nửa chu kỳ của điện áp xoay chiều (AC) hoặc xung lặp lại, dòng điện DBD sẽ tạo ra nhiều xung vi phóng điện không đều, tương ứng với các kênh dòng điện mỏng nối giữa các khe hở (Hình 1.9) [6]. Mỗi xung kéo dài vài nano giây, có bán kính 100–200 μm và mật độ dòng 100–

1000 A/cm². Công suất DBD được đặc trưng bởi số kênh vi phóng điện mỗi giây, nhưng tính công suất trung bình qua các xung này khá phức tạp.

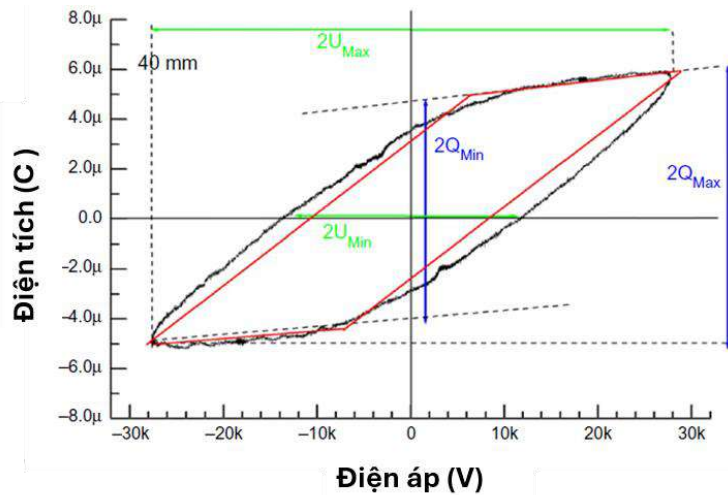


Hình 1.9. Sơ đồ mô tả một kênh phóng điện micro trong DBD và một mạch điện tương đương đơn giản [6].

Một phương pháp đơn giản hơn để xác định công suất trung bình của plasma cấu hình phát DBD là dựa trên đường cong điện tích - điện áp (Q-V) bằng cách sử dụng hình Lissajous, như được đề xuất bởi [6]. Bằng cách thêm một tụ điện nối tiếp với cấu hình DBD, dòng điện phóng điện tích phân theo thời gian sẽ tỷ lệ với điện áp đo được trên tụ điện này. Công suất trung bình của phóng điện có thể được tính theo các phương trình (pt 1.10 và 1.11), như minh họa trong Hình 1.10, với một ví dụ về đường cong Q-V của Lissajous [12].

$$I = C_M \frac{dV_M}{dt} \quad (\text{pt 1.10})$$

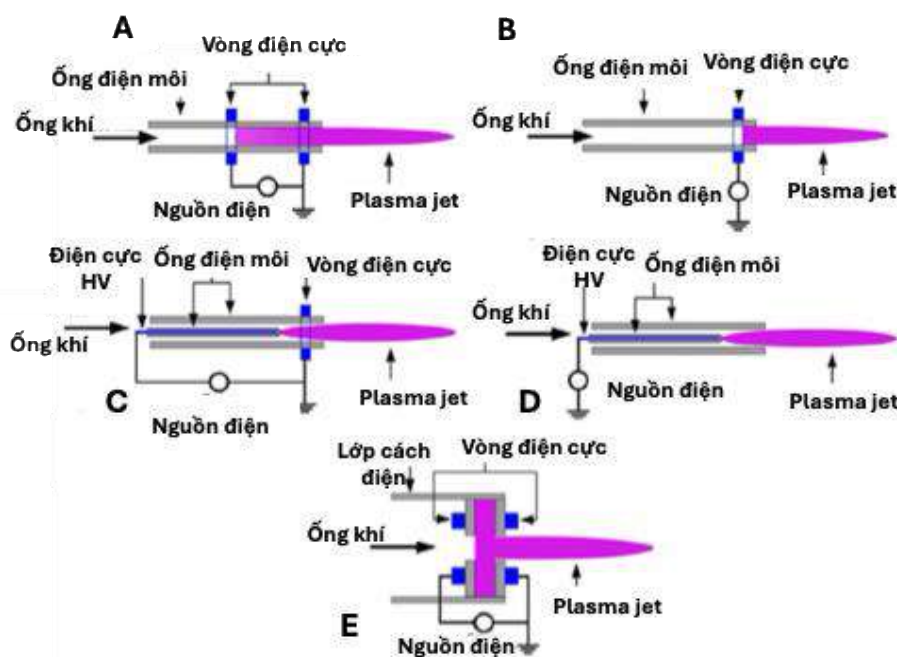
$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V I dt = \frac{C_M}{T} \int_0^T V \frac{dV}{dt} dt = f C_M \oint V dV_M \quad (\text{pt 1.11})$$



Hình 1.10. Một ví dụ về hình Lissajous để tính công suất trung bình của phóng điện micro trong DBD plasma [12].

1.3.3.4. Phóng điện tia plasma áp suất khí quyển

Plasma jet (tia plasma) là một khái niệm rộng bao gồm nhiều cấu hình khác nhau, nhưng đều có chung nguyên lý hoạt động là phóng điện khí trong một hệ điện cực “mở” và phát xạ các hạt plasma vào môi trường xung quanh [13]. Các thiết bị plasma jet ban đầu thường là hồ quang nhiệt, được sử dụng trong các ứng dụng cắt, hàn và các kỹ thuật gia công vật liệu khác. Trong 20 năm gần đây, sự quan tâm đến plasma jet ngày càng chuyển hướng sang các tia plasma lạnh ở áp suất khí quyển (APNPJs - Atmospheric pressure plasma jets) [14]. Đặc điểm nổi bật của cấu hình này là khả năng phóng plasma ổn định vào một môi trường riêng biệt, nơi mà trường điện có thể rất thấp. Điều này cho phép đối tượng được xử lý không còn cần phải bị giới hạn trong thiết bị nguồn plasma (đối tượng được đặt giữa khe phóng điện). Do đó, plasma jet có thể được sử dụng để xử lý trực tiếp nhiều đối tượng khác nhau mà không bị giới hạn về kích thước xử lý. Mặt khác, sự tách biệt không gian giữa nguồn plasma và vùng phát plasma tương tác với đối tượng cho phép linh hoạt hơn trong thiết kế nguồn, giúp điều chỉnh và kiểm soát cả động lực học plasma và hóa học phản ứng [15].

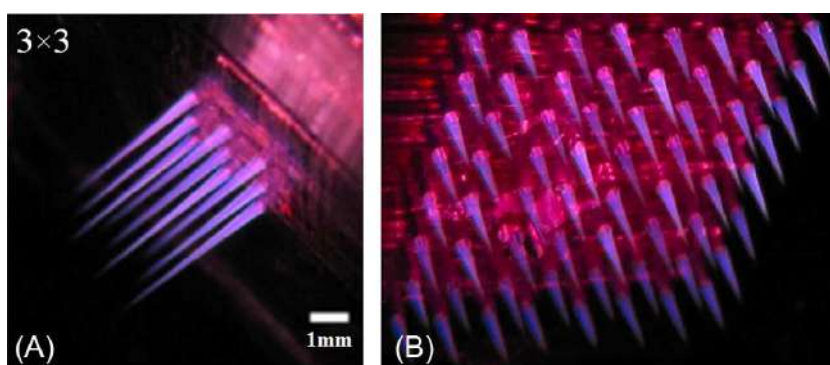


Hình 1.11. Các sơ đồ cấu hình phát tia plasma DBD [16].

Nhiều cấu hình điện cực khác nhau đã được phát triển để tạo ra APNPJ. Theo nghiên cứu của Lu và các cộng sự [16], họ đã phân loại các cấu hình này thành bốn nhóm: plasma jet không có điện cực và điện môi (electrode-less and dielectric-free plasma jet), plasma jet DBD, plasma jet dạng bán DBD và plasma jet một điện cực

(single-electrode plasma). Trong đó, plasma jet DBD là cấu hình tương đối an toàn và ổn định. Hình 1.11 minh họa sơ đồ của plasma jet DBD. Chúng có thể hoạt động với nguồn điện xoay chiều (AC) tần số kHz, xoay chiều tần số vô tuyến (RF), vi sóng hoặc nguồn điện xung một chiều (pulsed DC). Ưu điểm nổi bật của một số cấu hình APNPJ là có thể được vận hành bằng nguồn điện một chiều (DC).

Kích thước APNPJ rất linh hoạt, đường kính dòng plasma có thể thu nhỏ đến micromet bằng cách giảm đường kính ống điện môi, giúp nghiên cứu tương tác với tế bào đơn lẻ. Với ứng dụng xử lý khu vực lớn hoặc hàng loạt, APNPJ có thể di chuyển trên bề mặt hoặc hoạt động theo dây ống (1D hoặc 2D). Hoạt động ổn định của nhiều ống plasma đòi hỏi cân bằng điện áp và dòng điện trong mạch điều khiển. Hình 1.12 minh họa hai ví dụ về dây ống plasma 2D tạo bởi rất nhiều đầu phát plasma jet.



Hình 1.12. (A) Hệ dây ống 3x3 microjet hoạt động với áp suất He là 860 torr và (B) Hệ dây 64 ống phát tia plasma trong cấu hình 8x8 và hoạt động với áp suất He là 780 torr. Biên độ của điện áp 20 kHz điều khiển mảng là 0,88 kV rms [17].

1.3.3.5. Phóng điện tần số Radio (RF Discharge Plasma)

Phóng điện tần số radio (RF plasma) hình thành khi điện trường xoay chiều từ 1 MHz đến 100 MHz (thường 13.56 MHz) được đặt vào buồng khí, khiến electron gia tốc va chạm và ion hóa khí tạo plasma [18]. Hệ thống RF plasma dùng hai điện cực, một cặp điện RF, điện cực kia nối đất hoặc tự do. RF plasma có mật độ electron cao hơn plasma DC, nhiệt độ ion thấp giúp bảo vệ vật liệu, và hoạt động ở áp suất rộng từ vài mTorr đến hàng chục Torr. Nó có thể vận hành theo chế độ phóng điện cảm ứng (ICP) hoặc dung kháng (CCP) tùy thiết kế và ứng dụng.

1.3.3.6. Phóng điện tần số vi sóng (microwave discharge plasma)

Phóng điện tần số vi sóng (microwave plasma) sử dụng sóng điện từ tần số 2.45 GHz để kích thích electron trong khí, tạo plasma qua quá trình ion hóa trong buồng chứa [18]. Plasma vi sóng có mật độ electron cao, nhiệt độ điện tử lớn nhưng nhiệt độ ion thấp, giảm tác động nhiệt lên vật liệu và không cần điện cực, tránh ăn

mòn và ô nhiễm. Plasma này hoạt động linh hoạt ở áp suất từ rất thấp đến gần khí quyển và được ứng dụng rộng rãi trong lắng đọng màng mỏng CVD, phân tích quang phổ, xử lý bề mặt, khử trùng y tế và xử lý chất thải. Đây là một trong các phương pháp plasma lạnh hiệu quả, phù hợp với nhiều lĩnh vực công nghiệp và y tế.

1.3.4. Tương tác của plasma lạnh với bề mặt rắn và lỏng

1.3.4.1. Tương tác của plasma lạnh với bề mặt rắn

Tương tác giữa plasma lạnh và bề mặt vật rắn bao gồm sự trao đổi năng lượng và tác động của các thành phần của plasma lạnh (các ion, electron, gốc tự do ROS, RNS và phát xạ UV) lên bề mặt vật liệu rắn. Sự trao đổi này có thể dẫn đến các biến đổi bề mặt khác nhau như ăn mòn, lắng đọng, chức năng hóa bề mặt, cũng như gây thay đổi trong chính plasma. Tương tác giữa tia plasma lạnh và bề mặt vật rắn gây ra nhiều đặc điểm và biến đổi quan trọng, bao gồm [19]:

- Hỗ trợ lắng đọng màng mỏng (Deposition): Các thành phần plasma tạo lớp mỏng mới cải thiện tính chất như độ bền, dẫn điện, kháng hóa học.
- Chức năng hóa bề mặt (Functionalization): Gắn nhóm chức mới lên bề mặt, thay đổi tính chất hóa lý như độ ưa nước, độ bám dính, tương tác sinh học.
- Sửa đổi cấu trúc và hình thái: Thay đổi kết cấu vi mô hoặc tinh thể, tạo cấu trúc nano hoặc thô ráp tăng diện tích và hiệu suất.
- Tái tổ chức hóa học: Kích thích phản ứng hóa học, thay đổi thành phần hoặc trạng thái oxy hóa, nâng cao ổn định và chịu mài mòn.
- Tăng cường tính dẫn điện hoặc cách điện: Điều chỉnh đặc tính điện qua thay đổi thành phần hoặc cấu trúc bề mặt, ứng dụng trong điện tử và cảm biến.
- Ảnh hưởng lên plasma: Tương tác làm thay đổi mật độ ion, nhiệt độ electron và thành phần plasma, tạo sự tương hỗ giữa plasma và bề mặt.

Những biến đổi này thường giới hạn ở độ sâu vài micromet trên bề mặt vật liệu, giúp xử lý hiệu quả mà không làm ảnh hưởng đến cấu trúc bên trong của vật liệu được xử lý [19]. Nhờ vậy, plasma lạnh là công nghệ ưu việt trong xử lý bề mặt vật liệu trong nhiều lĩnh vực công nghiệp, y sinh và môi trường.

1.3.4.2. Tương tác của plasma lạnh với bề mặt chất lỏng

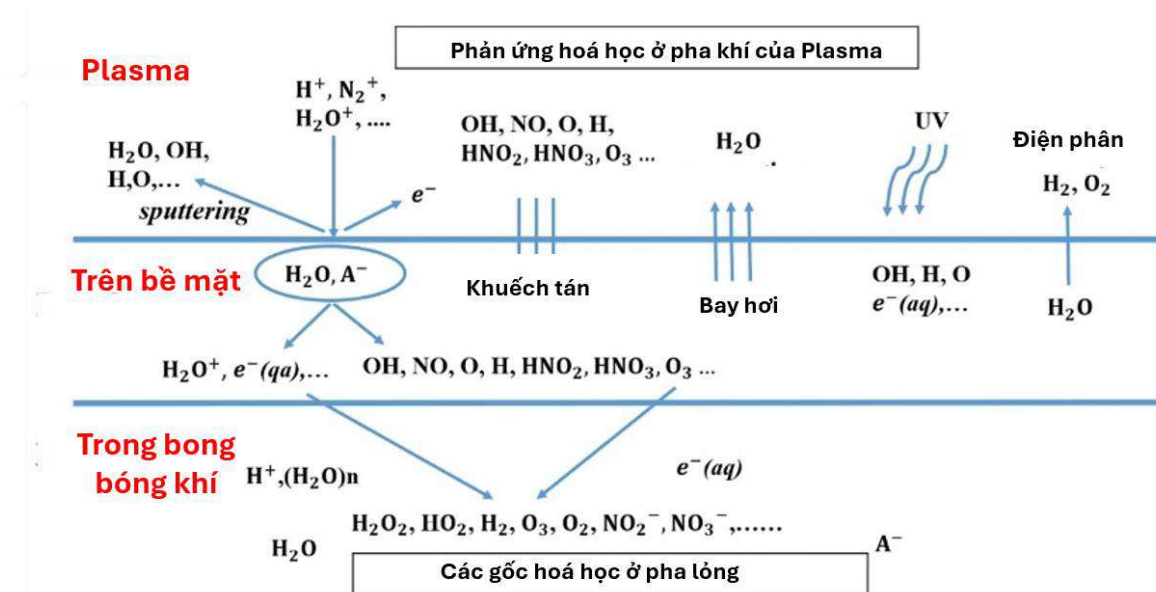
Tương tác của plasma lạnh với bề mặt chất lỏng bao gồm các quá trình trao đổi năng lượng và phản ứng hóa học diễn ra khi các thành phần plasma (ion,

electron, gốc tự do, photon) tiếp xúc với bề mặt hoặc lớp màng mỏng chất lỏng. Các đặc điểm chính của tương tác này gồm:

- Tạo và lan truyền gốc phản ứng: Plasma lạnh sinh ra gốc oxy hóa và tự do, khuếch tán vào bề mặt chất lỏng, kích thích phản ứng oxy hóa, phân hủy hữu cơ và khử trùng.
- Biến đổi hóa học bề mặt: Thành phần plasma thay đổi pH, oxy hóa phân tử hoặc tạo hợp chất mới trên màng bề mặt hoặc dung dịch.
- Ảnh hưởng tính chất vật lý: Plasma thay đổi độ căng, điện tích và cấu trúc phân tử tại giao diện khí – lỏng, ảnh hưởng đến phân tán, hòa tan và tương tác chất.
- Ứng dụng xử lý, khử trùng: Plasma tiêu diệt vi khuẩn, virus và loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ, vô cơ mà không dùng hóa chất độc hại.
- Tác động trên bề mặt nông: Phản ứng chủ yếu diễn ra ở lớp bề mặt hoặc gần bề mặt do giới hạn khuếch tán gốc tự do và ổn định plasma trong khí.

Nhờ những tính chất này, plasma lạnh được ứng dụng rộng rãi trong xử lý nước, khử trùng y tế, xử lý thực phẩm và các quá trình hóa học xanh, mang lại hiệu quả cao mà không gây hại môi trường.

Với các nghiên cứu trình bày trong luận án thì vai trò của các gốc phản ứng là vô cùng quan trọng. Các nghiên cứu về sự tương tác của plasma lạnh áp suất khí quyển (Cold atmospheric plasma – CAP) với các tế bào và mô sinh học đã chỉ ra rằng tác dụng của CAP chủ yếu dựa vào trung gian là các gốc tự do có chứa Oxy (Reactive Oxygen Species – ROS) và các gốc tự do chứa nitơ (Reactive Nitrogen Species – RNS) có khả năng tương tác – phản ứng hoá học được sinh ra trong chùm tia plasma [20]. Các gốc phản ứng này, bao gồm cả các phân tử và gốc chứa oxy, chứa nitơ (RONS), có vai trò chính trong việc diễn ra các phản ứng của chùm tia plasma lạnh tới các đối tượng khác nhau, bao gồm: khử trùng bề mặt và thiết bị y tế, tăng khả năng chữa lành vết thương, liệu pháp điều trị ung thư nhắm mục tiêu và nhiều ứng dụng khác trong da liễu, nha khoa và chế biến thực phẩm... [21]. Hiểu được sự hình thành, đặc biệt là thời gian sống của các RONS này là yếu tố rất quan trọng để tối ưu hóa hiệu quả và độ an toàn của plasma lạnh trong các ứng dụng khác nhau.



Hình 1.13. Sơ đồ liệt kê các thành phần hóa học tạo ra tại bề mặt và bên trong chất lỏng khi tia plasma tương tác với dung dịch.

Các gốc tự do chứa oxy và chứa nitơ (RONS) này phản ứng trong chùm plasma lạnh được định nghĩa là các phân tử và gốc không ổn định chứa oxy (O) và nitơ (N), có khả năng phản ứng cao với các phân tử khác trong vùng lân cận của chúng [22]. Các gốc này được hình thành khi plasma lạnh áp suất khí quyển (CAP) được tạo ra trong các loại khí chứa oxy và nitơ, chẳng hạn như không khí thường hoặc các hỗn hợp khí cụ thể (Hình 1.13). Thuật ngữ RONS là một thuật ngữ chung bao gồm cả các loại gốc tự do chứa oxy phản ứng (ROS) và các loại gốc chứa nitơ phản ứng (RNS). Các ví dụ chính về ROS được tạo ra bởi plasma lạnh bao gồm: gốc hydroxyl ($\bullet OH$), oxy nguyên tử (O), oxy singlet delta ($O_2(^1D)$), anion superoxide (O_2^-) và hydro peroxide (H_2O_2) [23]. Tương tự, các RNS nổi bật bao gồm nitơ monoxit (NO), nitơ dioxit (NO_2), nitrit (NO_2^-), nitrat (NO_3^-) và peroxyxynitrite ($ONOO^-$) [24].

Bảng 1.1. Thời gian sống điển hình của các RONS chính được tạo ra bởi Plasma lạnh.

RONS	Thời gian sống điển hình (nước)	Thời gian sống điển hình (Pha khí)	Các yếu tố ảnh hưởng	Tài liệu tham khảo
Gốc hydroxyl ($\bullet OH$)	~ nano giây	Tồn tại ngắn	Khả năng phản ứng cao	[22]

Oxy nguyên tử (O)	Tồn tại ngắn	Tồn tại ngắn	Khả năng phản ứng cao	[22]
Oxy singlet delta ($O_2(^1D)$)	~ micro giây đến mili giây	Tồn tại ngắn	Khả năng phản ứng trong hệ thống sinh học	[22]
Superoxide (O_2^-)	~ giây	Tồn tại ngắn	pH, Superoxide Dismutase	[22]
Hydro peroxide (H_2O_2)	~ phút đến giờ	Tồn tại tương đối lâu	Nồng độ, Nhiệt độ, Catalase	[25]
Nitơ monoxit (NO)	~ giây đến phút	Tồn tại ngắn	Nồng độ oxy, Chất quét	[22]
Ozone (O_3)	Kém ổn định, ~ phút đến giờ	~ phút đến giờ	Nhiệt độ, Độ ẩm, Lưu thông không khí	[26]
Peroxynitrite ($ONOO^-$)	~ giây ở pH sinh lý	Tồn tại ngắn	pH (ổn định hơn ở pH kiềm)	[22]
Nitrit (NO_2^-)	~ giờ đến ngày	Tồn tại tương đối lâu	Độ ổn định trong dung dịch	[25]
Nitrat (NO_3^-)	~ giờ đến ngày	Tồn tại tương đối lâu	Độ ổn định trong dung dịch	[22]

Vì mục đích thực tế, các RONS thường được phân loại dựa trên thời gian sống của chúng (Bảng 1.1) trong hệ thống sinh học hoặc dung dịch nước [22]. RONS tồn tại ngắn, chẳng hạn như $\bullet OH$, O, $O_2(^1D)$, O_2^- , NO và $ONOO^-$, thường có tuổi thọ từ nano – giây đến vài giây do khả năng phản ứng cao của chúng [27]. Ngược lại, các RONS tồn tại lâu, chẳng hạn như hydro peroxide (H_2O_2), ozone (O_3), nitrit (NO_2^-) và nitrat (NO_3^-), có thể tồn tại trong vài phút đến vài giờ, hoặc thậm chí lâu hơn trong các điều kiện cụ thể [25]. Hơn nữa, RONS có thể được phân loại dựa trên cấu trúc điện tử của chúng là gốc tự do, có một hoặc nhiều electron chưa ghép cặp, hoặc không phải gốc tự do, không có electron chưa ghép cặp [22]. Các loại và nồng độ cụ thể của RONS được tạo ra bởi plasma lạnh không cố định và bị ảnh hưởng đáng kể bởi cấu hình nguồn plasma, các thông số hoạt động và môi trường xung quanh.

Một loạt các kỹ thuật phân tích phức tạp có thể được sử dụng để phát hiện và định lượng các loại RONS đa dạng được tạo ra bởi plasma lạnh. Quang phổ (Spectrophotometry) và đo màu (Colorimetry) thường được sử dụng để phát hiện và định lượng các RONS tồn tại lâu, chẳng hạn như hydro peroxide (H_2O_2), nitrit (NO_2^-) và nitrat (NO_3^-), bằng cách tận dụng khả năng gây ra sự thay đổi màu sắc trong các phản ứng hóa học cụ thể của chúng [28]. Cảm biến điện hóa (Electrochemical sensors) cung cấp một phương pháp để theo dõi tức thời RONS, bao gồm H_2O_2 và NO_2^- , trong chất lỏng tiếp xúc với plasma lạnh [29]. Tuy nhiên, một hạn chế tiềm ẩn của cảm biến điện hóa là cần phải hiệu chuẩn định kỳ để đảm bảo độ chính xác. Quang phổ cộng hưởng thuận từ điện tử (Electron paramagnetic resonance – EPR) là một kỹ thuật mạnh mẽ có khả năng phát hiện các RONS gốc tự do bằng cách đo các đặc tính từ tính đặc trưng của chúng [30]. Phổ phát xạ quang học (Optical emission spectroscopy – OES) chủ yếu được sử dụng để phân tích ánh sáng phát ra từ chính plasma, cho phép đo nồng độ oxy nguyên tử và các loại bị kích thích khác có trong pha khí [31]. Huỳnh quang gây ra bởi laser (Laser-induced fluorescence – LIF) là một kỹ thuật quang học khác thường được sử dụng để đo mật độ của các loại tồn tại ngắn và có tính phản ứng cao, chẳng hạn như gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) và oxy nguyên tử, đặc biệt trong các tia plasma [26]. Phổ khối (Mass spectrometry – MS) có thể được sử dụng để xác định và định lượng các loại khí khác nhau, bao gồm nitơ monoxit (NO), được tạo ra bởi plasma [32]. Quang phổ hấp thụ UV (UV absorption spectroscopy) được sử dụng đặc biệt để đo nồng độ ozone (O_3) được tạo ra bởi các hệ thống plasma lạnh [32].

1.4. Ứng dụng của công nghệ plasma lạnh áp suất khí quyển

Trong khoảng một thập kỉ gần đây, plasma lạnh được nghiên cứu mạnh mẽ và có khả năng ứng dụng vô cùng rộng rãi trong mọi mặt đời sống: vật liệu: tổng hợp vật liệu nano [33], xử lý bề mặt vật liệu [34]; nông nghiệp: kích thích nảy mầm hạt giống [35-37], xử lý thực phẩm [38] đến ứng dụng trong phát triển nông nghiệp bền vững [39, 40]); y tế: diệt vi rút, vi khuẩn [41], khử trùng [42, 43], điều trị ung thư da [44], kích thích chữa lành vết thương [45-47], phẫu thuật thẩm mỹ [48, 49]; môi trường: xử lý nước, đất [50] và xử lý khí thải [51].

Tại Việt Nam, trong những năm gần đây, công nghệ plasma lạnh đã và đang nhận được sự quan tâm của các cơ sở nghiên cứu tại Việt Nam và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Tiêu biểu như: phòng Công nghệ plasma thuộc Viện Khoa học Vật liệu [52-55]; Viện Vật lý [56] thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt

Nam; khoa Công nghệ, Trường ĐH Cần Thơ [57]; Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM [58], và Viện Công nghệ VinIT. Cụ thể: Nhóm nghiên cứu của TS. Bùi Nguyên Quốc Trình, Trường ĐH Công nghệ, ĐH Quốc gia Hà Nội (ĐHQGHN) đã chế tạo thử nghiệm thành công công nghệ plasma lạnh hoạt động ở điều kiện khí quyển thông thường (AP plasma) trong việc khử trùng, bảo quản hoa quả - năm 2017. Nhóm nghiên cứu của TS. Nguyễn Văn Dũng, Khoa Công nghệ, Trường ĐH Cần Thơ triển khai hướng nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh xử lý nước sinh hoạt và nuôi trồng thủy sản tại đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) trong khuôn khổ chương trình khoa học công nghệ vùng Tây Nam Bộ. Nhóm nghiên cứu của TS. Trần Ngọc Đảm, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP. HCM đã thử nghiệm chế tạo và nghiên cứu thiết bị xử lý khí thải bằng công nghệ plasma - năm 2017.

Ở Việt Nam, nhóm nghiên cứu của TS. Đỗ Hoàng Tùng (Viện Vật lý) nổi bật với thiết bị plasma hồ quang trượt (gliding arc) dùng trong điều trị vết thương. Thiết bị được tối ưu công suất để khử trùng hiệu quả trên vết thương hở, giảm tổn thương mô khỏe mạnh, đã được thương mại hóa và sử dụng rộng rãi tại nhiều bệnh viện, đánh giá cao về khả năng làm lành vết thương. Tuy nhiên, do chỉ xử lý chính xác diện tích nhỏ nên chưa phù hợp ứng dụng diệt khuẩn hay xử lý môi trường diện rộng.

Trong nông nghiệp, nhóm GS. TS. Nguyễn Quốc Sỹ (Viện Công nghệ VinIT) từ 2022 nghiên cứu plasma lạnh ứng dụng bảo quản nông sản, xử lý hạt giống, diệt khuẩn thủy sản. Nhóm nghiên cứu phát triển nước hoạt hóa plasma (PAW) kích thích nảy mầm, chế tạo lò khử khuẩn plasma công suất lớn với nhiều đầu plasma jet để khử trùng toàn thân. Thiết bị tiêu thụ nhiều khí nén (Ar , N_2) và điện năng, dẫn đến chi phí vận hành cao. Một số bệnh viện ở Việt Nam, như Bệnh viện Phụ sản Hà Nội, cũng thử nghiệm plasma lạnh trong sát khuẩn vết thương, giúp giảm nhiễm trùng và đau đớn sau sinh.

Phần tiếp theo sẽ trình bày một số nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma trong các lĩnh vực tổng hợp vật liệu nano kim loại, xử lý hạt giống và xử lý nước thải nhuộm có nhiều liên quan tới các nghiên cứu đã được thực hiện trong luận án.

1.4.1. Trong lĩnh vực tổng hợp vật liệu nano kim loại

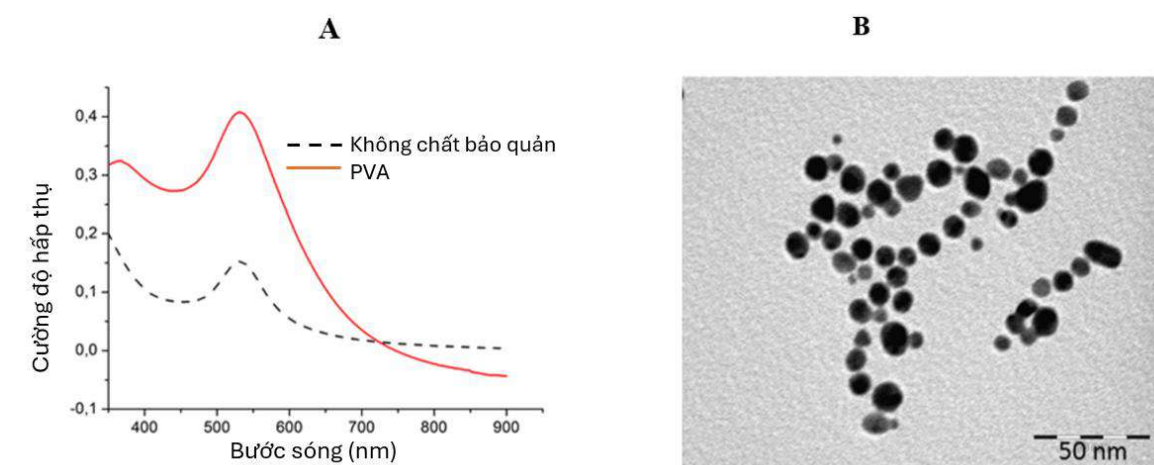
Một số hạt nano kim loại phổ biến đã được tổng hợp bằng plasma lạnh đã được báo cáo trong các nghiên cứu gần đây như: Ag [59], Ni [60], Fe [61]... Theo

đó, bảng 1.2 liệt kê một số nghiên cứu về tổng hợp một số hạt nano kim loại bằng plasma lạnh.

Bảng 1.2. Một số nghiên cứu về các phương pháp plasma lạnh đối để tổng hợp các hạt nano kim loại.

Hạt nano kim loại	Nguồn phát Plasma	Tài liệu tham khảo
Ag	Plasma tần số radio	[59]
FeO _x	Plasma lạnh áp suất khí quyển	[62]
Fe	DBD plasma	[61]
Cu	Plasma lạnh áp suất khí quyển	[63]
Pt	DBD Plasma	[64]
Ni	Plasma lạnh áp suất khí quyển	[60]
ZnO	Plasma lạnh áp suất khí quyển	[65]
Au	Plasma lạnh áp suất khí quyển	[66]

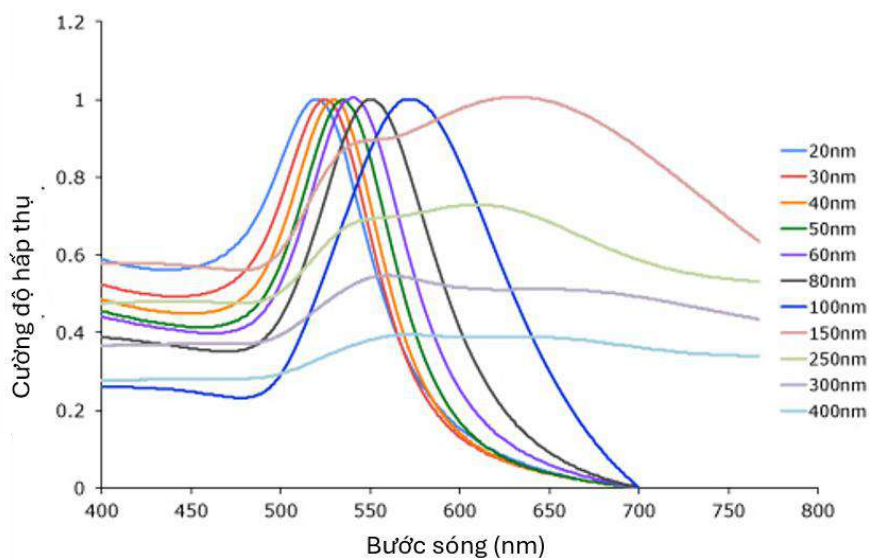
Bên cạnh đó, plasma lạnh được sử dụng để tổng hợp AuNPs. François Reniers và đồng nghiệp [13] đã tiến hành tổng hợp hạt nano vàng trong dung dịch tiền chất HAuCl₄ bằng phương pháp plasma-điện phân kết hợp với sử dụng chất bảo vệ bề mặt polyvinyl alcohol (PVA).



Hình 1.14. a) Hình ảnh phổ hấp thụ UV-Vis của hạt nano Au khi có chất bảo vệ bề mặt (PVA) và không có chất bảo vệ bề mặt; b) Hình ảnh TEM của các hạt nano Au tạo ra khi có chất bảo vệ bề mặt.

Theo đó, sau khi kết thúc thí nghiệm nhóm nghiên cứu thu được AuNPs có giá trị đỉnh phổ UV-Vis là 535nm (đặc trưng của Au). Hình 1.14 là hình ảnh phổ hấp thụ UV-Vis (sử dụng máy đo VWR UV-3100PC) của hạt AuNPs chế tạo khi có PVA và không có PVA; đồng thời là hình ảnh đo TEM (sử dụng máy đo Philips TEM/STEM CM20-Ultra TWIN) thấy được chính xác kích thước của hạt nano hình thành khi có PVA. Tuy nhiên, phương pháp này sử dụng kỹ thuật điện phân với thế cao áp (~ 10 kV) giữa đầu phun plasma và điện cực đặt trong dung dịch nên có thể gây nguy cơ thiếu an toàn về điện. Ngoài ra, dòng điện điện phân cùng với plasma chiếu vào dung dịch làm cho phản ứng khử tổng hợp hạt nano vàng xảy ra với tốc độ rất nhanh, vì vậy khó để điều khiển kích cỡ hạt và có độ đồng nhất thấp.

Với phương pháp tổng hợp hóa học trong dung dịch, tùy theo điều kiện phản ứng (thời gian, nồng độ dung dịch tiền chất) mà có thể thu được các hạt nano vàng với kích cỡ và hình dạng khác nhau. Hình 1.15 cho thấy mối liên hệ giữa đỉnh phổ hấp thụ và đường kính của các hạt nano vàng, dựa trên một số nghiên cứu đã được công bố [67, 68]. Khi kích cỡ hạt càng to thì phổ hấp thụ dịch dần sang phía đỏ và độ bán rộng của phổ cũng tăng lên.

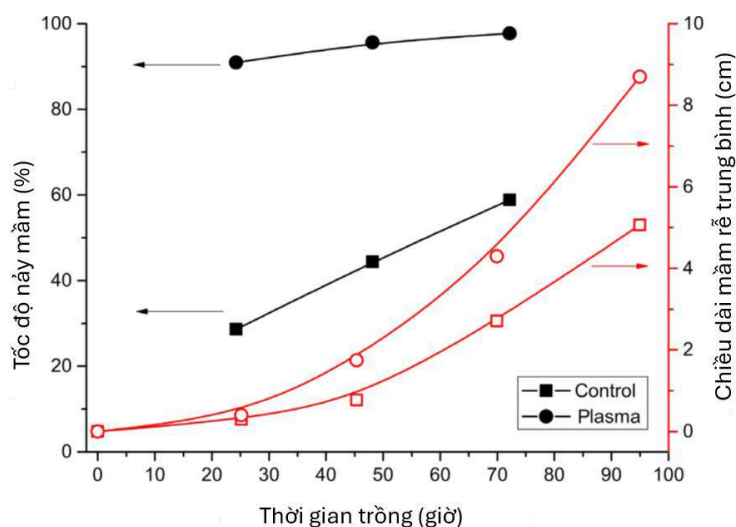


Hình 1.15. Mối liên hệ giữa đỉnh phổ hấp thụ và đường kính của các hạt nano vàng.

1.4.2. Trong xử lý hạt giống và kích thích nảy mầm

Một vài loại hạt giống phổ biến đã được xử lý bằng plasma lạnh đã được báo cáo trong những nghiên cứu trước đây như: hạt giống cà rốt, củ cải, lúa mì, đậu đỗ, đỗ tương, ngô [69-71]. Lấy ví dụ cụ thể cho tác động của plasma lạnh lên khả năng

nảy mầm và phát triển của hạt giống: nghiên cứu của Hayashi và đồng nghiệp đã khẳng định tác động tích cực của plasma lạnh đối với hạt củ cải trắng [72].



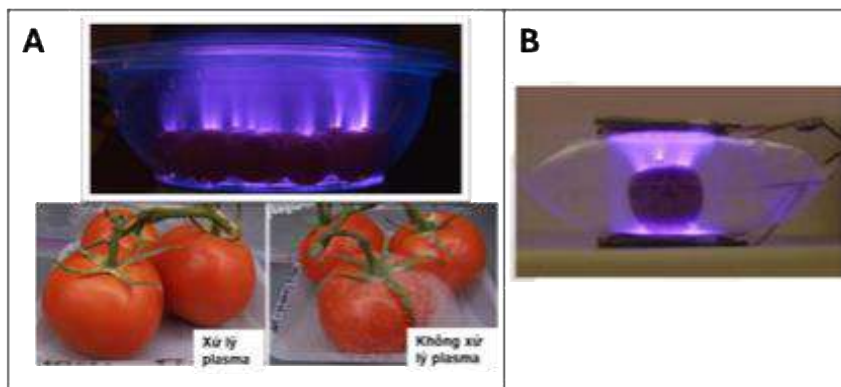
Hình 1.16. Tỷ lệ nảy mầm và độ dài mầm của hạt củ cải trắng chưa qua xử lý và đã qua xử lý với plasma lạnh [72].

Hình 1.16 thể hiện khả năng nảy mầm và độ dài mầm củ cải trắng sau 3 ngày nuôi trồng, so sánh giữa hạt được xử lý bởi plasma lạnh và hạt chưa qua xử lý. Cụ thể, sau 3 ngày gieo trồng, tỷ lệ hạt nảy mầm sau xử lý đạt 90%, trong khi hạt chưa xử lý chỉ đạt 50%. Đối với độ dài mầm, mầm của hạt sau xử lý có độ dài hơn gấp 1,8 lần hạt chưa xử lý.

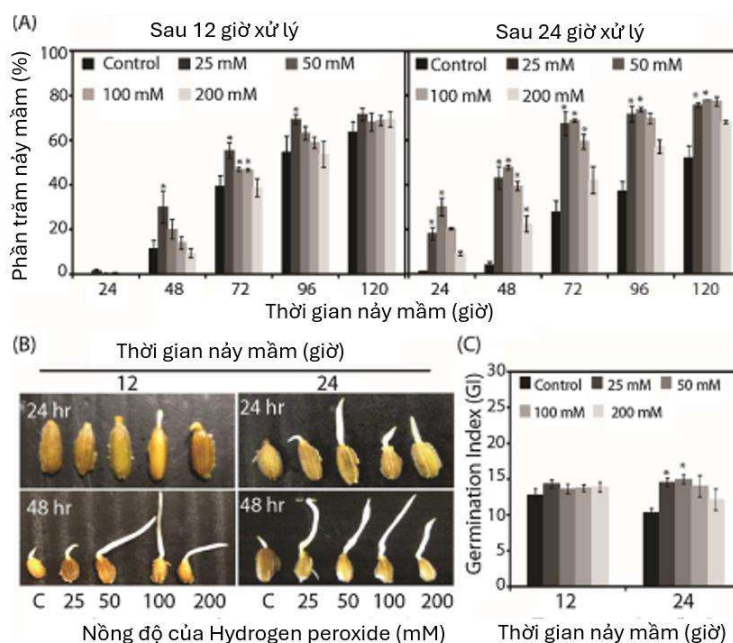
Một ví dụ cho ứng dụng của plasma lạnh đối với khử nhiễm trên rau củ là nghiên cứu của Bermudez-Aguirre và đồng nghiệp [73]. Xà lách, cà rốt, và cà chua bị nhiễm vi khuẩn *E. coli* gây bệnh được xử lý bằng plasma lạnh, sau đó được đánh giá hàm lượng vi sinh sau khi xử lý thông qua chỉ số màu của Hunter. Mức độ vi khuẩn bị tiêu diệt tỷ lệ thuận với cường độ plasma. Màu sắc của sản phẩm được xử lý không bị ảnh hưởng. Cấu trúc của các tế bào vi sinh vật tiếp xúc với plasma bị hủy hoại, màng tế bào bị biến dạng, bị gián đoạn và bị mất một phần.

Bên cạnh đó, một trong những ứng dụng nổi bật nhất của plasma lạnh là xử lý, diệt khuẩn các sản phẩm đã qua đóng gói, một trong những vấn đề khó khăn nhất của công nghiệp chế biến thực phẩm hình 1.17. Dựa trên nguyên lý phóng điện điện môi, plasma lạnh được hình thành bên trong bao bì, trực tiếp tác động lên thực phẩm bên trong, giúp diệt khuẩn và gia tăng thời gian sử dụng. Phương pháp này không làm ảnh hưởng đến hương vị và hàm lượng dinh dưỡng của thực phẩm, đồng thời giảm thiểu việc sử dụng chất bảo quản.

Một nghiên cứu khác của Park và đồng nghiệp tập trung vào tác động của plasma lạnh đối với hạt rau mùi và hạt cà rốt [74]. Các kết quả cho thấy các hoạt chất H_2O_2 và NO được tạo ra bởi quá trình phóng plasma là tác nhân chính giúp tăng cường khả năng nảy mầm và sinh trưởng của hạt giống. Ngoài ra tác động của plasma lạnh đối với các loại hạt khác nhau cũng có sự khác biệt. Hình 1.18 so sánh tác động của H_2O_2 tạo ra bởi plasma lạnh lên tỉ lệ nảy mầm hạt giống cà rốt khi xử lý bằng plasma lạnh và khi không qua xử lý.



Hình 1.17. Hình bên trái: Thử nghiệm ứng dụng plasma lạnh để diệt khuẩn trên hoa quả tại viện công nghệ Dublin, vương quốc Anh. Sau 4 tuần, hoa quả được xử lý bằng plasma lạnh không bị nấm mốc so với cách bảo quản thông thường không qua xử lý plasma. Hình bên phải: Plasma lạnh được hình thành bên trong bao bì, giúp diệt khuẩn kể cả các sản phẩm đã qua đóng gói.



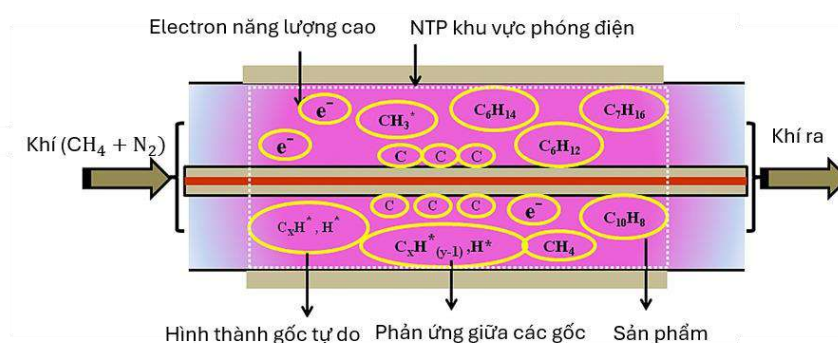
Hình 1.18. Tác động của plasma lạnh đối với khả năng nảy mầm của hạt giống cà rốt; a) phần trăm nảy mầm đối với các nồng độ H_2O_2 khác nhau; b) hình ảnh của hạt sau khi gieo trồng 24 và 48 giờ; c) chỉ số nảy mầm của hạt [74].

1.4.3. Trong xử lý nước thải nhuộm

Nước sạch là cần thiết cho hệ sinh thái, để duy trì sự sống cũng như phát triển kinh tế xã hội. Tuy nhiên, sự bùng nổ dân số cùng với quá trình công nghiệp hóa nhanh chóng trên toàn cầu đã sản sinh ra một lượng nước thải khổng lồ gây ra ô nhiễm nguồn nước nghiêm trọng và tác động tiêu cực đến môi trường, hệ sinh thái và sức khỏe con người. Trong số các chất gây ô nhiễm nước, thuốc nhuộm hữu cơ và tổng hợp được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt may, sản xuất giấy, da giày, cũng như các lĩnh vực cơ khí và điện tử. Hiện nay, một số phương pháp xử lý nước thải, đặc biệt là phân hủy và loại bỏ các thuốc nhuộm hữu cơ trong nước, bằng hóa học, sinh học và vật lý truyền thống vẫn được áp dụng. Mặc dù vậy, các phương pháp này đều có nhược điểm như tạo ra các sản phẩm phụ như cặn hóa học hoặc chất rắn vô cơ, không hiệu quả đối với một số chất ô nhiễm hữu cơ có nồng độ rất thấp và không dễ phân hủy sinh học, không khả thi về mặt kinh tế, hiệu quả quy trình và tính bền vững.

Trong những năm gần đây, công nghệ plasma xử lý môi trường ngày càng thu hút nhiều sự quan tâm của giới nghiên cứu do tiềm năng phân hủy hiệu quả các chất ô nhiễm và vi sinh vật có hại. Cơ chế xử lý chính là việc tạo ra các gốc oxy hóa và nitơ hóa mạnh (ví dụ: $\bullet\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 , $\text{NO}_x\ldots$) trong plasma, giúp phá vỡ các liên kết hóa học bền vững của nhiều hợp chất hữu cơ độc hại, như thuốc nhuộm [75], thuốc trừ sâu [76], hợp chất dược phẩm [77], cũng như bất hoạt vi khuẩn và virus [78].

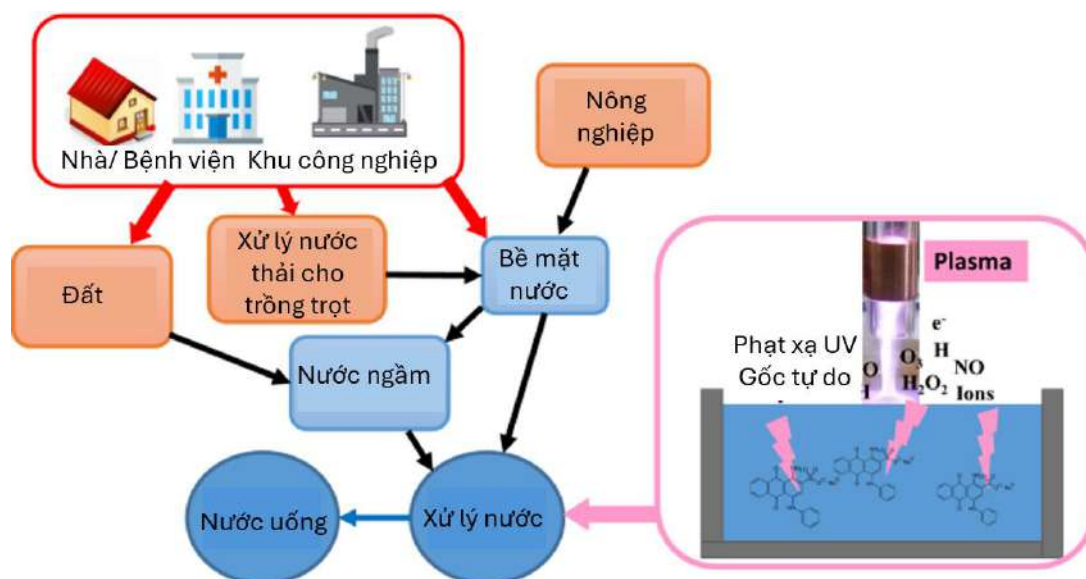
Về nghiên cứu cơ bản, nhiều nhóm khoa học trên thế giới đã tập trung phát triển các hệ thống plasma khác nhau nhằm tối ưu hóa hiệu suất xử lý môi trường. Chẳng hạn, công nghệ phóng điện rào cản điện môi (DBD) và plasma jet ở áp suất khí quyển đã được sử dụng để xử lý khí thải công nghiệp chứa các hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC) (Hình 1.19), NO_x , SO_x , hoặc vi hạt bụi mịn [79].



Hình 1.19. Phát triển buồng phản ứng phóng điện qua bản điện môi (DBD) plasma để phân hủy khí methane.

Một số nghiên cứu còn cho thấy, khi kết hợp plasma với các chất xúc tác như TiO_2 , CeO_2 hoặc MnO_2 , hiệu quả phân hủy các chất ô nhiễm gia tăng đáng kể [80]. Mục tiêu chính của những cải tiến này là nâng cao khả năng phân hủy các hợp chất độc hại, giảm tiêu thụ năng lượng và hạn chế tạo ra sản phẩm phụ không mong muốn.

Trong lĩnh vực xử lý nước, công nghệ plasma được áp dụng để phân hủy các chất hữu cơ khó xử lý bằng phương pháp truyền thống, ví dụ như phenol, kháng sinh, thuốc nhuộm công nghiệp hay các hợp chất perfluorinated (PFAS) [50]. Ưu điểm nổi bật của plasma so với các kỹ thuật oxy hóa nâng cao khác (AOPs) là không đòi hỏi phải thêm chất oxy hóa hay hóa chất phụ trợ, đồng thời không gây phát sinh ô nhiễm thứ cấp. Các gốc tự do sinh ra ngay trong quá trình phóng điện đóng vai trò phá vỡ cấu trúc phân tử ô nhiễm, chuyển hóa chúng thành các chất đơn giản hơn (như CO_2 , H_2O , muối vô cơ) hoặc các sản phẩm ít độc hại hơn (Hình 1.20). Hơn nữa, nhiều kết quả thực nghiệm đã ghi nhận khả năng diệt khuẩn hiệu quả của plasma, mở ra tiềm năng ứng dụng trong việc khử trùng nước cấp và xử lý nước thải đô thị, nông nghiệp, y tế.



Hình 1.20. Ứng dụng công nghệ plasma lạnh để xử lý nước.

Tuy đã có những nghiên cứu ứng dụng plasma lạnh để xử lý thuốc nhuộm hữu cơ từ nước thải, nhưng cơ chế phân hủy, tương tác và vai trò của các thành phần trong tia plasma với thuốc nhuộm hữu cơ vẫn chưa được làm rõ. Từ đó cũng chưa tìm ra được các thông số ảnh hưởng và tối ưu được hiệu quả phân hủy bằng xử lý plasma lạnh.

1.5. Kết luận chương I

Chương I của luận án đã cung cấp một cái nhìn tổng quan sâu sắc về công nghệ plasma, bao gồm:

1. Khái niệm và đặc điểm: Plasma lạnh là một trạng thái ion hóa một phần của khí với những đặc tính nổi bật như nhiệt độ thấp và khả năng hoạt tính hóa học cao. Tính chất phi cân bằng nhiệt động làm nổi bật sự khác biệt giữa plasma lạnh và plasma nóng.
2. Các thông số vật lý quan trọng của plasma: bao gồm độ ion hóa, nhiệt độ plasma, nhiệt độ electron, tần số plasma, độ dài Debye và phân bố năng lượng và động lực học electron. Đây là nền tảng để hiểu rõ hơn về các đặc tính và cơ chế hoạt động của plasma.
3. Cơ chế hình thành: Các cấu hình tạo plasma lạnh áp suất khí quyển, như phóng điện corona, phóng điện hồ quang trượt, phóng điện rào chắn điện môi, tia plasma jet đã được miêu tả chi tiết, kèm theo những ưu nhược điểm và lĩnh vực ứng dụng phổ biến.
4. Giới thiệu về nghiên cứu ứng dụng plasma lạnh trong một số lĩnh vực từ vật liệu (xử lý bề mặt, tổng hợp hạt nano), nông nghiệp (kích thích nảy mầm, bảo quản nông sản) đến môi trường (xử lý khí thải, nước thải). Mỗi ứng dụng đều được minh họa với các ví dụ nghiên cứu và kết quả thực nghiệm điển hình.

Như vậy, công nghệ plasma lạnh được xác định là một lĩnh vực tiên tiến với tiềm năng ứng dụng lớn. Chương này không chỉ giới thiệu về plasma lạnh mà còn nhấn mạnh vai trò quan trọng của nó trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu, và đưa ra những câu hỏi, hướng nghiên cứu cần phải làm rõ. Từ đó làm nổi bật được mục tiêu của luận án và các công việc được thực hiện ở các nội dung trình bày tiếp theo. Theo đó, bởi những ưu điểm nổi bật của công nghệ plasma lạnh, cũng như những ứng dụng của công nghệ plasma lạnh tại các lĩnh vực như tổng hợp vật liệu nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu, nông nghiệp của các nhóm nghiên cứu trên thế giới và trong nước vẫn còn những khía cạnh cần làm rõ hơn như: các điều kiện nào giúp chế tạo hạt nano kim loại vàng có kích thước đồng đều, tinh khiết và ổn định; ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong phân hủy chất nhuộm màu trong nước, cơ chế vật lý hoá sinh cụ thể nào giúp kích thích hạt giống nảy mầm. Do vậy trong luận án này, nhóm nghiên cứu chú trọng vào việc ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong chế tạo hạt nano kim loại

vàng, xử lý bề mặt vật liệu để phát triển để SERS, kích thích nảy mầm hạt giống và xử lý chất màu. Các hướng nghiên cứu này đều tập trung vào việc sử dụng plasma lạnh như một công nghệ tiên tiến và thân thiện với môi trường, với các ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như vật liệu, nông y sinh, và bảo vệ môi trường. Mối liên hệ giữa ba hướng nghiên cứu này thể hiện rõ qua việc tất cả đều liên quan đến việc cải thiện các đặc tính vật lý và hóa học của các vật liệu và sinh vật, từ đó nâng cao hiệu quả ứng dụng trong thực tiễn. Cụ thể, việc chế tạo hạt nano vàng không chỉ có ý nghĩa trong ngành vật liệu, mà còn hỗ trợ phát triển các cảm biến sinh hóa nhạy cảm với công nghệ SERS. Hướng nghiên cứu xử lý hạt giống bằng plasma lạnh nhằm tối ưu hóa sự nảy mầm, góp phần quan trọng vào lĩnh vực nông nghiệp, trong khi đó, ứng dụng plasma để phân hủy chất màu giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường, tạo ra một hệ sinh thái bền vững. Các nghiên cứu này không chỉ có sự kết nối chặt chẽ về công nghệ mà còn đóng góp vào việc giải quyết những thách thức lớn trong các lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng thực tiễn hiện nay.

CHƯƠNG 2: CÁC PHƯƠNG PHÁP VÀ KỸ THUẬT NGHIÊN CỨU

Chương 2 của luận án này sẽ trình bày về nguyên vật liệu và các phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong quá trình thực hiện luận án. Cụ thể, phần đầu chương sẽ giới thiệu các hóa chất và dụng cụ thiết bị cần thiết cho các thí nghiệm, tiếp theo là các phương pháp nghiên cứu chính, bao gồm các kỹ thuật chế tạo plasma lạnh và các phương pháp phân tích đặc trưng vật liệu như phổ hấp thụ UV-Vis, phổ phát xạ huỳnh quang (OES), tán xạ Raman, kính hiển vi điện tử quét (SEM), một số phương pháp và kỹ thuật phân tích khác. Các kỹ thuật này sẽ được mô tả chi tiết về nguyên lý, thiết bị, và thông số thực hiện, đảm bảo độ tin cậy và khả năng lặp lại của từng kết quả thí nghiệm.

2.1. Nguyên vật liệu

2.1.1. Hóa chất

Các hoá chất đã sử dụng trong thực hiện các nghiên cứu được liệt kê ở bảng dưới đây, các hoá chất này có độ tinh khiết và có độ tin cậy cao.

Bảng 2.1. Các hóa chất sử dụng trong các nghiên cứu được trình bày trong luận án.

STT	Tên hoá chất	Kí hiệu	Độ tinh khiết	Xuất xứ
1	Gold(III) chloride hydrate	HAuCl ₄ .3H ₂ O	≥ 95%	Sigma Aldrich
2	Rhodamine 6G	R6G	≥ 95%	Sigma Aldrich
3	Methyl blue	MB	≥ 95%	Sigma Aldrich
4	Amoxicillin	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	≥ 98%	Sigma Aldrich
5	Gibberellic acid	GA ₃	≥ 98%	Sigma Aldrich
6	isopropanol	C ₃ H ₈ O	≥ 98%	Sigma Aldrich
7	1,4-benzoquinone	Q	≥ 95%	Sigma Aldrich
8	Methanol	CH ₃ OH	≥ 95%	Sigma Aldrich
9	Acetone	(CH ₃) ₂ CO	≥ 98%	Sigma Aldrich
10	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	≥ 95%	Sigma Aldrich
11	Bình khí Ar	Ar	Độ sạch 9999	Việt Nam
12	Bình khí N ₂	N ₂	Độ sạch 9999	Việt Nam
13	Bình khí O ₂	O ₂	Độ sạch 9999	Việt Nam

2.1.2. Dụng cụ thiết bị

Các thiết bị và dụng cụ đã được sử dụng trong quá trình chế tạo cũng như thử nghiệm được thể hiện ở bảng 2.2 như sau:

Bảng 2.2: Các dụng cụ và hệ plasma jet sử dụng trong quá trình chế tạo AuNPs

STT	Tên dụng cụ	Xuất xứ
1	Cân phân tích Scientech độ chính xác 0.01mg,	Viện Khoa học vật liệu
2	Thìa cân, giấy cân	Viện Khoa học vật liệu
3	Thiết bị ly tâm	Viện Khoa học vật liệu
4	Ống ly tâm	Viện Khoa học vật liệu
5	Máy khuấy từ gia nhiệt và con khuấy từ	Viện Khoa học vật liệu
6	Nhiệt kế	Viện Khoa học vật liệu
7	Tủ vi khí hậu	Viện Khoa học vật liệu
8	Găng tay cao su	Viện Khoa học vật liệu
9	Đầu lọc dung dịch hạt nano kích thước <100nm	Viện Khoa học vật liệu
10	Cốc thí nghiệm	Viện Khoa học vật liệu
11	Silicon wafer	Viện Khoa học vật liệu
12	Đế thủy tinh	Viện Khoa học vật liệu
13	Đĩa petri	Viện Khoa học vật liệu
14	Băng dính nhiệt	Viện Khoa học vật liệu
15	Kẹp kim loại	Viện Khoa học vật liệu
16	Giá đỡ thí nghiệm	Viện Khoa học vật liệu
17	Máy rung rửa siêu âm	Viện Khoa học vật liệu
18	Tủ hút thí nghiệm	Viện Khoa học vật liệu
19	Hệ plasma jet công suất 2-50 W	Viện Khoa học vật liệu

Các hệ thiết bị sử dụng trong khảo sát cấu trúc, hình thành, tính chất và phân tích mẫu sau khi chế tạo xong được thể hiện ở bảng 2.3:

Bảng 2.3: Hệ các thiết bị khảo sát cấu trúc, hình thái, tính chất và phân tích mẫu được sử dụng

STT	Tên thiết bị và thông số	Đơn vị cung cấp thiết bị
1	Hệ đo quang phổ hấp thụ UV- Vis được cấu thành bởi nguồn đèn DH-2000-BAL và máy quang phổ USB4000 (Ocean Optics)	Viện Khoa học vật liệu
2	Hệ kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường	Viện Khoa học vật liệu

	Hitachi S-4800 ở điện áp tăng tốc 5 kV (Nhật Bản)	
3	Hệ thiết bị đo quang phổ vạch phát xạ IHR550	Viện Khoa học vật liệu
4	Hệ thiết bị kính hiển vi lực nguyên tử AFM.	Viện Khoa học vật liệu
5	Máy quang phổ Raman HORIBA XploRA™ PLUS	Viện Khoa học vật liệu
6	Đầu đo điện áp của nguồn plasma Tektronix P6015 (1000:1)	Viện Khoa học vật liệu
7	Đầu đo cường độ dòng điện plasma Tektronix P6021A	Viện Khoa học vật liệu
8	Thiết bị máy hiện sóng Tektronix TBS1154 giúp hiển thị cường độ dòng điện và tần số của hệ plasma jet	Viện Khoa học vật liệu
9	Thiết bị đo phân bố kích thước hạt và điện tích bề mặt của hạt nano Zetasizer-Nano ZS (Malvern – UK).	Viện Khoa học vật liệu
10	Thiết bị đo nhiễu xạ tia X - The EQUINOX 5000 X-ray	Viện Khoa học vật liệu
11	Thiết bị đo lưu lượng khí SMC	Viện Khoa học vật liệu

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Hệ phát tia plasma lạnh (plasma jet)

Hệ thống plasma jet sử dụng trong nghiên cứu được thiết kế với nguồn điện cao áp (khoảng 2 – 6 kV) và tần số cao (100 Hz – 80 kHz) tự chế tạo để tạo ra plasma. Nghiên cứu chế tạo nguồn phát cao áp, tần số cao đã được công bố trên tạp chí Journal of Military Science and Technology [81]. Nguồn cung cấp điện áp cao, tần số cao có thể điều chỉnh bao gồm 4 khối chính: một mạch nguồn, bộ điều khiển chu kỳ làm việc PWM, bộ tạo tần số cao PWM và một biến áp điện áp cao. Chức năng của từng khối như sau:

- Mạch nguồn (8–14 V) cung cấp điện áp ổn định cho toàn hệ thống.
- Bộ điều khiển chu kỳ làm việc sử dụng IC NE555 để tạo xung, điều khiển hoạt động của khối tạo tần số cao phía sau. Khối này cho phép hệ thống vận hành ổn định ở ngưỡng cao của điện áp đầu ra (~6 kV) đồng thời giới hạn dòng điện qua mạch, tránh làm quá nhiệt các linh kiện điện, đặc biệt là transistor MOSFET.

- Khối tạo tần số cao sử dụng IC PWM SG3525 để sinh hai xung tần số cao ngược pha, điều khiển hai transistor MOSFET IRFP250 theo cấu hình đẩy–kéo. Khối này tạo ra điện áp vuông tần số cao (vài trăm V) đưa vào đầu vào của biến áp điện áp cao.
- Biến áp điện áp cao được dùng để khuếch đại điện áp đầu vào (vài trăm V) lên điện áp đầu ra rất cao ($\sim 2\text{--}6\text{ kV}$). Biến áp này sử dụng lõi ferrite, với (5+5) vòng dây sơ cấp và 3000 vòng dây thứ cấp. Lõi và các cuộn dây được ngâm trong dầu cách điện nhằm ngăn ngừa tia lửa và hồ quang điện.

Cấu trúc hệ phát plasma bao gồm một ống thạch anh dài $2\div 12\text{ cm}$, với đường kính ngoài 4 mm và đường kính trong 1,5 mm, hoạt động như một vật liệu điện môi để cách ly và bảo vệ điện cực. Một kim tiêm bằng thép không gỉ đóng vai trò là điện cực cao áp và được đặt bên trong ống thạch anh, trong khi một miếng băng dính đồng được dán bên ngoài ống để làm điện cực nối đất (Hình 2.1). Quá trình tạo plasma diễn ra khi khí Ar được thổi qua kim tiêm, và plasma hình thành ở vùng giữa đầu kim tiêm và điện cực dưới tác động của điện trường mạnh. Tia plasma có thể kéo dài ra ngoài với chiều dài từ 1,5 đến 1,8 cm, tùy thuộc vào tốc độ dòng khí. Trước khi tiến hành quá trình chế tạo vật liệu, hệ plasma jet cần được khởi động và kiểm tra các thông số kỹ thuật bằng cách sử dụng đầu dò điện áp Tektronix P6015 và đầu dò dòng điện Tektronix P6022, kết nối với máy hiện sóng Tektronix TBS1154 để đo điện áp và dòng điện. Các thành phần đặc trưng của tia plasma lạnh có thể được đo và tính toán từ phổ huỳnh quang của plasma, thu được từ phổ kế iHR 550 như hình 2.1D. Phép đo phổ huỳnh quang OES sẽ được trình bày cụ thể hơn ở phần sau.

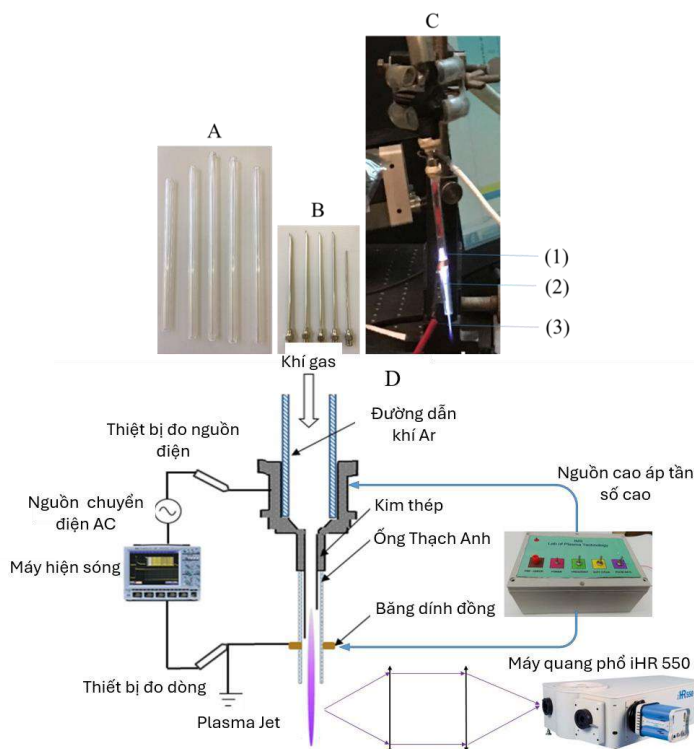
Hệ thống tạo plasma khí lạnh áp suất khí quyển hoạt động dựa trên nguyên lý phóng điện trong dòng khí trơ (khí Ar) dưới tác động của điện áp cao tần số cao. Khí argon được dẫn từ bình chứa qua đường ống vào kim tiêm inox, sau đó đi qua ống thạch anh – nơi được bố trí một điện cực đồng kết nối với nguồn phát cao áp – cao tần. Khi điện áp đủ lớn được đặt lên điện cực, điện trường mạnh sinh ra sẽ ion hóa dòng khí argon bên trong ống, tạo thành plasma. Dòng plasma này sau đó được phun ra ngoài dưới dạng một tia plasma lạnh (plasma jet) tại đầu ra của ống thạch anh. Các thông số điện như điện áp và dòng điện trong quá trình tạo plasma được giám sát thông qua các đầu dò và máy hiện sóng (oscilloscope), trong khi phổ phát xạ của plasma được phân tích bằng thiết bị quang phổ (spectrometer), giúp xác định các thành phần hóa học và đặc tính vật lý của plasma được tạo ra.

Hệ phát tia plasma lạnh đã chế tạo được có những đặc tính đặc biệt so với các hệ phát plasma DBD hay hồ quang trượt (gliding arc) như sau:

- Tia plasma phát ra có nhiệt độ khoảng 25 - 29°C gần với nhiệt độ phòng [81], phù hợp cho ứng dụng tổng hợp vật liệu nano, xử lý chất màu và kích thích hạt giống nảy mầm.

- Công suất và liều lượng (dosage) plasma có thể điều chỉnh được dựa trên thay đổi điện áp, tần số của nguồn phát và khoảng cách từ đầu phát plasma đến đối tượng cần xử lý.

- Các thành phần của tia plasma như tỷ lệ ROS/RNS có thể điều chỉnh được dựa trên thay đổi chiều dài của đầu phát plasma (nghiên cứu về sự phụ thuộc này sẽ được trình bày chi tiết trong mục 5.3.2 ở chương 5).



Hình 2.1. (A) Các ống thạch anh có đường kính ống (bên trong), chiều dài khác nhau và (B) các mũi tiêm kim loại có đường kính ống kim khác nhau. (C) Đầu phát plasma jet chế tạo được. Plasma được hình thành ở 3 vùng: (1) vùng phóng điện hồ quang giữa hai điện cực, (2) trong lòng ống thạch anh và (3) bên ngoài ống thạch anh. (D) Thiết lập hệ phát plasma lạnh và đo đặc trưng điện và quang.

2.2.2. Phổ hấp thụ UV-Vis (UV-Vis Absorption spectroscopy)

Phổ hấp thụ UV-Vis là kỹ thuật phân tích đo sự hấp thụ ánh sáng (ánh sáng suy giảm khi truyền qua dung dịch) trong vùng tử ngoại và khả kiến (khoảng 200-

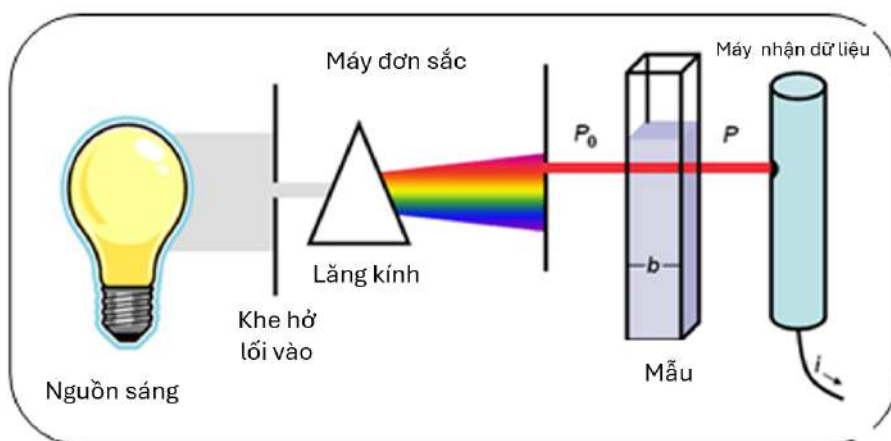
800 nm). Nguyên tử (của chất cần đo) hấp thụ photon và chuyển trạng thái electron từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích. Trong phương pháp này, một chùm sáng đơn sắc từ nguồn sáng (đèn deuterium cho UV hoặc đèn tungsten-halogen cho Vis) đi qua dung dịch mẫu đặt trong cuvet thạch anh hoặc thủy tinh. Hệ đơn sắc (lăng kính – prism hoặc cách tử nhiễu xạ – grating) sẽ được sử dụng để quét từng bước sóng và ánh sáng sau khi truyền qua mẫu được đo bằng detector (thường là photodiode hoặc CCD). Bên cạnh đó, các hệ đo phổ hấp thụ UV-Vis thường có khe vào (entrance slit) để ánh sáng trắng được định hướng đi qua nhằm tạo ra chùm tia sáng hẹp và tập trung; và khe ra (exit slit) để chọn lọc chỉ có một bước sóng cụ thể đi qua khe ra, giúp kiểm soát ánh sáng đơn sắc (Hình 2.2).

Dựa trên định luật Beer-Lambert, nồng độ C của chất hấp thụ có thể được tính từ công thức:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{pt 2.1})$$

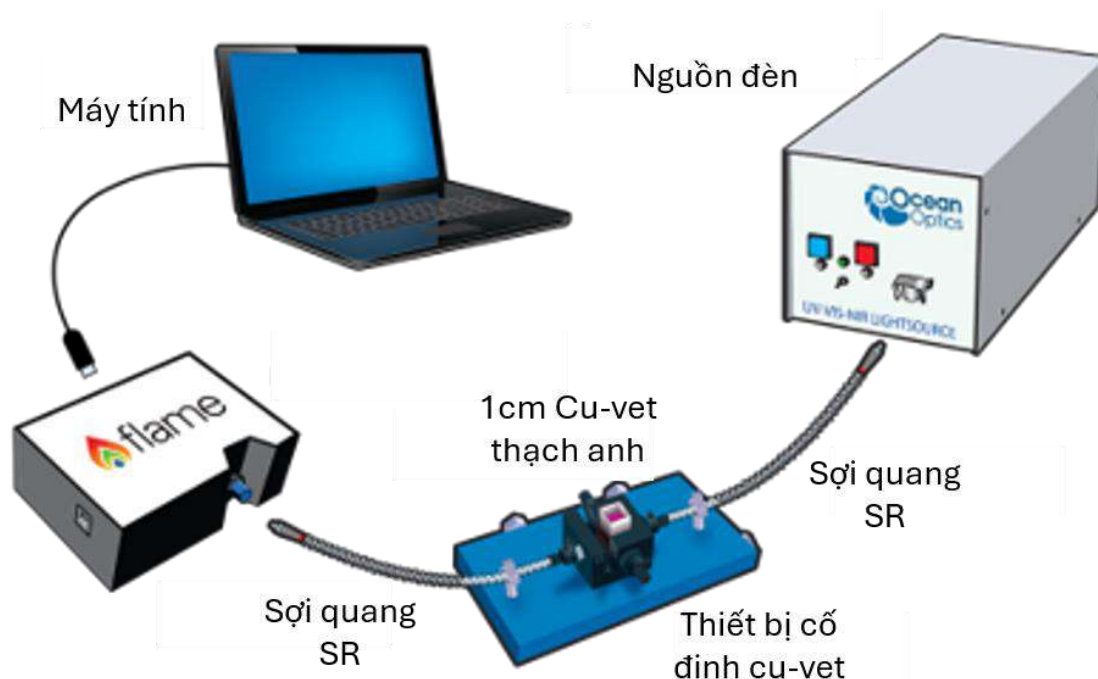
trong đó: A là độ hấp thụ (Absorbance) đo được, ε hệ số hấp thụ mol (Molar absorptivity), l là chiều dài quang học của cuvet (thường là 1 cm), C là nồng độ dung dịch (mol/L).

Bằng cách đo độ hấp thụ A ở bước sóng đặc trưng của chất phân tích và sử dụng hệ số hấp thụ ε từ bảng dữ liệu chuẩn, có thể xác định chính xác nồng độ dung dịch. Kỹ thuật này được ứng dụng rộng rãi trong phân tích hóa học, y sinh, môi trường và công nghiệp.



Hình 2.2. Nguyên lý đo phổ hấp thụ (nguồn internet).

Phổ hấp thụ UV-Vis của AuNPs được đo bằng hệ Ocean Optics do phòng nghiên cứu tự thiết lập, bao gồm nguồn đèn DH-2000-BAL, giá đỡ cuvet và máy quang phổ USB4000. Hệ này được kết nối bằng các sợi quang và sử dụng phần mềm Oceanview để thu thập dữ liệu (Hình 2.3).



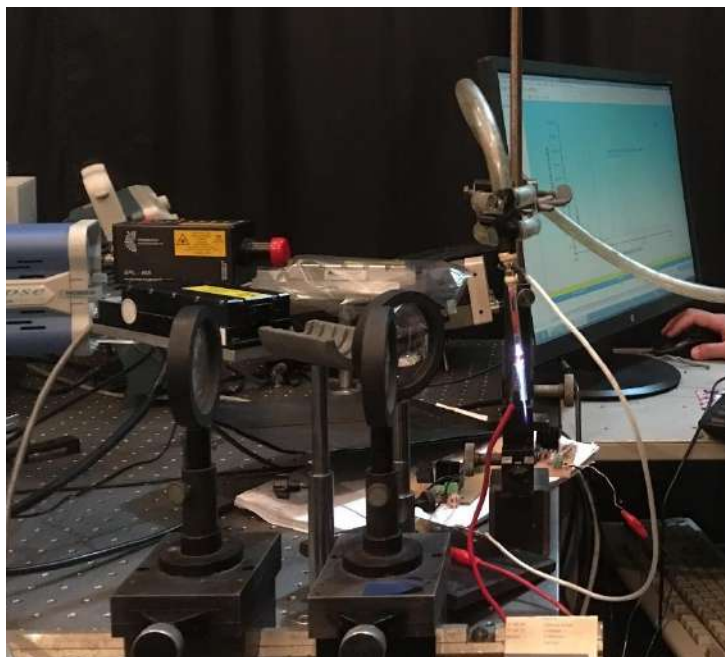
Hình 2.3. Sơ đồ hệ đo phổ hấp thụ UV-Vis do nhóm nghiên cứu thiết lập. Ảnh được trích dẫn dựa trên thông tin trên website của Ocean Optics (nguồn internet).

Trong nghiên cứu này, dựa trên phổ hấp thụ của các hạt nano vàng chế tạo bằng phương pháp plasma jet, và hệ số hấp thụ ϵ đã được công bố với các kích cỡ hạt khác nhau [68, 82, 83], chúng tôi sẽ tính toán thu được kích cỡ của hạt nano vàng chế tạo được. Các phép đo hấp thụ UV-Vis được thực hiện bằng cách sử dụng cuvet thạch anh có chiều dài quang học (optical pathlength) là 10 mm với thể tích mẫu ít nhất là 300 μl .

2.2.3. Phổ phát xạ huỳnh quang (OES)

Phổ phát xạ huỳnh quang (Optical Emission Spectroscopy – OES) là kỹ thuật phân tích nguyên tố dựa trên hiện tượng huỳnh quang hoặc phát xạ ánh sáng của các nguyên tử khi bị kích thích bởi một nguồn năng lượng cao, thường là plasma, tia lửa điện, hoặc hồ quang. Khi nguyên tử hấp thụ năng lượng, các electron chuyển lên mức năng lượng cao hơn và khi quay về trạng thái cơ bản, chúng phát ra bức xạ đặc trưng của từng nguyên tố.

Phương pháp đo phổ OES gồm các bước chính: Mẫu được kích thích bởi nguồn năng lượng cao. Nguyên tử hoặc ion của mẫu phát xạ ánh sáng tại các bước sóng đặc trưng. Ánh sáng phát xạ được phân tán bởi một hệ thống quang học (cách tử nhiễu xạ hoặc lăng kính) để tạo phổ. Detector ghi nhận phổ phát xạ, sau đó phần mềm phân tích cường độ tín hiệu có thể xác định thành phần và nồng độ nguyên tố.

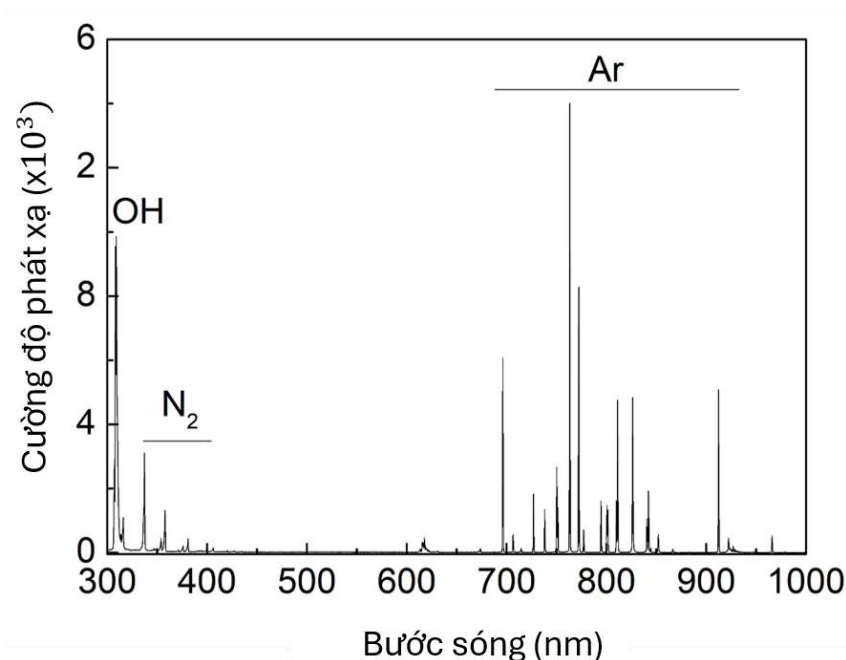


Hình 2.4. Ảnh chụp hệ phát plasma jet đang hoạt động và thí nghiệm đo phổ huỳnh quang để xác định các thành phần từ hệ phát plasma jet (nguồn chụp tại phòng thí nghiệm của Viện Khoa học vật liệu – VAST).

Trong nghiên cứu này, phổ phát xạ huỳnh quang của tia plasma được đo ở khoảng cách 10 mm từ đầu phát và định hướng vào đầu thu của máy quang phổ IHR550 (Horiba) (Hình 2.4). Tất cả các phổ được đo với thời gian tích hợp (intergration time) là 0,1 giây và độ rộng khe là 0,05 mm. Hai hệ cách tử (grating) được sử dụng: hệ 150 rãnh/mm với độ phân giải là 0,2 nm và hệ 600 rãnh/mm với độ phân giải cao hơn là 0,05 nm. Hai hệ này cho phép đo được một phổ 'kết hợp' trong phạm vi từ 300 đến 1200 nm. Ba lần quét liên tục đã được thực hiện và tính trung bình để đưa ra một phổ phát xạ.

Để kiểm tra thành phần khí plasma tạo ra khi sử dụng nguồn phát cao áp tần số cao với đầu phát plasma jet, phổ huỳnh quang phát xạ OES (Optical Emission Spectroscopy) của plasma được thu bởi đầu thu bên ngoài ống thạch anh. Hình 2.5 là phổ huỳnh quang phát xạ của plasma jet trong khoảng từ 300 - 1000 nm. Có 3 vùng phổ đặc trưng: Vùng phổ từ 700 - 900 nm là các phát xạ vạch do các chuyển dời từ $2p^1$ đến $1s^1$ đặc trưng của nguyên tử Ar. Cụ thể, các đỉnh huỳnh quang tại các bước sóng (696, 727, 826 nm) là do chuyển dời từ mức $2p^2$, các đỉnh (706, 738 nm) là từ mức $2p^3$, các đỉnh (763, 922 nm) là từ mức level $2p^6$, và các đỉnh (912, 965 nm) là từ mức $2p^{10}$. Trong vùng gần tử ngoại ở 300 - 400 nm là các phát xạ vạch của nguyên tử N_2 . Dưới sự phóng điện hồ quang của plasma, các phân tử nước ở bên thành ống thạch anh đã bị kích thích thành các gốc tự do OH và cho phát xạ

vạch ở gần 300 nm. Phổ huỳnh quang đã cho thấy các thành phần cơ bản từ tạo từ đầu phát plasma jet khi hoạt động với nguồn cao áp tần số cao đã được chế tạo.



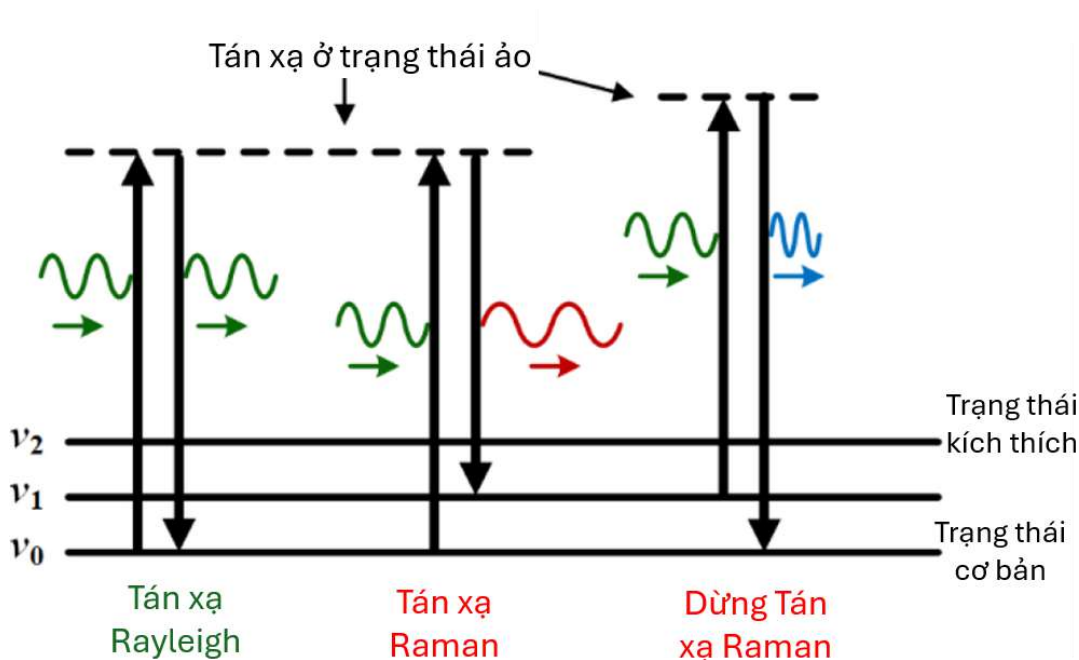
Hình 2.5. Phổ huỳnh quang phát xạ của plasma jet trong khoảng từ 300 - 1000 nm đo được từ hệ phát plasma do nhóm nghiên cứu chế tạo.

Qua khảo sát với tốc độ dòng khí từ 300 đến 900 sccm cho thấy tia plasma có độ dài ổn định, trong thành phần phát xạ có đầy đủ các đỉnh đặc trưng của OH và N₂. Quang phổ phát xạ trong khoảng rộng từ 300 - 1000 nm đã cho thấy thành phần các nguyên tố tạo ra bởi hệ phát plasma jet.

2.2.4. Phổ tán xạ Raman

Phổ tán xạ Raman là phương pháp phân tích mẫu không phá hủy dựa trên hiện tượng tán xạ không đàn hồi của ánh sáng laser đơn sắc. Khi laser chiếu vào mẫu, phần lớn ánh sáng bị tán xạ đàn hồi (Rayleigh scatter) nhưng một lượng rất nhỏ bị tán xạ không đàn hồi, tạo ra các bước sóng dịch chuyển (Stokes và anti-Stokes) phản ánh năng lượng rung động (vibration energy) của phân tử (Hình 2.6). Những dịch chuyển này tạo thành “dấu vân tay” hóa học (chemical fingerprint) đặc trưng, cho phép xác định cấu trúc và thành phần phân tử (như liên kết C-C, C=C hay vòng benzen). Phương pháp này có thể sử dụng để phân tích định tính và định lượng trên các mẫu rắn, lỏng, hay khí, đặc biệt trong phân tích vi mô với độ phân giải không gian từ 0,5 đến 1 μm . Để đo phổ Raman, ta chiếu một chùm laser cường độ cao vào mẫu, thường chọn bước sóng thích hợp (như laser Nd:YAG 532 nm, He-Ne 633 nm, laser diode, hoặc laser hồng ngoại 1064 nm) nhằm hạn chế hiện tượng huỳnh quang

làm lẫn át tín hiệu Raman vốn rất yếu. Ánh sáng tán xạ được thu thập và phân tích bằng máy quang phổ, sử dụng cách tử nhiễu xạ hoặc đơn sắc kế để tách các bước sóng, và detector như CCD hoặc ống nhân quang (photo multiply tube – PMT) để ghi nhận cường độ tương ứng.

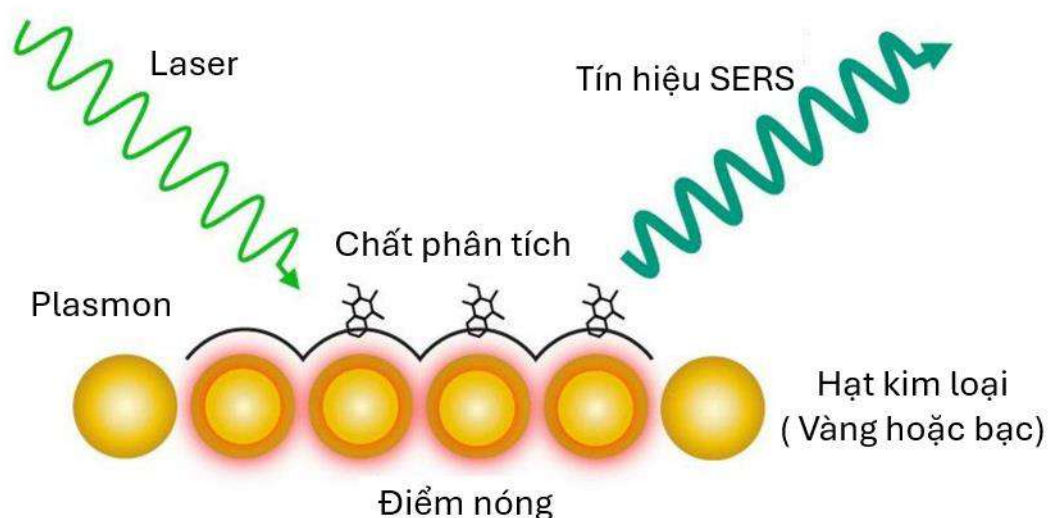


Hình 2.6. Lược đồ mức năng lượng nguyên tử và các chuyển dời tương ứng với tán xạ đàn hồi Rayleigh và tán xạ Raman: bao gồm Stokes và anti-Stokes (nguồn internet).

Phổ thu được hiển thị các đỉnh phản ánh chế độ rung động của phân tử, thường cần trung bình nhiều lần quét để cải thiện tỷ lệ tín hiệu - nhiễu. Đối với phân tích vi mô, kính hiển vi Raman có thể được sử dụng để tạo bản đồ hóa học (chemical mapping), đặc biệt hữu ích cho các mẫu nhiều lớp hoặc chứa hạt vi mô.

Phương pháp đo phổ SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering - Tán xạ Raman tăng cường bề mặt) là một kỹ thuật phân tích cực kỳ nhạy dựa trên hiệu ứng tán xạ Raman, được khuếch đại mạnh mẽ khi các phân tử được hấp phụ trên bề mặt kim loại nano như vàng, bạc hoặc đồng (Hình 2.7). Cơ chế khuếch đại này dựa trên hai yếu tố chính: hiệu ứng điện từ, trong đó các plasmons bề mặt của kim loại nano tạo ra trường điện từ cường độ cao ở bề mặt, và hiệu ứng hóa học, liên quan đến tương tác giữa phân tử và bề mặt kim loại làm thay đổi cấu trúc điện tử của phân tử. Sự kết hợp của hai hiệu ứng này cho phép tín hiệu Raman được tăng cường đáng kể, từ đó có thể phát hiện các phân tử ở nồng độ rất thấp, thậm chí tới mức đơn phân tử. Kỹ thuật SERS được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như hóa học,

sinh học, môi trường và an ninh nhờ khả năng cung cấp thông tin chi tiết về cấu trúc phân tử với độ nhạy cao.



Hình 2.7. *Lược đồ mô tả nguyên lý của hiệu ứng SERS (nguồn internet).*

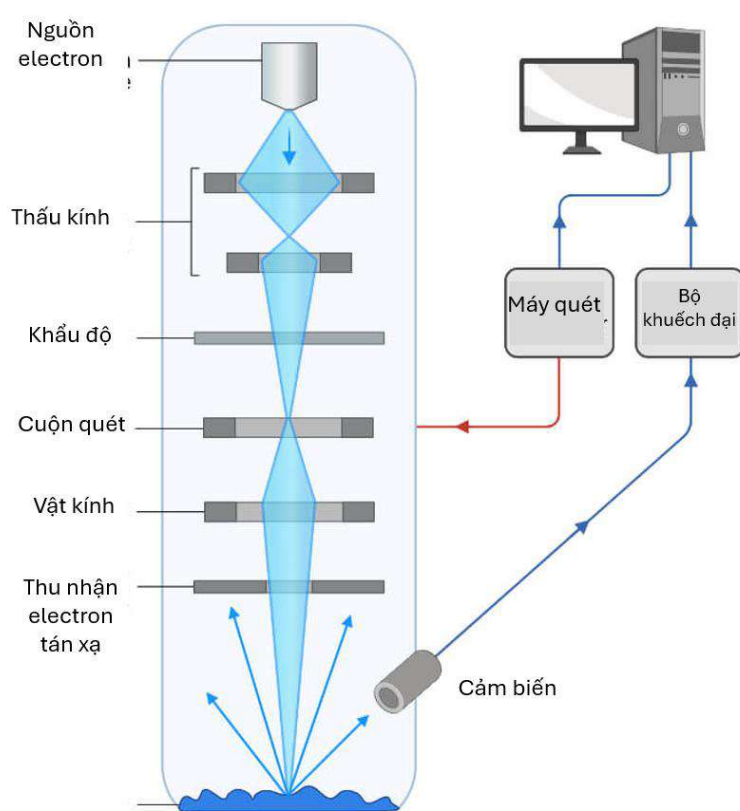
Trong các nghiên cứu có sử dụng phép đo phổ SERS: ban đầu, để SERS được tạo ra bằng cách nhỏ giọt 15 μl dung dịch hạt AuNP (nồng độ OD 12) lên đế silicon (vùng đã được làm sạch với đường kính 6 mm) và để khô ở nhiệt độ phòng (22°C) trong 3 giờ để tự sắp xếp (self-assembly). Sau đó, dung dịch Rhodamine 6G (R6G) với nồng độ từ 10 ppb đến 1000 ppb được pha loãng từ dung dịch gốc 1000 ppm trong nước DI, và 10 μl dung dịch R6G được nhỏ trực tiếp lên các đế SERS. R6G được sử dụng là chất chỉ thị, nhạy với phổ Raman và dùng để đánh giá hiệu quả của SERS. Phổ SERS được ghi lại bằng máy quang phổ Raman (HORIBA, XploRA™ PLUS) kết hợp với kính hiển vi (với vật kính 100 $\times$), sử dụng nguồn laser 532 nm. Thời gian đo là 30 giây, với cách tử nhiễu xạ 1200 gr/mm $^{-1}$ và đường kính pinhole là 100 μm . Bộ lọc mật độ trung tính (Neutral Density – ND filter) có giá trị 0,1 hoặc 0,01 cùng với pinhole được sử dụng để kiểm soát công suất chùm tia kích thích. Phổ Raman ở mỗi nồng độ nhất định được đo từ 5 điểm khác nhau và tính trung bình.

2.2.5. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Kỹ thuật chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) là một phương pháp quan sát và phân tích bề mặt mẫu với độ phân giải cao, dựa trên việc sử dụng chùm điện tử để quét qua mẫu. Nguyên lý hoạt động của SEM dựa trên sự tương tác giữa chùm điện tử và các nguyên tử trong mẫu, tạo ra các tín hiệu như điện tử thứ cấp,

điện tử tán xạ ngược và tia X, từ đó tái tạo hình ảnh chi tiết của cấu trúc bề mặt và thành phần vật liệu ở cấp độ nano (Hình 2.8).

Quy trình đo SEM bao gồm các bước cơ bản: trước tiên, mẫu cần được chuẩn bị (thường phải khô, dẫn điện và đặt trong môi trường chân không), sau đó được đưa vào buồng mẫu của kính hiển vi. Chùm điện tử được tạo ra, tập trung và quét qua bề mặt mẫu nhờ hệ thống thấu kính điện tử. Các tín hiệu phát ra từ mẫu được thu thập bởi các đầu dò chuyên dụng và chuyển đổi thành hình ảnh hoặc dữ liệu phổ, giúp phân tích cấu trúc bề mặt, hình dạng và thành phần nguyên tố (đặc biệt khi kết hợp với kỹ thuật phân tích năng lượng tia X - EDX).



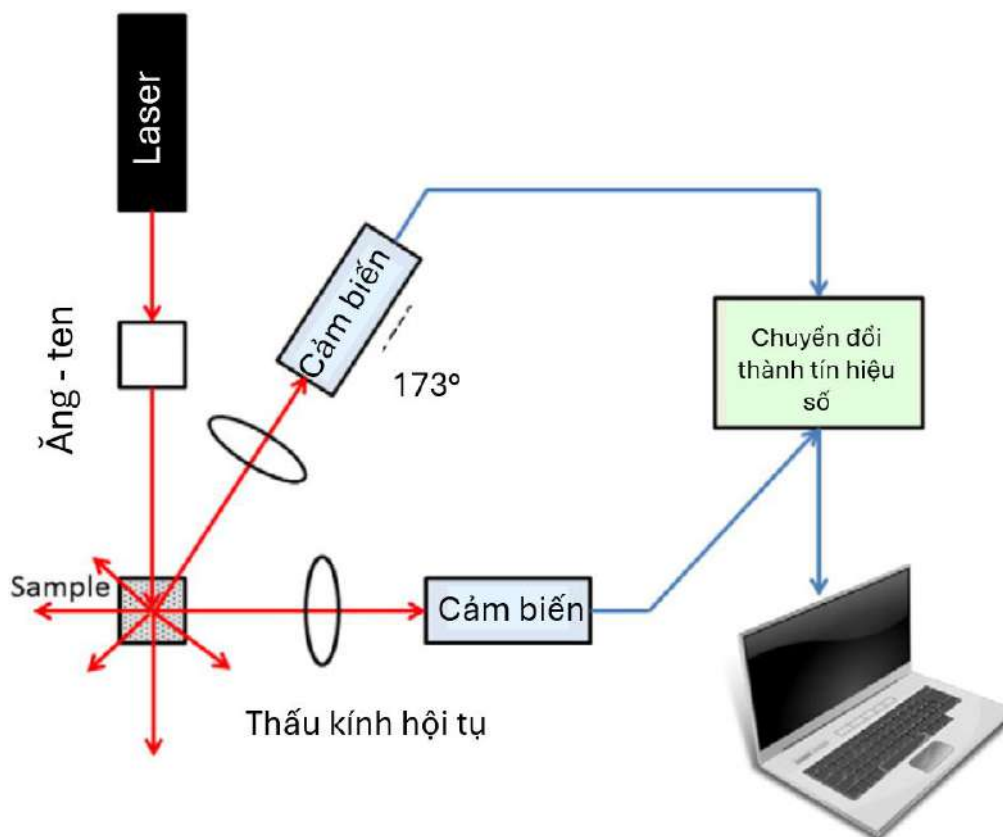
Hình 2.8. Mô tả nguyên lý và cấu hình thiết bị chụp ảnh SEM (nguồn internet).

Với các kết quả trình bày trong luận án này, hình ảnh SEM được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao Hitachi S-4800 FE-SEM và phân tích thành phần EMAX ENERGY (Horiba) EDX. 10 μ l AuNP được nhỏ lên đế silicon đã được làm sạch trước và để khô ở nhiệt độ phòng trước khi đo SEM.

2.2.6. Phổ tán xạ ánh sáng động (DLS) và thế Zeta

Phương pháp phổ tán xạ ánh sáng động (Dynamic Light Scattering - DLS) và đo thế Zeta là hai kỹ thuật quan trọng trong phân tích đặc tính của hạt nano và hệ

keo. DLS là phương pháp đo kích thước hạt dựa trên sự tán xạ ánh sáng, trong khi thế Zeta đo điện thế bề mặt của hạt để đánh giá độ ổn định của hệ phân tán. Nguyên lý của DLS dựa trên hiệu ứng tán xạ ánh sáng từ các hạt chuyển động Brown trong dung dịch, gây ra sự dao động cường độ ánh sáng tán xạ, từ đó tính toán được kích thước hạt qua hàm tương quan. Thế Zeta được xác định dựa trên hiện tượng điện di, khi các hạt mang điện di chuyển trong điện trường, tốc độ di chuyển (điện di động) được đo để tính toán điện thế bề mặt của các hạt [84].



Hình 2.9. Mô tả thiết lập hệ thiết bị đo DLS [84].

Phương pháp đo phổ DLS và thế Zeta thường được thực hiện trên cùng một hệ thống tích hợp. Đối với DLS, mẫu được chuẩn bị trong dung dịch lỏng, đặt vào cuvet và chiếu sáng bằng laser (Hình 2.9). Ánh sáng tán xạ được thu nhận ở một góc cố định (thường là 90° hoặc 173°), sau đó phân tích dao động cường độ để xác định phân bố kích thước hạt. Trong khi đó, phép đo thế Zeta sử dụng cùng mẫu trong cuvet nhưng áp dụng thêm điện trường để làm cho các hạt di chuyển. Tốc độ di chuyển của hạt được xác định thông qua kỹ thuật tán xạ ánh sáng hoặc điện di vi mô, từ đó tính toán thế Zeta. Thiết bị đo thường là các hệ thống tích hợp như Malvern Zetasizer, bao gồm nguồn laser (thường là laser He-Ne 633 nm), cuvet chứa mẫu, bộ thu nhận ánh sáng tán xạ (detector), hệ thống điện cực để tạo điện

trường (dùng cho đo thể Zeta) và phần mềm phân tích dữ liệu. Hệ thống này cho phép đo nhanh, chính xác kích thước hạt (từ 0,3 nm đến 10 μm) và thể Zeta, với nhiều ứng dụng quan trọng trong hóa học, dược phẩm và khoa học vật liệu.

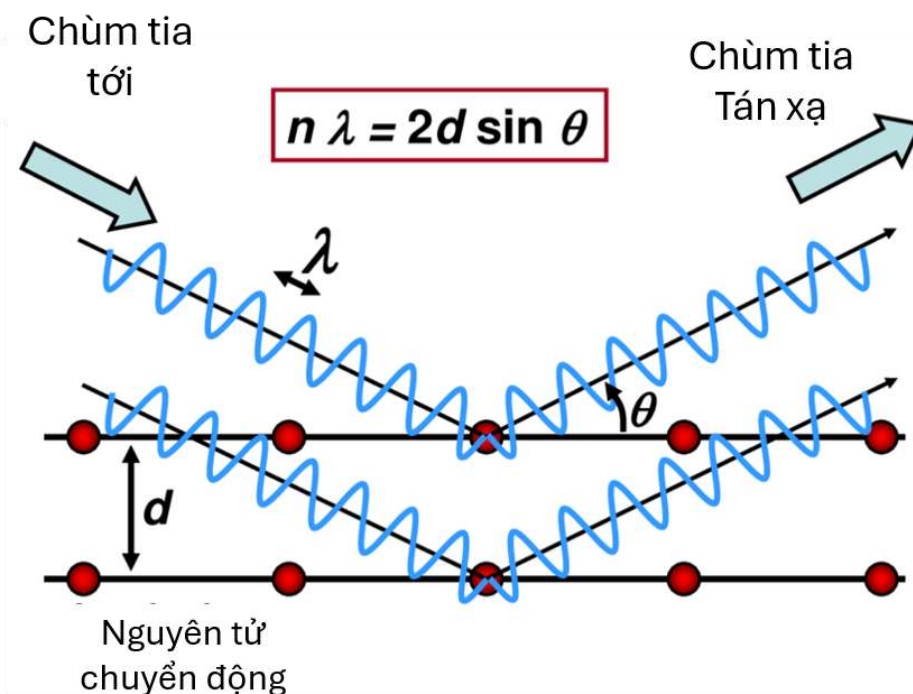
Cả hai phép đo DLS và thể Zeta của các hạt nano vàng (AuNP) trình bày trong luận án này đều được thực hiện trên máy Nano ZS Zetasizer (hãng Malvern, Anh quốc) tại phòng Hóa học và Vật liệu xúc tác, Viện Khoa học Vật liệu. Malvern Zetasizer sử dụng nguồn laser 10 mW ở bước sóng 532 nm; giới hạn đường kính hạt có thể đo được là 0,6–6000 nm. Giới hạn điện thế zeta là -200 mV đến $+200$ mV. AuNP được chuẩn bị trong nước khử ion với thể tích 1 ml và nồng độ 0,5 OD (mật độ quang học). Trước mỗi phép đo, mẫu được đưa vào rung siêu âm trong khoảng 1 phút để AuNP phân tán đều trong dung dịch.

2.2.7. *Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD)*

Đo giải đồ nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction - XRD) là một kỹ thuật phân tích cấu trúc tinh thể của vật liệu dựa trên hiện tượng nhiễu xạ của tia X khi chiếu vào mạng tinh thể. Khi tia X chiếu vào tinh thể, chúng bị nhiễu xạ bởi các mặt phẳng nguyên tử, và cường độ nhiễu xạ được ghi nhận ở các góc khác nhau, phản ánh cấu trúc bên trong của vật liệu. Giải đồ nhiễu xạ tia X cho phép xác định cấu trúc, pha, kích thước tinh thể, mức độ kết tinh và các tính chất khác của vật liệu. XRD là một công cụ quan trọng trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể của nhiều loại vật liệu như kim loại, hợp chất vô cơ và vật liệu nano. Phương pháp XRD hoạt động dựa trên định luật Bragg (Hình 2.10), được biểu diễn bằng công thức: $n\lambda = 2d\sin\theta$, trong đó: n là bậc nhiễu xạ (số nguyên), λ là bước sóng của tia X, d là khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể, θ là góc nhiễu xạ.

Trong phương pháp đo XRD, mẫu vật liệu thường được chuẩn bị ở dạng bột mịn hoặc màng mỏng để đảm bảo tính đồng nhất, sau đó được đặt trên giá đỡ trong máy XRD. Tia X, thường được tạo ra từ ống tia X với anode đồng (bước sóng khoảng $1,54 \text{ \AA}$), chiếu vào mẫu và bị nhiễu xạ theo các góc khác nhau. Detector quay quanh mẫu để ghi lại cường độ tia X nhiễu xạ ở các góc 2θ , tạo ra phổ nhiễu xạ đặc trưng giúp phân tích cấu trúc vật liệu. Thiết bị XRD bao gồm nguồn tia X, hệ thống quang học (collimator để định hình chùm tia và monochromator để lọc bước sóng), giá đỡ mẫu (goniometer) giúp điều chỉnh góc chính xác, và detector (thường là CCD) để ghi nhận tín hiệu. Phần mềm phân tích dữ liệu đóng vai trò quan trọng trong việc xử lý phổ và xác định thông số cấu trúc vật liệu. Trong luận án này, cấu trúc tinh thể của các hạt nano vàng AuNP được đo bằng máy nhiễu xạ tia X

EQUINOX 5000. Một phần nhỏ dung dịch AuNP được nhỏ và để khô tự nhiên trên một đế thủy tinh (1×2 cm) sau một vài lần để tạo thành một lớp AuNP đủ dày để đo XRD.



Hình 2.10. Mô tả nguyên lý đo giản đồ nhiễu xạ tia X dựa trên định luật Bragg (nguồn internet).

2.2.8. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

Phương pháp đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (Nuclear Magnetic Resonance - NMR) là một kỹ thuật được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc và động học của các phân tử. NMR phân tích tính chất từ của các hạt nhân nguyên tử có spin (như ^1H , ^{13}C , ^{15}N), cung cấp thông tin chi tiết về cấu trúc phân tử, đặc biệt hữu ích trong hóa học hữu cơ, hóa sinh và y học. Nguyên lý hoạt động của phép đo NMR là khi đặt trong từ trường mạnh, các hạt nhân có spin định hướng theo hoặc chống lại từ trường, tạo ra các trạng thái năng lượng khác nhau. Sóng xung tần số radio được áp dụng để kích thích các hạt nhân lên trạng thái năng lượng cao hơn. Khi trở lại trạng thái năng lượng ban đầu, chúng phát ra tín hiệu sóng radio (Free Induction Decay - FID). Tín hiệu này sau đó được biến đổi Fourier thành phổ NMR, hiển thị các đỉnh với vị trí (dịch chuyển hóa học) và kiểu tách (coupling) phản ánh cấu trúc phân tử. Máy NMR gồm nam châm siêu dẫn tạo từ trường mạnh và ổn định, bộ phát/thu sóng radio để kích thích và thu tín hiệu, probe chứa mẫu và cuộn dây sóng radio,

cùng hệ thống máy tính điều khiển và xử lý dữ liệu. Cường độ từ của nam châm (Tesla) quyết định độ nhạy và độ phân giải của thiết bị.

Thí nghiệm NMR trình bày trong luận án này để xác định chất chiết tách gibberellic acid (GA_3) được thực hiện trên máy Bruker 600 MHz (~ 14.1 Tesla) ở 25°C bởi các nhà khoa học tại trường Toán lý (SPMS) thuộc đại học kỹ thuật Nanyang (NTU), Singapore có hợp tác với nhóm nghiên cứu. Phổ proton trong H_2O được ghi lại bằng cách sử dụng chuỗi xung loại JR (jump and return) để loại trừ đỉnh tín hiệu của nước [85]. Nồng độ chất cần phân tích trong các mẫu NMR trong nước thường là 0,1-0,3 mM. 5 μM DSS (axit 4,4-dimethyl-4-silapentane-1-sulfonic) được thêm vào làm tín hiệu tham chiếu.

2.2.9. Phổ sắc ký lỏng kết hợp với phổ khối (LC-MS)

LC-MS (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry) là một kỹ thuật phân tích hóa học mạnh mẽ, kết hợp giữa sắc ký lỏng (LC) và phổ khối (MS) nhằm tách, nhận dạng và định lượng các hợp chất trong các mẫu phức tạp. Phương pháp này được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như dược phẩm, sinh học và môi trường để phân tích các hợp chất hữu cơ, peptit, protein hay chất chuyển hóa. LC-MS hoạt động dựa trên hai giai đoạn chính. Đầu tiên, sắc ký lỏng (LC) tách các hợp chất trong mẫu nhờ sự tương tác khác nhau giữa chúng với pha tĩnh và pha động, được biểu thị qua thời gian di chuyển lưu (loading time) qua cột sắc ký. Sau đó, các hợp chất đã tách được chuyển sang phổ khối (MS), nơi chúng được ion hóa (thường bằng electrospray ionization - ESI hoặc atmospheric pressure chemical ionization - APCI) và phân tích dựa trên tỷ lệ khối lượng trên điện tích (m/z) để xác định khối lượng và cấu trúc của chất. Thiết bị LC-MS gồm hai phần chính: (1) Hệ thống sắc ký lỏng (LC) với bơm, cột sắc ký (thường là cột C18) và detector (phổ biến là bằng phương pháp đo phổ hấp thụ UV-Vis); (2) Máy phổ khối (MS) với nguồn ion hóa (ESI hoặc APCI) và các loại detector như quadrupole, time-of-flight (TOF) hoặc ion trap, tùy theo nhu cầu phân tích. Toàn bộ hệ thống được điều khiển và phân tích dữ liệu bằng phần mềm chuyên dụng.

Trong nghiên cứu trình bày trong luận án, để tách axit gibberellic (GA_3) ra khỏi dung dịch chiết xuất, các nhà khoa học tại trường Toán lý (SPMS) thuộc đại học kỹ thuật Nanyang (NTU), Singapore đã sử dụng hệ Thermo Finnigan (Polaris Q) Ion Trap kết hợp với hệ thống sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS) [55]. Cột phân tích là ZB-5 (30 m 0,25 mm i.d., Zebron). Pha động là acetonitril với axit formic 0,1% ở tốc độ dòng chảy 0,5 mLít/phút. Một lượng 20 μl của dung dịch chứa GA_3 chiết

xuất được tiêm vào máy sắc ký và bước sóng hấp thụ phát hiện ở 195 nm. Để xác nhận chất thu được sau LC của dung dịch chiết xuất có phải là GA_3 hay không, phổ MS ion hóa đã được thu được bằng cách sử dụng ion hóa phun điện (ESI) ở chế độ ion âm và ở 550°C, với khí N_2 để tạo sương mù (máy phun sương). Chế độ phát hiện là giám sát phản ứng nhiều lần (multiple reaction monitoring – MRM) của các ion được chọn trong bộ lọc tứ cực đầu tiên (Q1) và thứ ba (Q3).

2.2.10. Kỹ thuật chiết tách hormone Gibberellic Acid (GA_3)

Các kỹ thuật chiết tách đã được công bố trước đó [86] đã được xử lý để chiết tách axit Gibberellic (GA_3) từ hạt đỗ chưa qua xử lý và đã qua xử lý plasma như sau:

- 100 g giá đỗ sau 24 giờ ủ (có và không qua xử lý plasma) được sấy khô ở 65°C trong 12 giờ và nghiền thành bột.
- 5 g bột giá đỗ xanh và 50 mL MeOH được cho vào cốc hình nón, lắc trong 25 phút, sau đó siêu âm trong 15 phút.
- Sau khi để yên trong 2,5 giờ ở 4°C, thu được phần dịch nổi lên phía trên.
- Phần cặn còn lại được chiết tách thêm bằng 25 mL MeOH, theo các bước tương tự như trên (b-c).
- Dung dịch sau khi chiết tách được cô cạn đến khô ở 50°C dưới luồng khí nitơ rồi hòa tan trong 1 mL nước cất hai lần.
- Dung dịch được lọc qua bộ lọc Millipore 0,45 mm trước khi sử dụng để phân tích.

2.2.11. Đánh giá chỉ số COD của nước

COD (Chemical Oxygen Demand - Nhu cầu oxy hóa học) là chỉ số quan trọng trong việc đánh giá chất lượng nước, đặc biệt là mức độ ô nhiễm hữu cơ. Nó đo lượng oxy cần thiết để oxy hóa các chất hữu cơ trong nước bằng các chất oxy hóa mạnh, thường là kali dicromat ($K_2Cr_2O_7$) trong môi trường axit [87]. Phương pháp COD dựa trên việc oxy hóa các chất hữu cơ trong mẫu nước bằng kali dicromat trong điều kiện axit sulfuric đậm đặc và nhiệt độ cao. Sau quá trình oxy hóa, lượng kali dicromat còn lại được đo để tính toán lượng oxy đã được sử dụng, từ đó suy ra hàm lượng chất hữu cơ trong nước. Để đo COD, mẫu nước được đun sôi với kali dicromat và axit sulfuric trong một khoảng thời gian nhất định (thường là 2 giờ). Sau đó, lượng kali dicromat còn lại được xác định bằng phương pháp đo quang phổ: sự thay đổi màu sắc của dung dịch (do sự tạo thành Cr^{3+}) được đo ở bước sóng khoảng 600 nm, từ đó tính toán lượng kali dicromat đã phản ứng và suy

ra giá trị COD. Thiết bị đo COD thường bao gồm bộ kit thử nghiệm COD với các ống nghiệm chứa sẵn hóa chất và một máy đo phổ hấp thụ UV-Vis để đo độ hấp thụ của dung dịch sau phản ứng ở bước sóng cụ thể (thường ở bước sóng ~ 600 nm), từ đó tính toán hàm lượng COD dựa trên đường chuẩn. Phép đo COD – mà kết quả được sử dụng trong luận án này – được thực hiện tại phòng Hóa sinh môi trường, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam bởi các nhà khoa học có hợp tác với nhóm nghiên cứu [52].

2.2.12. Đánh giá hiệu quả nảy mầm và các chỉ số sinh trưởng của hạt giống

Các hạt giống được chọn trước để đảm bảo khả năng nảy mầm và có kích thước, hình dạng đồng đều. Một mẻ 25 hạt giống được đặt cách đầu phát plasma 10 mm và tiếp xúc với tia plasma (khí Argon) trong các khoảng thời gian xử lý khác nhau: 1, 2, 4, 6, 8, 10 và 15 phút. Plasma được di chuyển xung quanh hạt giống bằng giá đỡ tự động để đảm bảo xử lý đều. Sau đó, 25 hạt giống được đặt đều trong đĩa Petri thủy tinh 90 mm, phủ giấy ướt và thêm 5 ml nước để duy trì độ ẩm cho quá trình nảy mầm. Các hạt giống đối chứng cũng được đặt trong điều kiện tương tự nhưng chỉ tiếp xúc với khí Ar, không qua xử lý plasma. Tất cả các mẫu được ủ trong tủ ẩm (Taisite, RGX400) ở nhiệt độ phòng ($\sim 28^{\circ}\text{C}$). Mỗi 12 giờ, 5 ml nước được thêm vào mỗi đĩa Petri để duy trì độ ẩm. Sự phát triển của hạt giống được theo dõi, với việc đếm số lượng hạt nảy mầm và đo chiều dài rễ sau mỗi 12 giờ. Mỗi thí nghiệm bao gồm 5 nhóm, với tổng cộng 125 hạt giống. Tỷ lệ nảy mầm được tính bằng phần trăm số hạt nảy mầm so với tổng số hạt.

2.3. Kết luận chương II

Chương II của luận án đã trình bày chi tiết về các phương pháp và kỹ thuật nghiên cứu được sử dụng để thực hiện các thí nghiệm và các kết quả được trình bày trong toàn bộ luận án. Bao gồm từ hệ thống phát plasma lạnh, các thiết bị đo lường quang phổ đến các phương pháp phân tích hiện đại, chương này cung cấp nền tảng kiến thức và các kỹ thuật quan trọng cho việc nghiên cứu và đánh giá kết quả.

1. Nguyên vật liệu và thiết bị: Danh sách các hóa chất có độ tinh khiết cao, cùng với các thiết bị hiện đại như hệ đo UV-Vis, hệ đo phổ phát xạ huỳnh quang OES, kính hiển vi điện tử quét (SEM), hệ DLS và thế Zeta... được liệt kê cụ thể, thể hiện tính tiên tiến và cập nhật của các thiết bị đã được sử dụng

2. Phương pháp nghiên cứu: Các kỹ thuật đo phổ, xử lý mẫu, và phân tích được miêu tả chi tiết, bao gồm từ đo phổ phát xạ huỳnh quang (OES), phổ tán xạ

Raman, ảnh SEM, giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ NMR, phổ LC-MS, đến kỹ thuật chiết tách hormone, đo COD của nước và đánh giá khả năng nảy mầm của hạt giống. Với mỗi một phương pháp hay kỹ thuật đo, luận án đã tìm hiểu và trình bày được khái niệm vật lý, nguyên lý cơ bản của phương pháp đo, và đưa ra các thông số kỹ thuật đã được sử dụng. Điều này đảm bảo độ tin cậy và tính lặp lại của dữ liệu thu được sẽ được trình bày trong toàn bộ luận án.

CHƯƠNG 3: CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG TRONG TỔNG HỢP CÁC HẠT NANO KIM LOẠI

3.1. Khái niệm và tính chất của vật liệu nano kim loại

Khoa học nano đã phát triển mạnh trong thập kỷ qua, tạo ra bước đột phá trong các lĩnh vực xúc tác, điện tử, quang tử và cảm biến sinh học. Đây là ngành liên ngành nghiên cứu vật liệu ở kích thước nanomet (1–100 nm), nơi các tính chất vật liệu khác biệt rõ rệt so với vật liệu khối do hiệu ứng lượng tử và tỷ lệ diện tích bề mặt lớn. Vật liệu nano kim loại, như vàng, bạc, đồng, platin và paladi, có diện tích bề mặt lớn và đặc tính độc đáo như tính xúc tác cao, khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, cùng khả năng tương tác mạnh với ánh sáng. Chúng tồn tại dưới dạng hạt nano, dây nano hoặc màng mỏng nano và được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp, y sinh, cảm biến và điện tử. Một tính chất nổi bật là hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR và LSPR), khiến các hạt nano kim loại tương tác mạnh với ánh sáng, tạo màu sắc đặc trưng và tăng cường tín hiệu trong cảm biến quang học [88]. Đặc biệt, hạt nano vàng (AuNPs) phổ biến nhờ tính bền, khả năng gắn kết hóa học với các nhóm chức hữu cơ và ứng dụng đa dạng trong dẫn thuốc, chẩn đoán và cảm biến sinh học.

Vật liệu nano kim loại được tổng hợp qua hai phương pháp chính: "từ trên xuống" (top - down) và "từ dưới lên" (bottom - up) [89]. Phương pháp "từ trên xuống" chia nhỏ vật liệu khối thành các hạt nano thông qua các kỹ thuật như phún xạ, khắc, mài, trong khi phương pháp "từ dưới lên" sử dụng các phản ứng hóa học hoặc sinh học để lắp ráp các phân tử, ion thành các hạt nano. Phương pháp "từ dưới lên" linh hoạt hơn, cho phép kiểm soát kích thước và hình dạng hạt nano.

Các phương pháp tổng hợp vật lý, như chiếu xạ γ , cắt laze, phún xạ và phay, thường sử dụng năng lượng cao để giảm kích thước vật liệu, là cách tiếp cận "từ trên xuống". Những phương pháp này cho phép tạo ra vật liệu nano với tính đồng đều cao, nhưng yêu cầu thiết bị hiện đại và đắt tiền. Phương pháp hóa học, như khử hóa học và sol - gel, giúp tạo ra vật liệu nano nhanh chóng và linh hoạt với chi phí thấp, tuy nhiên có thể làm giảm tính an toàn khi sử dụng trong y sinh [90]. Các phương pháp "từ dưới lên" thường là các phương pháp hóa học và sinh học, liên quan đến việc tự lắp ráp của các nguyên tử, ion hoặc phân tử để tạo thành các cụm hạt rất nhỏ, sau đó chúng liên kết với nhau để tạo thành các hạt có kích thước nano. Một số phương pháp "từ dưới lên" điển hình là lắng đọng hơi hóa học, phương pháp

sol-gel và điện hóa. Ở các phương pháp này, các tiền chất ban đầu có kích thước nhỏ hơn, như muối kim loại hoặc các hạt phân tử để tạo mầm và lớn dần lên để tạo thành cấu trúc nano. Phương pháp “từ dưới lên” cho phép thiết kế và hình thành các hạt nano ở bất kỳ kích thước và hình thái nào.

3.2. Các phương pháp chế tạo hạt nano vàng

3.2.1. Các phương pháp truyền thống

Vàng có nhiều trạng thái oxy hóa khác nhau, bao gồm ion Au^{3+} , Au^{1+} và nguyên tử Au^0 . Vàng cũng có trạng thái Au^{2+} , trạng thái này không ổn định và tự chuyển đổi thành Au^{1+} và Au^{3+} . Vì AuNPs bao gồm nhiều nguyên tử Au^0 nên chiến lược cốt lõi để tổng hợp AuNPs liên quan đến việc khử Au^{3+} hoặc Au^{1+} thành Au^0 bằng cách sử dụng chất khử hoặc bằng sự kích thích bức xạ hoặc năng lượng cao. Tiền chất phổ biến nhất được sử dụng là axit tetrachloroauric (HAuCl_4), trong đó vàng tồn tại ở trạng thái Au^{3+} . Hiện nay, AuNPs được chế tạo thông qua một số kỹ thuật, bao gồm các phương pháp hóa học (thủy nhiệt, khử hóa học, sol – gel, điện hóa, ...), các phương pháp vật lý (cắt laser, phun xạ, nhiệt phân, phay, ...) và các phương pháp sinh học.

Việc chế tạo AuNPs với kích thước, hình dạng và hóa học bề mặt có thể được kiểm soát tốt đã nhận được nhiều sự quan tâm từ cộng đồng khoa học trong thời gian gần đây. Phương pháp Turkevich ra đời năm 1951 là phương pháp hóa học nổi tiếng nhất được sử dụng để tạo ra các AuNPs hình cầu có đường kính khoảng 10 đến 30 nm bằng cách sử dụng trisodium citrate vừa làm chất khử vừa làm chất ổn định để khử HAuCl_4 thành AuNPs với sự hỗ trợ của quá trình gia nhiệt [91]. Ngày nay, phương pháp này vẫn được sử dụng rộng rãi với nhiều cải tiến và phát triển khác nhau để kiểm soát chính xác các đặc tính mong muốn của AuNPs. Nhìn chung, các phương pháp tổng hợp phổ biến hiện nay bao gồm hai giai đoạn: hình thành và phát triển các hạt nano và có thể kiểm soát chính xác các đặc tính mong muốn của AuNPs bằng cách điều chỉnh một số thông số quan trọng như nhiệt độ, độ pH và nồng độ tiền chất và sử dụng thêm các chất khử và chất hoạt động bề mặt phù hợp.

Mặc dù quá trình tổng hợp hóa học có thể được thực hiện dễ dàng và kiểm soát được hình thái, cấu trúc của vật liệu nano mới tạo thành, nhưng các phương pháp này đòi hỏi phải sử dụng các hóa chất độc hại, có thể gây ra những lo ngại về độc tính của sản phẩm thu được. Các phương pháp vật lý như cắt laser, siêu âm và phun xạ có thể được sử dụng để chế tạo AuNPs một cách đồng đều với

hiệu suất tổng hợp cao và thời gian tổng hợp ngắn. Tuy nhiên, đây là những kỹ thuật đắt tiền với hiệu suất năng lượng thấp, do đó, có thể làm tăng đáng kể chi phí sản xuất các sản phẩm và hạn chế khả năng mở rộng quy mô sản xuất. Xem xét những thiếu sót của các phương pháp truyền thống này, các kỹ thuật “tổng hợp xanh” được coi là ứng cử viên sáng giá thay thế với các khía cạnh thân thiện với môi trường đáng chú ý.

3.2.2. Các phương pháp “tổng hợp xanh”

Mặc dù được nghiên cứu kỹ lưỡng, các quá trình tổng hợp AuNPs truyền thống đòi hỏi phải sử dụng một số tác nhân khử và ổn định mạnh, không thân thiện với môi trường hoặc yêu cầu các thiết bị hiện đại, phức tạp, có thể dẫn đến độc tính, ảnh hưởng tới sức khỏe con người và không thể ứng dụng trên quy mô lớn. Để giải quyết mối lo ngại này, các phương pháp “tổng hợp xanh” để chế tạo AuNPs đã được phát triển, sử dụng các hợp chất hữu cơ từ các nguồn sinh học như thực vật, nấm, tảo hoặc vi - rút. Đây là các sản phẩm tự nhiên chứa flavonoid, alkaloid, axit phenolic, polyphenol, terpenoid, ..., có khả năng khử nhẹ và có thể khử các ion Au thành AuNPs, đồng thời ổn định các hạt nano mới tạo thành [92]. So với các phương pháp truyền thống, các kỹ thuật “tổng hợp xanh” có nhiều ưu điểm là quy trình đơn giản, chi phí sản xuất thấp, độc tính thấp, thân thiện với môi trường và có thể áp dụng để sản xuất trên quy mô lớn. Hơn nữa, hợp chất hữu cơ làm tăng các đặc tính hóa học bề mặt của AuNPs. Ví dụ, sự hiện diện của các nhóm hydroxyl, phenol hoặc carboxyl trên bề mặt AuNPs có thể cải thiện đáng kể tương tác của chúng với bề mặt tế bào, đồng thời tăng cường tính tương thích sinh học của chúng [93]. Sử dụng kỹ thuật “tổng hợp xanh”, AuNPs được tạo ra thân thiện với môi trường và sinh học, phù hợp và an toàn cho nhiều ứng dụng, bao gồm cảm biến quang học, môi trường, dẫn thuốc và y sinh.

Mặc dù có nhiều ưu điểm về mặt sinh học và thân thiện với môi trường, các phương pháp “tổng hợp xanh” còn nhiều hạn chế liên quan đến tốc độ phản ứng tương đối chậm do khả năng khử hạn chế của các hợp chất hữu cơ. Thời gian phản ứng cơ thể mất từ vài giờ đến vài ngày. Hơn nữa, trong nhiều trường hợp, chiết xuất thực vật cần được bảo quản cẩn thận trước khi sử dụng và yêu cầu điều kiện phản ứng đặc thù. Ví dụ, Gonzalez-Ballesteros và nhóm nghiên cứu đã sử dụng tảo nâu *Cystoseira baccata* để tổng hợp AuNPs ở nhiệt độ -24°C , tiêu thụ một lượng lớn năng lượng [94]. Ngoài ra, các thành phần khác từ nguồn sinh học có thể khiến phản ứng khó kiểm soát và cơ chế phản ứng thêm phần phức tạp. Vì vậy, hầu hết

AuNPs được chế tạo bằng phương pháp này đều chứa các cấu trúc nano với phân bố kích thước không đồng đều.

3.2.3. Ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong tổng hợp hạt nano vàng

Trong thời gian gần đây, công nghệ plasma lạnh đã nổi lên như một giải pháp “xanh” thay thế, thân thiện với môi trường để tổng hợp vật liệu nano, mang lại những lợi ích đáng kể so với các phương pháp tổng hợp hóa học truyền thống [95]. Kỹ thuật này hoạt động trong điều kiện môi trường không khí xung quanh, tạo ra một lượng lớn các gốc tự do chứa oxy và nito (RONS), electron tự do, hạt mang điện tích, điện trường và phát xạ tử ngoại. Khi plasma tiếp xúc với dung dịch tiền chất chứa các ion Au^{3+} , các thành phần này được chuyển vào pha lỏng, sau đó kích hoạt các phản ứng hóa học giữa plasma và chất lỏng, và là những tác nhân chính tham gia vào các phản ứng hóa học khử các cation kim loại, qua đó tác động đến quá trình hình thành các hạt nano kim loại ở trong dung dịch [96]. Tương tác plasma – lỏng này thường giúp quá trình tổng hợp AuNPs bằng công nghệ plasma lạnh diễn ra nhanh chóng và hiệu quả.

Trong quá trình tổng hợp AuNPs bằng công nghệ plasma lạnh, quá trình khử các ion Au^{3+} có thể được kích hoạt bởi các electron solvat hóa có thời gian sống ngắn và các gốc phản ứng có thời gian sống dài, chẳng hạn như H_2O_2 . Điều quan trọng là quá trình tổng hợp vật liệu nano bằng công nghệ plasma lạnh này có thể thành công mà không cần sử dụng thêm bất kỳ hóa chất nào, cho phép kiểm soát độc tính của sản phẩm cuối cùng [97]. Trong quá trình tổng hợp, các polyme thường được thêm vào dung dịch tiền chất và đóng vai trò là tác nhân hoạt động bề mặt, có thể hỗ trợ quá trình hình thành AuNPs trong môi trường được xử lý bằng plasma. Một số polyme như polyethylene glycol (PEG), polydopamine (PDA), D-fructose, isopropanol, gelatin hoặc polyvinylpyrrolidone (PVP), polyvinyl alcohol (PVA) đã được sử dụng làm đế polyme để tổng hợp AuNPs bằng công nghệ plasma lạnh [98].

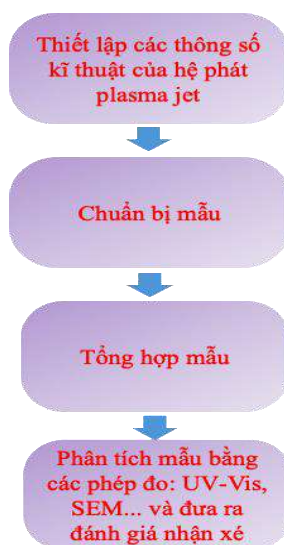
Chương này sẽ trình bày chính về nghiên cứu chế tạo trực tiếp hạt nano Au từ dung dịch tiền chất HAuCl_4 bằng phương pháp plasma lạnh mà không sử dụng chất bảo quản bề mặt hoặc chất hoá học làm tác nhân khử. Phương pháp này có nhiều ưu điểm so với các phương pháp khác tổng hợp hạt nano Au từ dung dịch, bao gồm tốc độ tổng hợp nhanh chóng, thiết kế thí nghiệm đơn giản, an toàn cho người tiến hành thí nghiệm và có thể điều khiển kích cỡ hạt và độ đồng nhất (cả về kích cỡ và hình dạng) tốt hơn. Báo cáo này trình bày 3 nội dung chính: (1) Xây dựng quy trình chế tạo hạt nano Au sử dụng hệ plasma jet, (2) Khảo sát ảnh hưởng

và tối ưu hóa quá trình tổng hợp AuNPs bằng hệ plasma jet và (3) Thử nghiệm, đánh giá hiệu quả tổng hợp hạt nano Au của hệ phát plasma jet.

3.3. Nghiên cứu chế tạo hạt nano vàng bằng phương pháp plasma jet

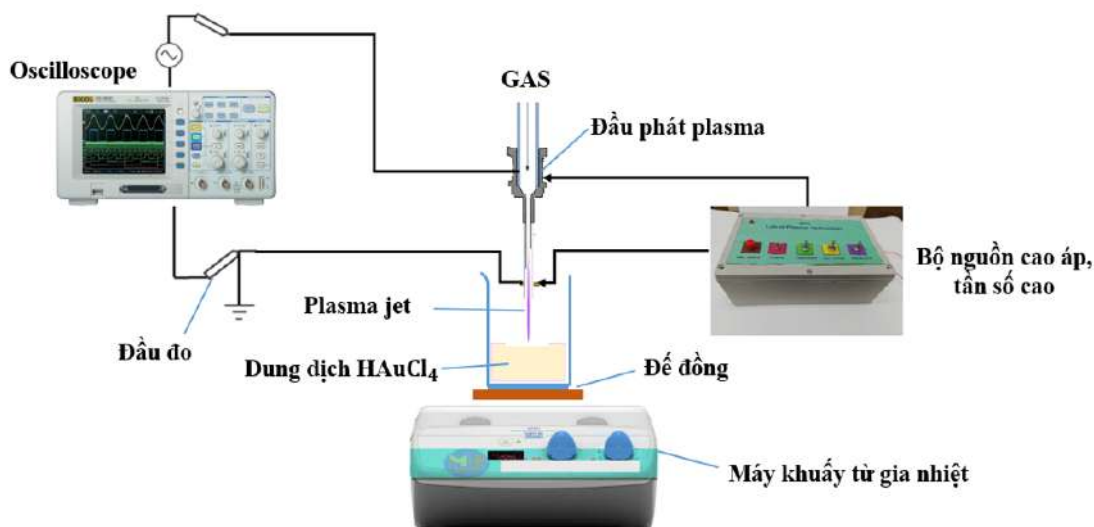
3.3.1. Sơ đồ tổng quát các bước chế tạo

Đầu tiên, trình tự tiến hành các bước cơ bản của một thí nghiệm chế tạo hạt nano Au bằng phương pháp plasma jet (Hình 3.1) và chi tiết các bước được mô tả trong phần dưới đây:



Hình 3.1. Sơ đồ tổng quát các bước chế tạo hạt nano Au bằng plasma jet.

3.3.1.1. Thiết lập hệ plasma jet trong ứng dụng chế tạo AuNPs



Hình 3.2. Sơ đồ thí nghiệm tổng hợp hạt nano Au bằng hệ plasma jet.

Hình 3.2 mô tả hệ plasma jet được sử dụng để tổng hợp AuNPs. Các thông số của hệ đã được giải thích rất chi tiết giống như mục 2.2.1.

Bước đầu tiên trước khi bắt đầu quá trình chế tạo AuNPs bằng công nghệ plasma lạnh là khởi động hệ plasma jet và kiểm tra các thông số kỹ thuật của nguồn. Các thông số này được kiểm tra bằng cách sử dụng đầu dò điện áp Tektronix P6015 và đầu dò dòng điện Tektronix P6022 được kết nối với máy hiện sóng Tektronix TBS1154 để đo điện áp và dòng điện của hệ.

3.3.1.2. Chuẩn bị mẫu và tổng hợp mẫu

Trước khi bắt đầu quá trình tổng hợp, tất cả các dụng cụ thủy tinh được rửa kỹ bằng nước cường toan (HCl và HNO_3 pha theo tỷ lệ thể tích 3:1) và tráng lại bằng nước cất. Sau đó, một cốc thủy tinh 25 ml chứa dung dịch axit chlorauric màu vàng (HAuCl_4) đã được pha trong nước khử ion và được đặt lên trên máy khuấy từ để khuấy đều. Tiếp theo, chúng tôi thiết lập hệ phản ứng sao cho đầu bên dưới của ống thạch anh cách mặt dung dịch khoảng 0,2 – 0,5 cm và bề mặt của dung dịch được tiếp xúc với tia plasma.

Sau đó, van khí được mở để khí đi qua ống thạch anh, đồng thời kết nối hệ phát plasma với nguồn điện để bắt đầu quá trình phát plasma. Dung dịch HAuCl_4 được xử lý bằng hệ plasma jet dưới sự khuấy từ mạnh. Sau khoảng 1 phút xử lý plasma, dung dịch bắt đầu chuyển từ màu vàng nhạt sang màu hồng nhạt, chứng tỏ AuNPs đã được hình thành trong dung dịch. Màu của dung dịch trở nên đậm hơn theo thời gian xử lý plasma, cho thấy có nhiều AuNPs được hình thành hơn. Sau khi xử lý plasma, dung dịch được khuấy liên tục trong 1 giờ và thu được sản phẩm cuối cùng mà không cần thêm bất kỳ bước tinh chế nào.

3.3.1.3. Kiểm tra đặc tính mẫu AuNPs thu được

Sau khi tổng hợp thành công AuNPs, chúng tôi tiến hành phân tích mẫu bằng nhiều phương pháp kiểm tra đặc tính khác nhau để đánh giá và rút ra kết luận nhằm tối ưu hóa quá trình tổng hợp. Hình thái, cấu trúc của các mẫu nano AuNPs được đo bằng kỹ thuật hiển vi điện tử quét và được chụp bằng thiết bị Hitachi S4800-FESEM. Để chuẩn bị các mẫu đo SEM, 10 μl dung dịch huyền phù AuNPs được nhỏ vào một đế silicon sạch và làm khô ở nhiệt độ phòng. Các phép đo UV – Vis được thực hiện bằng cách sử dụng cuvet thạch anh có độ dài quang trình là 10 mm và thể tích mẫu ít nhất là 300 μl . Phổ hấp thụ UV-Vis của AuNPs được đo bằng hệ Ocean Optics do chúng tôi tự xây dựng, bao gồm nguồn đèn DH-2000-BAL, giá đỡ

cuvet và máy quang phổ USB4000. Hệ này được kết nối bằng các sợi quang và sử dụng phần mềm Oceanview để thu thập dữ liệu.

Phương pháp đo tán xạ ánh sáng động (DLS) được thực hiện để xác định phân bố kích thước trung bình của AuNPs trong dung dịch huyền phù. Phép đo này được thực hiện bằng cách sử dụng máy phân tích kích thước hạt nano Nano ZS Zetasizer. Trước mỗi phép đo, mẫu được rung siêu âm trong khoảng 1 phút để đảm bảo sự phân tán các hạt nano tốt trong dung dịch.

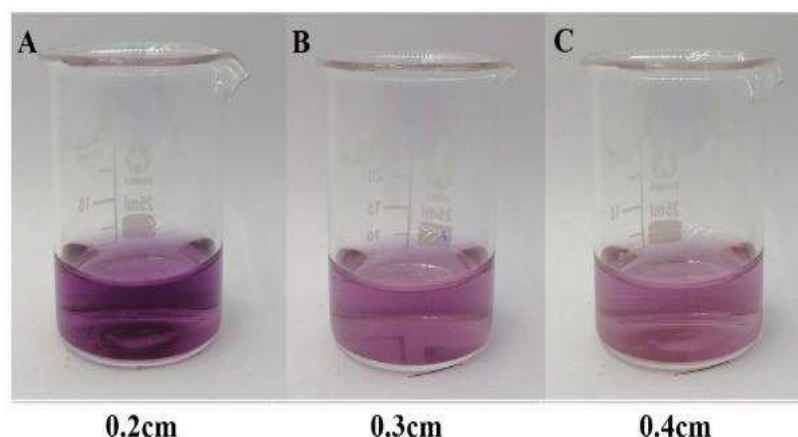
Tính đồng nhất của AuNPs bị ảnh hưởng mạnh bởi tốc độ phản ứng tổng hợp, từ đó làm thay đổi độ sâu và cường độ của tia plasma khi nó xuyên qua và tương tác với dung dịch tiền chất. Ba thông số của hệ plasma jet ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng là: (1) khoảng cách từ tia plasma đến bề mặt chất lỏng, (2) tốc độ dòng khí và (3) tần số plasma. Trong phần này, phổ hấp thụ chuẩn hóa (chuẩn hóa theo đỉnh hấp thụ cực đại) được sử dụng để mô tả tính đồng nhất của AuNPs và nghiên cứu sự phụ thuộc vào tính đồng nhất của AuNPs vào ba thông số này. Vị trí của đỉnh hấp thụ biểu thị kích thước hạt, trong khi độ bán rộng (FWHM) biểu thị phân bố kích thước hạt.

Sau khi thu được tham số tối ưu, chúng tôi áp dụng và duy trì tham số này để nghiên cứu các tham số thay đổi tiếp theo một cách có hệ thống. Để đơn giản, các tương tác có thể xảy ra giữa ba thông số này được bỏ qua và quá trình tối ưu hóa được thực hiện theo thứ tự sau: (1) khoảng cách, (2) lưu lượng khí và (3) tần số plasma.

3.3.2. Ảnh hưởng của khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch

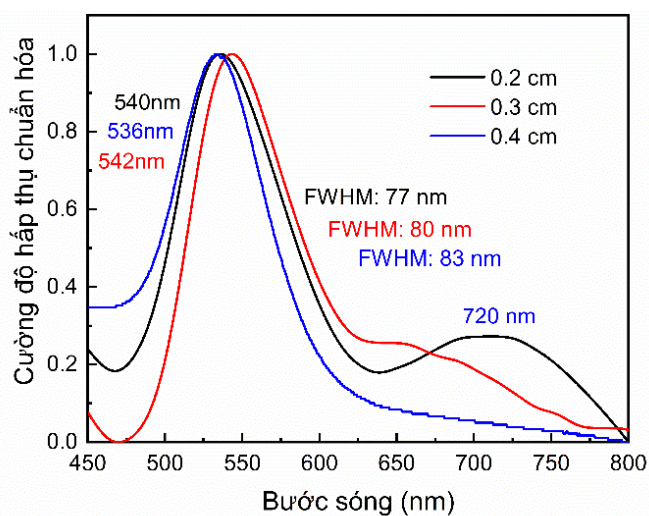
Đầu tiên, ảnh hưởng từ đầu phát plasma (đầu ống thạch anh) đến bề mặt dung dịch tiền chất được khảo sát, với khoảng cách được khảo sát lần lượt là 0,4 cm, 0,3 cm và 0,2 cm đồng thời cố định các thông số về thời gian, thể tích và nồng độ của dung dịch tiền chất, tốc độ khí để đảm bảo cho kết quả của thí nghiệm có tính hệ thống.

Hình 3.4 mô tả sự phụ thuộc của phổ hấp thụ chuẩn hóa của AuNPs được tổng hợp ở các khoảng cách (d) khác nhau từ đầu ống thạch anh xuống bề mặt chất lỏng. Từ màu sắc và phổ hấp thụ của 3 mẫu thu được, đỉnh của cả ba mẫu gần như là trùng nhau và gần ~ 535 nm. Độ bán rộng (FWHM) của mẫu có khoảng cách $d = 0,4$ cm cho giá trị hẹp nhất, và giá trị này tỷ lệ nghịch khoảng cách giữa đầu phát plasma và bề mặt dung dịch. Mẫu 0,3 cm có một số hạt có kích thước lớn hấp thụ tại các bước sóng từ 620 nm đến 850 nm nhưng đỉnh phổ hấp thụ chính vẫn hẹp.



Hình 3.3. Ảnh chụp các mẫu AuNPs với các khoảng cách d khác nhau: (A) 0,2 cm, (B) 0,3 cm và (C) 0,4 cm.

Ở khoảng cách gần hơn ($d = 0,2$ cm hoặc 0,3 cm), tốc độ phản ứng quá nhanh dẫn đến sự xuất hiện một dải hấp thụ thứ hai (ở khoảng 700 nm đến 800 nm), cho thấy sự hình thành các hạt lớn hơn. Như vậy, khoảng cách giữa đầu phát plasma tới bề mặt dung dịch là 0,4 cm được coi là tối ưu để chế tạo các hạt nano Au bằng phương pháp plasma lạnh.

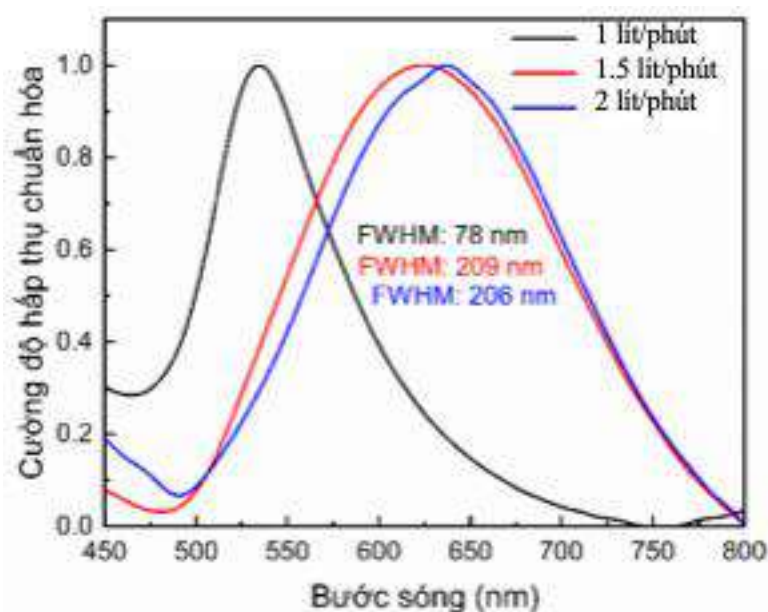


Hình 3.4. Phổ hấp thụ đã được chuẩn hoá của các mẫu AuNPs với các khoảng cách d khác nhau.

3.3.3. Ảnh hưởng của tốc độ dòng khí

Tốc độ dòng khí cũng ảnh hưởng đến độ dài của tia plasma, do đó ảnh hưởng trực tiếp tới tốc độ phản ứng. Ba tốc độ khác nhau ở 1, 1,5 và 2 l/min đã được nghiên cứu trong nội dung nghiên cứu này. Nếu tốc độ dòng khí thấp hơn 1 lít/phút, chiều dài tia plasma ngắn hơn, làm cho các chất hoạt động trong plasma không chạm được tới dung dịch (với khoảng cách từ tia plasma đến chất lỏng trên bề mặt $d = 0,4$ cm), do đó quá trình tổng hợp không hiệu quả.

Hình 3.5 cho thấy phổ hấp thụ chuẩn hóa của AuNPs tổng hợp với tốc độ dòng khí khác nhau được kiểm soát chính xác bởi van điều khiển lưu lượng khí. Với tốc độ dòng khí cao hơn (1,5 – 2 lít/phút), tốc độ phản ứng nhanh hơn nhiều và nhiều hạt có kích thước khác nhau có thể được tạo ra trong quá trình phản ứng plasma, dẫn đến phổ hấp thụ rất rộng (FWHM > 200 nm). Tốc độ dòng khí ở 1 lít/phút là điều kiện tối ưu dẫn đến phổ hấp thụ có độ bán rộng hẹp nhất (FWHM = 75 nm).



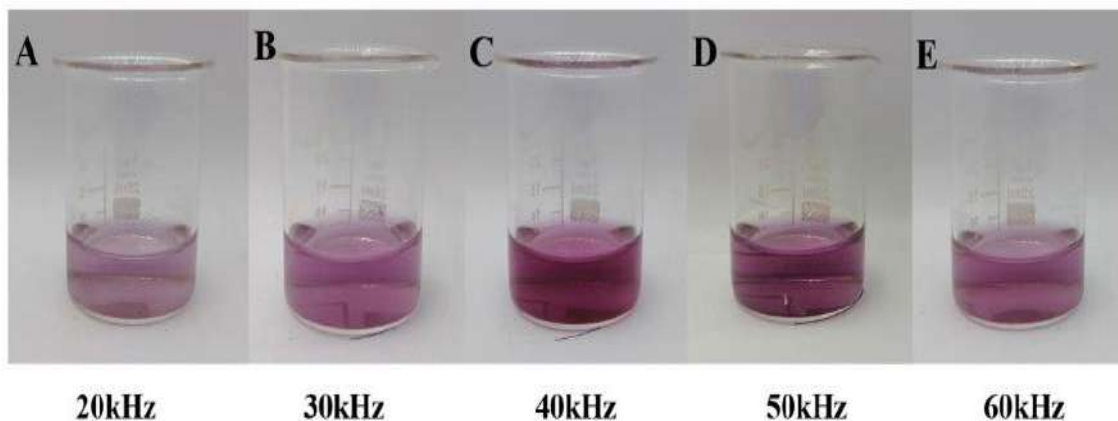
Hình 3.5. Phổ UV-Vis của các mẫu AuNPs với các lưu lượng khí khác nhau.

3.3.4. Ảnh hưởng tần số nguồn phát plasma

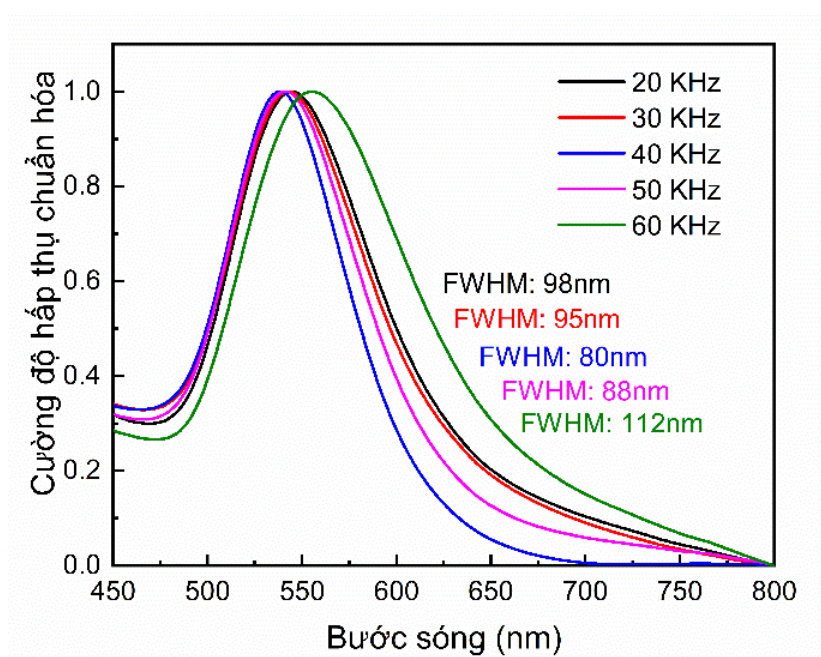
Để nghiên cứu tác động của tần số plasma lên tính đồng nhất của AuNPs, chúng tôi đã tiến hành các thí nghiệm tổng hợp AuNPs với 5 tần số khác nhau trong khoảng 20 – 60 kHz bằng cách điều chỉnh tần số trên bộ nguồn cao áp tần số cao, sau đó sử dụng dao động kí để hiển thị giá trị của tần số.

Các hình ảnh của mẫu được chụp lại trong Hình 3.6 cho thấy sự đậm nhạt khác nhau của các dung dịch được tổng hợp ở các điều kiện tần số khác nhau. Tuy nhiên, màu sắc dung dịch chưa phản ánh được tần số nào tối ưu nhất trong tổng hợp hạt nano Au. Do vậy, nhóm nghiên cứu đã thực hiện phép đo phổ hấp thụ để rút ra nhận xét để tìm ra tần số phù hợp nhất. Ở điều kiện này, dung dịch AuNPs thu được có nồng độ cao nhất, được biểu thị bằng màu sắc đậm nhất của dung dịch như được thể hiện trong Hình 3.6. Phổ hấp thụ đã được chuẩn hóa và độ bán rộng của từng mẫu được thể hiện trong Hình 3.7. Theo đó, lần lượt các mẫu được chế tạo từ 20 – 60 kHz đều có đỉnh phổ hấp thụ ở vị trí 535 nm, chỉ có mẫu 60 kHz có đỉnh ở 575 nm. Tiếp đó so sánh về độ bán rộng của đỉnh phổ, thì thấy được với mẫu ở 40 kHz

có độ bán rộng hẹp nhất. Như vậy với tần số 40 kHz, thu được AuNPs đồng nhất nhất với phổ hấp thụ đạt đỉnh ở 535 nm và độ bán rộng hẹp nhất (FWHM = 80 nm).



Hình 3.6. Ảnh chụp các mẫu AuNPs với các tần số plasma khác nhau.



Hình 3.7. Phổ hấp thụ đã được chuẩn hóa của các mẫu AuNPs với các tần số plasma khác nhau.

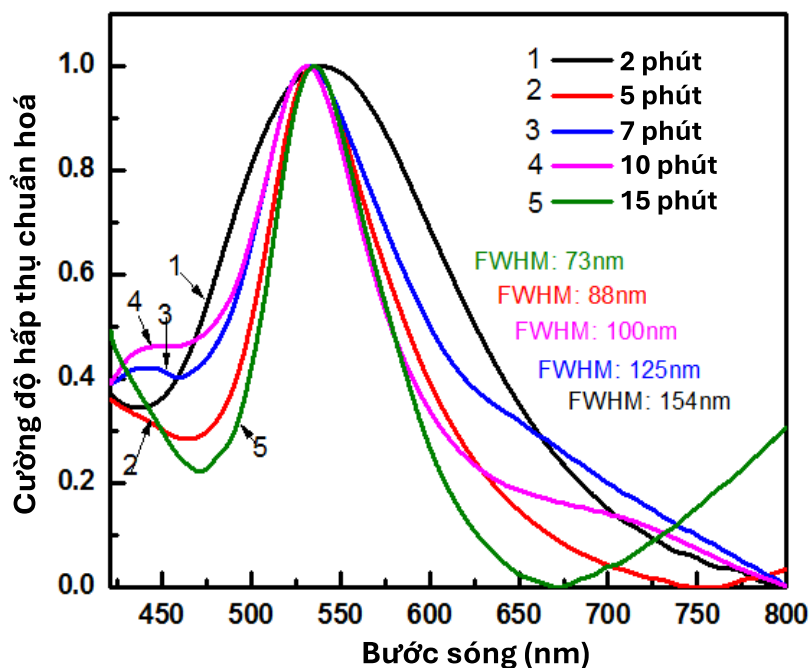
Tóm lại, để tổng hợp AuNPs có kích thước đồng đều nhất, chúng tôi đã thu được các thông số tối ưu như sau: khoảng cách từ tia plasma đến chất lỏng bề mặt là 0,4 cm, lưu lượng khí là 1 lít/phút và tần số cung cấp điện plasma là 40 kHz. Các thông số này đã áp dụng và duy trì cho nghiên cứu tiếp theo.

3.3.5. Ảnh hưởng của thời gian tổng hợp



Hình 3.8. Các mẫu AuNps được tổng hợp bằng Plasma jet với thời gian khác nhau: (A) 2 phút; (B) 5 phút; (C) 7 phút; (D) 10 phút và (E) 15 phút.

Thời gian tổng hợp là một yếu tố rất quan trọng ảnh hưởng tới chất lượng của mẫu. Thời gian tổng hợp phù hợp sẽ cho ra được mẫu có chất lượng tốt, các hạt đồng đều. Thời gian tổng hợp ngắn sẽ tạo ra ít hạt nano, làm giảm hiệu suất tổng hợp.



Hình 3.9. Phổ hấp thụ chuẩn hóa của các mẫu AuNps tổng hợp bằng plasma jet với thời gian khác nhau: 2 phút; 5 phút; 7 phút; 10 phút và 15 phút.

Thời gian tổng hợp quá dài sẽ hình thành nên nhiều hạt có kích cỡ lớn, thậm chí tạo thành kết tủa. Do vậy, nhóm nghiên cứu đã tiến hành khảo sát thời gian tổng hợp và đưa ra nhận xét về sự ảnh hưởng nhất định của yếu tố thời gian đến quá trình tổng hợp bằng plasma jet. Chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm với 5 thời gian khác nhau: 2 phút, 5 phút, 7 phút, 10 phút, 15 phút. Khi tiến hành thí nghiệm thử nghiệm chúng tôi đều cố định thông số của nguồn plasma jet là điện áp 10 V và tần số ở 40 kHz.

Từ hình ảnh (Hình 3.8) và phổ hấp thụ (Hình 3.9) của các mẫu, có nhận xét như sau: Mẫu 2 phút là mẫu có nồng độ hạt thấp nhất và mẫu có nồng độ hạt cao nhất là mẫu 15 phút. Các mẫu với thời gian khác nhau đều có đỉnh phổ gần với bước sóng 535 nm trừ mẫu 2 phút có đỉnh tại 539 nm và mẫu 10 phút có đỉnh tại 533 nm. Độ dịch đỉnh phổ hấp thụ là rất nhỏ, chỉ khoảng 5 nm. Độ bán rộng phổ của các mẫu nằm trong khoảng từ 73 nm đến 154 nm.

Mẫu 15 phút tuy có đỉnh phổ hấp thụ với độ bán rộng phổ hẹp nhất trong các mẫu nhưng có nhiều các hạt với kích thước lớn gây ra đỉnh hấp thụ ở vùng 700 nm trở đi. Cũng trong vùng bước sóng 675 nm đến 800 nm thì hai mẫu 7 phút và 10 phút đều có vùng hấp thụ cao hơn so với mẫu 5 phút. Điều đó cho thấy rằng, tuy mẫu 5 phút không phải là mẫu có độ bán rộng phổ hẹp nhất trong các mẫu nhưng là mẫu có sự đồng đều về kích thước hạt hơn so với các mẫu còn lại. Ngược lại với mẫu 5 phút, mẫu 15 phút bên cạnh tạo ra các hạt có kích thước nhỏ thì đồng thời cũng tạo ra nhiều hạt kích thước lớn.

Nhóm nghiên cứu đưa ra cách giải thích rằng khi thời gian chiếu nhiều hơn 5 phút dẫn tới các hạt đã được tạo ra tiếp tục va chạm và nhập vào nhau (do không có chất bảo vệ bề mặt và với lực quay của khuấy từ) từ đó hình thành lên các kích thước hạt lớn hơn những kích thước hạt được tạo ra chủ yếu ở khoảng thời gian chiếu 5 phút.

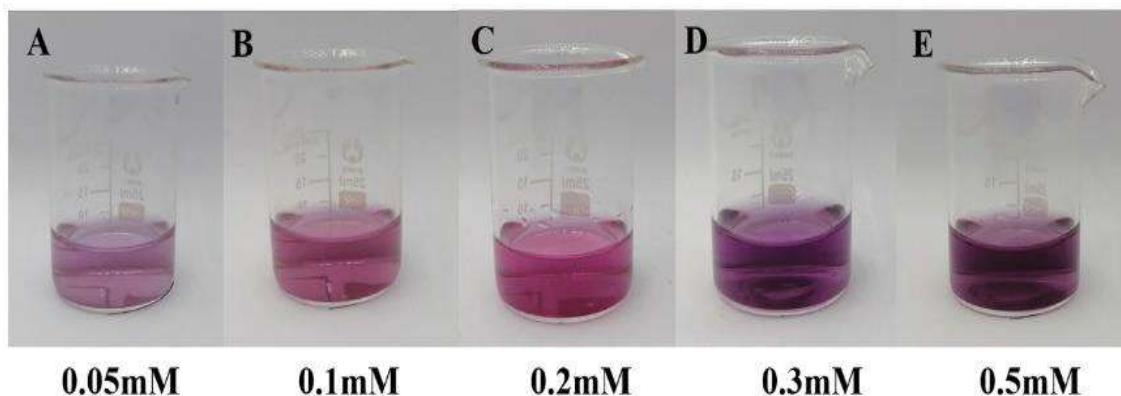
Sau khi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của yếu tố thời gian, chúng tôi đã đưa ra kết luận với thời gian tổng hợp mẫu 5 phút phù hợp nhất để tiến hành tổng hợp các mẫu.

3.3.6. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch tiền chất HAuCl_4

Vì tổng hợp AuNPs bằng phương pháp plasma lạnh là phản ứng động diễn ra bên trong dung dịch tiền chất, nên các tính chất của tiền chất như thể tích và nồng độ của nó cũng ảnh hưởng đến phản ứng. Trong phần này, chúng tôi nghiên cứu tác động của các tính chất của tiền chất lên độ bán rộng (FWHM) của phổ hấp thụ, được đặc trưng cho tính đồng nhất của AuNPs.

Dung dịch tiền chất được sử dụng tạo ra mẫu AuNPs được sử dụng ở đây là HAuCl_4 . Chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch tiền chất muối vàng lên đặc tính của vật liệu nano Au thu được bằng cách tiến hành thí nghiệm chế tạo AuNPs với 5 nồng độ dung dịch tiền chất khác nhau: 0,05 mM, 0,1 mM, 0,2 mM, 0,3 mM và 0,5 mM. Để có được kết quả khảo sát tốt nhất, tất cả các mẫu đều

được chiếu plasma trong khoảng thời gian tối ưu là 5 phút, nguồn chiếu plasma ở 10V và tần số 40 kHz. Sau khi thí nghiệm kết thúc, tất cả các mẫu đều được chụp ảnh (Hình 3.10) và phân tích phổ hấp thụ (Hình 3.11A) để rút ra kết luận.



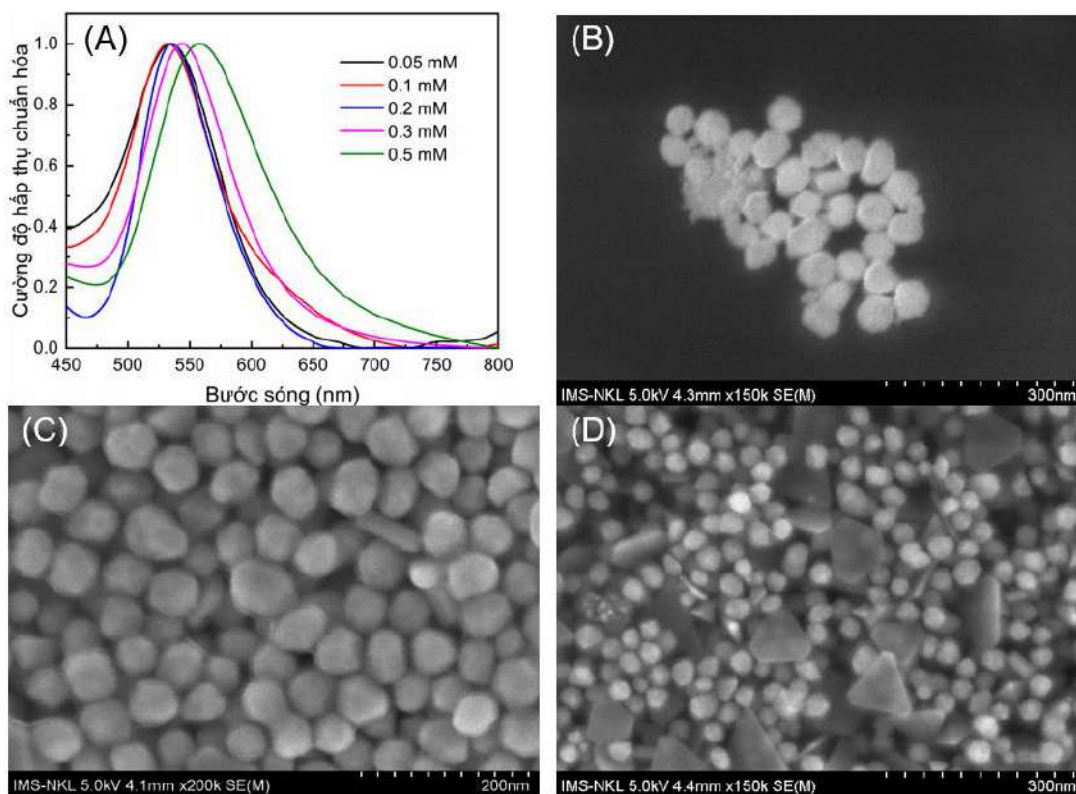
Hình 3.10. Ảnh chụp các mẫu AuNPs với các nồng độ tiền chất khác nhau.

Hình 3.11A thể hiện sự thay đổi của phổ hấp thụ của dung dịch nano Au thu được khi thay đổi nồng độ dung dịch tiền chất HAuCl_4 . Kết quả cho thấy, nồng độ dung dịch tiền chất càng cao, việc khuấy đều bằng nam châm từ càng khó khăn, dẫn đến sự hình thành các hạt có kích thước lớn hơn. Hiện tượng này được biểu hiện qua sự dịch chuyển đỏ của đỉnh phổ hấp thụ, từ 525 nm ở nồng độ 0,05 mM đến 560 nm ở 0,5 mM.

Ở nồng độ HAuCl_4 thấp (0,05 mM), tương tác mạnh giữa plasma và dung dịch đã tạo ra các hạt lớn hơn, thể hiện qua sự xuất hiện một đỉnh hấp thụ ở khoảng 720 – 800 nm. Điều này cũng chỉ ra rằng các hạt được hình thành có kích thước không đồng nhất. Ngược lại, ở nồng độ 0,2 mM, phổ hấp thụ có độ bán rộng nhỏ nhất (77 nm), với đỉnh hấp thụ ở 534 nm, cho thấy kích thước hạt đồng đều nhất và hiệu quả tổng hợp cao nhất. Ở nồng độ cao hơn, cụ thể là 0,5 mM, mẫu có độ bán rộng phổ lớn nhất (98 nm) với đỉnh hấp thụ ở 557 nm, cho thấy sự hình thành các hạt lớn với kích thước không đồng đều. Tương tự, mẫu 0,3 mM có độ bán rộng phổ là 83 nm với đỉnh hấp thụ ở 543 nm. Mẫu 0,1 mM có độ bán rộng phổ lớn hơn mẫu 0,2 mM (86 nm so với 77 nm) và cường độ đỉnh hấp thụ thấp hơn, chỉ ra rằng số lượng hạt được tổng hợp ít hơn so với mẫu 0,2 mM.

Như vậy, từ các kết quả phân tích phổ hấp thụ, nồng độ tiền chất 0,2 mM được xác định là tối ưu để tổng hợp Au với kích thước đồng đều và số lượng hạt cao. Để kiểm chứng kết luận này, chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh SEM đối với các mẫu có nồng độ 0,05 mM, 0,2 mM và 0,5 mM (Hình 3.11B-D). Đối với các mẫu

còn lại chúng tôi chưa thấy sự khác biệt rõ ràng với mẫu 0,05 mM và 0,5 mM do vậy chúng tôi chỉ so sánh chính về ảnh SEM với 3 mẫu nêu trên như sau:

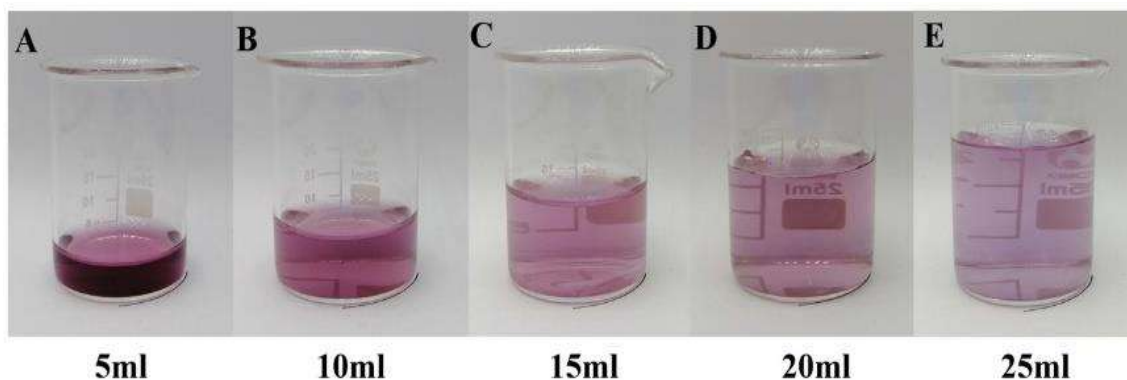


Hình 3.11. (A) Phổ hấp thụ đã được chuẩn hóa của các mẫu AuNPs với các nồng độ tiền chất khác nhau, (B)-(D) Ảnh SEM của các mẫu AuNPs với nồng độ tiền chất (B) 0,05 mM, (C) 0,2 mM và (D) 0,5 mM.

- Ở nồng độ 0,05 mM (Hình 3.11B), các hạt phân bố rời rạc, không đồng đều với kích thước trong khoảng 30 – 50 nm, phù hợp với kết quả phân tích dựa trên phổ hấp thụ.
- Mẫu 0,2 mM (Hình 3.11C) cho thấy các hạt có kích thước đồng đều (khoảng 50 nm), phân bố đều trong dung dịch, không có hiện tượng kết dính hay co cụm.
- Mẫu 0,5 mM (Hình 3.11D) tạo ra các hạt có kích thước có khoảng phân bố rộng (từ 20 nm đến 100 nm) và hình dạng không đồng đều, với sự xuất hiện của nhiều hình dạng khác nhau như hình tròn, tam giác, lục giác, phân bố dày đặc trong dung dịch.

Kết quả này khẳng định nồng độ 0,2 mM là phù hợp nhất để tổng hợp hạt nano Au đồng đều về kích thước và phân bố trong dung dịch.

3.3.7. Ảnh hưởng của thể tích dung dịch tiền chất HAuCl_4

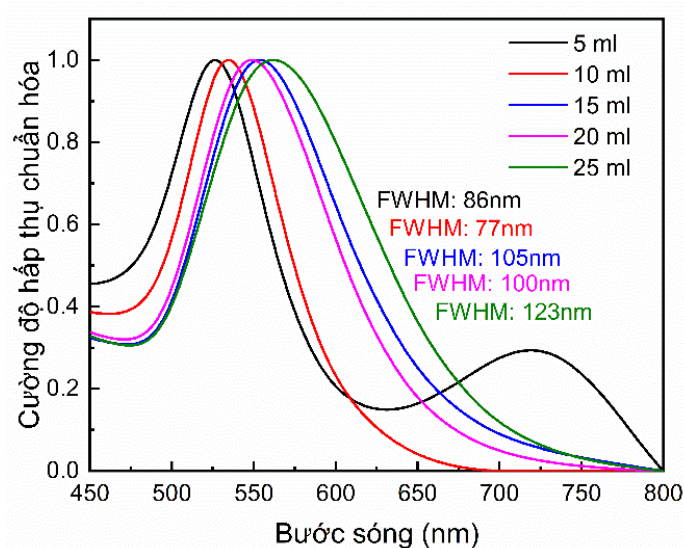


Hình 3.12. Ảnh chụp AuNPs với các thể tích dung dịch tiền chất khác nhau.

Ngoài ảnh hưởng của nồng độ tiền chất, thể tích của dung dịch tiền chất cũng tác động tới quá trình tổng hợp hạt AuNPs trong dung dịch bằng phương pháp plasma jet. Để nghiên cứu ảnh hưởng này, nhóm nghiên cứu đã tiến hành thí nghiệm chế tạo nano Au trên 5 mẫu có thể tích khác nhau: 5ml, 10ml, 15ml, 20ml và 25ml. Các mẫu đều có nồng độ dung dịch tiền chất là 0,2 mM và được chiếu plasma trong 5 phút với nguồn chiếu plasma ở 10 V và tần số 40 kHz. Sau khi thí nghiệm kết thúc, tất cả các mẫu đều được chụp ảnh (Hình 3.12) và phân tích phổ hấp thụ (Hình 3.13) để rút ra kết luận.

Hình 3.13 mô tả sự thay đổi của phổ hấp thụ của dung dịch AuNPs khi thay đổi thể tích dung dịch muối vàng. Kết quả cho thấy, mẫu có thể tích 10 ml có độ bán rộng (FWHM) hẹp nhất, đạt 77 nm, với đỉnh hấp thụ tại bước sóng 535nm. Trong khi đó, phổ hấp thụ của mẫu 5 ml xuất hiện hai đỉnh hấp thụ ở 527 nm và 719 nm, chứng tỏ dung dịch AuNPs thu được có hai dải kích thước khác nhau, tương ứng với vùng hấp thụ đặc trưng. Các mẫu 15 ml, 20 ml, và 25 ml lần lượt có đỉnh hấp thụ tại 550 nm, 553 nm và 563 nm; kèm theo độ bán rộng phổ của các mẫu này khá lớn (trên 100 nm), chứng tỏ kích thước hạt trong các mẫu này đều lớn và không đồng đều. Từ các kết quả trên, thể tích 10 ml được xác định là phù hợp nhất để tổng hợp AuNPs trong dung dịch. Điều này có thể giải thích rằng khi sử dụng thể tích 10 ml, chiều dài của chùm tia plasma có thể tiếp xúc đồng đều với toàn bộ dung dịch, giúp cho các tác nhân khử Au^{3+} trở thành AuNPs một cách nhanh chóng và đồng đều, dẫn tới kích thước hạt thu được sẽ đồng đều nhất trong các mẫu. Ngược lại, khi sử dụng thể tích 5 ml, lượng plasma đi vào dung dịch quá lớn trong khoảng thời gian tối ưu 5 phút, dẫn đến sự hình thành cả hạt nhỏ (đỉnh hấp thụ tại 527 nm) và hạt lớn hơn (đỉnh hấp thụ tại 719 nm). Đối với các thể tích 15 ml, 20 ml và 25 ml, tia plasma jet có thể chưa đi sâu vào toàn bộ dung dịch, dẫn đến sự hình thành các hạt

không đồng đều và kích thước lớn. Ngoài ra, việc sử dụng các thể tích lớn hơn cũng gây lãng phí tiền chất, do một lượng lớn tiền chất có thể không tham gia hoàn toàn vào phản ứng.



Hình 3.13. Phổ hấp thụ đã được chuẩn hoá của các mẫu AuNPs với các thể tích dung dịch tiền chất khác nhau.

Nếu kéo dài thời gian chiếu plasma quá 5 phút, các hạt lớn hơn sẽ tiếp tục hình thành, không đáp ứng yêu cầu tạo ra các hạt có kích thước đồng nhất.

3.4. Đặc tính và cơ chế phản ứng tổng hợp AuNPs bằng tia plasma lạnh

3.4.1. Điều kiện tối ưu để tổng hợp dung dịch AuNPs bằng plasma jet

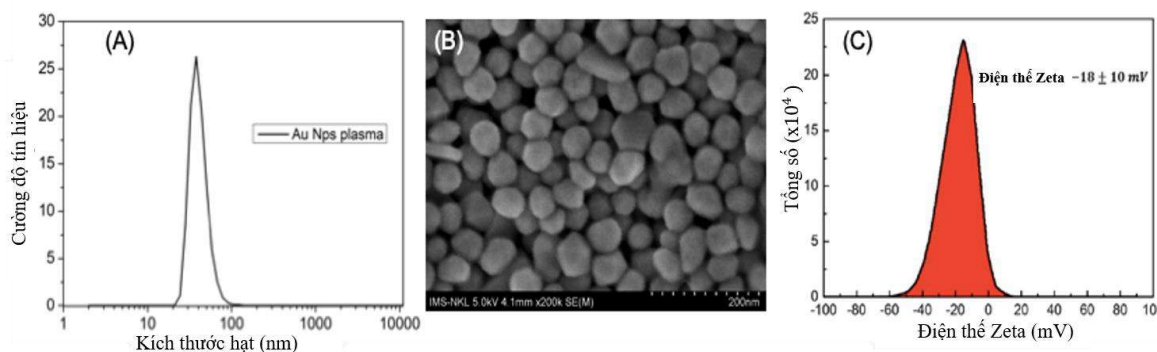
Sau khi nghiên cứu có hệ thống các thông số tổng hợp khác nhau về tính đồng nhất của AuNPs, nhóm nghiên cứu đã thu được các điều kiện tối ưu để chế tạo bằng phương pháp plasma lạnh như sau:

- Khoảng cách từ đầu phát plasma đến chất lỏng trên bề mặt: 0,4 cm
- Tốc độ dòng khí: 1 lít/phút
- Tần số của nguồn cung cấp năng lượng để phát plasma: 40 kHz.
- Thể tích và nồng độ của dung dịch HAuCl₄ lần lượt là 10 ml và 0,2 mM
- Thời gian chiếu plasma: 5 phút

So với các phương pháp tổng hợp AuNPs trong dung dịch khác, phương pháp này có những ưu điểm: thời gian tổng hợp nhanh, hạn chế sử dụng các hoá chất độc hại, tạo ra được AuNPs có độ đồng đều về kích thước và độ sạch cao. Sau.

khi tìm được điều kiện tổng hợp tối ưu, sẽ tiến hành kiểm tra đặc tính của vật liệu nano Au thu được bằng các phương pháp như SEM, XRD, DLS.....

3.4.2. Đánh giá đặc tính của các hạt nano vàng được



Hình 3.14. (A) Phân bố kích thước hạt theo phương pháp DLS, (B) Ảnh SEM và (C) thế zeta của AuNPs được tổng hợp với điều kiện tối ưu.

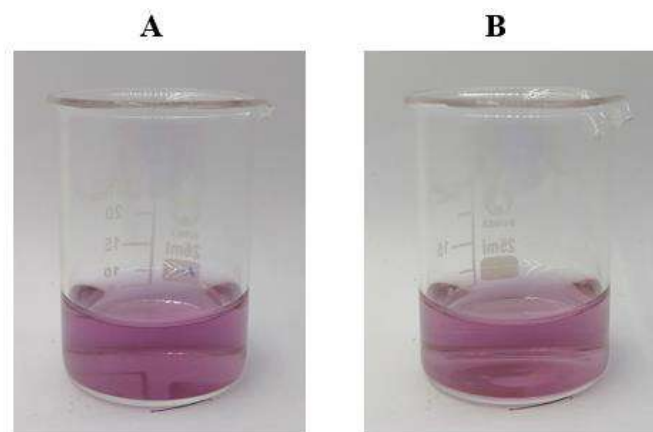
Đường kính trung bình của các hạt được xác định là khoảng 45 nm, phù hợp với kết quả đo bằng phương pháp DLS (Hình 3.14A), trong đó kích thước hạt dao động từ 20 đến 110 nm, với đường kính trung bình là 45 ± 15 nm. Đáng chú ý, không có hiện tượng kết tụ hoặc co cụm AuNPs được quan sát trong quá trình phân tích.

Hình 3.14B minh họa hình ảnh SEM của AuNPs được tổng hợp trong điều kiện tối ưu. Kết quả cho thấy các hạt AuNPs chủ yếu có hình dạng đa giác thay vì hình cầu lý tưởng, với kích thước và hình dạng tương đối đồng đều.

Hình 3.14C cho thấy điện thế Zeta trên bề mặt của AuNPs tổng hợp được có giá trị -18 ± 10 mV. Mặc dù giá trị này thấp hơn một chút so với mức lý tưởng (-30 mV) để đảm bảo độ ổn định tĩnh điện của các hạt nano kim loại trong dung dịch gốc nước, các hạt AuNPs tổng hợp vẫn duy trì được độ ổn định trong ít nhất 6 tháng (Hình 3.15). Quan sát thực nghiệm trong khoảng thời gian này không ghi nhận sự thay đổi về màu sắc, phổ hấp thụ UV-Vis hoặc hình ảnh SEM của mẫu AuNPs được lưu trữ.

Trong quá trình tổng hợp bằng hệ plasma jet, nồng độ tiền chất vàng ion (AuCl_4^-) giảm dần, đồng thời AuNPs kim loại được hình thành. Khi nồng độ tiền chất giảm thấp, sự phát triển dị hướng của các hạt AuNPs hiện có được ưu tiên hơn so với việc hình thành các hạt mới. Một nghiên cứu trước đó đề xuất rằng các electron từ plasma không chỉ thúc đẩy phản ứng (3) hình thành H_2O_2 mà còn tương tác với đặc tính kim loại của AuNPs, góp phần tạo ra bề mặt tích điện âm. Sau khi

dừng quá trình xử lý plasma, các ion AuCl_4^- còn lại trong dung dịch được hấp phụ dần dần lên bề mặt AuNPs, tạo thành một lớp phủ mỏng. Mặc dù lượng Cl^- quá nhỏ để quan sát trên phổ EDX của AuNPs (Hình 3.16A).

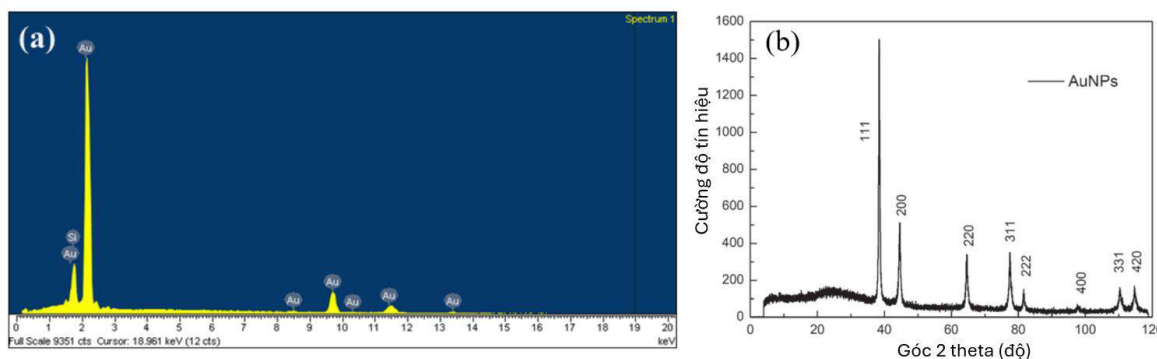


Hình 3.15. Ảnh chụp so sánh dung dịch nano vàng tổng hợp bằng phương pháp plasma jet: (A) Ngay sau khi tổng hợp và (B) sau khi bảo quản trong 6 tháng.

Hình 3.16B trình bày biểu đồ nhiễu xạ tia X (XRD), khẳng định cấu trúc tinh thể của các hạt AuNPs chế tạo được. Tám đỉnh nhiễu xạ trong khoảng 2θ từ 40° đến 120° đều thuộc về tinh thể vàng, trong khi không có đỉnh nào từ tạp chất được phát hiện trong phổ EDX (Hình 3.16A). Điều này chứng tỏ các AuNPs tổng hợp có độ tinh khiết rất cao.

Các ion Cl^- được biết là có xu hướng hấp phụ lên bề mặt vàng, làm cho AuNPs tích điện âm (thế Zeta -18 mV như được thể hiện trong Hình 3.16C). Điều này dẫn đến lực đẩy giữa các hạt, đảm bảo dung dịch AuNPs ổn định.

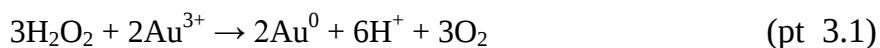
Như vậy, phương pháp tổng hợp bằng tia plasma thể hiện ưu điểm vượt trội khi không cần sử dụng chất khử, chất xúc tác hay chất hoạt động bề mặt, đồng thời cho phép tạo ra các hạt AuNPs đồng nhất, ổn định và tinh khiết.



Hình 3.16. (A) Phổ EDX và (B) phổ XRD của AuNPs.

3.4.3. Tìm hiểu cơ chế phản ứng tổng hợp AuNPs bằng tia plasma lạnh

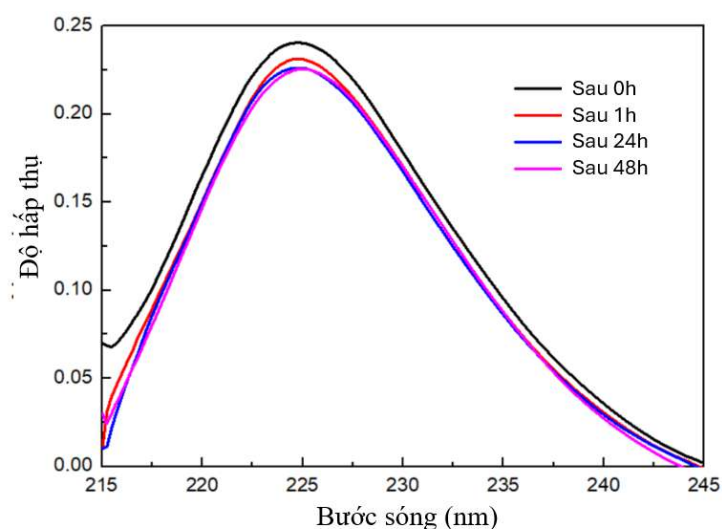
Khi plasma tiếp xúc với môi trường lỏng, các gốc phản ứng và các hạt tích điện được tạo ra bởi plasma có thể hoà tan vào dung dịch, làm thay đổi đáng kể các tính chất lý hoá của dung dịch và kích hoạt các phản ứng hoá học phức tạp. Các nghiên cứu trước đây đã khẳng định rằng hydrogen peroxide (H_2O_2) đóng vai trò chính trong quá trình khử Au^{3+} bằng plasma, như được mô tả bởi phương trình sau:



H_2O_2 là một chất tồn tại lâu dài, có thể được hình thành thông qua nhiều con đường khác nhau, cả ở pha khí và tại giao diện khí – lỏng, như được biểu diễn trong các phương trình phản ứng sau:



Sự hình thành của H_2O_2 trong quá trình xử lý plasma lạnh bằng cách chiếu plasma vào 10 ml nước khử ion (DI) trong 5 phút đã được chứng minh. Kết quả đo phổ hấp thụ UV-Vis cho thấy đỉnh hấp thụ đặc trưng của H_2O_2 tại 225 nm, và đỉnh này hầu như không thay đổi sau 48 giờ (Hình 3.17), xác nhận sự hình thành các phân tử H_2O_2 với thời gian sống lâu dài. Nồng độ H_2O_2 được ước tính đạt 3 mg/L sau 5 phút xử lý plasma.

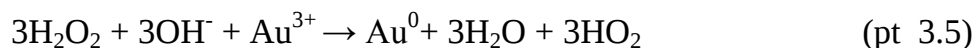


Hình 3.17. Sự thay đổi của phổ hấp thụ của H_2O_2 trong nước được xử lý plasma trong 5 phút sau 0-48 giờ.

Tuy nhiên, khi H_2O_2 được thêm trực tiếp từ dung dịch gốc chứa 30% H_2O_2 vào dung dịch HAuCl_4 để đạt nồng độ tương tự (3 mg/L), không có AuNPs nào được hình thành. Ngay cả khi sử dụng nồng độ H_2O_2 cao gấp 10 lần, dung dịch thu được chỉ có sự thay đổi không đáng kể về màu sắc, cho thấy tốc độ phản ứng chậm. Điều này cho thấy H_2O_2 đơn thuần không đủ để khử Au^{3+} thành AuNPs. Do đó, cần đề xuất một cơ chế hợp lý hơn.

Trong hệ plasma trong chất lỏng, nơi các điện cực được nhúng trực tiếp trong dung dịch, các gốc hydro (H) được sản sinh dồi dào thông qua quá trình điện phân nước, đóng vai trò quan trọng trong việc khử ion vàng.

Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, plasma được tạo ra trong không khí xung quanh trước khi thâm nhập vào dung dịch, làm hạn chế quá trình sản sinh các gốc hydro. Thay vào đó, phản ứng khử Au^{3+} chủ yếu dựa vào H_2O_2 và OH^- , như được mô tả trong phương trình (3.5):

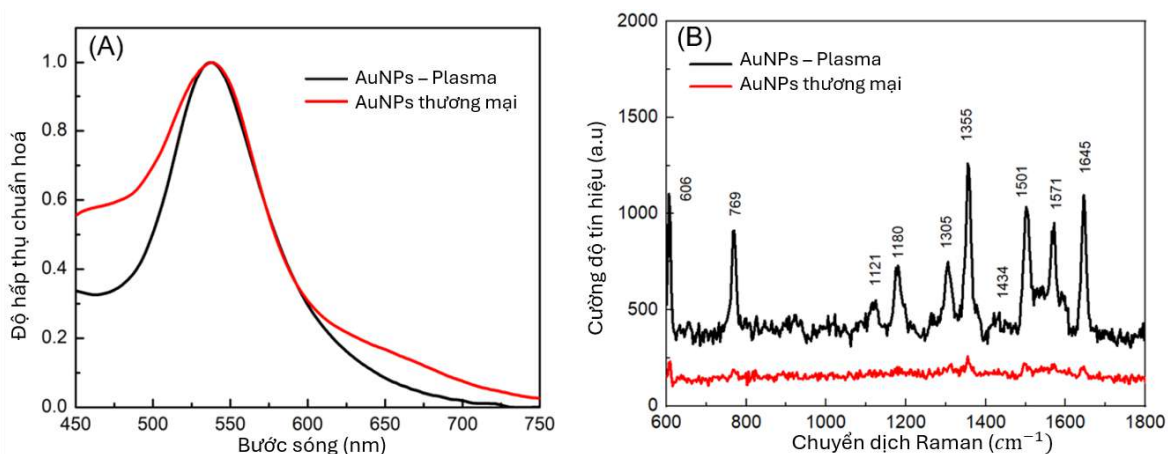


3.5. Ứng dụng hạt nano vàng đã chế tạo để phát triển để SERS có độ nhạy cao

Cả hai dung dịch gốc AuNPs đều có phổ hấp thụ tương tự nhau (Hình 3.18A) và được chuẩn bị ở cùng nồng độ 1 OD. Các đế SERS được chế tạo bằng cách nhỏ 10 μl dung dịch AuNPs lên một phiến kính kích thước 1 x 1 cm, sau đó để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

Để đánh giá khả năng cảm biến quang học của các hạt nano vàng (AuNPs) tổng hợp bằng plasma so với AuNPs thương mại chất lượng cao (Sigma-Aldrich, mã 753645, đường kính 50 nm, thể huyền phù ổn định trong dung dịch PBS 0,1 mM, không chứa chất phản ứng), chúng tôi đã đo phổ Raman của dung dịch R6G nồng độ 10 ppb trên các đế SERS được tạo ra từ mỗi loại (Hình 3.18B).

Phổ Raman thu được cho thấy các đỉnh đặc trưng tại 606 cm^{-1} , 769 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} , 1355 cm^{-1} , 1501 cm^{-1} , 1571 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} , trong đó đỉnh mạnh nhất được quan sát tại 1355 cm^{-1} . Các kết quả này phù hợp với phổ Raman của R6G đã được báo cáo trước đó. Cường độ SERS của các đế sử dụng AuNPs tổng hợp bằng plasma cao hơn đáng kể so với các đế từ AuNPs thương mại. Ở đây, nhóm nghiên cứu tạm thời bỏ qua các tác động của sự khác biệt hình dạng (đa giác so với hình cầu) của AuNPs lên hiệu ứng SERS. Kết quả vượt trội của AuNPs tổng hợp bằng plasma có thể được giải thích bởi bề mặt nội tại của chúng, không có sự hiện diện của chất phủ.



Hình 3.18. So sánh (A) Phổ hấp thụ chuẩn hoá của các hạt Au NPs và (B) Phổ Raman của dung dịch R6G nồng độ 10 ppb trên các đế SERS Au NPs được tổng hợp bằng phương pháp plasma và Au NPs thương mại.

Trong các AuNPs thương mại, quy trình tổng hợp thông thường sử dụng tác nhân khử hoá học (như muối citrat) để giảm các tiền chất muối kim loại. Gốc citrate sau đó hình thành một lớp phủ bao quanh các AuNPs. Ngược lại, các AuNPs tổng hợp bằng plasma chỉ có một lớp phủ rất mỏng của AuCl_4^- , cho phép các phân tử R6G tiếp xúc trực tiếp và hiệu quả hơn với các nguyên tử vàng trên bề mặt AuNPs. Điều này dẫn đến hiệu ứng tăng cường SERS mạnh hơn đáng kể.

Cần nhấn mạnh rằng cường độ SERS phụ thuộc lớn vào các điều kiện thí nghiệm khác nhau. Do đó, tín hiệu cường độ Raman thấp hơn thu được từ đế SERS chế tạo từ hạt AuNPs thương mại chỉ đúng với nghiên cứu và các bước thử nghiệm trong thí nghiệm so sánh này của chúng tôi.

3.6. Kết luận chương 3

Chương này đã trình bày về ứng dụng của plasma lạnh trong tổng hợp hạt nano kim loại, đặc biệt là hạt nano vàng. Trong đó, chúng tôi đã trình bày các tài liệu thể hiện các phương pháp truyền thống và “tổng hợp xanh” để tạo AuNPs, trong đó công nghệ plasma lạnh được đề cập như một giải pháp tiềm năng. Chúng tôi đã thực hiện một nghiên cứu có hệ thống nhằm tối ưu hoá các thông số trong quá trình tổng hợp AuNPs bằng hệ plasma jet mà không cần sử dụng chất khử hoặc các tác nhân bảo vệ bề mặt. Kết quả nghiên cứu xác định được các điều kiện tối ưu để tổng hợp AuNPs với kích thước đồng đều, bao gồm: khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt chất lỏng là 0,4 cm, lưu lượng khí 1 lít/phút, tần số plasma 40 kHz, nồng độ dung dịch tiền chất HAuCl_4 0,2 mM với thể tích 10 ml, và thời gian

chiều plasma là 5 phút. Đồng thời, đã đánh giá các đặc tính của AuNPs tổng hợp được thông qua các phương pháp phân tích như SEM, XRD, UV-Vis và DLS. Các hạt AuNPs tổng hợp đạt được độ đồng nhất cao với đường kính trung bình 45 nm, phân bố kích thước hẹp và khả năng ổn định trong dung dịch trong thời gian dài mà không bị kết tụ. Cuối cùng, đã chứng minh rằng AuNPs chế tạo bằng phương pháp plasma có hiệu ứng tăng cường SERS vượt trội so với các AuNPs thương mại chất lượng cao được sản xuất bằng tác nhân khử hoá học. Với đặc tính này, AuNPs chế tạo bằng phương pháp plasma mở ra tiềm năng ứng dụng trong việc phát triển các cảm biến sinh học đa năng, có độ nhạy cao và có thể mở rộng quy mô cho các ứng dụng trong y sinh, cảm biến quang học và xúc tác.

Các kết quả của nghiên cứu trong chương này này đã được công bố trên tạp chí Nanotechnology (IF 2.9) [54].

CHƯƠNG 4: CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG TRONG CHẾ TẠO ĐỂ SERS ĐỊNH HƯỚNG PHÁT TRIỂN CẢM BIẾN HÓA SINH

Hiện nay, nhiều phương pháp đã được sử dụng để chế tạo cấu trúc SERS với đa dạng hình thái, bao gồm hình cầu rỗng, cấu trúc lõi – vỏ, cấu trúc ba chiều và cấu trúc dạng màng mỏng. Các kỹ thuật phổ biến để tạo ra các cấu trúc này bao gồm lắng đọng hơi vật lý [99], lắng đọng điện hóa [100], quang khắc [101] và tự lắp ráp [102]. Tuy nhiên, những phương pháp này thường gặp hạn chế về chi phí cao, thời gian thực hiện dài và quy trình phức tạp.

Trong thời gian gần đây, các kỹ thuật dựa trên plasma lạnh đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi để tổng hợp và lắng đọng vật liệu nano lên các loại đế khác nhau. Một trong những lợi thế quan trọng của các phương pháp này là sự hiện diện của các thành phần hoạt động trong plasma, bao gồm ion, electron, gốc tự do và photon năng lượng cao, có khả năng thúc đẩy quá trình lắng đọng vật liệu nano ở nhiệt độ thấp thông qua các phản ứng hóa học và tương tác vật lý. Ngoài ra, plasma còn cung cấp nguồn electron tự do, giúp tăng cường quá trình khử trong tiền chất kim loại, từ đó nâng cao hiệu quả tổng hợp vật liệu nano. Do không cần sử dụng chất khử hóa học hay các chất hoạt động bề mặt, phương pháp này có thể lắng đọng vật liệu nano trên nhiều loại đế khác nhau, đồng thời giảm thiểu lượng vật liệu thải hoặc các sản phẩm phụ, góp phần chế tạo các đế SERS hiệu quả [103].

Hagger và các cộng sự đã sử dụng hệ plasma jet áp suất khí quyển sử dụng khí hoạt động là Heli để chế tạo đế SERS trên nền kim loại Ag, đồng thời tích hợp vào hệ thống phân tích quang phổ Raman [104]. Kết quả so sánh hiệu suất tăng cường Raman của đế được chế tạo bằng phương pháp plasma lạnh với hai loại đế SERS trên nền kim loại Ag thương mại và một mẫu hạt nano Ag tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng vật lý cho thấy đế được chế tạo bằng plasma có ưu thế vượt trội về hiệu quả sử dụng vật liệu và tốc độ tổng hợp. Tương tự, nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã có một công bố về ứng dụng plasma lạnh để tổng hợp hạt nano Au và nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số plasma lên quá trình tổng hợp [105]. Kết quả thu được cho thấy các hạt nano Au có kích thước trung bình khoảng 45 nm trong điều kiện tối ưu mà không cần sử dụng thêm bất kỳ hóa chất nào. Đồng thời, những nghiên cứu ban đầu cũng chứng tỏ rằng các hạt nano này có tính chất cảm biến quang học vượt trội so với các hạt nano thương mại. Ngoài ra, plasma lạnh còn được sử dụng để lắng đọng nhiều loại vật liệu nano khác nhau, bao gồm các lớp oxit đồng, oxit titan, oxit thiếc, oxit graphen dạng khử (rGO), ... lên nhiều loại đế khác

nhau. Ví dụ, Marzieh và các cộng sự đã sử dụng hệ plasma jet để in các vật liệu nano Ag lên vải polyester và nghiên cứu tính chất SERS của chúng bằng cách sử dụng Rhodamine B (RhB) làm phân tử mục tiêu [106]. Kết quả thu được cho thấy để SERS chế tạo từ vải polyester có độ nhạy đạt 10^{-8} M.

Như vậy, công nghệ plasma lạnh đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao hiệu suất của cảm biến hóa sinh dựa trên hiệu ứng SERS. Một trong những vai trò chính của công nghệ plasma lạnh là: xử lý bề mặt để giúp cải thiện tính chất vật lý (giúp bề mặt sạch hơn) và tăng năng lượng bề mặt (giúp tạo ra một số góc tự do dính lên bề mặt để), từ đó tăng cường khả năng tự lắng đọng và tự sắp xếp của lớp vật liệu nano lên trên bề mặt với cấu trúc lớp mỏng. Những cấu trúc này giúp tối ưu hóa hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt, từ đó khuếch đại tín hiệu Raman của phân tử mục tiêu. Ngoài ra, việc chức năng hóa bề mặt bằng plasma giúp kiểm soát chính xác loại nhóm chức xuất hiện trên bề mặt của cảm biến. Điều này cho phép tăng cường sự tương tác đặc hiệu với các phân tử sinh học, từ đó nâng cao độ chính xác và khả năng phát hiện các chất phân tích ở nồng độ cực thấp, góp phần cải thiện độ nhạy và độ chọn lọc của các cảm biến sinh học dựa trên hiệu ứng SERS.

Ngoài ra, một trong những thách thức lớn của cảm biến SERS là sự suy giảm hiệu suất theo thời gian do ảnh hưởng từ môi trường. Plasma có thể tạo ra các lớp bảo vệ, hạn chế sự oxy hóa hoặc nhiễm bẩn bề mặt, góp phần cải thiện độ bền lâu dài của cảm biến, từ đó tăng khả năng tái sử dụng trong nhiều lần đo mà không làm suy giảm độ nhạy.

Mục tiêu chính của nội dung nghiên cứu này là nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu ứng dụng trong phát triển cảm biến sinh hóa dựa trên hiệu ứng SERS. Báo cáo này trình bày 2 nội dung chính: (1) Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu polycarbonat và SiO_2 và (2) Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong phát triển cảm biến sinh hóa dựa trên hiệu ứng SERS.

4.1. Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu polycarbonat và SiO_2

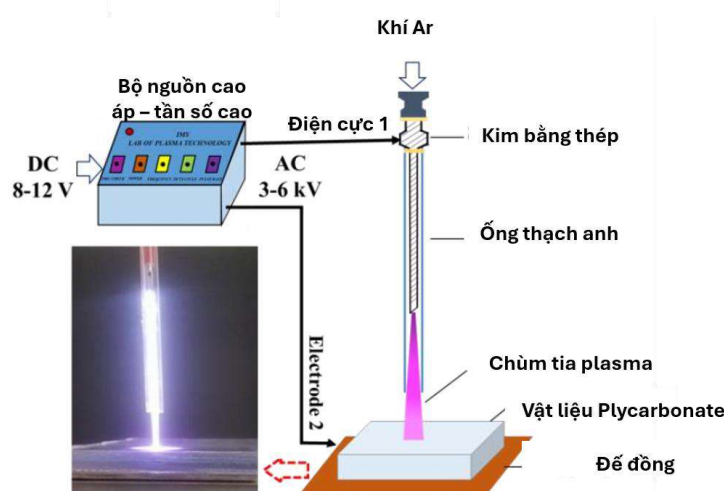
4.1.1. Quy trình ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu

4.1.1.1. Trên vật liệu polycarbonat

Nhờ khả năng chịu nhiệt độ cao, độ dẻo dai, trong suốt về mặt quang học, polycarbonat (PC) đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như thiết bị y

tế, thực phẩm và quang học. Tuy nhiên, bề mặt PC khá mềm để chống trầy xước và có năng lượng bề mặt thấp. Do đó, việc phủ một lớp vật liệu khác lên bề mặt PC để tăng cường tính chất chống trầy xước của nó là rất khó khăn. Trong nội dung nghiên cứu này sẽ tập trung chủ yếu nghiên cứu và tối ưu hóa hiệu ứng tăng cường năng lượng bề mặt của PC bằng cách xử lý plasma, cho phép tăng cường liên kết của các lớp phủ khác nhau trên bề mặt PC, thông qua các bước sau:

- (1) Rửa sạch các mẫu PC nhiều lần bằng nước, cồn và bảo quản ở nơi khô ráo;
- (2) Thiết lập hệ plasma jet:
- (3) Bật nguồn phát plasma để bắt đầu xử lý bề mặt PC;
- (4) Sau khi xử lý xong bề mặt PC bằng plasma trong thời gian nhất định, tắt hệ plasma, khóa van khí, thu mẫu sản phẩm thu được.
- (5) Kiểm tra đặc tính bề mặt của các mẫu PC sau khi được xử lý bằng cách quan sát ảnh Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) (trên thiết bị Pico Scan 2500) và đo góc tiếp xúc giọt nước (WCA) để đưa ra kết luận.



Hình 4.1. Sơ đồ cấu tạo hệ plasma jet để xử lý bề mặt PC và ảnh chụp trong quá trình xử lý plasma.

Hình 4.1 mô tả sơ đồ cấu tạo của hệ plasma jet được sử dụng trong việc xử lý bề mặt vật liệu, bao gồm hai thành phần chính: (1) nguồn điện cao áp, tần số cao, và (2) bộ phát plasma.

Nguồn điện cao áp tần số cao với thông số đã được trình bày rất chi tiết trong mục 2.2.1, ở đây với ứng dụng cho xử lý bề mặt vật liệu nên tần số của nguồn phát được thiết lập ở giá trị 35 kHz. Bộ phát plasma được thiết kế bao gồm: 01 ống thạch anh dài 70 mm với đường kính trong là 5 mm và đường kính ngoài là 7 mm làm vật

liệu điện môi; 01 kim tiêm bằng thép không gỉ đóng vai trò là điện cực cao áp; 01 đầu vào khí. Khí Ar được thổi vào bên trong một vòi phun từ bộ điều khiển lưu lượng khối (MFC) với lưu lượng là 1 lít/phút. Điện cực nối đất được sử dụng là một tấm đồng có diện tích 50 mm x 70 mm, được đặt dưới các mẫu PC sạch, khoảng cách từ điểm cuối ống thạch anh đầu phát đến bề mặt mẫu PC là 1 cm.

Để đánh giá được ảnh hưởng của plasma nên một diện tích bề mặt nhất định, thì nhóm nghiên cứu đã dựa trên hiệu suất thay đổi góc tiếp xúc giọt nước (Water Contact Angle – WAC) của bề mặt vật liệu trước khi xử lý plasma và sau khi xử lý plasma.

Ảnh hưởng của việc xử lý bề mặt bằng plasma trên các mẫu PC được tính toán theo phương trình (4.1):

$$H = \frac{WCA_{chưa\ xử\ lý} - WCA_{đã\ xử\ lý}}{WCA_{chưa\ xử\ lý}} \cdot 100\% \quad (\text{pt } 4.1)$$

H: hiệu suất thay đổi góc tiếp xúc giọt nước ảnh hưởng bởi plasma lạnh (đơn vị %);

WAC: giá trị góc tiếp xúc giọt nước của bề mặt mẫu PC (đơn vị độ).

4.1.1.2. Trên vật liệu SiO₂

Trong thời gian gần đây, plasma lạnh được coi là một phương pháp nhanh chóng và hiệu quả để làm sạch và biến đổi bề mặt vật liệu. Trong nội dung nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng công nghệ plasma lạnh lên bề mặt của đế kính thủy tinh (SiO₂) bằng cách chiếu một chùm tia plasma jet lên trên toàn bộ bề mặt được giới hạn bởi băng dính polyimide. Các bước xử lý bề mặt vật liệu SiO₂ tương tự như các bước xử lý bề mặt vật liệu PC, bao gồm các bước sau:

(1) Chuẩn bị đế kính theo các bước: (i) Cắt các lam kính (dày 1,0 mm; kích thước 75mm x 25 mm) thành các miếng nhỏ có kích thước 8mm x 8 mm; (ii) Làm sạch các đế kính theo nhiều bước bằng nước cất, ethanol, acetone, sau đó rửa lại bằng nước cất sấy khô bằng khí nito và cuối cùng bảo quản các đế kính đã sạch ở nhiệt độ phòng; (iii) Cố định diện tích làm việc của các đế kính bằng băng dính polyimide trong một hình tròn có đường kính 6 mm với diện tích khoảng 30 mm² (phần còn lại của đế kính được che phủ bởi một lớp polyimide)

(2) Thiết lập hệ plasma jet: Hệ được thiết lập chi tiết như đã mô tả ở mục 4.1.1.1.

(3) Bật nguồn phát plasma để bắt đầu xử lý bề mặt đế kính trong 30 giây để loại bỏ các tạp chất còn lại và chức năng hóa bề mặt.

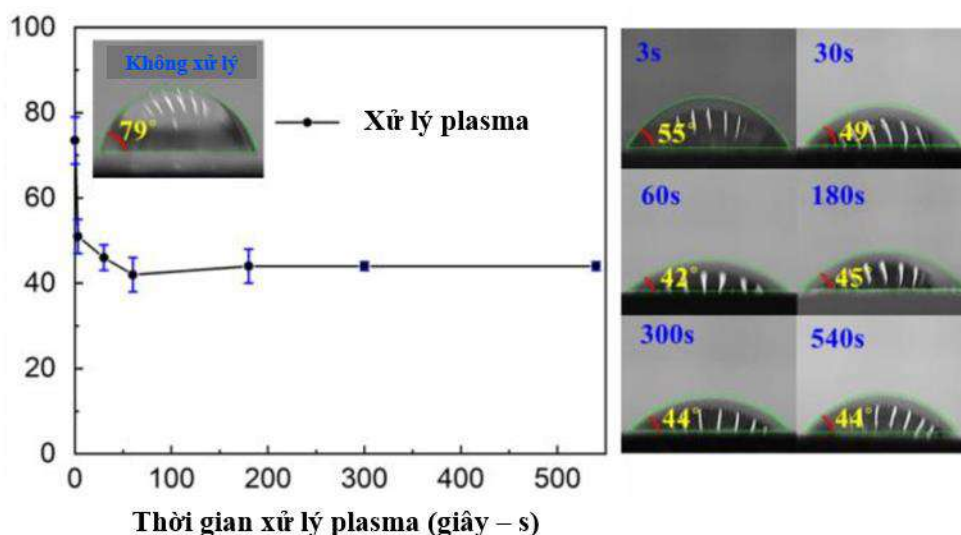
(4) Sau khi xử lý xong bề mặt thủy tinh bằng plasma trong thời gian nhất định, tắt hệ plasma, khóa van khí, thu mẫu sản phẩm.

(5) Kiểm tra đặc tính bề mặt của các mẫu đế kính sau khi được xử lý bề mặt bằng plasma bằng cách quan sát ảnh AFM và đo góc tiếp xúc nước (WCA).

4.1.2. Khảo sát, đánh giá hiệu quả và thời gian tồn tại của hiệu ứng xử lý bề mặt vật liệu bằng phương pháp plasma jet

4.1.1.1. Trên vật liệu polycacbonat

Trong nội dung nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu chủ yếu thay đổi thời gian chiếu plasma nhằm khảo sát ảnh hưởng của plasma tới những thay đổi trên bề mặt vật liệu PC thông qua sự thay đổi trên cấu trúc bề mặt và theo dõi tỷ lệ phần trăm thay đổi góc tiếp xúc nước (WCA). Năng lượng bề mặt cao hơn do xử lý plasma tạo ra dẫn đến tỷ lệ phần trăm thay đổi WCA cao hơn. Do đó, việc theo dõi tỷ lệ phần trăm thay đổi WCA theo thời gian (0 đến 14 ngày) cho phép nghiên cứu tác động lâu dài của xử lý plasma (Hình 4.2).

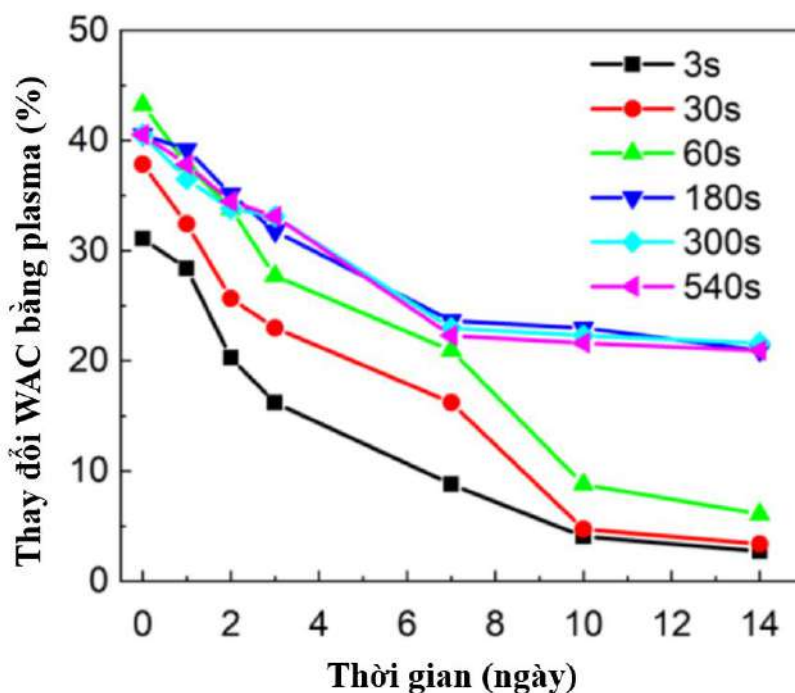


Hình 4.2. (Trái): sự phụ thuộc của góc tiếp xúc nước (WCA) trên bề mặt PC vào thời gian xử lý plasma; (phải): ảnh chụp các giọt nước trên bề mặt PC trong thời gian xử lý plasma khác nhau.

Các mẫu PC được xử lý bằng plasma lạnh với thời gian 3 giây, 30 giây, 60 giây, 180 giây, 300 giây và 540 giây (Hình 4.2). Tất cả các mẫu PC được chia thành thành 7 nhóm (mỗi mẫu được lặp lại 5 lần): ngay sau khi xử lý (0 ngày), sau 1, 2, 3, 7, 10 và

14 ngày xử lý plasma (Hình 4.3). Sau khi được xử lý bề mặt bằng phương pháp plasma lạnh xong, các mẫu được lưu trữ trong hộp đen và bảo quản ở nhiệt độ phòng. Các mẫu chưa xử lý có giá trị góc tiếp xúc nước (WCA) là $79^\circ \pm 5^\circ$. Giá trị này cũng phù hợp với phép đo trước đó. Sau 3 giây xử lý, góc tiếp xúc nước giảm từ 74° xuống 54° . WCA của các mẫu được xử lý bề mặt trong 60 giây thấp nhất ở mức $42 \pm 4^\circ$. Đối với các mẫu được chiếu plasma trong 180 giây, 300 giây và 540 giây, góc tiếp xúc bão hòa với giá trị khoảng 44° .

Sau khi khảo sát về độ thay đổi góc tiếp xúc giọt nước ngay khi chiếu plasma trên bề mặt, thì nhóm nghiên cứu tiếp tục thử nghiệm khảo sát khả năng kéo dài hiệu ứng thay đổi giá trị góc tiếp xúc giọt nước trên bề mặt theo thời gian. Theo đó, các mẫu được chiếu plasma với thời gian chiếu khác nhau từ 3 giây đến 540 giây và để khảo sát trong khoảng thời gian 14 ngày.

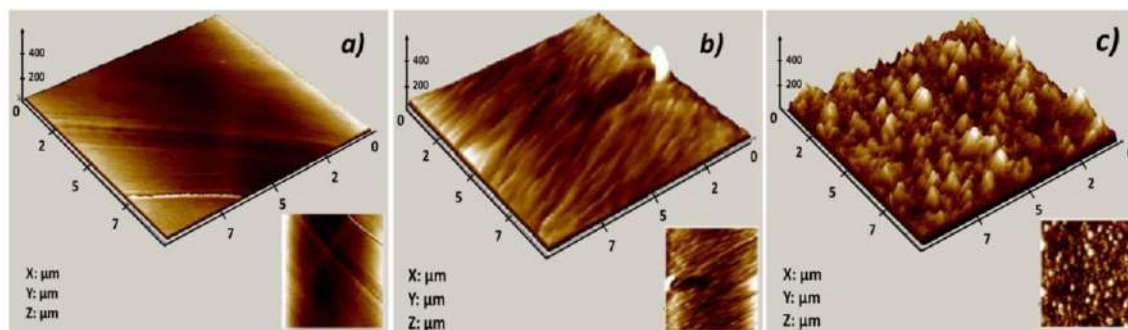


Hình 4.3. Hiệu ứng kéo dài thu được trong nhiều khoảng thời gian chiếu plasma khác nhau (3 giây, 30 giây, 60 giây, 180 giây, 300 giây, 540 giây) trên bề mặt PC từ ngay lập tức đến sau 14 ngày.

Kết quả cho thấy sau 14 ngày, tỷ lệ phần trăm thay đổi WCA của các mẫu được xử lý trong 3 giây, 30 giây và 60 giây giảm nhanh từ khoảng 40% xuống dưới 10% (Hình 4.3). Trong khi đó, kết quả thu được từ các mẫu được xử lý plasma trong 180 giây, 300 giây và 540 giây cho thấy cùng một xu hướng giảm tuyến tính xuống khoảng 20% sau 7 ngày xử lý và duy trì ở giá trị này trong 7 ngày tiếp theo. Sau khi phân tích các kết quả thu được, chúng tôi nhận thấy 60 giây là thời gian tối

ưu nhất để đạt được năng lượng bề mặt cao nhất ngay sau khi xử lý bằng plasma nhưng khoảng thời gian xử lý từ 180 giây trở lên cho tác động lâu dài hơn. Với hiệu ứng kéo dài này, việc phủ các lớp vật liệu khác nhau nhằm tăng cường chống sương mù, chống trầy xước, chống dấu vân tay, chống vi khuẩn, chống chói, ... lên trên bề mặt của PC là dễ dàng hơn, từ đó, mở rộng ứng dụng của vật liệu này trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

Hiệu ứng kéo dài của quá trình xử lý bề mặt bằng plasma, được thể hiện trong Hình 4.3, cho thấy rằng plasma gây ra cả biến đổi hóa học (năng lượng bề mặt – liên kết hóa học) và biến đổi vật lý (hình thành các vết nứt do chùm tia plasma tác động lên trên bề mặt PC). Sự thay đổi năng lượng bề mặt do plasma tạo ra chỉ xảy ra trong khoảng từ 3 giây đến 60 giây đầu tiên và có xu hướng giảm tuyến tính trong 7 ngày tiếp theo và trở về trạng thái ban đầu do phản ứng với hơi nước hoặc các tác nhân oxy hóa trong không khí. Tuy nhiên, với thời gian xử lý plasma kéo dài hơn (180 giây, 300 giây và 540 giây), hiệu ứng thay đổi góc tiếp xúc nước (WCA) có xu hướng kéo dài hơn (Hình 4.3), chứng tỏ rằng cả biến đổi hóa học và vật lý đều xảy ra trên bề mặt PC. Đặc biệt, khi thời gian xử lý vượt quá 180 giây, sự thay đổi vật lý vẫn còn duy trì ở mức 20% ngay cả sau 14 ngày.



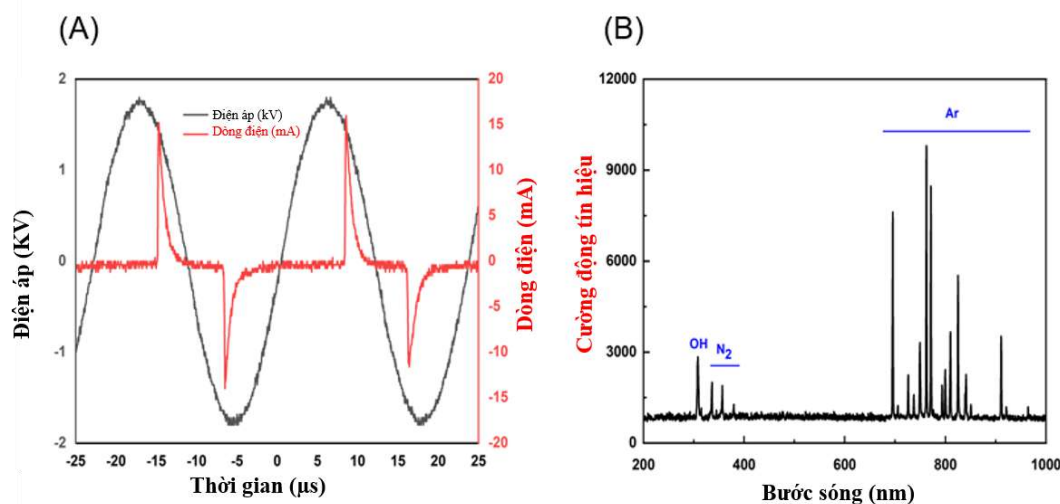
Hình 4.4. Hình ảnh AFM của bề mặt PC: a) không xử lý plasma, b) xử lý plasma trong 60 giây và c) xử lý plasma trong 540 giây.

Sự biến đổi bề mặt PC do plasma được quan sát rõ ràng thông qua hình ảnh hiển vi lực nguyên tử (AFM) trong Hình 4.4. Cụ thể, mẫu chưa xử lý (Hình 4.4a) và mẫu xử lý trong 60 giây (Hình 4.4b) cho thấy bề mặt PC vẫn duy trì nguyên trạng, không xuất hiện hư hại trong giai đoạn đầu của quá trình xử lý plasma. Tuy nhiên, với mẫu được xử lý trong 540 giây (Hình 4.4c), bề mặt trở nên nhám hơn và xuất hiện các vết nứt, phản ánh tác động vật lý của chùm tia plasma sau thời gian tương tác kéo dài. Sự thay đổi hóa học của bề mặt PC có thể giải thích thông qua phân tích

tỷ lệ liên kết hóa học. Theo Graves và cộng sự giải thích rằng: kết quả phổ quang điện tử tia X (XPS) trước và sau khi xử lý plasma cho thấy sự thay đổi đáng kể trong tỷ lệ liên kết C-O, C-O=C, C=O, C-C/C-H, với tỷ lệ oxy tăng và tỷ lệ cacbon giảm [27]. Điều này có thể được quy cho sự tương tác của các thành phần chính trong chùm plasma, bao gồm ion, electron và bức xạ UV, với cấu trúc polyme của PC, tạo điều kiện thuận lợi cho oxy thâm nhập vào bề mặt. Sự gia tăng oxy bên trong các nhóm chức phân cực dẫn đến tăng cường năng lượng bề mặt và tính ưa nước của bề mặt PC, điều này giải thích cho việc giảm góc tiếp xúc sau khi xử lý plasma. Tuy nhiên, nếu thời gian chiếu xạ plasma quá dài, nó có thể dẫn đến quá trình thay đổi tỷ lệ O:C bị bão hòa, khiến góc tiếp xúc của PC chỉ giảm xuống một giá trị nhất định (42°C trong thí nghiệm này).

4.1.1.2. Trên vật liệu SiO_2

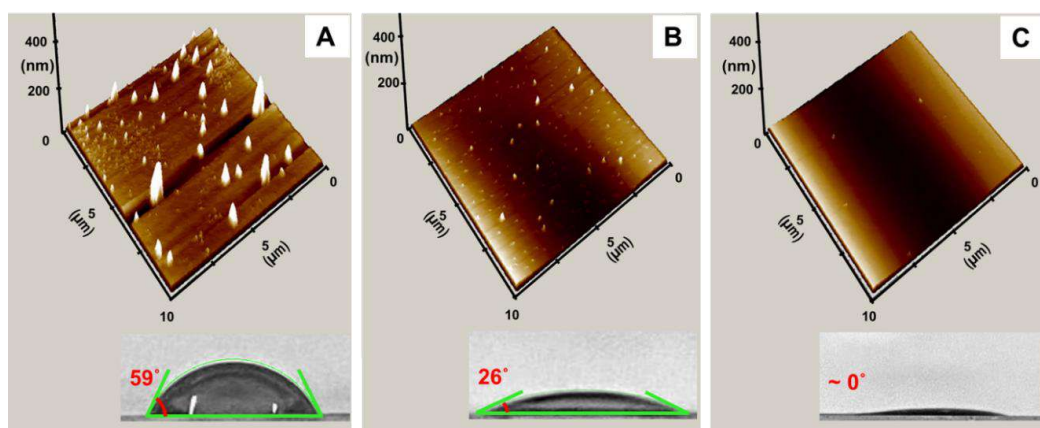
Tương tự vật liệu PC, thời gian chiếu plasma được thay đổi nhằm khảo sát ảnh hưởng của plasma tới những thay đổi trên bề mặt để có kích thước khoảng 36 mm^2 thông qua sự thay đổi trên cấu trúc bề mặt và theo dõi sự thay đổi trong góc tiếp xúc nước (WCA).



Hình 4.5. (A) Đồ thị I-V và (B) Phổ phát xạ quang học của hệ plasma jet.

Để tìm hiểu các tác nhân có thể gây ra sự thay đổi bề mặt vật liệu đế kính, chúng tôi tiến hành kiểm tra đặc tính plasma của hệ phát plasma jet thông qua đo đặc trưng dòng điện – điện áp (I – V) và phân tích phổ phát xạ quang học (OES) của hệ (Hình 4.5). Hình 4.5A cho thấy cấu hình dòng điện – điện áp của quá trình phóng điện plasma với điện áp đỉnh-đỉnh là ~3,5 kV, dòng điện đỉnh là ~20 mA và tần số

là ~ 45 kHz. Công suất ước tính của tia plasma là 0,9 W. Để xác định các hoạt chất phản ứng được tạo ra từ plasma, nghiên cứu sinh đã đo phổ phát xạ quang học (OES) của plasma trong dải 200 – 1000 nm (Hình 4.5B). Đỉnh phát xạ 309 nm, biểu thị các gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$), là kết quả của sự phân ly hơi nước trong không khí xung quanh, trong khi các phát xạ vạch yếu được phát hiện trong vùng 330 – 380 nm thuộc về nito. Các đỉnh phát xạ trong phạm vi 650 – 1000 nm là sự chuyển đổi từ mức Ar kích thích sang trạng thái bền, vì Ar được sử dụng làm khí hoạt động. Các phản ứng với các hoạt chất được tạo ra từ plasma, đặc biệt là các gốc hydroxyl, trên bề mặt để kính dẫn đến sự hình thành các nhóm chức khác nhau trên bề mặt kính. Ngoài ra, sự bắn phá electron và ion từ plasma cũng có thể làm thay đổi hình thái bề mặt.



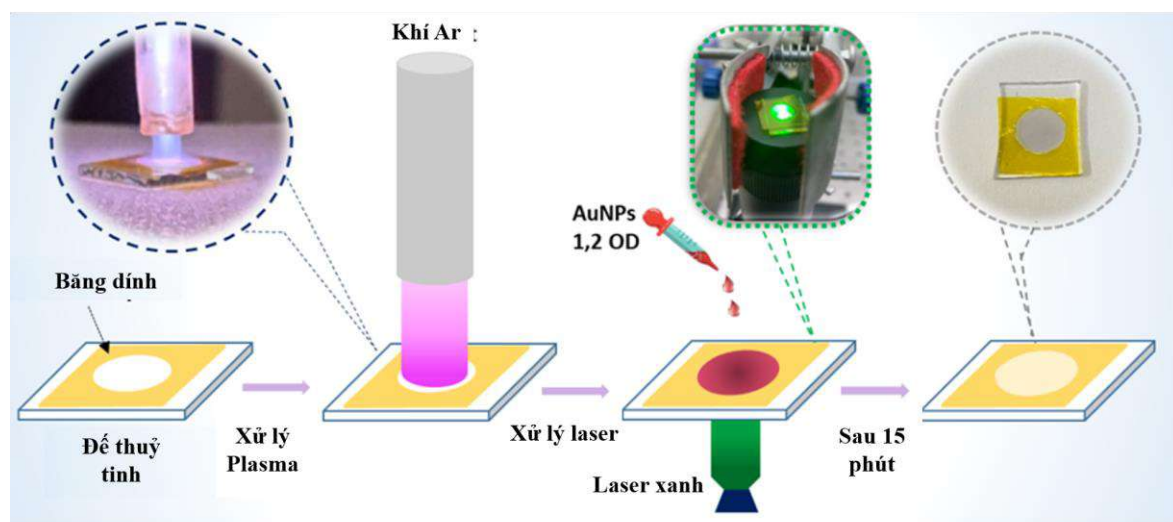
Hình 4.6. Ảnh AFM của bề mặt kính và ảnh góc tiếp xúc nước (WCA) (dưới cùng bên phải: (C) trước, (D) sau 10 giây và (E) sau 30 giây xử lý plasma.

Hình 4.6A-C trình bày tác động của các thời gian xử lý plasma khác nhau lên bề mặt kính: trước khi xử lý (A), sau 10 giây (B) và 30 giây (C) xử lý plasma. Kết quả cho thấy có hai tác động rõ rệt trên bề mặt kính khi được xử lý bằng plasma: (1) giảm độ nhám của bề mặt kính (từ 200 nm trước khi xử lý plasma thành bề mặt gần như đồng nhất lý tưởng sau 30 giây xử lý plasma); và (2) tăng cường năng lượng bề mặt bằng cách giảm góc tiếp xúc giọt nước từ 59° xuống 26° và xuống gần 0° sau thời gian xử lý plasma lần lượt là 0, 10 và 30 giây. Hai tác động này giúp cải thiện chất lượng bề mặt kính để lắng đọng AuNPs tốt hơn trên bề mặt này trong bước lắng đọng AuNPs để tạo ra để SERS.

4.2. Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong phát triển cảm biến hóa sinh dựa trên hiệu ứng SERS

Trong nội dung nghiên cứu này, chúng tôi đã kết hợp phương pháp plasma lạnh và laser để phát triển một phương pháp đơn giản, chi phí thấp nhưng hiệu quả để chế tạo đế SERS nhanh chóng với hiệu suất cao. Theo đó, bước đầu tiên là tiến hành chế tạo hạt nano Au (AuNPs) bằng công nghệ plasma từ tiền chất HAuCl_4 với quy trình được mô tả chi tiết trong nội dung nghiên cứu 3 để sử dụng làm đế SERS.

4.2.1. Các bước xử lý đế SERS bằng công nghệ plasma jet



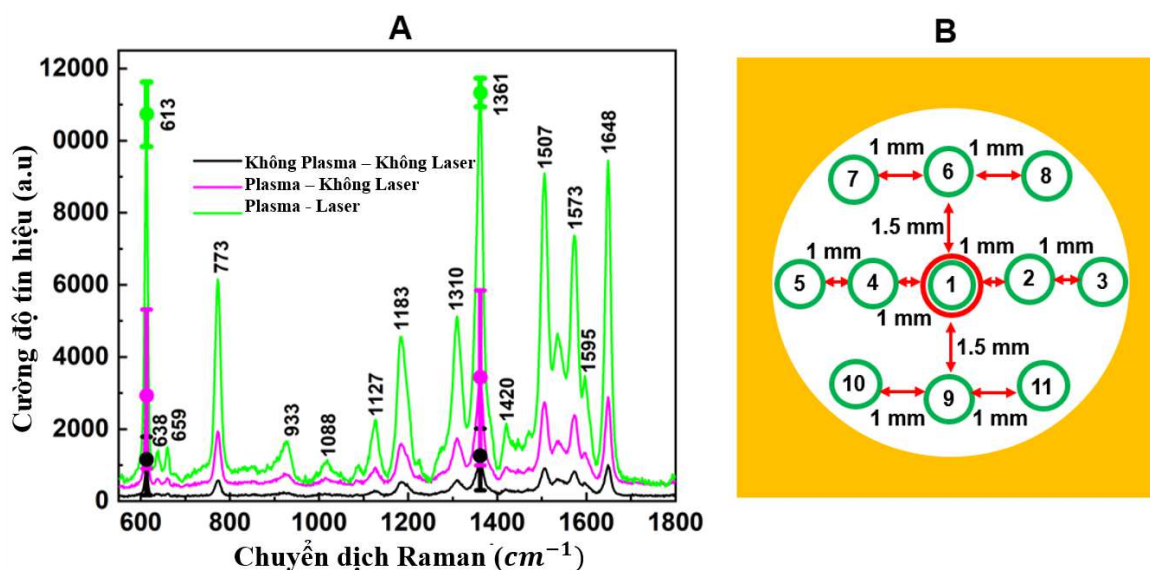
Hình 4.7. Quy trình chế tạo đế SERS kết hợp tiền xử lý plasma và xử lý laser.

Hình 4.7 mô tả quy trình chế tạo đế SERS bằng phương pháp kết hợp giữa plasma lạnh và laser từ dung dịch AuNPs đã chế tạo được bằng phương pháp plasma lạnh, với các bước như sau.

- (1) Chuẩn bị các đế kính (thông qua các bước được mô tả trong phần 4.1.1.2);
- (2) Xử lý plasma các mẫu đế kính thu được trong 30 giây để loại bỏ các tạp chất còn lại và chức năng hóa bề mặt đế kính;
- (3) Nhỏ 3 μl dung dịch huyền phù nano Au được nhỏ vào khu vực giới hạn (không bị che phủ bởi lớp băng dính) của đế;
- (4) Chiếu tia laser ánh sáng xanh với bước sóng 532 nm và công suất 480 mW trong 15 phút để lắng đọng AuNPs trên đế kính nhằm mục đích chế tạo đế SERS.

4.2.2. Khảo sát và đánh giá hiệu quả của đế SERS chế tạo được

4.2.2.1. Tăng cường cường độ và độ đồng đều của tín hiệu Raman trên một diện tích lớn



Hình 4.8. (A) Phổ Raman của R6G được đo trên đế SERS được chế tạo mà không qua xử lý plasma hoặc laser (đường màu đen), chỉ được tiền xử lý bằng plasma lạnh (đường màu tím) và được xử lý bằng cả plasma lạnh và laser (đường màu xanh). Mỗi phổ Raman là giá trị trung bình của 11 phép đo tại 11 điểm khác nhau phân bố trên toàn bộ bề mặt đế (B) và độ lệch của chúng được hiển thị bằng thanh lỗi trên các đỉnh đặc trưng tại 613 cm⁻¹ và 1361 cm⁻¹.

Để đánh giá hiệu quả của việc tiền xử lý plasma lạnh và xử lý laser trên đế SERS, chúng tôi đã so sánh phổ Raman của R6G trên các đế SERS khác nhau: những đế được chế tạo mà không qua bất kỳ phương pháp xử lý bề mặt nào (đường màu đen), đế được xử lý plasma nhưng không được chiếu laser (đường màu tím) và được xử lý bằng cả hai phương pháp laser và plasma (đường màu xanh lá cây), như được thể hiện trong Hình 4.8A. Các phổ này được đo tại 11 điểm khác nhau, phân bố trên toàn bộ bề mặt của đế (Hình 4.8B). Để minh họa tốt hơn, các đỉnh ở 613 cm⁻¹ và 1361 cm⁻¹ được đánh dấu bằng các chấm, trong khi các thanh sai số (error bar) biểu thị độ lệch của 11 phép đo.

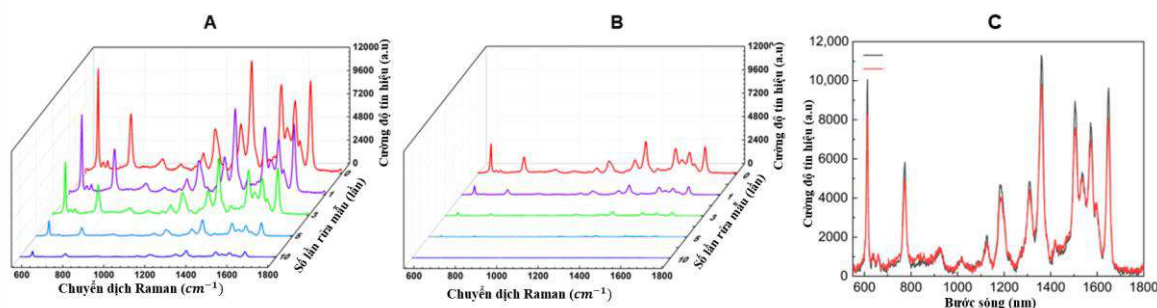
Bằng cách so sánh cường độ đỉnh Raman đặc trưng của R6G ở 1361 cm⁻¹, chúng tôi quan sát thấy cường độ Raman có thể tăng gấp 3 lần nhờ tiền xử lý plasma (từ giá trị khoảng 1000 a.u. lên giá trị 3000 a.u.), và lên đến 11 lần bằng cách kết hợp cả plasma và laser với giá trị (khoảng 11000 a.u.). Chúng tôi cũng

muốn nhấn mạnh rằng các đỉnh Raman đặc trưng của R6G (ví dụ, ở 613 cm^{-1} và 1361 cm^{-1}) không thay đổi đối với cả ba đế SERS, cho thấy cả xử lý trước bằng plasma lạnh và xử lý bằng laser đều không ảnh hưởng đến vị trí của các đỉnh Raman của vật liệu được nghiên cứu.

Hơn nữa, không chỉ cường độ Raman mà cả tính đồng nhất của đế SERS cũng được cải thiện, như được thể hiện bằng các thanh sai số có giá trị ngắn hơn ở các mẫu này. Chúng tôi đã chứng minh được rằng sự kết hợp giữa plasma và laser đã cải thiện chất lượng bề mặt và tạo ra sự phân bố đồng đều hơn của AuNPs trên đế, dẫn đến cường độ Raman được tăng cường và đế SERS đồng đều hơn, do đó, tín hiệu SERS thu được nhất quán hơn (Hình 4.8).

4.2.2.2. Cải thiện khả năng tái sử dụng của đế SERS

Khả năng tái sử dụng của đế SERS đã được thử nghiệm bằng cách sử dụng dung dịch R6G ở nồng độ 10^{-6} M . Sau khi ghi lại phổ Raman, các đế được làm sạch bằng cách nhúng chúng vào nước cất trong 1 phút, sáu đó là ethanol trong 10 giây, axeton trong 10 giây, rồi lại ngâm nước cất trong 10 phút để loại bỏ các phân tử còn lại, trước khi được sấy khô bằng khí nito. Phổ Raman của đế đã được làm sạch trước khi hấp phụ lại các chất phân tích được ghi lại và quá trình này được lặp lại trong 10 chu kỳ rửa và hấp phụ lại.



Hình 4.9. Phổ Raman của R6G sau khi rửa đế 0, 1, 3, 5 và 10 lần để xử lý bằng plasma lạnh và laser (A) so với chỉ xử lý trước bằng plasma lạnh (B); (C) cường độ Raman của R6G trên đế SERS chế tạo được trước và sau 3 tháng ở nhiệt độ phòng.

Kết quả cho thấy không phát hiện thấy R6G trong phổ Raman của R6G đối với các đế mới tạo và sau lần hấp phụ lại thứ nhất, thứ ba, thứ năm và thứ mười, chúng tôi so sánh các đế SERS đã xử lý (plasma + laser) (Hình 4.9A) với các đế chỉ được xử lý bằng plasma lạnh (Hình 4.9B). Mặc dù cường độ Raman giảm dần sau mỗi chu kỳ rửa, đế được xử lý bằng (plasma + laser) vẫn cung cấp phổ riêng biệt sau 10

chu kỳ, trong khi đế được xử lý bằng chỉ plasma lạnh hầu như không thu được tín hiệu sau 5 chu kì đo. Hơn nữa, chúng tôi quan sát thấy cường độ Raman của R6G trên đế SERS chế tạo vẫn ở mức 85% sau 3 tháng bảo quản ở nhiệt độ phòng (Hình 4.9C). Điều này chứng minh tính ổn định, khả năng tái sử dụng và hiệu quả về chi phí của đế SERS được xử lý bằng plasma + laser.

4.2.2.3. Hệ số tăng cường SERS (EF) và độ nhạy với R6G

Để nghiên cứu sự tăng cường tín hiệu Raman, R6G đã được sử dụng làm thuốc thử Raman chuẩn [107]. Để đơn giản, hệ số tăng cường (EF) được tính như sau:

$$EF_{SERS} = \frac{I_{SERS}}{I_R} \cdot \frac{C_R}{C_{SERS}} \quad (\text{pt 4.2})$$

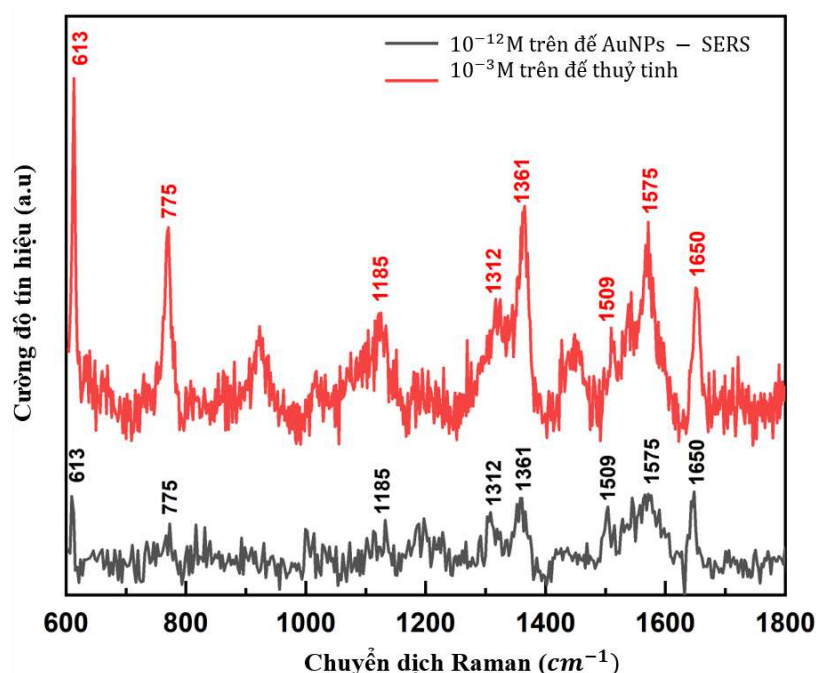
trong đó C_R và C_{SERS} là nồng độ R6G tại đế thường (Raman bình thường) và phép đo SERS, và I_R và I_{SERS} lần lượt là cường độ đỉnh của chúng. Hình 4.10 cho thấy phổ SERS của R6G ở nồng độ cực thấp là 10^{-12} M, được đo bằng đế SERS đã chế tạo được. Phổ SERS của R6G trên đế SERS có các đỉnh đặc trưng của R6G ở 613 cm^{-1} , 775 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} , 1312 cm^{-1} , 1361 cm^{-1} , 1509 cm^{-1} , 1574 cm^{-1} và 1650 cm^{-1} .

Sử dụng tín hiệu Raman của R6G ở nồng độ 10^{-12} M trên đế SERS và 10^{-3} M trên đế đế kính, chúng tôi đã tính toán được hệ số tăng cường:

$$EF_{SERS} = \frac{I_{SERS}}{I_R} \cdot \frac{C_R}{C_{SERS}} = \frac{217}{667} \cdot \frac{10^{-3}}{10^{-12}} = 3,2 \cdot 10^8 \quad (\text{pt 4.3})$$

Nhờ AuNPs phân bố đồng đều trên bề mặt từ phương pháp xử lý bằng plasma và laser, đế SERS đã chế tạo đạt được EF đáng kể là $3,2 \cdot 10^8$, tốt hơn nhiều so với các công trình khác trên đế SERS bằng cách phân tán AuNPs ($EF \sim 10^5$) [108] hoặc khử các ion Au bằng các vi cầu polyme chứa tinh thể nano silicon ($EF \sim 5,4 \times 10^7$) [109]. EF của SERS đã chế tạo có giá trị tương tự như EF được tạo ra bằng các phương pháp phức tạp hơn và qua nhiều quy trình, chẳng hạn như màng nano Au được làm nhám bằng điện hóa ($EF \sim 2,45 \times 10^8$) [110] hoặc các bông hoa nano Ag dạng cuộn len bằng phản ứng hỗn hợp ethanol – nước ($EF \sim 2,7 \times 10^6$ đến $5,4 \times 10^9$) [111]. EF được ước tính theo công thức $EF = (I_{SERS}/N_{SERS}) / (I_{ref}/N_{ref})$, trong đó sai số chủ yếu đến từ (i) ước lượng N_{SERS} do mức hấp phụ không bão hòa và phân bố “hotspot” không đồng nhất; (ii) các tham số quang học (kích thước điểm hội tụ, lệch tiêu, công suất laser tại mẫu, thời gian tích phân, photobleaching, hiệu chỉnh đường nền); (iii) sự bất định hình thái nền SERS (khe nano, độ nhám, tụ đám) và định hướng phân tử. Hệ số khuếch đại EF cao ($3,2 \times 10^8$) nhưng là giá trị trung bình thu

được từ 9 điểm đo phân bố đều trên bề mặt đế SERS, với khoảng sai số dưới 10%, nên có độ tin cậy tốt.



Hình 4.10. Phổ Raman của R6G sau khi rửa đế 0, 1, 3, 5 và 10 lần để xử lý bằng plasma lạnh và laser (A) so với chỉ xử lý trước bằng plasma lạnh (B); (C) cường độ Raman của R6G trên đế SERS chế tạo được trước và sau 3 tháng ở nhiệt độ phòng.

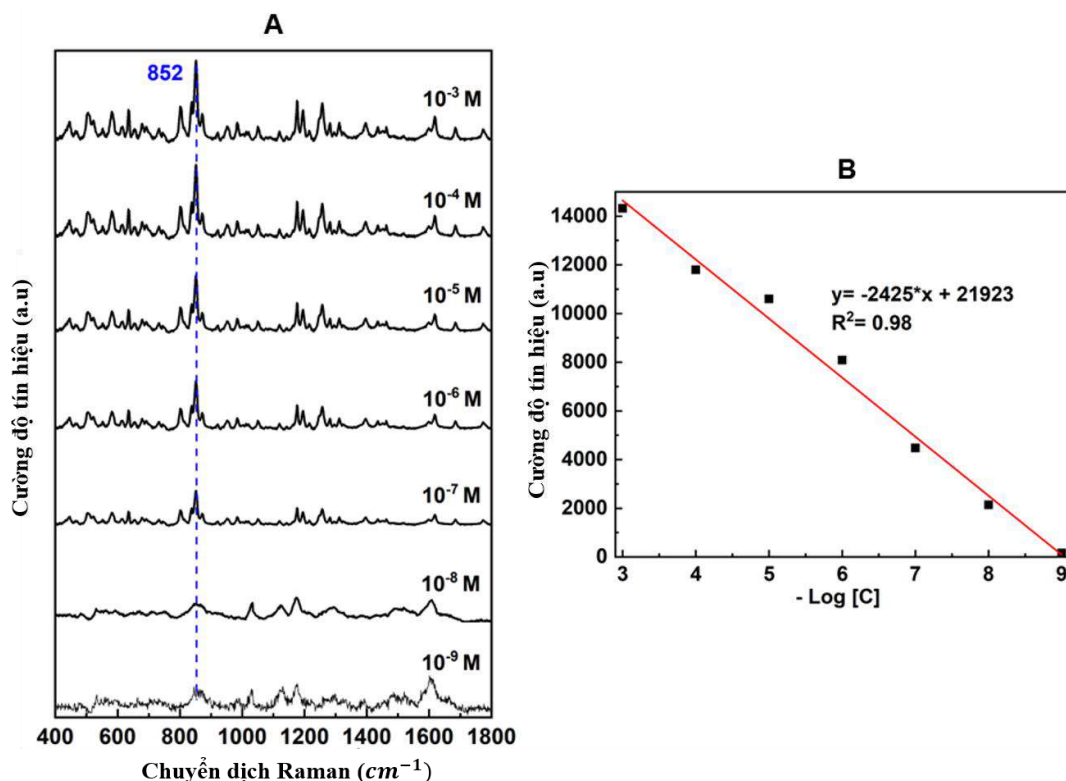
4.3. Thử nghiệm đế SERS chế tạo được trong việc phát hiện kháng sinh Amoxicillin với độ nhạy cao

Đế SERS chế tạo được đã được sử dụng để phát hiện amoxicillin, một loại kháng sinh được sử dụng rộng rãi ở cả người và động vật sản xuất thực phẩm. Do lo ngại về tác dụng gây ung thư tiềm ẩn và khả năng các dư lượng amoxicillin liều cao trong các sản phẩm động vật gây ra đột biến gen, nên việc tìm ra một phương pháp phát hiện Amoxicillin nhanh chóng, đơn giản và hiệu quả là một nhu cầu cấp thiết. Theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 8348:2010, ngưỡng phát hiện amoxicillin trong thủy sản là 10mg/kg ($\sim 10 \cdot 10^{-6}$) bằng phương thức sắc ký lỏng hiệu năng cao. Hình 4.11A cho thấy phổ SERS của amoxicillin được đo ở các nồng độ khác nhau từ 10^{-3} đến 10^{-9} M, cho thấy các đỉnh đặc trưng ở 1456 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} và 852 cm^{-1} .

Sử dụng tín hiệu Raman của Amoxicillin ở 10^{-6} M trên đế SERS và 1 M trên đế đế kính, chúng tôi đã tính toán được hệ số tăng cường:

$$EF_{SERS} = \frac{I_{SERS}}{I_R} \cdot \frac{C_R}{C_{SERS}} = \frac{161}{1887} \cdot \frac{1}{10^{-9}} = 8,5 \cdot 10^7 \quad (\text{pt } 4.4)$$

Mối tương quan tuyến tính giữa cường độ Raman và nồng độ Amoxicillin trải dài trên bảy cấp độ lớn (từ 10^{-3} đến 10^{-9} M), cho thấy độ tin cậy rất cao với giá trị R^2 là 0,98 (Hình 4.11B). Giới hạn phát hiện (LOD) được xác định là $0,9 \cdot 10^{-9}$, được tính toán dựa trên mối tương quan tuyến tính ở cường độ gấp ba lần cường độ nhiễu nền.



Hình 4.11. Phổ SERS của Amoxicillin ở các nồng độ khác nhau (A) và sự phù hợp tuyến tính giữa nồng độ của nó và cường độ đỉnh ở 852 cm^{-1} (B) trên phạm vi nồng độ từ 10^{-3} đến 10^{-9} M.

4.4. Kết luận chương 4

Trong chương này, nhóm nghiên cứu đã tiến hành ứng dụng plasma lạnh để xử lý bề mặt vật liệu như PC và SiO_2 đã được trình bày chi tiết. Qua thí nghiệm, quy trình xử lý đã cải thiện năng lượng bề mặt, tăng tính ưa nước (đo bằng góc tiếp xúc WCA) và cải thiện kết cấu bề mặt (theo hình ảnh AFM). Thời gian xử lý tối ưu là 60 giây, giúp đạt năng lượng bề mặt cao mà không gây hư hại. Sự biến đổi hóa học do plasma giảm WCA ban đầu tới 40% rồi dần phục hồi trong vòng 14 ngày,

trong khi thay đổi vật lý chỉ xảy ra khi thời gian xử lý vượt quá 60 giây (giảm WCA khoảng 20% với hiệu ứng kéo dài). Plasma lạnh cũng được dùng để tiền xử lý bề mặt đế kính SiO₂, giúp làm sạch, giảm độ nhám và tăng năng lượng bề mặt, từ đó cải thiện đế SERS. Tiếp đó, chúng tôi đã mô tả thử nghiệm chế tạo đế SERS bằng kết hợp xử lý plasma lạnh và laser. Tiền xử lý đế kính giúp giảm độ nhám và tăng năng lượng bề mặt, còn xử lý laser đảm bảo lắng đọng AuNPs đều, tạo ra đế SERS có cường độ Raman tăng gấp 11 lần, đồng nhất trên toàn bộ bề mặt và khả năng tái sử dụng lên đến 10 chu kỳ. Để đạt hệ số tăng cường (EF) khoảng 3×10^8 với R6G và giới hạn phát hiện (LOD) 10^{-12} M. Ứng dụng của đế SERS cho phát hiện amoxicillin cho thấy phạm vi phát hiện tuyến tính từ 10^{-3} đến 10^{-9} M với $R^2 = 0,98$ và LOD 9×10^{-10} M.

Như vậy trong chương 4 này, Nhóm nghiên cứu đã chứng minh vai trò then chốt của plasma lạnh trong toàn bộ chu trình chế tạo cảm biến SERS. Việc xử lý plasma giúp cải thiện đáng kể tính chất bề mặt của vật liệu (cụ thể hiệu ứng của xử lý bề mặt PC và SiO₂): từ tăng năng lượng bề mặt đến điều chỉnh độ nhám bề mặt, qua đó tạo điều kiện tối ưu cho quá trình lắng đọng và phân bố đồng đều của các hạt AuNPs. Nhờ đó, đế SERS thu được thể hiện hiệu suất cao, ổn định và lặp lại vượt trội. Hiệu năng này được xác nhận bằng thử nghiệm với chất chuẩn R6G và tiếp tục được khẳng định qua ứng dụng phát hiện amoxicillin, đạt độ nhạy và độ chính xác vượt trội. Điều đó cho thấy plasma lạnh không chỉ là công đoạn xử lý bề mặt đơn thuần mà là yếu tố quyết định trực tiếp đến chất lượng của cảm biến SERS, góp phần quan trọng vào sự phát triển của các nền tảng cảm biến sinh hóa tiên tiến.

Như vậy, kết quả nghiên cứu khẳng định công nghệ plasma lạnh là một phương pháp tiên tiến và hiệu quả để cải thiện đặc tính bề mặt của vật liệu, góp phần quan trọng trong việc chế tạo các cảm biến sinh hóa dựa trên hiệu ứng SERS. Từ đó, nghiên cứu mở ra nhiều triển vọng ứng dụng trong các lĩnh vực đòi hỏi độ nhạy và độ chính xác cao trong phát hiện phân tử.

Các kết quả nghiên cứu trong chương này đã được công bố trên các tạp chí *Nanomaterials* (IF 4.4) [112], *Optical Materials* (IF 3.8) [113], và *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* [53].

CHƯƠNG 5: CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG TRONG KÍCH THÍCH HẠT GIỐNG NẤY MẦM VÀ XỬ LÝ CHẤT NHUỘM MÀU

5.1. Các thử nghiệm và các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong kích thích hạt giống nảy mầm

5.1.1. Tác động của plasma lạnh lên bề mặt của hạt giống

Công nghệ plasma lạnh trong xử lý bề mặt hạt giống có tác động rõ rệt đến cả đặc tính bề mặt và thành phần bên trong của hạt. Những thay đổi này thường có lợi, được phân thành hai nhóm chính: (i) cải thiện đặc tính bề mặt và (ii) thay đổi thành phần bên trong hạt [114, 115].

Tác động nổi bật lên bề mặt hạt là giảm năng lượng bề mặt, dẫn đến khả năng thấm ướt tốt hơn hoặc tăng tính ưa nước, được đo bằng góc tiếp xúc giọt nước. Điều này có nguồn gốc từ quá trình oxy hoá bề mặt của hạt do plasma lạnh gây ra. Bormashenko và cộng sự [116] đã ghi nhận sự giảm đáng kể góc tiếp xúc giọt nước trên hạt đậu thường, đồng thời tăng tốc độ hấp thụ nước sau vài chục giây xử lý bằng plasma lạnh tần số vô tuyến. Khi chỉ có lá mầm và mô vỏ được tiếp xúc trực tiếp với plasma, các thành phần này đều trở nên ưa nước hơn. Ngược lại, khi toàn bộ hạt được xử lý, chỉ có bề mặt ngoài của hạt được tăng tính ưa nước. Tương tự, Runtzel và cộng sự, qua quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), đã phát hiện các tác động phá vỡ màng tế bào trên vỏ hạt và lá mầm của đậu thường [117]. Đặc biệt, địa hình bề mặt bên trong của lá mầm đậu gà được phân tích bởi nhóm nghiên cứu của Mitra cho thấy sự gia tăng độ nhám, làm thay đổi tính thấm của màng và tăng hơn 100% độ dẫn điện của hạt [118]. Da Silva đã phân tích khả năng thấm ướt thời gian xử lý plasma có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng thấm ướt và hấp thụ, chủ yếu do sự thay đổi hoá học trong lớp lipid của hạt [119]. Hiện tượng này đạt đến mức bão hoà sau 9 phút xử lý. Các nghiên cứu trên hạt đậu xanh cũng cho thấy quá trình oxy hoá đóng vai trò chủ yếu, với hiệu ứng cao hơn trong khí quyển không khí so với khi xử lý trong He hoặc N_2 .

Các nghiên cứu khác đã củng cố kết luận trên. Phân tích quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và SEM trên hạt đậu hà lan cho thấy các thay đổi nhỏ ở bề mặt, liên quan đến sự oxy hoá lipid và polysaccharides. Đồng thời, thử nghiệm độc tính gen xác nhận mức độ tổn thương DNA ở mức tối thiểu. Trong nghiên cứu về hạt đậu nành, sự gia tăng đáng kể khả năng hấp thụ nước cũng được ghi nhận. Tác động tương tự cũng được thấy trên hạt đậu xanh san xử lý bằng nước hoạt hoá

plasma (PAW – plasma activated water), khi Fan và cộng sự báo cáo tỷ lệ hấp thụ nước tăng từ 65% ở mẫu đối chứng lên 75% [120]. Sajib và các cộng sự cũng chỉ ra rằng sự tương tác của NO_2^- và H_2O_2 với lớp sáp của hạt đậu đen làm thay đổi lớp phủ lipid [121], trong khi Zhou xác nhận qua SEM rằng lớp phủ của hạt đậu xanh bị nứt, giúp cải thiện khả năng hấp thụ nước và dinh dưỡng. Điều này thúc đẩy sự nảy mầm và tăng trưởng của mầm và rễ hạt [122].

5.1.2. Tác động của plasma lạnh lên sự nảy mầm của hạt giống

Plasma lạnh đã được chứng minh có tác động tích cực đến sự nảy mầm của hạt giống, thể hiện qua việc đẩy nhanh tốc độ nảy mầm của hạt, tăng tỷ lệ nảy mầm và phá vỡ trạng thái ngủ nghỉ của hạt giống.

Tang và cộng sự đã phát hiện ra rằng xử lý plasma lạnh trong 20 giây làm tăng đáng kể tỷ lệ nảy mầm và sức sống của hạt cỏ linh lăng [123]. Tương tự, Bormashenko và cộng sự ghi nhận sự cải thiện về tốc độ và tỷ lệ nảy mầm của hạt đậu thường [116], trong khi Rundzel và cộng sự báo cáo sự gia tăng chiều dài rễ và hạ mầm ở đậu thường sau 5 phút xử lý plasma [117]. Fadhlalmawla và cộng sự đã quan sát sự tăng gấp 7 lần tỷ lệ nảy mầm ở hạt cỏ cà ri sau xử lý plasma lạnh, nhờ quá trình khắc bề mặt hạt do tác động của plasma và trường điện cao [124]. Ở hạt *Mimosa caesalpiniaefolia*, tỷ lệ nảy mầm tăng từ 5% lên 50% chỉ sau 3 phút xử lý plasma, do lớp vỏ hạt không thấm nước bị xói mòn, giúp hạt hấp thụ nước tốt hơn và thoát khỏi trạng thái ngủ nghỉ để bắt đầu nảy mầm.

Nhiều nghiên cứu đã ghi nhận tác động tích cực của plasma lạnh lên sự phát triển của cây non. Mitra và cộng sự cho thấy tốc độ nảy mầm, chiều dài thân, rễ, trọng lượng khô và chỉ số sức sống của đậu gà đều tăng sau thời gian xử lý bằng plasma ngắn [118]. Tuy nhiên, hiệu ứng này bão hoà và giảm sau 2 phút xử lý. Các quan sát tương tự cũng được ghi nhận trên hạt đậu xanh, đậu Hà Lan, đậu lăng, đậu phộng và các loại đậu khác.

Plasma lạnh có thể tạo ra các hiệu ứng khác nhau tùy thuộc vào thành phần khí sử dụng và thời gian xử lý. Tomekova và cộng sự phát hiện ra rằng plasma phóng điện rào cản bề mặt đồng phẳng khuếch tán (DCSBD) trong môi trường không khí, nito và oxy làm tăng tỷ lệ nảy mầm ở hạt đậu Hà Lan [125]. Tuy nhiên, sự gia tăng nồng độ nito dẫn đến tổn thương DNA cao hơn, do bức xạ UV mạnh và thời gian xử lý dài hơn. Nghiên cứu của Svubova và cộng sự cũng chỉ ra rằng liều xử lý plasma lạnh thấp trong không khí hoặc nito có thể hoạt hoá enzyme chống oxy hoá, làm giảm tổn thương peroxy hoá lipid và thúc đẩy sự phát triển của cây

con [126]. Nồng độ gốc tự do tăng lên ở cây con non và hoạt hoá các enzyme chống oxy hoá cho thấy liệu plasma thấp hoạt động như tác nhân gây căng thẳng thấp, ngược lại, chúng có tác dụng kích thích nảy mầm, sinh trưởng và phát triển của cây. Ngoài ra, nước hoạt hoá plasma (PAW) cũng được chứng minh là cải thiện tỷ lệ nảy mầm. Zhou và các cộng sự báo cáo rằng PAW làm tăng nồng độ ROS, giúp phá vỡ lớp vỏ hạt đậu xanh và cải thiện khả năng hấp thụ nước [122]. Các hoạt động enzyme chống oxy hoá như superoxide dismutase (SOD) cũng được tăng cường, làm giảm tổn thương lipid màng và thúc đẩy quá trình nảy mầm. Ngoài ra, plasma lạnh cũng có thể được sử dụng để làm chậm quá trình nảy mầm bằng cách tạo ra lớp phủ plasma. Ví dụ, trong nghiên cứu của Svubova và cộng sự, xử lý hạt đậu Hà Lan và đậu nành bằng CF_4 hoặc ODFD đã làm chậm đáng kể quá trình nảy mầm, phụ thuộc vào độ dày lớp phủ [126].

Tóm lại, xử lý plasma lạnh, đặc biệt ở liều thấp hoặc thời gian ngắn, có khả năng tăng tỷ lệ nảy mầm, cải thiện sức sống hạt và thúc đẩy sự phát triển của cây con. Tác động này chủ yếu do các thay đổi bề mặt hạt như tăng tính ưa nước và có thể thay đổi vật lý trên bề mặt, kết hợp với sự kích thích của các enzyme chống oxy hoá. Tuy nhiên, việc tối ưu hoá thời gian và điều kiện xử lý là cần thiết để tránh các tác động tiêu cực hoặc tổn thương DNA do liều cao.

5.1.3. Tác động của plasma lên sự phát triển của cây con

Sự phát triển ban đầu của cây con có mối liên hệ chặt chẽ với quá trình nảy mầm, và việc sử dụng plasma lạnh hoặc nước hoạt hóa plasma (PAW) đã được chứng minh là mang lại nhiều cải thiện đáng kể. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc xử lý bằng plasma lạnh hoặc PAW có thể tác động tích cực đến chiều dài chồi, rễ, cũng như các chỉ số sinh trưởng khác. Trong nghiên cứu của Shohreh Khatami, xử lý plasma trong 30 giây và 60 giây giúp tăng chiều dài rễ và chồi của cây đậu Hà Lan và bí xanh (*Cucurbita pepo*), với hiệu quả cao nhất đạt được ở thời gian xử lý 30 giây [127]. Nghiên cứu của Stolarik và cộng sự cũng chỉ ra rằng plasma lạnh không chỉ cải thiện chiều dài rễ, chồi và trọng lượng khô, mà còn thúc đẩy quá trình sản xuất các hormone nội sinh như auxin và cytokinin [128]. Tương tự, Judee và các cộng sự phát hiện ra rằng tưới hạt đậu lăng bằng PAW hàng ngày giúp tăng chiều dài cây con lên 34% và 128% sau 3 và 6 ngày [129]. Kết quả tương tự được ghi nhận ở đậu đen và đậu xanh.

Tuy nhiên, tác động của plasma lạnh có thể thay đổi tùy thuộc vào liều lượng và đối tượng nghiên cứu. Ví dụ, ở cây con 15 ngày tuổi, nồng độ flavonoid

glycoside giảm sau hai lần xử lý plasma lạnh, nhưng hiệu quả quang hợp của cây cũng giảm, gây ra ảnh hưởng tiêu cực đến quá trình trao đổi chất [26]. Đối với cây đậu nành, việc xử lý bằng DBD plasma đã làm tăng 1,6 lần hoạt động của enzyme nitrogenase trong nốt sần và gấp đôi hàm lượng leghaemoglobin, dẫn đến hàm lượng nito trong nốt sần và thân tăng lần lượt 64% và 23%. Một nghiên cứu khác cho thấy trọng lượng rễ tăng 27% cùng với hàm lượng đường hòa tan và protein tăng lần lượt 16% và 25%. Kết quả tương tự cũng được báo cáo ở các loại cây khác như đậu đen và cỏ ba lá đỏ (*Trifolium pratense*). Plasma lạnh cũng được nghiên cứu trong bối cảnh ứng phó với điều kiện hạn hán. Tương tự, xử lý hạt giống cỏ linh lăng bằng plasma lạnh giúp tăng tỷ lệ nảy mầm và cải thiện khả năng thích nghi của cây con với các điều kiện hạn hán khác nhau. Tuy nhiên, liều lượng plasma lạnh cao hơn lại có tác động tiêu cực. Tương tự, Fadhlalmawla và nhóm nghiên cứu phát hiện ra rằng xử lý plasma lạnh ảnh hưởng đến chiều dài rễ, thân, trọng lượng tươi và khô của cây hồ lô ba (*Fenugreek*), nhưng kết quả không đồng nhất giữa các lần thử nghiệm [124].

5.1.4. Các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý hạt giống

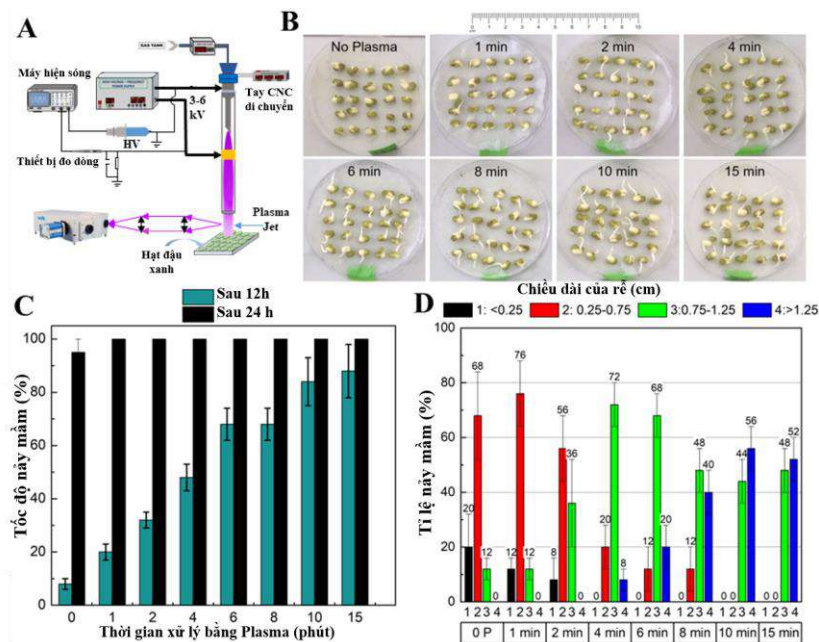
- Bước 1: Chuẩn bị hạt giống đỗ xanh: Chọn lọc các hạt có kích thước đồng đều, loại bỏ những hạt không đạt chất lượng.
- Bước 2: Sắp xếp hạt trên đĩa petri: Đặt hạt đều trên bề mặt đĩa, đảm bảo phân bố hợp lý để mỗi hạt nhận được tác động plasma đồng đều.
- Bước 3: Cài đặt hệ thống plasma jet: Điều chỉnh các thông số cần thiết của hệ thống (điện áp, tần số, tốc độ dòng khí, khoảng cách giữa đầu phát và hạt) theo yêu cầu thí nghiệm.
- Bước 4: Xử lý hạt bằng plasma jet: Tiến hành chiếu plasma lên hạt trong khoảng thời gian được xác định (ví dụ: 10 phút cho mỗi nhóm hạt).
- Bước 5: Ủ hạt trong điều kiện thích hợp: Sau xử lý, hạt được ủ trong tủ vi khí hậu với nhiệt độ ổn định (khoảng 28°C) và bổ sung nước định kỳ để giữ ẩm.
- Bước 6: Quan sát và ghi nhận: Theo dõi quá trình nảy mầm, đo lường tỷ lệ nảy mầm, chiều dài rễ và các chỉ số sinh trưởng khác.
- Bước 7: Phân tích kết quả: So sánh giữa nhóm hạt xử lý và nhóm đối chứng, từ đó đánh giá hiệu quả kích thích của plasma đối với sự phát triển của hạt.

Theo đó các bước này đã cung cấp cái nhìn tổng quan về quy trình xử lý hạt bằng plasma jet, giúp đảm bảo mỗi bước được thực hiện một cách có hệ thống nhằm đạt hiệu quả tối ưu trong kích thích nảy mầm và tăng trưởng của hạt giống.

5.2. Khảo sát và đánh giá hiệu quả nảy mầm hạt giống sau khi xử lý plasma

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát và nghiên cứu hiệu ứng kích thích hạt giống nảy mầm của hạt giá đỗ khi được xử lý bằng plasma lạnh. Plasma jet được tạo ra với các thông số: điện áp cao 5 kV, tần số 40 kHz và tốc độ dòng khí 400 sccm. Khoảng cách từ đầu phát plasma đến hạt là 5 cm (Hình 5.1A). Các hạt đỗ được lựa chọn cẩn thận để đảm bảo kích thước đồng đều và loại bỏ các hạt hỏng. Mỗi lần chiếu plasma được thực hiện với 25 hạt, sau đó các hạt được phân bố đều trên 1 đĩa petri. Để duy trì độ ẩm cần thiết, 5 ml nước được bổ sung vào mỗi 12 giờ. Đĩa petri được đặt trong tủ vi khí hậu ở nhiệt độ khoảng 28°C nhằm đảm bảo tất cả các hạt phát triển trong điều kiện ổn định và đồng nhất.

5.2.1. Hệ số nảy mầm



Hình 5.1. (A) Sơ đồ hệ plasma jet xử lý hạt đỗ. (B) Ảnh chụp hạt sau 24h và (C) Hệ số nảy mầm với các thời gian xử lý plasma khác nhau. (D) Ảnh hưởng của thời gian xử lý plasma đến chiều dài rễ ở giai đoạn nảy mầm. Cột sai số được tính từ 5 lần đo khác nhau (tổng số 125 hạt với mỗi thời gian chiếu plasma).

Quá trình nảy mầm và phát triển của rễ hạt đỗ xanh (giá đỗ) được cải thiện đáng kể sau khi được xử lý bằng plasma lạnh (Hình 5.1B). Sau 12 tiếng ủ trên vải cotton,

hệ số nảy mầm (được định nghĩa là tỷ lệ phần trăm số hạt nảy mầm trên tổng số hạt) tăng từ 8% đến 88% (tăng gấp 11 lần) khi các hạt được xử lý plasma trong 15 phút, so với nhóm hạt không xử lý plasma (Hình 5.1C).

5.2.2. Chiều dài của rễ non ngay sau khi nảy mầm

Sau 24 tiếng, tất cả các hạt đều đã nảy mầm, với sự gia tăng đáng kể về chiều dài rễ. Cụ thể, 70% hạt không xử lý có chiều dài rễ nằm trong khoảng 0,25-0,75 cm (nhóm 2 – màu đỏ), trong khi 70% hạt được xử lý plasma trong 4 phút có chiều dài rễ nằm trong khoảng 0,75-1,25 cm (nhóm 3 – màu xanh lá). Đáng chú ý, 60% hạt được xử lý plasma trong 10 phút đạt chiều dài rễ trên 1.25 cm (nhóm 4 – màu xanh nước biển) (Hình 5.1D).

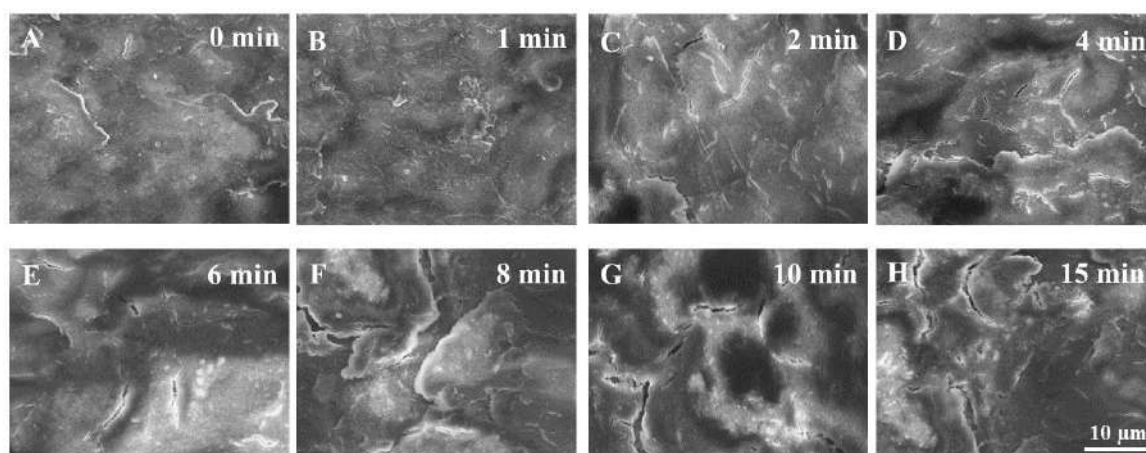
Để xác định thời gian chiếu plasma tối ưu cho hiệu quả kích thích phát triển lớn nhất, chúng tôi đã đo chiều dài mầm ở các thời điểm 12 giờ, 24 giờ, 36 giờ và 48 giờ sau khi xử lý plasma. Kết quả cho thấy sau 24 giờ, sự khác biệt về chiều dài mầm giữa nhóm hạt được xử lý plasma và không xử lý là rõ rệt nhất. Do đó, các hạt được xử lý plasma và ủ trong 24 giờ đã được chọn để tiếp tục khảo sát các thay đổi bề mặt và phân tích hàm lượng hormone kích thích tăng trưởng tự nhiên. Từ kết quả thực nghiệm, thời gian chiếu tối ưu được xác định là 10 phút cho 25 hạt, với công suất plasma là 1.2 W, tương đương với liều lượng plasma là 0.08 Wh trên mỗi hạt.

5.3. Cơ chế biến đổi vật lý và hóa sinh do xử lý plasma tạo ra

5.3.1. Những thay đổi vật lý trên bề mặt hạt sau khi xử lý plasma

Sau khi xử lý plasma, chúng tôi tiến hành khảo sát những thay đổi trên bề mặt lớp vỏ hạt (trong nghiên cứu này là hạt đỗ xanh). Kết quả cho thấy, xử lý plasma tạo ra một sự chuyển đổi rõ rệt từ trạng thái bề mặt chỉ dính ướt một phần sang gần như dính ướt hoàn toàn khi so sánh giữa hạt không được xử lý và hạt được xử lý bằng plasma jet. Ảnh SEM chụp bề mặt hạt đỗ cho thấy sự biến đổi rõ rệt theo thời gian xử lý plasma (Hình 5.2). Ở trạng thái ban đầu (0 phút), bề mặt hạt đỗ tương đối nhẵn và đồng nhất. Sau 1 phút xử lý plasma, bề mặt bắt đầu xuất hiện các vết rỗ nhỏ và thay đổi kết cấu nhẹ. Khi thời gian xử lý tăng lên từ 2 đến 6 phút, các vết rỗ và rãnh sâu hơn xuất hiện, làm bề mặt trở nên thô ráp và không đều. Ở các mốc 8 đến 15 phút, quá trình ăn mòn tiếp tục phát triển mạnh mẽ, dẫn đến sự phá hủy rõ nét cấu trúc bề mặt với nhiều lỗ hổng lớn và kết cấu gồ ghề, cho thấy plasma có tác động sâu sắc và gia tăng theo thời gian xử lý. Kết quả này minh chứng cho

khả năng làm thay đổi và làm tăng độ thô ráp của bề mặt hạt đỗ dưới tác động của plasma trong quá trình xử lý kéo dài.

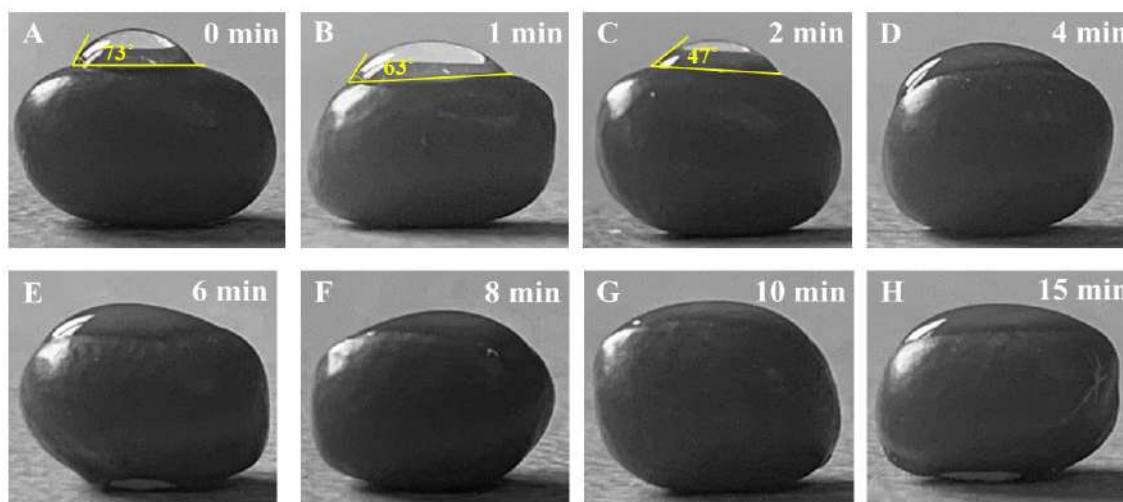


Hình 5.2. Ảnh SEM chụp bề mặt hạt đỗ khi chưa xử lý plasma (A) 0 phút, và sau khi xử lý plasma sau (B) 1 phút, (C) 2 phút, (D) 4 phút, (E) 6 phút, (F) 8 phút, (G) 10 phút và (H) 15 phút.

Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu gần đây, trong đó plasma lạnh đã được chứng minh là tạo ra sự thay đổi đáng kể về góc tiếp xúc (contact angle) trên bề mặt các loại hạt khác nhau. Sự cải thiện khả năng dính ướt, cùng với sự hình thành các vết nứt kích thước μm, có mối quan hệ tỷ lệ thuận với thời gian chiếu plasma.

Những thay đổi này làm tăng khả năng hấp thụ nước trên bề mặt hạt, góp phần thúc đẩy quá trình nảy mầm và phát triển của hạt nhanh hơn. Một nghiên cứu gần đây trên hạt đậu Hà Lan [130] cũng cho thấy hiệu ứng tương tự, với khả năng hấp thụ nước được cải thiện đáng kể sau khi được xử lý bằng plasma lạnh. Điều này củng cố giả thuyết rằng xử lý plasma có thể là một phương pháp hiệu quả trong việc kích thích quá trình nảy mầm và phát triển của hạt.

Hình 5.3 là ảnh chụp quá trình thay đổi góc tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt hạt đỗ theo thời gian xử lý plasma. Ban đầu, ở thời điểm 0 phút, giọt nước có góc tiếp xúc khoảng 73° , cho thấy bề mặt hạt đỗ có tính kỵ nước tương đối cao. Sau khi xử lý plasma, góc tiếp xúc giảm dần rõ rệt, lần lượt là 63° sau 1 phút và 47° sau 2 phút, thể hiện sự tăng dần tính ưa nước của bề mặt. Ở các thời điểm xử lý kéo dài hơn từ 4 phút đến 15 phút, giọt nước gần như lan rộng hoàn toàn trên bề mặt, cho thấy góc tiếp xúc giảm tới mức rất thấp hoặc không đo được, chứng tỏ bề mặt hạt đỗ trở nên cực kỳ ưa nước.



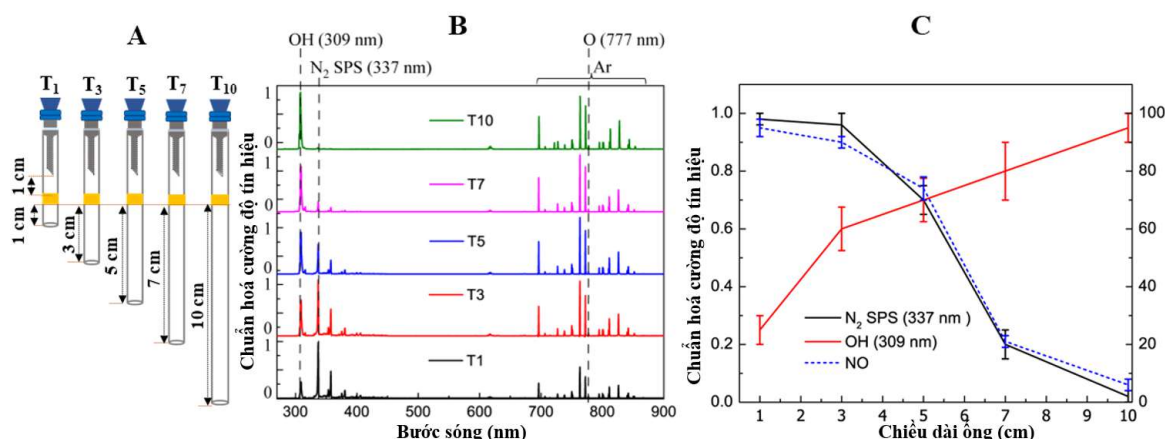
Hình 5.3. Ảnh chụp góc tiếp xúc giọt nước trên bề mặt hạt đỗ khi chưa xử lý plasma (A) 0 phút, và sau khi xử lý plasma sau (B) 1 phút, (C) 2 phút, (D) 4 phút, (E) 6 phút, (F) 8 phút, (G) 10 phút và (H) 15 phút.

5.3.2. Những biến đổi về mặt hóa sinh của hạt sau xử lý plasma

Mặc dù các thay đổi vật lý trên bề mặt hạt có xu hướng tỷ lệ thuận với thời gian xử lý plasma, thời gian chiếu plasma 10 phút đã mang lại hiệu quả kích thích tăng trưởng tối ưu. Điều này cho thấy, xử lý plasma không chỉ tác động đến các thay đổi vật lý mà còn ảnh hưởng đến các quá trình hoá sinh, đặc biệt là sự điều hoà các hormone tự nhiên liên quan đến sự tăng trưởng của hạt. Để làm rõ hơn vai trò của các gốc oxy hoá và nito hoạt tính (ROS/RNS) trong việc điều hoà hormone tăng trưởng và thúc đẩy quá trình nảy mầm, chúng tôi tiến hành điều chỉnh tỷ lệ ROS/RNS thông qua việc thay đổi chiều dài ống plasma.

5.3.2.1. Ảnh hưởng của chiều dài đầu phát plasma đến tỷ lệ RONS

Với cơ chế mới được phát hiện từ plasma jet, việc thay đổi chiều dài ống plasma giúp điều chỉnh tỷ lệ ROS/RNS một cách hiệu quả hơn so với các hệ plasma khác như phóng điện qua lớp điện môi (DBD) hay phóng điện hồ quang (gliding arc). 5 ống plasma được chế tạo với chiều dài lần lượt là 1, 3, 5, 7 và 10 cm, được ký hiệu là T1, T3, T5, T7 và T10 (Hình 5.4A). Kết quả phân tích phổ huỳnh quang cho thấy sự khác biệt đáng kể ở các đỉnh phát xạ của N_2 SPS (337 nm) và gốc $\bullet OH$ (309 nm) khi sử dụng các ống plasma khác nhau (Hình 5.4B), từ đó điều chỉnh tỷ lệ ROS/RNS (Hình 5.4C).



Hình 5.4. (A) Chiều dài các ống plasma khác nhau đã thử nghiệm. (B) Phổ huỳnh quang của plasma trong khoảng 270–900 nm. (C) Sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang của N₂ SPS (337 nm), gốc tự do OH (309 nm) and nồng độ NO vào các chiều dài ống plasma khác nhau.

Về cơ chế hóa sinh, nhóm nghiên cứu tập trung vào hormone sinh trưởng tự nhiên quan trọng của thực vật là gibberellic acid (GA₃). GA₃ là hormone giải phóng trạng thái “ngủ đông” và kích thích sự nảy mầm, phát triển. Hoạt động của những hormone này chi ảnh hưởng mạnh mẽ từ các yếu tố ngoại sinh, đặc biệt là nồng độ các chất hoạt động như hydro peroxide (H₂O₂), nitrat (NO₃⁻) và nitric oxit (NO) trong quá trình xử lý plasma. Để đánh giá tác động của plasma lên hormone tăng trưởng, nhóm nghiên cứu thực hiện chiết tách GA₃ từ hạt đỗ xanh trước và sau khi xử lý plasma. Quy trình chiết tách đã được trình bày trong mục 2.2.10. Để phân tách lượng gibberellic acid (GA₃), hệ sắc kí lỏng kết hợp phổ khối (LC-MS) được sử dụng như đã trình bày trong mục 2.2.9. Như vậy, T3 là chiều dài đầu phát plasma tối ưu, vừa tạo ra tỷ lệ ROS/RNS phù hợp, vừa kích hoạt quá trình sinh tổng hợp GA₃ hiệu quả nhất, từ đó hỗ trợ tốt nhất cho việc kết thúc quá trình ngủ đông và đẩy nhanh kích thích nảy mầm của hạt.

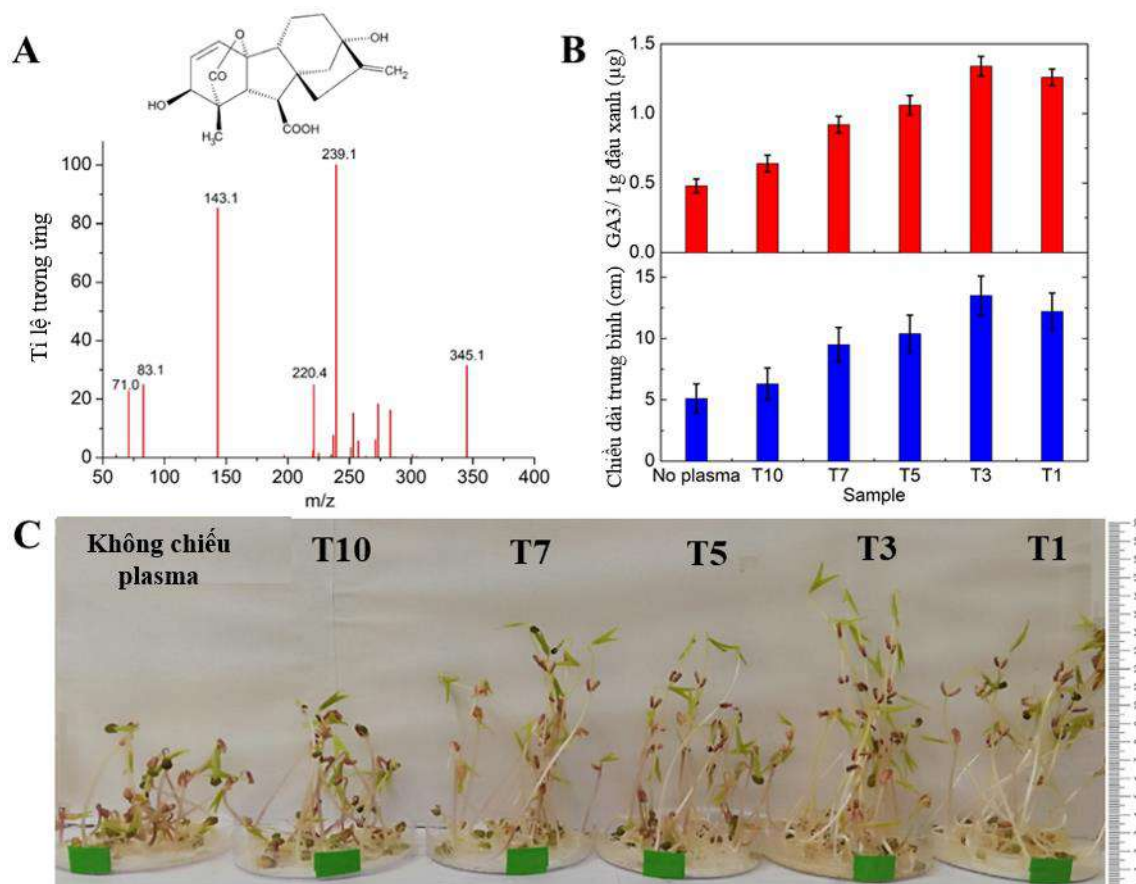
5.3.2.2. Ảnh hưởng của RONS đến sự điều hòa của hormone kích thích tăng trưởng tự nhiên

Trong quá trình chiết tách với hạt đỗ đen, màu sắc từ vỏ hạt hoà tan vào dung dịch chiết tách, gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Do đó, nhóm nghiên cứu chỉ tiến hành các phân tích hoá học trên mẫu chiết tách từ hạt đỗ xanh.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ các gốc hoạt hóa RNS/ROS đến sự điều hòa tự nhiên GA₃ trong hạt đỗ xanh, các hạt được xử lý bằng các ống plasma có

chiều dài khác nhau, trong khi thời gian chiếu plasma được cố định ở 10 phút – mức tối ưu đã xác định trước đó. Chiều dài mầm được theo dõi đến 96 giờ sau xử lý.

Kết quả phân tích phổ khối (Hình 5.5A) cho thấy, ngoài đỉnh chính tại 345.1 (m/z) là $^-$ ion, còn xuất hiện đỉnh phụ tại 239.1 (m/z) là $^-$ ion, phù hợp với phổ MS đã công bố trước đó. Điều này khẳng định chất chiết tách qua LC là GA₃.

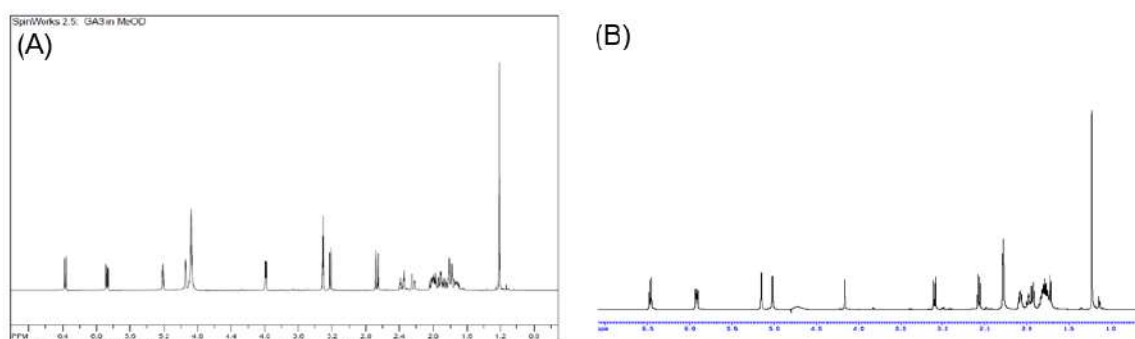


Hình 5.5. (A) Phổ MS (mass spectrum) từ dung dịch chiết tách và cấu trúc hóa học của gibberellic acid (GA₃). (B) Lượng GA₃ (μg) trong 1g hạt đỗ (màu đỏ, bên trên) và chiều dài trung bình của mầm cây (màu xanh, bên dưới) phụ thuộc vào chiều dài ống plasma. (C) Ảnh chụp các mẫu cây đỗ sau 96 giờ.

Nhóm nghiên cứu tiếp tục định lượng GA₃ (μg) trong 1 g hạt đỗ từ mỗi mẫu xử lý plasma. Kết quả (Hình 5.5B) cho thấy khi chiều dài ống plasma giảm (tỷ lệ RNS/ROS tăng), lượng GA₃ tự nhiên trong hạt cũng tăng. Lượng GA₃ đạt giá trị tối đa là 0.34 ± 0.07 μg/g với ống plasma dài 3 cm (T3). Theo dõi chiều mầm cây sau 96 giờ (Hình 5.5C), chúng tôi nhận thấy xu hướng thay đổi chiều dài mầm hoàn toàn trùng khớp với sự thay đổi lượng GA₃ (Hình 5.5B). Chiều dài mầm đạt giá trị

tối đa 13.5 ± 1.6 cm với ống plasma dài 3 cm, tương đương mức tăng xấp xỉ 3 lần so với mẫu không xử lý plasma.

Kết quả này chỉ ra rằng sự điều hoà lượng GA_3 , được kích thích bởi nồng độ NO trong plasma, là cơ chế hoá sinh dẫn đến hiệu ứng thúc đẩy nảy mầm và phát triển của hạt. Nhóm nghiên cứu đưa khuyến nghị mức nồng độ NO tối ưu từ 20-95 ppm, tương ứng với chiều dài ống plasma từ 1 đến 7 cm. Tuy nhiên, ở chiều dài ống plasma 1 cm (T1), tỷ lệ RNS/ROS quá cao có thể gây ra hiệu ứng stress. Nồng độ NO vượt ngưỡng tối ưu có thể làm gián đoạn quá trình điều hoà GA_3 thông qua mạng lưới tín hiệu thực vật, từ đó ức chế quá trình sinh tổng hợp GA_3 . Hiện tượng này đã được báo cáo trong một số nghiên cứu trước đó [86].



Hình 5.6. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR của gibberellic acid (GA_3) từ mẫu chiết tách và so sánh với phổ của mẫu chuẩn.

Theo các nghiên cứu tương tự về các hormone kích thích tăng trưởng tự nhiên, việc xác nhận chất chiết tách gibberellic acid (GA_3) cần được hỗ trợ bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR). Để thực hiện phép đo NMR, lượng mẫu cần thiết (khoảng 0,2 mL với nồng độ tối thiểu 0,1 mM) lớn hơn đáng kể so với yêu cầu của phép đo phổ khối (MS). Do đó, chúng tôi tiến hành tách chiết với khối lượng mẫu lớn hơn nhằm đáp ứng yêu cầu này.

Kết quả NMR thu được được đối chiếu với phổ NMR của chất chuẩn và xác nhận rằng chất chiết tách chính là gibberellic acid (GA_3) (Hình 5.6). Sự phù hợp này củng cố thêm độ tin cậy cho kết quả nghiên cứu của nghiên cứu.

5.4. Các thử nghiệm và các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý chất nhuộm

5.4.1. Các thử nghiệm ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý chất nhuộm

Ô nhiễm nước mặt và nước ngầm bởi hóa chất độc hại đang trở thành một thách thức nghiêm trọng trên toàn cầu. Các loại RONS (các gốc tự do giàu oxy và

nito hoạt hóa) sinh ra từ plasma đã được sử dụng rộng rãi để xử lý nhiều loại hóa chất độc hại, bao gồm các hợp chất hữu cơ, phenol, thuốc nhuộm và thuốc trừ sâu. Trong số các công nghệ plasma hiện có, plasma lạnh nổi bật nhờ khả năng loại bỏ độc tố mà không tạo ra chất gây ô nhiễm thứ cấp, biến nó thành một giải pháp thực tiễn trong xử lý ô nhiễm. Hijosa-Valseroa và nhóm nghiên cứu đã phát triển hệ thống plasma DBD ở áp suất khí quyển, minh họa khả năng phá hủy bisphenol A và tributyltin trong nước cất mà không sử dụng chất xúc tác phụ như O_3 hoặc H_2O_2 hay điều chỉnh pH [131]. Tính ổn định và vận hành dễ dàng của DBD khiến công nghệ này càng ngày được áp dụng rộng rãi.

Các yếu tố vật lý và hóa học trong plasma, như tia UV và sóng xung kích, đóng vai trò quan trọng trong việc phân hủy các hợp chất hữu cơ, với hiệu quả phụ thuộc vào thông số plasma. Hu và các cộng sự đã nghiên cứu quá trình phân hủy dimethoate và dichlorvos bằng DBD và cho thấy rằng các thông số như công suất xả và khoảng cách khe hở ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả xử lý [132]. Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng tốc độ phân hủy thuốc trừ sâu giảm khi nồng độ ban đầu của chất ô nhiễm tăng. Điều này có ý nghĩa quan trọng đối với việc phát triển các giải pháp xử lý nước thải chứa thuốc trừ sâu organophosphate.

Trong ngành công nghiệp xử lý nước thải, thuốc nhuộm azo và thuốc nhuộm muối là những mục tiêu xử lý phổ biến. Nhiều nhóm nghiên cứu nhận thấy rằng nồng độ ban đầu, chất điện phân và độ pH có tác động đáng kể đến hiệu quả xử lý [133]. Việc tối ưu hóa các thông số này có thể cải thiện hiệu quả phân hủy. Ngoài ra, plasma lạnh đã thu hút được sự quan tâm trong việc loại bỏ các dược phẩm trong nước, một vấn đề ngày càng nghiêm trọng do sự xuất hiện của các chất gây ô nhiễm này trong nước mặt và nước ngầm. Abdullahi và các cộng sự đã phát triển phương pháp kết hợp giữa tách khí và plasma lạnh để xử lý các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi như m-xylene và toluene, với mô hình hiệu quả loại bỏ đạt độ chính xác cao [134]. Một số nghiên cứu khác về phân hủy phenol bằng plasma dưới nước đã minh họa rằng các gốc OH và O_3 đóng vai trò chính trong quá trình oxy hóa. So với các phương pháp oxy hóa nâng cao (AOP) truyền thống khác, plasma lạnh đạt hiệu quả cao hơn và yêu cầu năng lượng thấp hơn, làm cho nó trở thành một giải pháp xử lý nước thải thay thế đầy hứa hẹn.

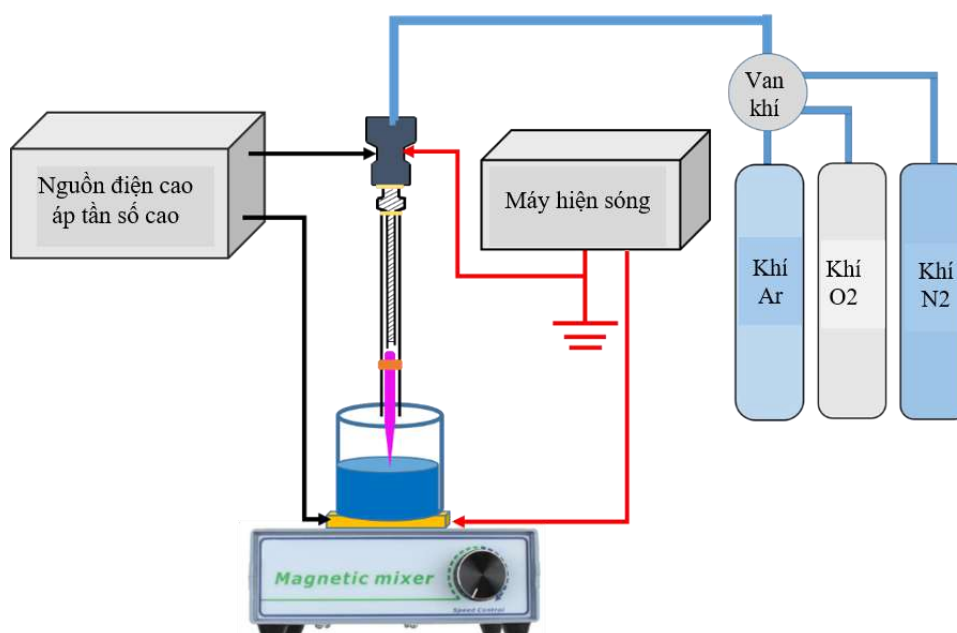
Các gốc phản ứng sinh ra từ plasma lạnh, như $\bullet OH$, H_2O_2 và O_3 , không chỉ tương tác bề mặt mà còn khuếch tán vào pha lỏng giúp tăng hiệu quả xử lý chất lỏng. Ví dụ, Qi và nhóm nghiên cứu đã sử dụng microplasma để phân hủy

dimethyl phthalate (DMP), một chất hóa dẻo gây ô nhiễm, và so sánh với các phương pháp khác như điện đông tụ và ozon hóa [135]. Hiệu quả xử lý phụ thuộc nhiều vào thời gian và công suất phát, với các gốc O_3 và $\bullet OH$ là tác nhân phản ứng chính. Một số nghiên cứu đã tập trung vào việc xử lý các dược phẩm nguy hiểm như carbamazepine, atenolol và ibuprofen. Liu và các cộng sự đã phát triển phương pháp plasma công suất thấp, cho thấy hiệu quả xử lý vượt trội so với carbamazepine, với việc tạo ra các oxit N giúp giảm các phản ứng dây chuyền từ O_3 [136]. Ibuprofen cũng được xử lý thành công bằng hệ plasma lạnh sử dụng xung phóng điện corona với hiệu suất loại bỏ hoàn toàn trong vòng 20 phút và khoáng hóa đạt 76% sau 1 giờ. Một hệ thống kết hợp plasma – ozon đã được đề xuất nhằm tăng cường hiệu quả xử lý thông qua quá trình truyền khối lượng O_3 do plasma tạo ra.

Những kết quả này đã chứng minh tiềm năng của plasma lạnh trong xử lý nước thải chứa các chất ô nhiễm hữu cơ, với ưu điểm vượt trội về hiệu quả năng lượng và tác động môi trường tối thiểu so với các phương pháp truyền thống.

5.4.2. Các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý chất nhuộm

Hình 5.7 mô tả cách bố trí một thí nghiệm xử lý dung dịch chất màu bằng hệ plasma jet được sử dụng trong nội dung nghiên cứu này.



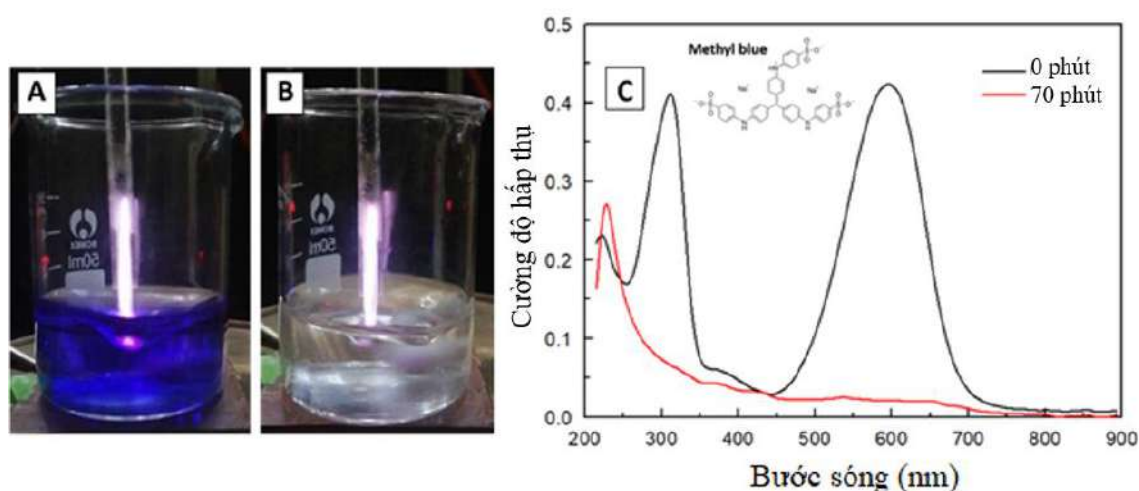
Hình 5.7. Thiết lập của hệ plasma jet được sử dụng để phân hủy dung dịch chất màu.

Quy trình thực hiện được chia thành các bước sau:

1. Khởi động hệ plasma jet và thiết lập các thông số hoạt động:
2. Chuẩn bị dụng cụ và mẫu thí nghiệm: Cốc thí nghiệm và dung dịch Methyl blue (MB) được chuẩn bị. Sau đó, cốc chứa dung dịch được khuấy đều bằng máy khuấy từ với tốc độ 450 vòng/phút trong suốt quá trình thí nghiệm.
3. Xử lý dung dịch MB bằng hệ plasma jet: Hệ plasma jet được chiếu trực tiếp vào dung dịch MB trong thời gian 10 phút, sau đó dừng 1 phút để đảm bảo sự ổn định của hệ trước khi tiếp tục. Quá trình này thực hiện liên tục để đảm bảo hiệu quả xử lý cao nhất.
4. Lấy mẫu và phân tích kết quả: Mẫu dung dịch sau xử lý được đo phổ hấp thụ UV-Vis và phân tích kết quả, đánh giá hiệu quả phân huỷ chất màu của hệ plasma jet.

5.5. Khảo sát và đánh giá hiệu quả phân huỷ chất nhuộm

5.5.1. Tốc độ phân huỷ dung dịch Methyl blue



Hình 5.8. Dung dịch Methyl blue (MB) được xử lý bởi hệ Plasma jet trong thời gian 70 phút: (A) Thời gian 0 phút; (B) Thời gian 70 phút; (C) Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl blue tại 0 phút và 70 phút được xử lý bằng Plasma jet.

Kết quả phân huỷ dung dịch MB trong các khoảng thời gian từ 0 phút đến 70 phút được trình bày trong Hình 5.8. Dựa trên Hình 5.8A và 5.8B, tại thời điểm ban đầu, dung dịch MB có màu xanh đặc trưng. Sau 70 phút được xử lý bằng hệ plasma jet, dung dịch đã mất màu hoàn toàn. Để đánh giá chi tiết, dung dịch trước và sau xử lý được đo phổ hấp thụ UV-Vis. Kết quả cho thấy hai đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 310

nm và 600 nm của dung dịch ban đầu đã hoàn toàn biến mất sau quá trình xử lý. Điều này chứng tỏ rằng phương pháp plasma lạnh có khả năng phân huỷ hoàn toàn dung dịch chất màu MB một cách hiệu quả.

Hiệu suất phân huỷ (H_{ph}) của MB theo thời gian dựa vào công thức sau [137]:

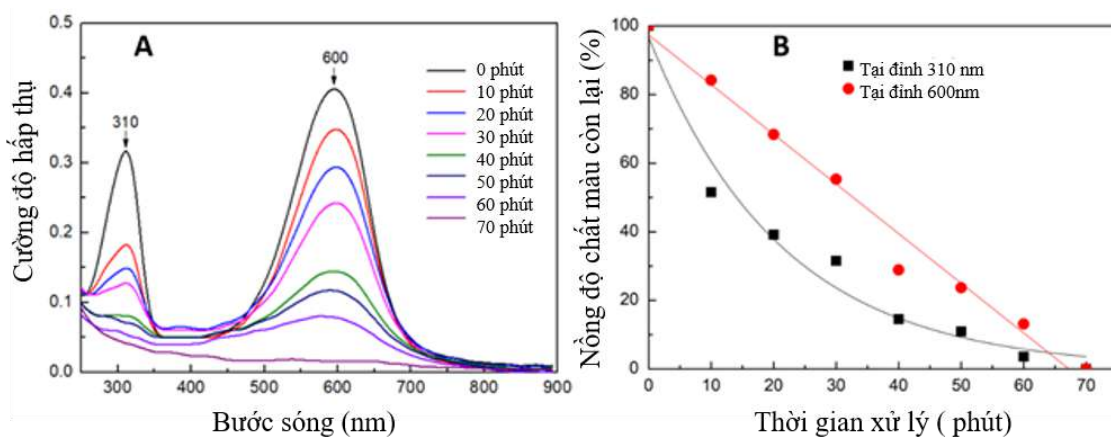
$$H_{ph} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (\text{pt 5.1})$$

trong đó: C_0 : nồng độ của dung dịch Methyl blue tại thời điểm ban đầu với $t = 0$.

C_t : nồng độ của dung dịch Methyl blue còn lại sau thời gian xử lý t phút

Hiệu suất này cho phép tính toán tỷ lệ phần trăm nồng độ dung dịch chất màu còn lại so với nồng độ ban đầu. Sự suy giảm tỷ lệ này phản ánh tốc độ phân huỷ của chất màu theo thời gian, từ đó đánh giá mức độ hiệu quả của quá trình xử lý.

Từ kết quả thu được ở Hình 5.9, có thể quan sát thấy sự suy giảm khác biệt về cường độ hấp thụ tại hai đỉnh hấp thụ đặc trưng: 310 nm và 600 nm [138]. Đỉnh tại 310 nm phản ánh các cấu trúc vòng Aromatic trong phân tử Methyl blue, trong khi đỉnh tại 600 nm liên quan đến các liên kết C-O, C-N và C-C, thường gắn với các nhóm chức mang màu n-ethyl. Như vậy, với sự suy giảm cường độ tại 2 đỉnh 310 nm và 600 nm, chúng tôi tính toán được hai tốc độ phân huỷ khác nhau: k_{p1} đặc trưng cho tốc độ phân huỷ vòng thơm (tính tại đỉnh 310 nm) và k_{p2} đặc trưng cho tốc độ mất màu (tính tại đỉnh 600 nm).



Hình 5.9. (A) Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl blue trong thời gian xử lý từ 0 - 70 phút; (B) Tỷ lệ phần trăm chất màu còn lại theo thời gian xử lý plasma.

Từ những dữ liệu phổ hấp thụ trong Hình 5.9A, chúng tôi đã tính toán và nhận thấy rằng suy giảm cường độ hấp thụ tại đỉnh 310 nm tuân theo quy luật hàm mũ, được mô tả bằng phương trình sau:

$$C_t = C_0 e^{-k_{p1}t} \quad (\text{pt 5.2})$$

trong đó: C_t : nồng độ chất màu thu được sau thời gian xử lý t phút, C_0 : nồng độ chất màu ban đầu tại thời điểm $t = 0$, k_{p1} : hằng số đặc trưng cho tốc độ phân hủy (k_{p1} càng lớn thì tốc độ phân hủy càng nhanh).

Sau khi khớp số liệu với hàm đặc trưng, chúng tôi đã xây dựng được đồ thị mô tả quá trình phân hủy tại đỉnh 310nm, được trình bày trong Hình 5.9B. Đối với đỉnh 310 nm (chấm đen), quá trình suy giảm tuân theo quy luật hàm mũ, được biểu diễn bằng đường cong màu đen nét liền với hằng số $k_{p1} = 0,05$ và hệ số xác định $R^2 = 0,97$.

Trong khi đó, sự suy giảm cường độ tại đỉnh 600 nm, đại diện cho tốc độ mất màu của chất màu, cho thấy mối quan hệ tuyến tính và tuân theo quy luật hàm bậc nhất (phương trình 5.3). Phương trình hàm bậc nhất này được mô tả bởi đường thẳng màu đỏ trên Hình 5.9B, với hệ số $k_{p2} = 1,44$ và hệ số xác định $R^2 = 0,98$.

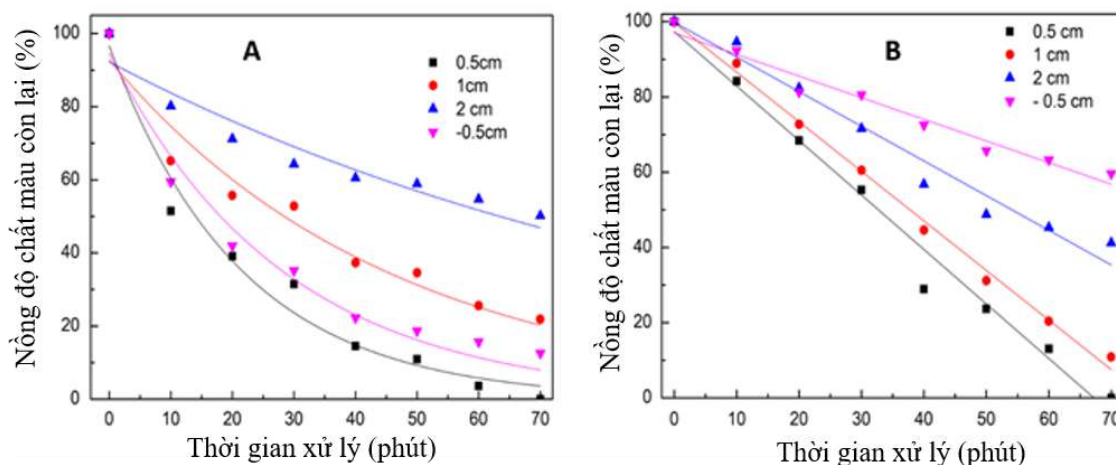
$$\frac{C_t}{C_0} = -\left(\frac{k_{p2}}{C_0}\right)t + 1 \quad (\text{pt 5.3})$$

(Với k_{p2} : là hằng số đặc trưng cho tốc độ mất màu, trong đó k_{p2} càng lớn thì tốc độ mất màu càng nhanh).

Mô hình động học bậc một được chọn cho quá trình phá vỡ vòng thơm do phản ứng này thường tuân theo cơ chế phản ứng phân tử, với tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với nồng độ chất phản ứng. Quá trình này có thể mô tả chính xác bằng phương trình động học bậc một, khi các gốc tự do (ROS) tấn công vào cấu trúc vòng thơm và phá vỡ liên kết π . Trong khi đó, quá trình mất màu của chất nhuộm lại chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố, bao gồm cả sự thay đổi nồng độ chất nhuộm và sự tương tác với các tác nhân oxy hóa. Mô hình động học bậc zero phù hợp với phản ứng mất màu, trong đó tốc độ mất màu có thể được coi là không phụ thuộc vào nồng độ chất nhuộm khi phản ứng đạt đến trạng thái bão hòa, hoặc khi tốc độ phản ứng được điều khiển bởi yếu tố khác ngoài nồng độ chất nhuộm (như sự có mặt của chất xúc tác). Cả hai mô hình này đều phản ánh đúng bản chất của các quá trình phản ứng trong nghiên cứu, và việc lựa chọn chúng dựa trên sự quan sát thực nghiệm và tính chất động học của từng phản ứng cụ thể.

5.5.2. Khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch

Hệ Plasma hoạt động ở chế độ công suất cao và đạt độ ổn định cao, với giá trị điện áp đầu (DC) vào $U = 12 \text{ V}$ và tần số cộng hưởng cực đại $f = 33 \text{ kHz}$. Các thông số của hệ plasma jet đã được tối ưu hóa nhằm tăng tốc độ phân huỷ dung dịch. Các yếu tố được điều chỉnh bao gồm: (1) khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch và (2) tốc độ dòng khí.



Hình 5.10. Tốc độ phân huỷ (A) tại đỉnh 310 nm và (B) tại đỉnh 600 nm khi thay đổi khoảng cách chiếu d : 0,5cm; 1 cm; 2 cm; - 0,5 cm.

Thông số khoảng cách (d) từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch chất màu đã được thay đổi nhằm thay đổi diện tích tiếp xúc giữa chùm tia plasma với dung dịch và không khí xung quanh. Mục tiêu chính của việc điều chỉnh này là tối ưu hoá sự hình thành các gốc oxy hoá mạnh trong quá trình xử lý.

Cụ thể, các giá trị d được thiết lập lần lượt là: 0,5 cm, 1 cm, 2 cm và -0,5 cm (đầu plasma ngập dưới bề mặt dung dịch 0,5 cm). Với mỗi giá trị d , chúng tôi tiến hành thí nghiệm trong thời gian 70 phút, thu thập mẫu dung dịch sau xử lý, phân tích kết quả, và khớp dữ liệu với các hàm đặc trưng, như được trình bày trong Hình 5.10.

Bảng 5.1 liệt kê những giá trị của hệ số k_{p1} (đặc trưng cho tốc độ phân huỷ) và k_{p2} (đặc trưng cho tốc độ mất màu) cùng với giá trị của hệ số xác định R^2 trong mỗi điều kiện khoảng cách d khác nhau, sau khi đã được làm khớp với hàm tương ứng. Thông số tại Bảng 01 cho thấy, với khoảng cách $d = 0,5 \text{ cm}$ là tối ưu nhất cho hệ số k_{p1} và k_{p2} cao nhất.

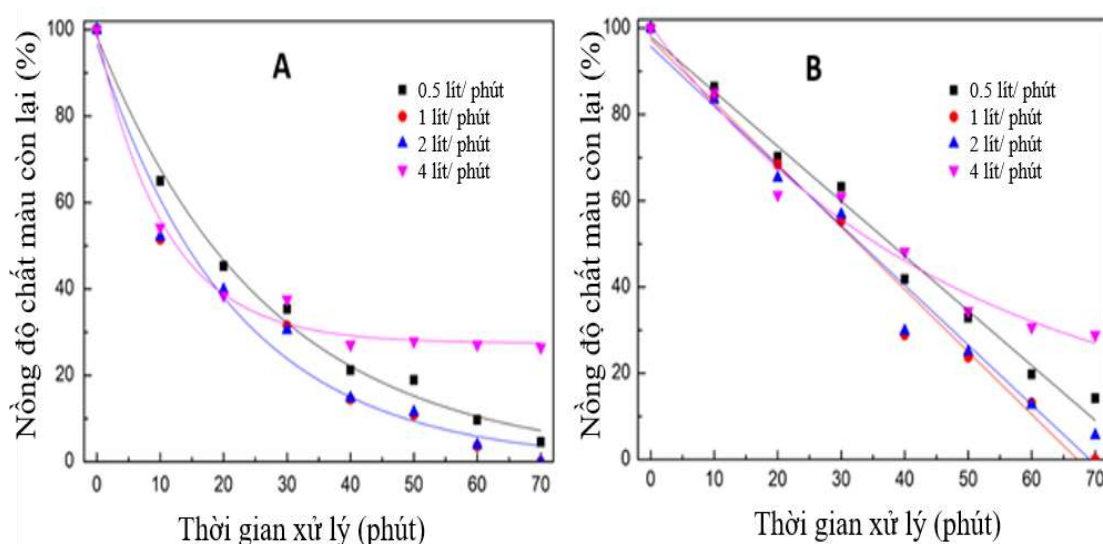
Theo đó bảng này được thể hiện như sau:

Bảng 5.1. Tốc độ phân hủy, hệ số xác định tại hai đỉnh 310 nm và 600 nm.

Khoảng cách	Tốc độ phân hủy tại đỉnh 310 nm k_{p1}	Hệ số xác định R2 của k_{p1}	Tốc độ phân hủy tại đỉnh 600 nm k_{p2}	Hệ số xác định R2 của k_{p2}
0,5 cm	0,05	0,97	1,45	0,98
1 cm	0,021	0,95	1,31	0,99
2 cm	0,01	0,92	0,92	0,98
- 0,5 cm	0,035	0,97	0,58	0,96

Khoảng cách $d = 0,5$ cm đạt hiệu suất cao nhất do các yếu tố sau: khi khoảng cách d tăng lên, diện tích tiếp xúc và độ xuyên sâu của chùm tia plasma vào dung dịch bị giảm, dẫn đến hiệu quả xử lý thấp hơn. Ngược lại, khi đầu tia plasma bị nhúng chìm trong nước ($d < 0$), quá trình hình thành các gốc tự do bị hạn chế do môi trường nước cản trở sự tương tác giữa tia plasma và không khí, làm giảm nồng độ các tác nhân oxy hoá mạnh.

5.5.3. Ảnh hưởng của tốc độ khí



Hình 5.11. Tốc độ phân hủy tại (A) đỉnh 310nm và (B) tốc độ mất màu tại đỉnh 600 nm với tốc độ khí: 0.5 lít/phút; 1 lít/phút; 2 lít/phút; 4 lít/phút.

Trong phần này, các tốc độ dòng khí khác nhau được khảo sát nhằm tăng cường tương tác giữa tia plasma với môi trường, từ đó tạo ra nhiều gốc oxy hoá mạnh hơn so. Các tốc độ dòng khí được khảo sát bao gồm: 0.5 lít/phút; 1 lít/phút; 2 lít/phút; 4 lít/phút và kết quả thu được được trình bày trong Hình 5.11.

Rõ ràng, tốc độ 1 lít/phút và 2 lít/phút đều đạt hiệu quả phân huỷ cao nhất ở cả hai đỉnh phổ, với tốc độ phân huỷ tương đương nhau. Ngược lại, tốc độ 4 lít/phút làm giảm hiệu quả xử lý do tốc độ khí quá lớn, khiến dung dịch bị bay hơi nhanh hơn và nồng độ MB tăng cao cục bộ. Với tốc độ 0,5 lít/phút, cường độ tia plasma suy yếu, làm giảm tốc độ tạo gốc oxy hoá mạnh, dẫn đến hiệu quả phân huỷ thấp hơn.

Từ các kết quả khảo sát, nhóm nghiên cứu đã tối ưu hoá thông số hoạt động của hệ plasma jet để đạt hiệu suất phân huỷ dung dịch MB cao nhất, bao gồm khoảng cách $d=0,5\text{cm}$ và tốc độ khí 1 lít/phút.

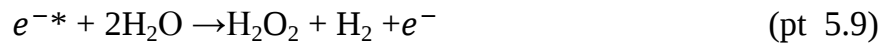
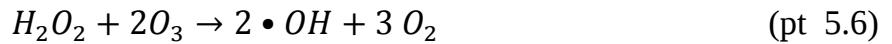
5.6. Cơ chế phân huỷ chất nhuộm bằng công nghệ plasma lạnh

Các chất phản ứng và gốc tự do hoạt động được tạo ra trong quá trình phóng điện tạo ra plasma là các thành phần chính tham gia hỗ trợ quá trình phân huỷ các chất gây ô nhiễm trong nước và nước thải. Tuy nhiên, trong một quá trình phát plasma điển hình, các phản ứng hóa học rất phức tạp và liên quan đến nhiều chất hoạt động với thời gian sống và thế oxy hóa khác nhau.

Có thể thấy hai tác động riêng biệt từ quá trình phóng điện plasma trong quá trình phân huỷ các chất ô nhiễm trong nước và nước thải. Đó là, các tác động trực tiếp do va chạm electron và các tác động khác do ion tạo ra, cũng như các chất phản ứng hoá học tại chỗ được tạo ra thông qua quá trình quang phân và nhiệt phân. Tuy nhiên, dưới ảnh hưởng của một số chất phản ứng có khả năng khử như các electron trong nước (e^-) và các gốc $\bullet\text{H}$, các con đường phân huỷ khử cũng có thể hỗ trợ quá trình phân huỷ chất ô nhiễm. Plasma được tạo ra trong pha khí tiếp xúc trực tiếp với bề mặt chất ống tạo ra một lượng lớn ROS và RNS. Trong cấu hình phóng điện trong pha khí – lồng kết hợp, các chất có khả năng phản ứng cao (như $\bullet\text{OH}$, H_2O_2) được tạo ra để giải quyết quá trình phân huỷ các chất ô nhiễm phức tạp trong môi trường lỏng. Phóng điện plasma trong môi trường lỏng tạo ra các chất hoạt động trực tiếp trong chất lỏng chứa các chất ô nhiễm. Ngoài ra, nhiều gốc được kích thích bằng điện và dao động, các nguyên tử và phân tử ổn định về mặt nhiệt động lực học được tạo ra trong hệ phản ứng trong quá trình phóng điện plasma để góp phần phân huỷ chất ô nhiễm. Ví dụ, các phân tử nước bị kích thích trong quá trình phóng điện

plasma và phân ly thành các gốc hydro và hydroxyl. Các gốc hydroxyl được kích thích bằng điện và rung động và kết hợp với nhau để tạo thành các phân tử hydro peroxide. Một cơn đường tương tự xảy ra khi các phân tử oxy (khi khí hoạt động là không khí hoặc oxy) phân tán thành các nguyên tử oxy, bị kích thích điện, hỗ trợ hình thành các phân tử ozon, hydro peroxide và các gốc hydroxyl.

Trong quá trình hoạt động, chùm tia plasma tạo ra nhiều thành phần phản ứng khác nhau, bao gồm các electron (e^-), bức xạ UV, các dạng oxy hoá hoạt tính (ROS), các dạng nito hoá hoạt tính (RNS), ozone (O_3)... Trong số đó, các tác nhân oxy hoá mạnh như $\bullet OH$, $\bullet O_2^-$, H_2O_2 , $\bullet O$... đóng vai trò quan trọng trong các phản ứng phân huỷ. Mỗi tác nhân này có cơ chế hình thành, thời gian tồn tại trong chùm tia plasma và dung dịch khác nhau. Dưới đây là các phương trình hoá học minh hoạ quá trình hình thành các tác nhân oxy hóa mạnh dưới tác động của chùm tia plasma jet:

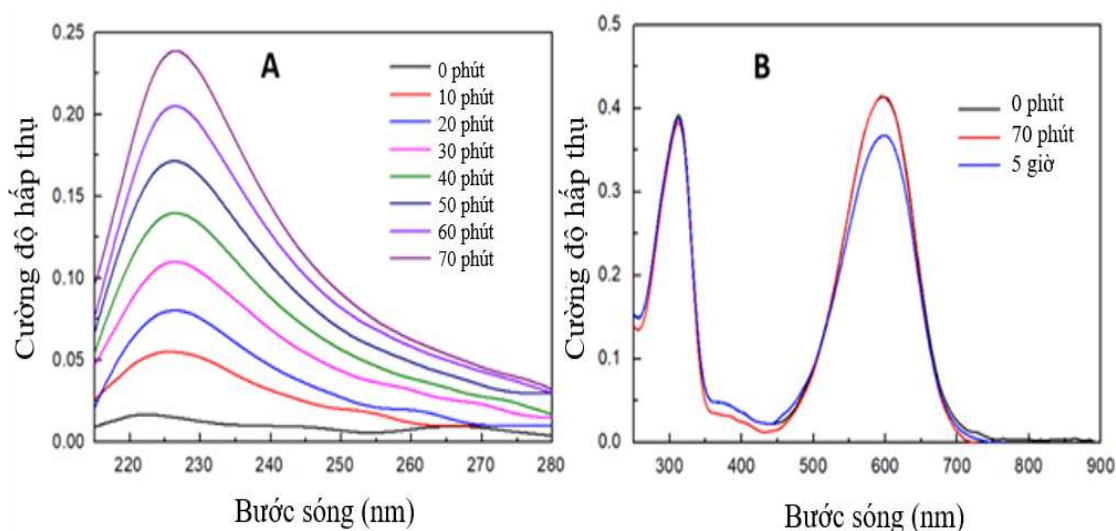


Theo các phương trình trên, các sản phẩm sinh ra đó là H_2O_2 , $\bullet OH$, $\bullet O_2^-$. Ba sản phẩm này là các tác nhân phổ biến để phân huỷ các chất màu khác nhau trong các phương pháp xử lý khác như quang xúc tác, sinh học....

5.6.1. Ảnh hưởng của H_2O_2

Theo phương trình (5.9) và (5.10), H_2O_2 được hình thành trong quá trình chùm tia Plasma tiếp xúc với dung dịch và tồn tại trong dung dịch với thời gian dài nhất trong số các gốc oxy hóa mạnh mà Plasma tạo thành [139].

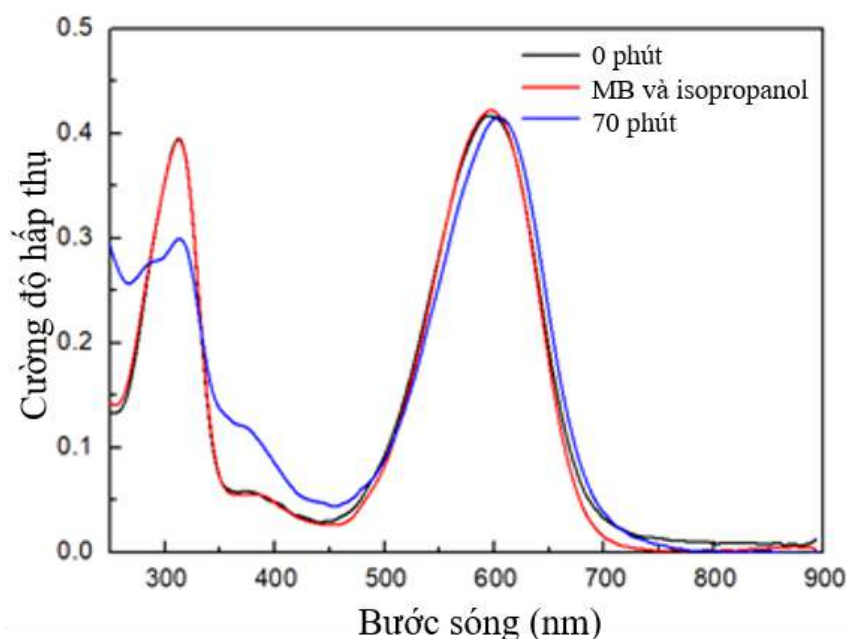
H_2O_2 có đỉnh hấp thụ tại bước sóng 225nm, do đó chúng tôi có thể định lượng H_2O_2 tạo ra theo thời gian chiếu Plasma thông qua sử dụng phép đo phổ hấp thụ. Nhóm nghiên cứu tiến hành thí nghiệm chiếu Plasma jet vào 20 ml nước cất trong khoảng thời gian từ 0 đến 70 phút. Hình 5.12 đã thể hiện giá trị cường độ tín hiệu của H_2O_2 thu được sau các khoảng thời gian chiếu. Chúng tôi đã tính toán được lượng H_2O_2 có thể sinh ra sau 70 phút chiếu plasma là 24 mg/l.



Hình 5.12. (A) Phổ hấp thụ của H_2O_2 thu được sau khi chiếu plasma vào nước cất trong thời gian 0 – 70 phút; (B) Phổ hấp thụ của 30ppm dung dịch Methyl blue sau 70 phút, 5 giờ phản ứng với dung dịch H_2O_2 nồng độ 24 mg/l.

Để thấy được vai trò của H_2O_2 trong quá trình phân hủy Methyl blue, chúng tôi tiến hành thí nghiệm cho dung dịch Methyl blue nồng độ 30 ppm phản ứng với 20ml dung dịch H_2O_2 có nồng độ 24 mg/l, sau đó quan sát trong khoảng thời gian 70 phút. Kết quả thí nghiệm được thể hiện tại Hình 5.12B, cho thấy giá trị phổ hấp thụ của Methyl blue trước và sau 70 phút phản ứng gần như không đổi. Từ đó, chúng tôi đưa ra kết luận: H_2O_2 không tham gia trong quá trình Plasma jet xử lý dung dịch chất màu Methyl blue. Nhưng sau khi dừng chiếu Plasma, lượng H_2O_2 được tạo ra bởi plasma vẫn tiếp tục phản ứng, khiến cho dung dịch Methyl blue bị mất màu trong khoảng thời gian rất dài (lớn hơn 5 giờ đồng hồ) như Hình 5.12B.

5.6.2. Ảnh hưởng của $\bullet\text{OH}$ (hydroxyl radicals)



Hình 5.13. Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl blue phân hủy bởi Plasma jet khi có mặt isopropanol.

$\bullet\text{OH}$ là gốc hydroxyl - một sản phẩm được sinh ra trong quá trình chiếu Plasma theo các phương trình từ (1) đến (4), nó có thể chuyển hóa và hình thành nên nhiều các sản phẩm thứ cấp tiếp theo như H_2O_2 hoặc $\bullet\text{HO}_2$ (theo phương trình (7) và (8)).

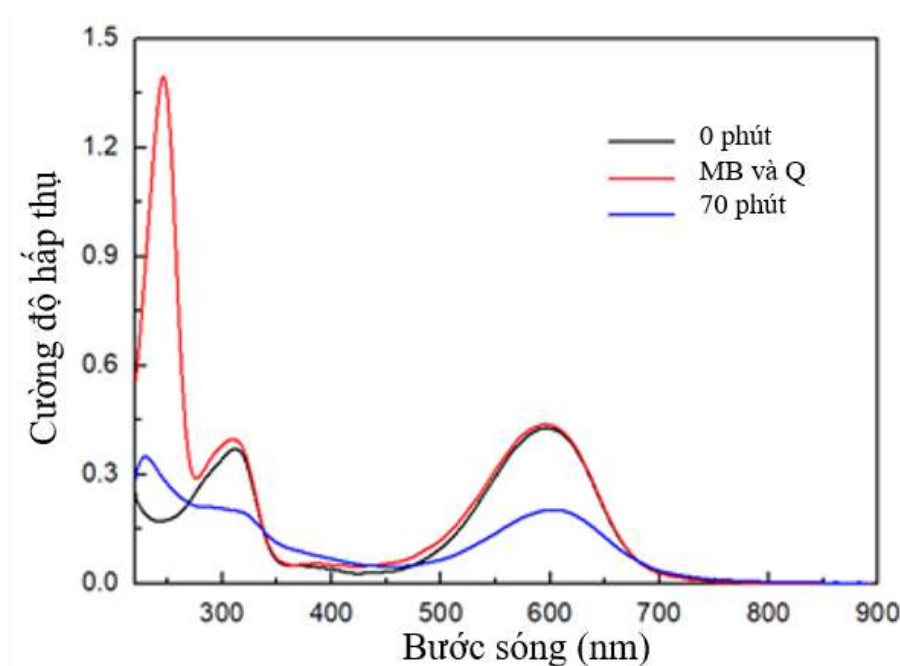
$\bullet\text{OH}$ rất khó có thể định lượng trực tiếp trong quá trình chiếu Plasma. Do vậy, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm xác định ảnh hưởng của $\bullet\text{OH}$ tới quá trình phân hủy bằng cách cho thêm 400 μl isopropanol là chất hóa học rất nhạy với gốc hydroxyl (khi có các gốc $\bullet\text{OH}$ xuất hiện, thì chất này sẽ phản ứng ngay lập tức) vào trong dung dịch chất màu Methyl blue, sau đó đem hỗn hợp dung dịch xử lý bằng Plasma. Isopropanol sẽ phản ứng với tất cả các gốc $\bullet\text{OH}$ được sinh ra trong 70 phút chiếu Plasma. Kết quả thu được được thể hiện trong Hình 5.13 ở trên.

Phổ hấp thụ của Methyl blue tại thời điểm 0 phút trùng khớp với phổ của dung dịch Methyl blue khi được cho thêm 400 μl isopropanol. Đối với phổ hấp thụ của dung dịch sau 70 phút xử lý bằng Plasma: giá trị tại đỉnh 600 nm không hề bị suy giảm, có độ dịch đỉnh khoảng 5 nm; cường độ tín hiệu tại đỉnh 310 nm giảm 24,2% so với tín hiệu ban đầu. Như vậy, $\bullet\text{OH}$ là tác nhân ảnh hưởng chính đến quá

trình phân hủy dung dịch Methyl blue, đặc biệt là ảnh hưởng toàn bộ tới quá trình mất màu.

5.6.3. Ảnh hưởng của $\bullet O_2^-$ (superoxide radicals anion)

Tương tự như phương pháp đánh giá ảnh hưởng của $\bullet OH$ trong quá trình phân hủy Methyl blue, nhóm nghiên cứu cũng tiến hành thí nghiệm cho thêm 500 μl dung dịch 1,4-benzoquinone (Q) vào 20 ml dung dịch Methyl blue, sau đó tiến hành chiếu trong thời gian 70 phút. Kết quả được thể hiện ở Hình 5.14 như sau:



Hình 5.14. Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl blue phân hủy bởi plasma jet khi có mặt 1,4- benzoquinone.

Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl blue ngay sau khi cho thêm 500 μl dung dịch 1,4 – benzoquinone có sự thay đổi: xuất hiện thêm một đỉnh mới tại bước sóng 250 nm, cường độ tín hiệu tại các đỉnh phổ 310 và 600 nm đều cao hơn. Sau khoảng thời gian chiếu 70 phút, kết quả thu được là: giá trị đỉnh phổ tại 310 nm giảm 42.5%; tại 600 nm giảm 45.5%. Theo phương trình (9) và (10) trong quá trình phản ứng $\bullet O_2^-$ cũng góp phần tạo ra $\bullet OH$. Như vậy, sự ảnh hưởng của $\bullet O_2^-$ tới quá trình phân hủy chất màu Methyl blue ít hơn so với $\bullet OH$.

Từ đó, nhóm nghiên cứu đưa ra kết luận: $\bullet OH$ là gốc oxy hóa mạnh và có sự ảnh hưởng chính trong quá trình phân hủy và hoàn toàn quyết định quá trình mất màu của dung dịch Methyl blue; $\bullet O_2^-$ cũng có vai trò trong quá trình phân hủy và

làm mất màu dung dịch; H_2O_2 gần như không có vai trò phân hủy dung dịch chất màu Methyl blue trong thời gian chiếu Plasma.

Sau thời gian xử lý đến khi dung dịch hoàn toàn mất màu, và khi đo phổ hấp thụ thấy được sự biến mất của hai đỉnh phổ tại 310nm và 600nm. Chúng tôi tiếp tục đo chỉ số COD (chemical oxygen demand) của dung dịch sau khi xử lý thì thấy chỉ số này có giá trị COD = 42,52 (mg/l). Giá trị COD trên đã nằm trong ngưỡng cho phép của chỉ số tối đa của COD = 75 (mg/l) cho nước thải dệt màu công nghiệp theo QCVN 13-MT:2015/BTNMT (Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp dệt nhuộm).

Các phép thử thống kê (ví dụ như p-value từ phép thử ANOVA) có thể làm tăng tính chặt chẽ và thuyết phục của kết quả. Tuy nhiên, do giới hạn về thời gian và tài nguyên, các phân tích thống kê này chưa thể thực hiện trong luận án hiện tại. Những phép thử này sẽ được thực hiện trong các nghiên cứu tiếp theo của nghiên cứu sinh.

5.7. Kết luận chương 5

Trong chương này, nghiên cứu về kích thích nảy mầm hạt giống cho thấy, việc xử lý plasma jet không chỉ cải thiện được tính chất bề mặt của hạt (giúp tăng khả năng hấp thụ nước) mà còn thúc đẩy quá trình nảy mầm và sự phát triển của cây con thông qua cơ chế điều hòa các hormone tự nhiên như gibberellic acid (GA_3). Trong nghiên cứu kích thích nảy mầm, plasma jet đã làm tăng hệ số nảy mầm gấp 11 lần sau 12 giờ và chiều dài cây mầm gần 3 lần sau 96 giờ. Năng lượng plasma tối ưu cung cấp cho mỗi hạt là 0.08 Wh, với nồng độ NO từ 20–95 ppm. Ngoài ra, xử lý plasma cải thiện đáng kể khả năng dính ướt và tạo ra các vết nứt nhỏ trên bề mặt hạt, giúp tăng khả năng hấp thụ nước. Việc chiết tách và phân tích hormone gibberellic acid (GA_3) qua MS và NMR cho thấy NO trong tia plasma điều hòa GA_3 , kích thích nảy mầm và tăng trưởng cây mầm.

Với nghiên cứu về phân hủy chất màu, các thông số của hệ plasma jet đã được sử dụng bao gồm: điện áp đầu vào $U = 12\text{V} - \text{DC}$, tần số $f = 33\text{ kHz}$, tốc độ khí 1 lít/phút, khoảng cách từ đầu chiếu Plasma đến bề mặt dung dịch là 0.5cm giúp cho phân hủy 20 ml dung dịch chất màu Methyl blue có nồng độ 30ppm trong khoảng thời gian 55 phút. Sau thời gian xử lý, dung dịch còn lại hoàn toàn mất màu, tiếp đó được đo phổ hấp thụ và thấy được sự biến mất của hai đỉnh phổ tại 310nm và 600nm. Nhóm nghiên cứu tiếp tục đo chỉ số COD (chemical oxygen demand) của dung dịch sau khi xử lý thấy chỉ số này có giá trị COD = 42,52 (mg/l).

Giá trị COD trên đã nằm trong ngưỡng cho phép của chỉ số tối đa của COD = 75 (mg/l) cho nước thải dệt màu công nghiệp theo QCVN 13-MT:2015/BTNMT (Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp dệt nhuộm).

Các kết quả nghiên cứu trong chương này đã được công bố trên các tạp chí Applied Sciences (IF 2.5) [55], Materials Advances (IF 5.2) [140], và Communications in Physics [52].

KẾT LUẬN CHUNG

Luận án đã tập trung nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong chế tạo hạt nano kim loại vàng, xử lý bề mặt để SERS, kích thích hạt giống nảy mầm và xử lý chất màu. Từ những kết quả thu được, luận án có thể kết luận với một số điểm chính như sau:

1. Chế tạo được các hạt nano vàng có độ đồng nhất cao với đường kính trung bình 45 nm, độ tinh khiết cao và khả năng ổn định trong dung dịch tốt trong thời gian dài (hơn 6 tháng) mà không cần dùng tới chất hóa chất khử hay chất bảo vệ bề mặt. Đã đánh giá các đặc tính của hạt nano vàng tổng hợp được thông qua các phương pháp phân tích như SEM, XRD, UV-Vis và DLS và tìm ra các thông số tối ưu: khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt chất lỏng là 0,4 cm, lưu lượng khí 1 lít/phút, tần số plasma 40 kHz, nồng độ dung dịch tiền chất HAuCl₄ 0,2 mM với thể tích 10 ml, và thời gian chiếu plasma là 5 phút. Phương pháp chế tạo ổn định, có độ lặp lại cao, nhanh (5 phút tổng hợp), an toàn, thân thiện với môi trường.

2. Nghiên cứu ứng dụng plasma lạnh để xử lý bề mặt vật liệu như PC và SiO₂. Qua thí nghiệm, quy trình xử lý đã cải thiện năng lượng bề mặt, tăng tính ưa nước (đo bằng góc tiếp xúc WCA) và cải thiện kết cấu bề mặt (theo hình ảnh AFM). Đã chế tạo được đế SERS có độ nhạy cao, độ ổn định và lặp lại cao dựa trên tiền xử lý đế bằng công nghệ plasma lạnh. Tiền xử lý đế kính giúp giảm độ nhám và tăng năng lượng bề mặt, còn xử lý laser đảm bảo lắng đọng AuNPs đều, tạo ra đế SERS có cường độ Raman tăng gấp 11 lần, đồng nhất trên toàn bộ bề mặt và khả năng tái sử dụng lên đến 10 chu kỳ. Đế SERS đạt hệ số tăng cường (EF) khoảng 3×10^8 với R6G và giới hạn phát hiện (LOD) 10^{-12} M. Ứng dụng của đế SERS cho phát hiện amoxicillin cho thấy phạm vi phát hiện tuyến tính từ 10^{-3} đến 10^{-9} M với $R^2 = 0,98$ và LOD 9×10^{-10} M. Kết quả nghiên cứu khẳng định công nghệ plasma lạnh là một phương pháp tiên tiến và hiệu quả để cải thiện đặc tính bề mặt của vật liệu, góp phần quan trọng trong việc chế tạo các cảm biến sinh hóa dựa trên hiệu ứng SERS

3. Trong nghiên cứu kích thích nảy mầm, đã ứng dụng hệ phát plasma jet xử lý hạt giống và làm tăng hệ số nảy mầm gấp 11 lần sau 12 giờ và chiều dài cây mầm gần 3 lần sau 96 giờ. Năng lượng plasma tối ưu cung cấp cho mỗi hạt là 0.08 Wh, với nồng độ NO từ 20–95 ppm. Ngoài ra, xử lý plasma cải thiện đáng kể khả năng dính ướt và tạo ra các vết nứt nhỏ trên bề mặt hạt, giúp tăng khả năng hấp thụ nước. Việc chiết tách và phân tích hormone gibberellic acid (GA₃) qua MS và NMR cho thấy NO trong tia plasma điều hòa GA₃, kích thích

nảy mầm và tăng trưởng cây mầm. Phương pháp xử lý ổn định, có độ lặp lại cao, an toàn, thân thiện với môi trường.

4. Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh để phân hủy hoàn toàn 20 ml dung dịch chất màu Methyl blue có nồng độ 30 ppm trong khoảng thời gian 55 phút bằng xử lý plasma. Tìm ra các thông số xử lý tối ưu: điện áp đầu vào $U = 12V - DC$, tần số $f = 33 \text{ kHz}$, tốc độ khí 1 lít/phút, khoảng cách từ đầu chiếu Plasma đến bề mặt dung dịch là 0.5cm. Chỉ số COD (chemical oxygen demand) của dung dịch sau khi xử lý là 42,52 mg/l, nằm trong ngưỡng cho phép của chỉ số tối đa của COD = 75 mg/l cho nước thải dệt màu công nghiệp theo QCVN 13-MT:2015/BTNMT. Các phân tích về mặt cơ chế cho thấy $\bullet OH$ là gốc oxy hóa mạnh và có sự ảnh hưởng chính trong quá trình phân hủy và mất màu của dung dịch Methyl blue.

Plasma lạnh là công nghệ tiềm năng trong việc phân hủy chất màu hữu cơ nhờ khả năng tạo ra các gốc oxy hóa mạnh mà không cần nhiệt độ cao hoặc hóa chất độc hại. So với quang xúc tác, plasma lạnh thường cho hiệu quả xử lý nhanh hơn và linh hoạt hơn trong điều kiện đa dạng môi trường. Các kết quả nghiên cứu đạt được trong luận án đã chứng minh tiềm năng rất lớn để phát triển nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh áp suất khí quyển – như là một phương pháp mới nhanh, hiệu quả, thân thiện với môi trường – trong nhiều lĩnh vực như vật liệu (chế tạo các hạt nano vàng và phát triển cảm biến hóa sinh dựa trên hiệu ứng SERS) và nông y sinh (kích thích hạt giống nảy mầm, xử lý chất màu tồn dư). Bên cạnh các kết quả nghiên cứu rất khả quan, việc ứng dụng plasma lạnh ở quy mô công nghiệp vẫn là thách thức lớn về duy trì tính đồng nhất của plasma trên diện tích lớn và độ ổn định thiết bị khi vận hành liên tục. Định hướng tiếp theo của nhóm nghiên cứu là phát triển hệ thống plasma công suất cao, tự động hóa và xử lý liên tục, với mong muốn có thể chuyển giao công nghệ từ quy mô phòng thí nghiệm sang sản xuất thực tế để nâng cao giá trị ứng dụng trong công nghiệp.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

* Tạp chí thuộc danh mục SCIE

1. **Le Thi Quynh Xuan**, Nguyen Nhat Linh, Dao Nguyen Thuan, 2021, Synthesis of stabilizer-free, homogeneous gold nanoparticles by cold atmospheric-pressure plasma jet and their optical sensing property. *Nanotechnology*, 33(10), 105603.
2. **Le, T. Q. X., Nguyen**, Nguyen Nhat Linh, Nguyen Thanh Tung, Eun Ha Choi, Nguyen Quang Liem, Nagendra Kumar Kaushik, Dao Nguyen Thuan, 2022, Effects of cold plasma treatment on physical modification and endogenous hormone regulation in enhancing seed germination and radicle growth of mung bean. *Applied Sciences*, 12(20), 10308.
3. **Le Thi Quynh Xuan**, Pham Thanh Binh, Nguyen Minh Thu, Nguyen Thu Loan, Nguyen Van Chuc, Dao Nguyen Thuan, 2024, A Novel Method for Rapid and High-Performance SERS Substrate Fabrication by Combination of Cold Plasma and Laser Treatment. *Nanomaterials*, 14(21), 1689.
4. Nguyen Thi Huyen, Luong Chuc Quynh Ngan, **Le Thi Quynh Xuan**, Tran Ai Suong Suong, Cao Thi Thanh, Nguyen Van Tu, Pham Thanh Binh, Tran Ai Tan, Nguyen Viet Tuyen, Dao Tran Cao, Pham Van Hai, Vu Xuan Hoa, Nguyen Van Chuc, 2025, Reduced graphene oxide-carbon nanotubes nanocomposites-decorated porous silver nanodendrites for highly efficient SERS sensing. *Optical Materials*, 116935.

* Tạp chí Quốc gia

5. **Le Thi Quynh Xuan**, Tran Hong Quan, Trinh Thu Ha, Dao Nguyen Thuan, 2021, Removal of rhodamine B dye by plasma jet oxidation process. *Communications in Physics*, 31(1), 95-102.
6. **Le Thi Quynh Xuan**, Nguyen Tuan Minh, Nguyen Van Chuc, Dao Nguyen Thuan, 2021, Enhancing surface energy of polycarbonate by atmospheric pressure plasma jet. *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(1S), 293-296.

* Kỷ yếu Hội nghị Quốc gia

7. **Le Thi Quynh Xuan**, Tran Thi Thu Huong, 2020, Degradation of Methyl blue by an approach using plasma jet processing, The 11th International Conference on Photonics & Applications.
8. **Le Thi Quynh Xuan**, Dao Nguyen Thuan, 2021, Degradation rhodamine b in solution by atmospheric pressure plasma jet, *The 10th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology*.
9. **Le Thi Quynh Xuan**, Pham Thanh Binh, Nguyen Van Chuc, Dao Nguyen Thuan, 2024, A novel method for rapid and high-performance SERS substrate fabrication by combination of cold plasma and laser treatment, *The 11th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology*.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F.L. Tabares, I. Junkar, 2021, Cold Plasma Systems and Their Application in Surface Treatments for Medicine, *Molecules*, 26(7), pp. 1903.
- [2] U.R. Kortshagen, R.M. Sankaran, R.N. Pereira, S.L. Girshick, J.J. Wu, E.S. Aydil, 2016, Nonthermal Plasma Synthesis of Nanocrystals: Fundamental Principles, Materials, and Applications, *Chem Rev*, 116(18), pp. 11061-11127.
- [3] A. Weerasinghe, E. Martinez, B.D. Wirth, D. Maroudas, 2023, Molecular-Dynamics Analysis of the Mechanical Behavior of Plasma-Facing Tungsten, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(6), pp. 8709-8722.
- [4] R.J. Goldston, 2020, *Introduction to plasma physics*, CRC Press
- [5] P.J. Bruggeman, F. Iza, R. Brandenburg, 2017, Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas, *Plasma Sources Science and Technology*, 26(12), pp. 123002.
- [6] U. Kogelschatz, 2003, Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1), pp. 1-46.
- [7] Basic Plasma Equations and Equilibrium. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing 2005, pp. 23-42.
- [8] M. Yousfi, O. Eichwald, J.-P. Gardou, J.P. Sarrette, A. Ricard, O. Ducasse, M. Benhenni. Non thermal plasma sources of production of active species for biomedical uses: analyses, optimization and prospect. in: R. Fazel-Rezai (Ed.) Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges, IntechOpen, Rijeka, 2011.
- [9] J.-S. Chang, P.A. Lawless, T. Yamamoto, 1991, Corona discharge processes, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19(6), pp. 1152-1166.
- [10] B. Sera, M. Sery, B. Gavril, I. Gajdova, 2017, Seed germination and early growth responses to seed pre-treatment by non-thermal plasma in hemp cultivars (*Cannabis Sativa* L.), *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 37(1), pp. 207-221.
- [11] P. Lu, P.J. Cullen, K. Ostrikov. Chapter 4 - Atmospheric Pressure Nonthermal Plasma Sources. in: N.N. Misra, O. Schlüter, P.J. Cullen (Eds.) Cold Plasma in Food and Agriculture, Academic Press, San Diego, 2016, pp. 83-116.
- [12] J. Connolly, V.P. Valdramidis, E. Byrne, K.A. Karatzas, P.J. Cullen, K.M. Keener, J.P. Mosnier, 2013, Characterization and antimicrobial efficacy against *E. coli* of a helium/air plasma at atmospheric pressure created in a plastic package, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(3), pp. 035401.
- [13] J. Winter, R. Brandenburg, K.D. Weltmann, 2015, Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions, *Plasma Sources Science and Technology*, 24(6), pp. 064001.
- [14] A. Schutze, J.Y. Jeong, S.E. Babayan, P. Jaeyoung, G.S. Selwyn, R.F. Hicks, 1998, The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26(6), pp. 1685-1694.
- [15] X. Lu, D. Liu, Y. Xian, L. Nie, Y. Cao, G. He, 2021, Cold atmospheric-pressure air plasma jet: Physics and opportunities, *Physics of Plasmas*, 28(10).

- [16] X. Lu, M. Laroussi, V. Puech, 2012, On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets, *Plasma Sources Science and Technology*, 21(3), pp. 034005.
- [17] C. Douat, G. Bauville, M. Fleury, M. Laroussi, V. Puech, 2012, Dynamics of colliding microplasma jets, *Plasma Sources Science and Technology*, 21(3), pp. 034010.
- [18] H. Conrads, M. Schmidt, 2000, Plasma generation and plasma sources, *Plasma Sources Science and Technology*, 9(4), pp. 441.
- [19] B. Surowsky, O. Schlüter, D. Knorr, 2015, Interactions of Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma with Solid and Liquid Food Systems: A Review, *Food Engineering Reviews*, 7(2), pp. 82-108.
- [20] X. Lu, G.V. Naidis, M. Laroussi, S. Reuter, D.B. Graves, K. Ostrikov, 2016, Reactive species in non-equilibrium atmospheric-pressure plasmas: Generation, transport, and biological effects, *Physics Reports*, 630, pp. 1-84.
- [21] Y. Wu, S. Yu, X. Zhang, X. Wang, J. Zhang, 2023, The regulatory mechanism of cold plasma in relation to cell activity and its application in biomedical and animal husbandry practices, *Int J Mol Sci*, 24(8).
- [22] A.K. Aranda-Rivera, A. Cruz-Gregorio, Y.L. Arancibia-Hernández, E.Y. Hernández-Cruz, J. Pedraza-Chaverri, 2022, RONS and oxidative stress: an overview of basic concepts, *Oxygen*, 2(4), pp. 437-478.
- [23] D. Durán Martínez, A. Valladares Méndez, J. Rivera Islas, J.N. Sánchez-Carranza, 2024, Studies of Applications of Cold Plasma Systems in Cancer Treatment: Mechanisms of Oxidant Stress and Pathway Signaling, *Stresses*, 4(4), pp. 896-915.
- [24] R. Murali, R. Evangelina, J.P. Samuel, P. Singh, S. Saha, M. Singhal, R.K. Gandhirajan, 2024, Cold atmospheric plasma (CAP) in wound healing: harnessing a dual-edged sword, *Redox Experimental Medicine*, 2024(1), pp. e230026.
- [25] E. Grisetti, N. Merbahi, M. Golzio, 2020, Anti-cancer potential of two plasma-activated liquids: implication of long-lived reactive oxygen and nitrogen species, *Cancers (Basel)*, 12(3).
- [26] V. Armenise, V. Veronico, S. Cosmai, D. Benedetti, R. Gristina, P. Favia, F. Fracassi, E. Sardella, 2023, The effect of different cold atmospheric plasma sources and treatment modalities on the generation of reactive oxygen and nitrogen species in water, *Plasma Processes and Polymers*, 20(4), pp. 2200182.
- [27] D.B. Graves, 2014, Reactive Species from Cold Atmospheric Plasma: Implications for Cancer Therapy, *Plasma Processes and Polymers*, 11(12), pp. 1120-1127.
- [28] Y. Gorbaney, A. Privat-Maldonado, A. Bogaerts, 2018, Analysis of short-lived reactive species in plasma–air–water systems: the dos and the do nots, *Analytical Chemistry*, 90(22), pp. 13151-13158.
- [29] F. Girard-Sahun, V. Badets, P. Lefrançois, N. Sojic, F. Clement, S. Arbault, 2019, Reactive oxygen species generated by cold atmospheric plasmas in aqueous solution: successful electrochemical monitoring in situ under a high voltage system, *Anal Chem*, 91(13), pp. 8002-8007.
- [30] K. Wende, T. von Woedtke, K.D. Weltmann, S. Bekeschus, 2018, Chemistry and biochemistry of cold physical plasma derived reactive species in liquids, *Biol Chem*, 400(1), pp. 19-38.

- [31] P. Lamichhane, T.R. Acharya, N. Kaushik, L.N. Nguyen, J.S. Lim, V. Hessel, N.K. Kaushik, E.H. Choi, 2022, Non-thermal argon plasma jets of various lengths for selective reactive oxygen and nitrogen species production, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), pp. 107782.
- [32] A.G. Volkov, K.G. Xu, V.I. Kolobov, 2019, Plasma-generated reactive oxygen and nitrogen species can lead to closure, locking and constriction of the *Dionaea muscipula* Ellis trap, *J R Soc Interface*, 16(150), pp. 20180713.
- [33] N.K. Kaushik, N. Kaushik, N.N. Linh, B. Ghimire, A. Pengkit, J. Sornsakdanuphap, S.-J. Lee, E.H. Choi, 2019, Plasma and Nanomaterials: Fabrication and Biomedical Applications, *Nanomaterials*, 9(1), pp. 98.
- [34] Y.-l. Men, P. Liu, X.-y. Meng, Y.-x. Pan, 2022, Recent progresses in material fabrication and modification by cold plasma technique, *FirePhysChem*, 2(3), pp. 214-220.
- [35] J. Jiang, X. He, L. Li, J. Li, H. Shao, Q. Xu, R. Ye, Y. Dong, 2014, Effect of Cold Plasma Treatment on Seed Germination and Growth of Wheat, *Plasma Science and Technology*, 16(1), pp. 54.
- [36] A. Mitra, Y.-F. Li, T.G. Klämpfl, T. Shimizu, J. Jeon, G.E. Morfill, J.L. Zimmermann, 2014, Inactivation of Surface-Borne Microorganisms and Increased Germination of Seed Specimen by Cold Atmospheric Plasma, *Food and Bioprocess Technology*, 7(3), pp. 645-653.
- [37] L. Sivachandiran, A. Khacef, 2017, Enhanced seed germination and plant growth by atmospheric pressure cold air plasma: combined effect of seed and water treatment, *RSC advances*, 7(4), pp. 1822-1832.
- [38] D.A. Laroque, S.T. Seó, G.A. Valencia, J.B. Laurindo, B.A.M. Carciofi, 2022, Cold plasma in food processing: Design, mechanisms, and application, *Journal of Food Engineering*, 312, pp. 110748.
- [39] X. Zhang, D. Liu, R. Zhou, Y. Song, Y. Sun, Q. Zhang, J. Niu, H. Fan, S.Z. Yang, 2014, Atmospheric cold plasma jet for plant disease treatment, *Applied Physics Letters*, 104(4), pp. 043702.
- [40] P. Bourke, D. Ziuzina, D. Boehm, P.J. Cullen, K. Keener, 2018, The potential of cold plasma for safe and sustainable food production, *Trends in Biotechnology*, 36(6), pp. 615-626.
- [41] F. Liu, P. Sun, N. Bai, Y. Tian, H. Zhou, S. Wei, Y. Zhou, J. Zhang, W. Zhu, K. Becker, J. Fang, 2010, Inactivation of Bacteria in an Aqueous Environment by a Direct-Current, Cold-Atmospheric-Pressure Air Plasma Microjet, *Plasma Processes and Polymers*, 7(3-4), pp. 231-236.
- [42] M. Laroussi, 2005, Low Temperature Plasma-Based Sterilization: Overview and State-of-the-Art, *Plasma Processes and Polymers*, 2(5), pp. 391-400.
- [43] M. Moisan, J. Barbeau, M.-C. Crevier, J. Pelletier, N. Philip, B. Saoudi. Plasma sterilization. Methods and mechanisms. *Pure and Applied Chemistry*, 2002, pp. 349.
- [44] J. Gay-Mimbrera, M.C. García, B. Isla-Tejera, A. Roderó-Serrano, A.V. García-Nieto, J. Ruano, 2016, Clinical and biological principles of cold atmospheric plasma application in skin cancer, *Advances in Therapy*, 33(6), pp. 894-909.

- [45] G. Isbary, G. Morfill, H.U. Schmidt, M. Georgi, K. Ramrath, J. Heinlin, S. Karrer, M. Landthaler, T. Shimizu, B. Steffes, W. Bunk, R. Monetti, J.L. Zimmermann, R. Pompl, W. Stolz, 2010, A first prospective randomized controlled trial to decrease bacterial load using cold atmospheric argon plasma on chronic wounds in patients, *British Journal of Dermatology*, 163(1), pp. 78-82.
- [46] R.S. Tipa, G.M.W. Kroesen, 2011, Plasma-Stimulated Wound Healing, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 39(11), pp. 2978-2979.
- [47] G. Isbary, W. Stolz, T. Shimizu, R. Monetti, W. Bunk, H.U. Schmidt, G.E. Morfill, T.G. Klämpfl, B. Steffes, H.M. Thomas, J. Heinlin, S. Karrer, M. Landthaler, J.L. Zimmermann, 2013, Cold atmospheric argon plasma treatment may accelerate wound healing in chronic wounds: Results of an open retrospective randomized controlled study in vivo, *Clinical Plasma Medicine*, 1(2), pp. 25-30.
- [48] T. von Woedtke, H.R. Metelmann, K.D. Weltmann, 2014, Clinical Plasma Medicine: State and Perspectives of in Vivo Application of Cold Atmospheric Plasma, *Contributions to Plasma Physics*, 54(2), pp. 104-117.
- [49] J. Raiser, M. Zenker, 2006, Argon plasma coagulation for open surgical and endoscopic applications: state of the art, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(16), pp. 3520.
- [50] C.A. Aggelopoulos, 2022, Recent advances of cold plasma technology for water and soil remediation: A critical review, *Chemical Engineering Journal*, 428, pp. 131657.
- [51] I. Lleshi, J. Berberi, J. Kostandaras, J.M. Koutsoubis, C.X. Manasis, 2024, Development and Testing of a Cold-Plasma Reactor for Diesel Exhaust Gas Treatment, *2024 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Applications (ICHVE)*, pp. 1-4.
- [52] Q.X.T. Le, H.Q. Tran, T.H. Trinh, T. Dao Nguyen, 2021, Removal of Rhodamine B dye by plasma jet oxidation process, *Communications in Physics*, 31(1), pp. 95.
- [53] L.T.Q. Xuan, N.T. Minh, N.V. Chuc, N.T. Dao, 2021, Enhancing surface energy of polycarbonate by atmospheric pressure plasma jet, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(1), pp. 293-296.
- [54] L.T.Q. Xuan, L.N. Nguyen, N.T. Dao, 2021, Synthesis of stabilizer-free, homogeneous gold nanoparticles by cold atmospheric-pressure plasma jet and their optical sensing property, *Nanotechnology*, 33(10), pp. 105603.
- [55] T.Q.X. Le, L.N. Nguyen, T.T. Nguyen, E.H. Choi, Q.L. Nguyen, N.K. Kaushik, N.T. Dao, 2022, Effects of cold plasma treatment on physical modification and endogenous hormone regulation in enhancing seed germination and radicle growth of mung bean, *Applied Sciences*, 12(20), pp. 10308.
- [56] H. Do, B. Sy Minh, T. Vu, L. Thi Huyen Trang, C. Thi Huong, N. Thi Tuyen, 2016, *Cold Atmospheric Pressure Gliding arc Plasma Jet for Decontamination*,
- [57] N.V. Dũng, 2015, <https://sj.ctu.edu.vn/ql/docgia/tacgia-4530/baibao-10553.html>.
- [58] T.N. Dam, D.V. Dung, 2016, Treatment Exhaust Gas from Engine by Plasma at Atmospheric Pressure, *2016 3rd International Conference on Green Technology and Sustainable Development (GTSD)*, pp. 228-231.

- [59] V.S.K. Kondeti, U. Gangal, S. Yatom, P.J. Bruggeman, 2017, Ag⁺ reduction and silver nanoparticle synthesis at the plasma–liquid interface by an RF driven atmospheric pressure plasma jet: Mechanisms and the effect of surfactant, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(6), pp. 061302.
- [60] Y. Toriyabe, S. Watanabe, S. Yatsu, T. Shibayama, T. Mizuno, 2007, Controlled formation of metallic nanoballs during plasma electrolysis, *Applied Physics Letters*, 91(4), pp. 041501.
- [61] J. Borysiuk, A. Grabias, J. Szczytko, M. Bystrzejewski, A. Twardowski, H. Lange, 2008, Structure and magnetic properties of carbon encapsulated Fe nanoparticles obtained by arc plasma and combustion synthesis, *Carbon*, 46(13), pp. 1693-1701.
- [62] M. Létourneau, C. Sarra-Bournet, M. Laprise-Pelletier, M. Fortin, 2012, Plasma-liquid Electrochemistry: a Fast Method for Synthesizing Magnetic Nanoparticles, *Trends in Nanotechnology International Conference*.
- [63] S.-Y. Xie, Z.-J. Ma, C.-F. Wang, S.-C. Lin, Z.-Y. Jiang, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, 2004, Preparation and self-assembly of copper nanoparticles via discharge of copper rod electrodes in a surfactant solution: a combination of physical and chemical processes, *Journal of Solid State Chemistry*, 177(10), pp. 3743-3747.
- [64] S. Sato, K. Mori, O. Ariyada, H. Atsushi, T. Yonezawa, 2011, Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid, *Surface and Coatings Technology*, 206(5), pp. 955-958.
- [65] S. Shahidi, H. Rezaee, A. Rashidi, M. Ghoranneviss, 2018, In situ synthesis of ZnO Nanoparticles on plasma treated cotton fabric utilizing durable antibacterial activity, *Journal of Natural Fibers*, 15(5), pp. 639-647.
- [66] C. De Vos, J. Baneton, M. Witzke, J. Dille, S. Godet, M.J. Gordon, R.M. Sankaran, F. Reniers, 2017, A comparative study of the reduction of silver and gold salts in water by a cathodic microplasma electrode, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(10), pp. 105206.
- [67] Y.Q. He, S.P. Liu, L. Kong, Z.F. Liu, 2005, A study on the sizes and concentrations of gold nanoparticles by spectra of absorption, resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(13), pp. 2861-2866.
- [68] W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, 2007, Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV–Vis spectra, *Analytical Chemistry*, 79(11), pp. 4215-4221.
- [69] W. You, X. Meng, J. Zhang, X. Ru, F. Xu, Z. Wu, P. Jin, Y. Zheng, S. Cao, 2024, Effects of dielectric barrier discharge cold plasma treatment on quality maintenance, energy and γ -aminobutyric acid accumulation of fresh-cut carrots, *Food Control*, 165, pp. 110649.
- [70] W. Wei, S. Yang, F. Yang, X. Hu, Y. Wang, W. Guo, B. Yang, X. Xiao, L. Zhu, 2023, Cold Plasma Controls Nitrite Hazards by Modulating Microbial Communities in Pickled Radish, *Foods*, 12(13), pp. 2550.
- [71] Z. Davoudi, M.H. Azizi, M. Barzegar, 2022, Porous corn starch obtained from combined cold plasma and enzymatic hydrolysis: Microstructure and physicochemical properties, *International Journal of Biological Macromolecules*, 223(pp. 790-797.

- [72] N. Hayashi, R. Ono, M. Shiratani, A. Yonesu, 2015, Antioxidative activity and growth regulation of Brassicaceae induced by oxygen radical irradiation, *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(6S2), pp. 06GD01.
- [73] D. Bermúdez-Aguirre, E. Wemlinger, P. Pedrow, G. Barbosa-Cánovas, M. Garcia-Perez, 2013, Effect of atmospheric pressure cold plasma (APCP) on the inactivation of *Escherichia coli* in fresh produce, *Food Control*, 34(1), pp. 149-157.
- [74] K. Panngom, T. Chuesaard, N. Tamchan, T. Jiwchan, K. Srikongsritong, G. Park, 2018, Comparative assessment for the effects of reactive species on seed germination, growth and metabolisms of vegetables, *Scientia Horticulturae*, 227, pp. 85-91.
- [75] A. Kumar, N. Škoro, W. Gernjak, D. Povrenović, N. Puač, 2022, Direct and Indirect Treatment of Organic Dye (Acid Blue 25) Solutions by Using Cold Atmospheric Plasma Jet, *Frontiers in Physics*, Volume 10 - 2022.
- [76] J. Wang, C. Xing, J. Xia, H. Chen, J. Zhang, W. Yan, 2023, Degradation of carbendazim in aqueous solution by dielectric barrier discharge cold plasma: Identification and toxicity of degradation products, *Food Chemistry*, 403, pp. 134329.
- [77] L. Gao, X. Shi, X. Wu, 2021, Applications and challenges of low temperature plasma in pharmaceutical field, *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 11(1), pp. 28-36.
- [78] E.J. Szili, B. Ghimire, B.L. Patenall, M. Rohaim, D. Mistry, A. Fellows, M. Munir, A.T.A. Jenkins, R.D. Short, 2021, On-demand cold plasma activation of acetyl donors for bacteria and virus decontamination, *Applied Physics Letters*, 119(5).
- [79] Y. Mu, P.T. Williams, 2022, Recent advances in the abatement of volatile organic compounds (VOCs) and chlorinated-VOCs by non-thermal plasma technology: A review, *Chemosphere*, 308, pp. 136481.
- [80] A.A. Assadi, A. Bouzaza, D. Wolbert, 2015, Study of synergetic effect by surface discharge plasma/TiO₂ combination for indoor air treatment: Sequential and continuous configurations at pilot scale, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 310, pp. 148-154.
- [81] T.Q.X. Le, N.L. Nguyen, T. Dao Nguyen, 2018, Development and fabrication of a tunable high frequency, high voltage power supply for atmospheric-pressure plasma jet generation, *Journal of Military Science and Technology* 11(57A), pp. 79-87.
- [82] A.G. Shard, L. Wright, C. Minelli, 2018, Robust and accurate measurements of gold nanoparticle concentrations using UV-visible spectrophotometry, *Biointerphases*, 13(6), pp. 061002.
- [83] V. Amendola, M. Meneghetti, 2009, Size evaluation of gold nanoparticles by UV-vis spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), pp. 4277-4285.
- [84] S. Bhattacharjee, 2016, DLS and zeta potential – What they are and what they are not?, *Journal of Controlled Release*, 235, pp. 337-351.
- [85] P. Plateau, M. Gueron, 1982, Exchangeable proton NMR without base-line distortion, using new strong-pulse sequences, *Journal of the American Chemical Society*, 104(25), pp. 7310-7311.
- [86] Y.-N. Sun, X.-Y. Qin, Y.-K. Lv, S.-Z. Li, C. Wei, 2013, Simultaneous determination of five phytohormones in mungbean sprouts of China by micellar electrokinetic chromatography, *Journal of Chromatographic Science*, 52(7), pp. 725-729.

- [87] M. Kolb, M. Bahadir, B. Teichgräber, 2017, Determination of chemical oxygen demand (COD) using an alternative wet chemical method free of mercury and dichromate, *Water Research*, 122, pp. 645-654.
- [88] E. Petryayeva, U.J. Krull, 2011, Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review, *Analytica chimica acta*, 706(1), pp. 8-24.
- [89] A.K. Mittal, Y. Chisti, U.C. Banerjee, 2013, Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts, *Biotechnology advances*, 31(2), pp. 346-356.
- [90] B. Jang, Y. Choi, 2012, Photosensitizer-conjugated gold nanorods for enzyme-activatable fluorescence imaging and photodynamic therapy, *Theranostics*, 2(2), pp. 190.
- [91] L. Shi, E. Buhler, F. Boué, F. Carn, 2017, How does the size of gold nanoparticles depend on citrate to gold ratio in Turkevich synthesis? Final answer to a debated question, *Journal of colloid and interface science*, 492, pp. 191-198.
- [92] P.B. Santhosh, J. Genova, H. Chamati, 2022, Green synthesis of gold nanoparticles: an eco-friendly approach, *Chemistry*, 4(2), pp. 345-369.
- [93] M. Nadeem, B.H. Abbasi, M. Younas, W. Ahmad, T. Khan, 2017, A review of the green syntheses and anti-microbial applications of gold nanoparticles, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 10(4), pp. 216-227.
- [94] N. González-Ballesteros, S. Prado-López, J. Rodríguez-González, M. Lastra, M. Rodríguez-Argüelles, 2017, Green synthesis of gold nanoparticles using brown algae *Cystoseira baccata*: Its activity in colon cancer cells, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 153, pp. 190-198.
- [95] U.R. Kortshagen, R.M. Sankaran, R.N. Pereira, S.L. Girshick, J.J. Wu, E.S. Aydil, 2016, Nonthermal plasma synthesis of nanocrystals: fundamental principles, materials, and applications, *Chemical reviews*, 116(18), pp. 11061-11127.
- [96] W.H. Chiang, D. Mariotti, R.M. Sankaran, J.G. Eden, K. Ostrikov, 2020, Microplasmas for advanced materials and devices, *Advanced Materials*, 32(18), pp. 1905508.
- [97] C. Ni, D. Carolan, C. Rocks, J. Hui, Z. Fang, D.B. Padmanaban, J. Ni, D. Xie, P. Maguire, J.T. Irvine, 2018, Microplasma-assisted electrochemical synthesis of Co_3O_4 nanoparticles in absolute ethanol for energy applications, *Green chemistry*, 20(9), pp. 2101-2109.
- [98] H.J. Jang, E.Y. Jung, T. Parsons, H.-S. Tae, C.-S. Park, 2021, A Review of Plasma Synthesis Methods for Polymer Films and Nanoparticles under Atmospheric Pressure Conditions, *Polymers*, 13(14), pp. 2267.
- [99] N.N. Durmanov, R.R. Guliev, A.V. Eremenko, I.A. Boginskaya, I.A. Ryzhikov, E.A. Trifonova, E.V. Putlyaev, A.N. Mukhin, S.L. Kalnov, M.V. Balandina, 2018, Non-labeled selective virus detection with novel SERS-active porous silver nanofilms fabricated by Electron Beam Physical Vapor Deposition, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 257, pp. 37-47.
- [100] S. Chen, B. Liu, X. Zhang, Y. Mo, F. Chen, H. Shi, W. Zhang, C. Hu, J. Chen, 2018, Electrochemical fabrication of pyramid-shape silver microstructure as effective and reusable SERS substrate, *Electrochimica Acta*, 274, pp. 242-249.

- [101] S.J. Kim, J.S. Hwang, J.-E. Park, M. Yang, S. Kim, 2021, Exploring SERS from complex patterns fabricated by multi-exposure laser interference lithography, *Nanotechnology*, 32(31), pp. 315303.
- [102] P.F. Wu, X.Y. Fan, H.Y. Xi, N. Pan, Z. qian Shi, T.T. You, Y.K. Gao, P.G. Yin, 2022, Multifunctional self-assembled gold nanorod monolayer/Ti₃C₂T_x nanocomposites based on interfacial electrostatic for highly sensitive SERS detection of organic dyes and adenine, *Journal of Alloys and Compounds*, 920, pp. 165978.
- [103] Y.-J. Yeh, C.-J. Cho, J.-S. Benas, K.-L. Tung, C.-C. Kuo, W.-H. Chiang, 2023, Plasma-Engineered Plasmonic Nanoparticle-Based Stretchable Nanocomposites as Sensitive Wearable SERS Sensors, *ACS Applied Nano Materials*, 6(12), pp. 10115-10125.
- [104] O.S. Hagger, M.E. Sener, I. Khan, F.L. Estrin, S. Agrotis, A.D. Handoko, I.P. Parkin, D.J. Caruana, 2023, Rapid single step atmospheric pressure plasma jet deposition of a SERS active surface, *Materials Advances*, 4(15), pp. 3239-3245.
- [105] L.N. Nguyen, N.T. Dao, 2021, Synthesis of stabilizer-free, homogeneous gold nanoparticles by cold atmospheric-pressure plasma jet and their optical sensing property, *Nanotechnology*, 33(10), pp. 105603.
- [106] M. Abdollahi Far, M. Shariat, E. Sadeghzadeh Lari, M.M. Hassani Matin, 2024, In-situ deposition of silver nanoparticles onto glass by non-thermal plasma jet, *The European Physical Journal D*, 78(7), pp. 82.
- [107] C.-Y. Chiang, T.-Y. Liu, Y.-A. Su, C.-H. Wu, Y.-W. Cheng, H.-W. Cheng, R.-J. Jeng, 2017, Au Nanoparticles Immobilized on Honeycomb-Like Polymeric Films for Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Detection, *Polymers*, 9(3), pp. 93.
- [108] M. Ujihara, N.M. Dang, T. Imae, 2017, Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering of Rhodamine 6G in Dispersions and on Films of Confeito-Like Au Nanoparticles, *Sensors*, 17(11), pp. 2563.
- [109] G. Zhu, L. Cheng, G. Liu, L. Zhu, 2020, Synthesis of Gold Nanoparticle Stabilized on Silicon Nanocrystal Containing Polymer Microspheres as Effective Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Substrates, *Nanomaterials*, 10(8), pp. 1501.
- [110] J. Wang, C. Qiu, X. Mu, H. Pang, X. Chen, D. Liu, 2020, Ultrasensitive SERS detection of rhodamine 6G and p-nitrophenol based on electrochemically roughened nano-Au film, *Talanta*, 210, pp. 120631.
- [111] M.C. Nguyen, T.Q.N. Luong, T.T. Vu, C.T. Anh, T.C. Dao, 2022, Synthesis of wool roll-like silver nanoflowers in an ethanol/water mixture and their application to detect traces of the fungicide carbendazim by SERS technique, *RSC advances*, 12(19), pp. 11583-11590.
- [112] T.Q.X. Le, T.B. Pham, V.C. Nguyen, M.T. Nguyen, T.L. Nguyen, N.T. Dao, 2024, A novel method for rapid and high-performance SERS substrate fabrication by combination of cold plasma and laser treatment, *Nanomaterials*, 14(21), pp. 1689.
- [113] N.T. Huyen, L.T. Quynh Ngan, L.T. Quynh Xuan, T.A.S. Suong, C.T. Thanh, N. Van Tu, P.T. Binh, T. Van Tan, N.V. Tuyen, D.T. Cao, P. Van Hai, V.X. Hoa, N. Van Chuc, 2025, Reduced graphene oxide-carbon nanotubes nanocomposites-decorated porous silver nanodendrites for highly efficient SERS sensing, *Optical Materials*, 162, pp. 116935.
- [114] N. Ahmed, K.S. Siow, M.F.M.R. Wee, A. Patra, 2023, A study to examine the ageing behaviour of cold plasma-treated agricultural seeds, *Scientific Reports*, 13(1), pp. 1675.

- [115] J. Karimi, S.A. Bansal, V. Kumar, H. Pasalari, A.A. Badr, Z.J. Nejad, 2024, Effect of cold plasma on plant physiological and biochemical processes: A review, *Biologia*, 79(12), pp. 3475-3487.
- [116] E. Bormashenko, Y. Shapira, R. Grynyov, G. Whyman, Y. Bormashenko, E. Drori, 2015, Interaction of cold radiofrequency plasma with seeds of beans (*Phaseolus vulgaris*), *Journal of experimental botany*, 66(13), pp. 4013-4021.
- [117] C.L. Rüntzel, J.R. da Silva, B.A. da Silva, E.S. Moecke, V.M. Scusse, 2019, Effect of cold plasma on black beans (*Phaseolus vulgaris* L.), fungi inactivation and micro-structures stability, *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 31(11), pp. 864-873.
- [118] A. Mitra, Y.-F. Li, T.G. Klämpfl, T. Shimizu, J. Jeon, G.E. Morfill, J.L. Zimmermann, 2014, Inactivation of surface-borne microorganisms and increased germination of seed specimen by cold atmospheric plasma, *Food and Bioprocess Technology*, 7, pp. 645-653.
- [119] A. Da Silva, M. Farias, D. Da Silva, J. Vitoriano, R. De Sousa, C. Alves-Junior, 2017, Using atmospheric plasma to increase wettability, imbibition and germination of physically dormant seeds of *Mimosa Caesalpiniaefolia*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 157, pp. 280-285.
- [120] B. Šerá, V. Scholtz, J. Jirešová, J. Khun, J. Julák, M. Šerý, 2021, Effects of non-thermal plasma treatment on seed germination and early growth of leguminous plants—A review, *Plants*, 10(8), pp. 1616.
- [121] S.A. Sajib, M. Billah, S. Mahmud, M. Miah, F. Hossain, F.B. Omar, N.C. Roy, K.M.F. Hoque, M.R. Talukder, A.H. Kabir, 2020, Plasma activated water: The next generation eco-friendly stimulant for enhancing plant seed germination, vigor and increased enzyme activity, a study on black gram (*Vigna mungo* L.), *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 40(pp. 119-143).
- [122] R. Zhou, J. Li, R. Zhou, X. Zhang, S. Yang, 2019, Atmospheric-pressure plasma treated water for seed germination and seedling growth of mung bean and its sterilization effect on mung bean sprouts, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 53(pp. 36-44).
- [123] X. Tang, F. Liang, L. Zhao, L. Zhang, J. Shu, H. Zheng, X. Qin, C. Shao, J. Feng, K. Du, 2015, Stimulating effect of low-temperature plasma (LTP) on the germination rate and vigor of alfalfa seed (*Medicago sativa* L.), *International Conference on Computer and Computing Technologies in Agriculture*, pp. 522-529.
- [124] S.A. Fadhlalmawla, A.-A.H. Mohamed, J.Q. Almarashi, T. Boutraa, 2019, The impact of cold atmospheric pressure plasma jet on seed germination and seedlings growth of fenugreek (*Trigonella foenum-graecum*), *Plasma Science and Technology*, 21(10), pp. 105503.
- [125] J. Tomeková, S. Kyzek, V. Medvecká, E. Gálová, A. Zahoranová, 2020, Influence of cold atmospheric pressure plasma on pea seeds: DNA damage of seedlings and optical diagnostics of plasma, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 40(6), pp. 1571-1584.
- [126] R. Švubová, S. Kyzek, V. Medvecká, L. Slováková, E. Gálová, A. Zahoranová, 2020, Novel insight at the effect of cold atmospheric pressure plasma on the activity of enzymes essential for the germination of pea (*Pisum sativum* L. cv. Prophet) seeds, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 40, pp. 1221-1240.
- [127] S. Khatami, A. Ahmadiania, 2018, Increased germination and growth rates of pea and Zucchini seed by FSG plasma, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 12, pp. 33-38.

- [128] T. Stolárik, M. Henselová, M. Martinka, O. Novák, A. Zahoranová, M. Černák, 2015, Effect of low-temperature plasma on the structure of seeds, growth and metabolism of endogenous phytohormones in pea (*Pisum sativum* L.), *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35, pp. 659-676.
- [129] F. Judée, S. Simon, C. Bailly, T. Dufour, 2018, Plasma-activation of tap water using DBD for agronomy applications: Identification and quantification of long lifetime chemical species and production/consumption mechanisms, *Water research*, 133, pp. 47-59.
- [130] R. Dahal, O.B. Dhakal, T.R. Acharya, P. Lamichhane, S. Gautam, R. Chalise, N. Kaushik, E.H. Choi, N.K. Kaushik, 2024, Investigating plasma activated water as a sustainable treatment for improving growth and nutrient uptake in maize and pea plant, *Plant Physiology and Biochemistry*, 216, pp. 109203.
- [131] M. Hijosa-Valsero, R. Molina, J.M. Bayona, 2014, Assessment of a dielectric barrier discharge plasma reactor at atmospheric pressure for the removal of bisphenol A and tributyltin, *Environmental technology*, 35(11), pp. 1418-1426.
- [132] Y. Hu, Y. Bai, H. Yu, C. Zhang, J. Chen, 2013, Degradation of selected organophosphate pesticides in wastewater by dielectric barrier discharge plasma, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 91, pp. 314-319.
- [133] A. Barjasteh, Z. Dehghani, P. Lamichhane, N. Kaushik, E.H. Choi, N.K. Kaushik, 2021, Recent Progress in Applications of Non-Thermal Plasma for Water Purification, Bio-Sterilization, and Decontamination, *Applied Sciences*, 11(8), pp. 3372.
- [134] M.E. Abdullahi, M.A.A. Hassan, Z.Z. Noor, R.R. Ibrahim, 2016, Integrated air stripping and non-thermal plasma system for the treatment of volatile organic compounds from wastewater: statistical optimization, *Desalination and Water Treatment*, 57(34), pp. 16066-16077.
- [135] Z.H. Qi, L. Yang, Y. Xia, Z.F. Ding, J.H. Niu, D.P. Liu, Y. Zhao, L.F. Ji, Y. Song, X.S. Lin, 2019, Removal of dimethyl phthalate in water by non-thermal air plasma treatment, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 5(5), pp. 920-930.
- [136] Y. Liu, S. Mei, D. Iya-Sou, S. Cavadias, S. Ognier, 2012, Carbamazepine removal from water by dielectric barrier discharge: Comparison of ex situ and in situ discharge on water, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 56, pp. 10-18.
- [137] C.H. Nguyen, C.-C. Fu, R.-S. Juang, 2018, Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways, *Journal of Cleaner Production*, 202, pp. 413-427.
- [138] Y. Liu, Y.-F. Zhang, J. Tang, Y. Tan, H. Lei, Y. Li, P. Huang, Y. Li, 2022, Efficient removal and recycle of acid blue 93 dye from aqueous solution by acrolein crosslinked chitosan hydrogel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 632, pp. 127825.
- [139] Z. Chen, D. Liu, C. Chen, D. Xu, Z. Liu, W. Xia, M. Rong, M.G.J.J.o.P.D.A.P. Kong, 2018, Analysis of the production mechanism of H₂O₂ in water treated by helium DC plasma jets, 51(32), pp. 325201.
- [140] N. Kaushik, T.N. Dao, M.T. Nguyen, S.B. Borkar, H.T. Nguyen, L.T.Q. Xuan, T.R. Acharya, T.T. Nguyen, E.H. Choi, N.K. Kaushik, L.N. Nguyen, 2024, Pencil-on-paper flexible DBD plasma for surface disinfection, *Materials Advances*, 5(12), pp. 5204-5212.

Số: 936/QĐ-HVKHCN

Hà Nội, ngày 25 tháng 9 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 01/3/2025 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 08/2017/TT-BGDĐT ngày 04/4/2017 của Bộ Giáo dục và Đào tạo về việc ban hành Quy chế tuyển sinh và đào tạo trình độ tiến sĩ;

Căn cứ Quyết định số 1948/QĐ-HVKHCN ngày 28/12/2018 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc ban hành Quy định đào tạo trình độ tiến sĩ tại Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Quyết định số 1607/QĐ-HVKHCN ngày 05/12/2019 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận nghiên cứu sinh đợt 2 năm 2019, Chương trình chất lượng quốc tế;

Căn cứ Quyết định số 1408/QĐ-HVKHCN ngày 29/11/2024 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc gia hạn thời gian học tập lần 2 cho NCS;

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 Lê Thị Quỳnh Xuân với đề tài:

Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu

Ngành: Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử Mã số: 9 44 01 27

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, và quy định của Học viện Khoa học và Công nghệ. Quyết định có hiệu lực kể từ ngày ký đến trước ngày 01/12/2025. 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, VA.15.

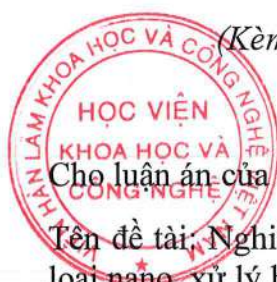
KT. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC



Trần Thị Phương Anh

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

(Kèm theo Quyết định số 936/QĐ-HVKHCN ngày 25/9/2025
của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)



Cho luận án của nghiên cứu sinh: Lê Thị Quỳnh Xuân

Tên đề tài: Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu

Ngành: Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử

Mã số: 9 44 01 27

Người hướng dẫn:

1. TS. Đào Nguyên Thuận - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN,
2. TS. Nguyễn Văn Chúc - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN

STT	Họ và tên, học hàm, học vị	Ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1.	GS.TS. Phan Ngọc Minh	Vật lý	HV Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Chủ tịch
2.	PGS.TS. Tạ Văn Dương	Vật lý	Học viện Kỹ thuật Quân sự, Bộ Quốc phòng	Phản biện 1
3.	PGS.TS. Nguyễn Công Tú	Vật lý	Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội	Phản biện 2
4.	PGS.TS. Nguyễn Mạnh Thắng	Vật lý	Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Bộ Tổng tham mưu Quân đội nhân dân Việt Nam	Phản biện 3
5.	TS. Bùi Sơn Tùng	Vật liệu điện tử	HV Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên - Thư ký
6.	GS.TS. Nguyễn Thanh Tùng	Vật liệu điện tử	Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên
7.	TS. Phạm Đức Quang	Vật lý	Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội	Ủy viên

Hội đồng gồm 07 thành viên./.

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Họ và tên người nhận xét luận án: Phan Ngọc Minh

Học hàm, học vị: GS. TS

Cơ quan công tác: Học viện Khoa học và Công nghệ

Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Thị Quỳnh Xuân

Tên đề tài: *Nghiên cứu công nghệ Plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu.*

Chuyên ngành: Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử.

Mã số: 9440127

NỘI DUNG NHẬN XÉT

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

Plasma lạnh là công nghệ tiên tiến, dễ thực hiện và có khả năng ứng dụng đa dạng, rộng rãi trong y sinh học, y tế, thực phẩm, nông nghiệp, khử khuẩn, xử lý môi trường, ... Do nhiệt độ tổng thể của môi trường tạo ra plasma gần với nhiệt độ phòng nên plasma lạnh có thể tương tác với bề mặt sinh học, vật liệu polymer, thực phẩm... mà không gây cháy, biến dạng hay tổn thương. Nhiều nghiên cứu trên thế giới đã khẳng định plasma lạnh có tác dụng khá hiệu quả trong việc hỗ trợ chế tạo các vật liệu nano; xử lý bề mặt vật liệu làm tăng độ bám dính, biến đổi năng lượng bề mặt- tạo nhóm chức mới; làm phân huỷ các hợp chất hữu cơ độc hại; có vai trò trong việc kích hoạt nảy mầm hạt giống- làm tăng cường năng suất cây trồng, Ở Việt Nam đã có một số nghiên cứu về công nghệ plasma lạnh và triển khai ứng dụng. Tuy nhiên việc đi sâu tìm hiểu rõ cơ chế tác động của plasma lạnh lên các đối tượng sinh học và hoá học để có hiểu biết căn bản làm nền tảng cho việc phát triển hướng nghiên cứu này vẫn còn có hạn chế.

Luận án của nghiên cứu sinh về “Nghiên cứu công nghệ Plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu” đi từ việc xây dựng thiết bị công nghệ tạo plasma lạnh, đến việc sử dụng công nghệ plasma lạnh để chế tạo vật liệu nano Au (Au NPs); xử lý bề mặt vật liệu cho các ứng dụng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS); kích thích nảy mầm hạt giống (giá đỗ xanh) và phân huỷ chất nhuộm Methyl Blue chất thải nhuộm. Luận án đặt vấn đề đi sâu tìm hiểu cơ chế tác động của plasma lạnh lên các đối tượng nghiên cứu. Luận án vì thế có tính thời sự, cần thiết, vừa có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Việc phát triển được thiết bị công nghệ plasma

lạnh, tìm hiểu sâu sắc cơ chế tác động và phát triển ứng dụng công nghệ plasma lạnh rất cần được quan tâm nghiên cứu và phát triển ở Việt Nam hiện nay.

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

Đề tài luận án bắt đầu từ việc nghiên cứu xây dựng thiết bị công nghệ tạo plasma lạnh, đến nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh xây dựng được để chế tạo vật liệu nano Au, xử lý bề mặt vật liệu cho để SERS, thử nghiệm ứng dụng trong kích thích nảy mầm hạt giống (giá đỗ xanh) và phân huỷ chất thải nhuộm. Đề tài có tính mới và không trùng lặp với các nghiên cứu đã công bố và các đề tài luận án khác. Nội dung nghiên cứu đã được công bố trên các tạp chí chuyên ngành quốc gia, quốc tế, các hội nghị khoa học quốc tế, không trùng lặp với các tài liệu của các tác giả khác.

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

Nội dung luận án tập trung vào xây dựng và phát triển công nghệ plasma lạnh, thử nghiệm một số ứng dụng của plasma lạnh trong chế tạo vật liệu, xử lý môi trường, kích thích nảy mầm thông qua tương tác của plasma lạnh với đối tượng nghiên cứu. Tên đề tài luận án phù hợp với nội dung nghiên cứu trình bày trong luận án và phù hợp với ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử, mã số: 9440127

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

Phương pháp nghiên cứu của luận án là hiện đại. Kết quả của luận án đáng tin cậy.

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.

Luận án có một số đóng góp mới như sau:

- (1) Đã xây dựng thành công hệ phát tia plasma lạnh đáp ứng đủ điều kiện thực hiện các nghiên cứu của đề tài luận án. Các thông số chính của hệ là điện cao áp: 2-6 KV, tần số: 100 Hz- 80 KHz, khoảng cách chiếu: 0,2-2 cm, tốc độ dòng khí: 3,4-10 sccm.
- (2) Sử dụng công nghệ plasma lạnh xây dựng được, đã chế tạo thành công các hạt nano vàng (Au NP) kích thước trung bình 45 nm, có độ tinh khiết và ổn định cao. Công nghệ chế tạo có tính lặp lại, an toàn và tốc độ chế tạo nhanh; Đã xử

lý bề mặt để SERS, giúp làm tăng cường đáng kể cường độ Raman (tăng gấp 11 lần, đạt đến 3×10^8 với R6G, giới hạn phát hiện 10^{-12} M), tăng phạm vi phát hiện tuyến tính và tăng khả năng tái sử dụng để SERS (10 lần).

- (3) Sử dụng công nghệ plasma lạnh xây dựng được, bước đầu khẳng định khả năng làm tăng hệ số nảy mầm hạt đỗ xanh (gấp 11 lần sau 12 giờ xử lý và tăng 3 lần chiều dài cây mầm sau 96 giờ xử lý); Phân huỷ hoàn toàn Methyl blue nồng độ 30 ppm, thể tích 20 ml sau 55 phút; làm giảm chỉ số COD, khẳng định khả năng ứng dụng plasma lạnh trong xử lý chất thải dệt màu công nghiệp.

Các kết quả nghiên cứu của luận án có đóng góp mới về khoa học và có tiềm năng ứng dụng. Các lý giải của luận án là logic, thuyết phục.

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

Nhận xét chung về ưu điểm của luận án:

Luận án được trình bày khoa học, rõ ràng và mạch lạc. Luận án có tính mới và sáng tạo. Bố cục của luận án cơ bản là hợp lý, logic, bám sát mục tiêu nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu tin cậy có giá trị khoa học và tiềm năng ứng dụng thực tiễn.

Nội dung, hình thức luận án có chất lượng tốt, đáp ứng yêu cầu của Luận án tiến sĩ theo quy định hiện hành.

Những góp ý NCS cần lưu ý chỉnh sửa trong luận án:

- Mục tiêu của luận án có thể điều chỉnh thành 3 mục tiêu (gộp mục tiêu 2 với 3, mục tiêu 4 và 5)
- Bố cục luận án có thể điều chỉnh thành 4 chương (Gộp chương 3-4): Chương 1 tổng quan; Chương 2 các phương pháp thực nghiệm và kết quả xây dựng hệ plasma lạnh; Chương 3 ứng dụng plasma lạnh trong tổng hợp hạt nano kim loại và xử lý bề mặt để SERS; Chương 4 ứng dụng plasma lạnh trong kích thích hạt giống nảy mầm và xử lý chất thải nhuộm.
- Cuối chương 1 cần bổ sung bản luận từ bức tranh tổng quan chỉ ra tiếp cận về công nghệ, đối tượng, phạm vi nghiên cứu của đề tài.
- Chương 2: tăng cường viết thêm thông tin về kết quả chế tạo hệ plasma lạnh (mục tiêu 1 của luận án), có thể giảm bớt trình bày về các phép đo phổ biến như UV-Vis, huỳnh quang, SEM, Raman, XRD, ... mà luận án sử dụng.
- Gộp nội dung chương 3 và 4
- Phần kết luận: điều chỉnh lại bám vào 3 mục tiêu mới của luận án và khái quát các kết quả đã thực hiện được của luận án.
- Cần rà soát thêm về lỗi chính tả.

7. 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

Các kết quả của luận án được đăng tải trên 09 công trình, trong đó có 04 công trình công bố ở tạp chí quốc tế SCIE, 02 công trình đăng ở tạp chí trong nước và 3 công trình đăng ở các tuyển tập hội nghị quốc gia. Phần lớn các công bố (8/9) là do nghiên cứu sinh là tác giả đầu. Các công trình công bố có nội dung phù hợp với luận án và có giá trị khoa học tốt.

8. Kết luận chung:

- Luận án đáp ứng tốt cả về nội dung và hình thức đối với yêu cầu của một luận án tiến sĩ chuyên ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử theo quy định hiện hành.

- Bản tóm tắt luận án phản ánh đúng nội dung cơ bản của luận án.

- Tôi đồng ý để luận án được phép đưa ra bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Học viện để xác nhận học vị tiến sĩ cho tác giả luận án.

Hà Nội, ngày 13 tháng 10 năm 2025

Người nhận xét



Phan ngọc Minh

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

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người viết nhận xét luận án: Tạ Văn Dương

Học hàm, học vị: Phó Giáo sư - Tiến sĩ

Cơ quan công tác: Học viện kỹ thuật quân sự

Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Thị Quỳnh Xuân

Tên đề tài luận án: *Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu*

Ý KIẾN NHẬN XÉT

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

Công nghệ plasma lạnh được xem là một hướng phát triển tiên tiến, có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp, y học, nông nghiệp và bảo vệ môi trường. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc sử dụng plasma lạnh mang lại hiệu quả rõ rệt trong kích thích nảy mầm và phát triển của hạt giống, tăng năng suất cây trồng, cũng như phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước thải như thuốc nhuộm, thuốc bảo vệ thực vật và dược phẩm.

Tại Việt Nam, công nghệ này đang dần thu hút sự quan tâm của giới nghiên cứu và được triển khai trong nhiều đề tài thực nghiệm, đặc biệt tập trung vào các ứng dụng như bảo quản, xử lý nông sản sau thu hoạch và làm sạch nước thải công nghiệp. Trước tiềm năng và nhu cầu mở rộng ứng dụng thực tiễn, việc nghiên cứu chuyên sâu về plasma lạnh trở nên cần thiết. Luận án “Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu” không chỉ mang ý nghĩa khoa học quan trọng mà còn có giá trị thực tiễn cao, góp phần thúc đẩy việc ứng dụng công nghệ mới này tại Việt Nam.

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

Đề tài do NCS thực hiện không trùng lặp với các luận án trong nước và quốc tế. Các nội dung trong luận án được trình bày rõ ràng, logic, được trích dẫn đúng quy định và không có trùng lặp với các nghiên cứu đã được công bố trước đó.

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

Tên của luận án “Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu” phù hợp với nội dung đã trình bày trong 05 chương của luận án. Luận án cũng phù hợp với chuyên ngành đào tạo: vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử mà NCS theo học.

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

Luận án được tiến hành chủ yếu bằng phương pháp thực nghiệm. Các kết quả thu được thông qua sử dụng các phép đo và các thiết bị đo tiêu chuẩn có độ chính xác và tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống.

Các kết quả nghiên cứu mới của tác giả được đề cập trong luận án bao gồm 3 kết quả chính:

- Công nghệ plasma jet ứng dụng trong tổng hợp hạt nano kim loại;
- Công nghệ plasma jet ứng dụng trong chế tạo đế SERS định hướng phát triển cảm biến hóa sinh;
- Công nghệ plasma jet ứng dụng trong kích thích hạt giống nảy mầm và xử lý chất nhuộm màu.

Các kết quả này đã được đăng trên các tạp chí khoa học uy tín. Cho thấy giá trị khoa học của các kết quả của luận án.

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

Ưu điểm: Luận án được trình bày logic, dễ hiểu, hình thức đẹp. Kết cấu của luận án hợp lý. Cụ thể, chương 1-3 trình bày tổng quan và phương pháp nghiên cứu, chương 4, 5 trình bày kết quả. Các nội dung được viết dựa trên các công bố khoa học của nghiên cứu sinh, có tính hệ thống tốt.

Nhược điểm: Luận án cần lưu ý một số điểm sau để có nội dung báo cáo các kết quả đạt được tốt hơn.

- Chương 1: đã nêu tổng quan về lĩnh vực nghiên cứu nhưng chưa làm rõ vấn đề cần phải giải quyết trong việc chế tạo hạt nano vàng, xử lý hạt giống. Riêng phần xử lý thuốc nhuộm thì đã nêu được vấn đề.

- Đề tài có phạm vi nghiên cứu rộng, bao quát từ tổng hợp vật liệu nano kim loại và chế tạo để SERS đến ứng dụng plasma lạnh trong xử lý hạt giống và chất nhuộm màu. Ba hướng nghiên cứu này tuy đều dựa trên nền tảng công nghệ plasma lạnh, song thuộc các lĩnh vực ứng dụng khá khác biệt. Do đó, tác giả cần làm rõ mối quan hệ logic giữa ba hướng này.

- Các kết quả nghiên cứu của đề tài hiện mới chủ yếu dừng lại ở việc mô tả hiệu ứng thực nghiệm, chẳng hạn sự thay đổi về tốc độ nảy mầm, khả năng phân hủy chất nhuộm hay đặc tính quang học của vật liệu nano, mà chưa có phân tích cơ chế vật lý hoặc hóa học nền tảng của các hiện tượng đó.

- Về bố cục của luận án: Về mặt cấu trúc, bố cục hiện tại của luận án với chương 1 và 3 đều mang tính tổng quan, trong khi chương 2 trình bày phương pháp nghiên cứu, khiến mạch nội dung chưa thật sự logic và có thể gây cảm giác lặp lại. Đề xuất: Gộp chương 1 và chương 3 hoặc điều chỉnh lại thứ tự chương: đưa chương 3 (tổng quan) lên thành chương 2, và chuyển chương 2 (phương pháp nghiên cứu) xuống chương 3.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, hội nghị khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố (cấp công bố theo *WoS*, *Scopus*, *ESCI*, v.v.).

Kết quả nghiên cứu của luận án được công bố trên các tạp chí quốc tế uy tín. Cụ thể,

- “A Novel Method for Rapid and High-Performance SERS Substrate Fabrication by Combination of Cold Plasma and Laser Treatment” công bố trên tạp chí *Nanomaterials*
- “Synthesis of stabilizer-free, homogeneous gold nanoparticles by cold atmospheric-pressure plasma jet and their optical sensing property” công bố trên tạp chí *Nanotechnology*
- “Effects of Cold Plasma Treatment on Physical Modification and Endogenous Hormone Regulation in Enhancing Seed Germination and Radicle Growth of Mung Bean” công bố trên tạp chí *Applied Sciences*

Ngoài ra, một số nội dung liên quan của luận án cũng được công bố trong các tạp chí trong nước và báo cáo tại các hội thảo quốc tế có phản biện. Các kết quả đạt được của NCS là rất tốt.

8. Kết luận chung cần khẳng định:

Luận án đã đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một công trình nghiên cứu cấp tiến sĩ thuộc chuyên ngành Vật liệu quang học, Quang điện tử và Quang tử. Bản tóm tắt của luận án được trình bày một cách logic, chặt chẽ và phản ánh rõ ràng, đầy đủ nội dung cốt lõi của công trình. Với chất lượng và nội dung nghiên cứu đạt yêu cầu, luận án đủ điều kiện được đưa ra bảo vệ ở cấp Học viện để xem xét và trao bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 11 tháng 10 năm 2025

Người viết nhận xét

(Ký và ghi rõ họ tên)



Tạ Văn Dương

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người phản biện luận án: **Nguyễn Công Tú**

Học hàm, học vị: **PGS. TS**

Cơ quan công tác: **Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội**

Tên nghiên cứu sinh: **Lê Thị Quỳnh Xuân**

Tên đề tài luận án: **Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu**

Ngành: **Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử**

Mã số: **9.44.01.27**

NỘI DUNG NHẬN XÉT

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

Công nghệ plasma nói chung và plasma lạnh nói riêng đã và đang trở thành một lĩnh vực nghiên cứu hấp dẫn và đầy triển vọng nhờ khả năng ứng dụng đa dạng trong các ngành công nghiệp, y học, nông nghiệp và xử lý môi trường. Với đặc tính không cân bằng nhiệt động, plasma lạnh cho phép tạo ra các hạt mang điện năng lượng cao và các gốc phản ứng hoạt tính (ROS, RNS) mà không làm tăng đáng kể nhiệt độ môi trường, mở ra tiềm năng xử lý các vật liệu nhạy cảm với nhiệt độ và các chất ô nhiễm phức tạp. Trên thế giới, các nghiên cứu đã chứng minh hiệu quả của plasma lạnh trong việc kích thích nảy mầm hạt giống, cải thiện năng suất nông nghiệp, cũng như phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước thải, như thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu và dược phẩm. Tại Việt Nam, công nghệ plasma đã bắt đầu được chú ý và tập trung nghiên cứu, tuy nhiên theo đánh giá của Phản biện là mới ở mức độ khai phá và bước đầu phát triển. Một số ứng dụng của plasma trong y tế như hỗ trợ làm lành nhanh vết khâu đã được triển khai trong các bệnh viện tuyến đầu, tuy nhiên các nghiên cứu về ứng dụng của plasma lạnh vào thực tiễn sản xuất như nông nghiệp và xử lý môi trường là vẫn còn hạn chế, đặc biệt là trong việc tối ưu hóa các thông số vận hành và hiểu rõ cơ chế tác động của plasma lên các đối tượng sinh học và hóa học.

Như vậy, đề tài “*Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu*” có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao. Cách đặt vấn đề là hợp lý và đã làm sáng tỏ được tính cấp thiết của đề tài.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, 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:

- Theo tìm hiểu của Phản biện thì các kết quả trình bày trong luận án này không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước.
- Các tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ và cập nhật. Có 53 trong tổng số 140 tài liệu tham khảo là các công trình trong 5 năm trở lại đây (2020 đến nay).

- NCS đã trích dẫn trung thực và đầy đủ các công trình NCS đã công bố trên tạp chí Quốc tế uy tín và tạp chí Quốc gia, tuy nhiên còn thiếu các công trình đăng trên Kỷ yếu hội nghị và kết quả sở hữu trí tuệ.

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 trong luận án. Nội dung luận án phù hợp với ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử (mã số 9.44.01.27).

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

Trong luận án này, nghiên cứu sinh (NCS) sử dụng phương pháp nghiên cứu thực nghiệm kết hợp sử dụng các phép đo và phân tích hiện đại, có độ tin cậy cao, giúp thực hiện nội dung của luận án một cách chính xác và đáng tin cậy. Cụ thể:

- NCS nghiên cứu khảo sát và tối ưu hóa các thông số của quá trình tổng hợp hạt nano Au sử dụng plasma lạnh (khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch, tần số của nguồn phát plasma, thời gian chiếu plasma, nồng độ dung dịch tiền chất, thể tích dung dịch tiền chất);

- NCS tối ưu quá trình biến tính bề mặt PC và SiO₂ định hướng làm để phục vụ mục tiêu chế tạo để SERS;

- NCS phủ các hạt nano Au lên để SiO₂ để tạo để SERS và khảo sát đặc tính của để SERS thu được với R6G và Amoxicillin;

- NCS nghiên cứu khảo sát và tối ưu quy trình kích thích hạt giống nảy mầm và xử lý chất nhuộm màu Methyl Blue sử dụng plasma lạnh.

- NCS sử dụng các phép đo và phân tích hiện đại như: phổ hấp thụ UV-VIS, phổ phát xạ huỳnh quang (OES), phổ tán xạ Raman, ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ ánh sáng động (DLS) và thế Zeta, giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), phổ sắc ký lỏng kết hợp với phổ khối (LC-MS) được sử dụng để đánh giá kích cỡ, hình dạng, độ đồng đều của các hạt nano vàng chế tạo được bằng phương pháp tia plasma lạnh, cũng như xác định sự thay đổi hormone của hạt giống sau khi được xử lý plasma. Các phương pháp hóa học như kỹ thuật chiết tách hormone Gibberellic Acid (GA3), đánh giá chỉ số COD của nước, và các chỉ số sinh trưởng của hạt giống được sử dụng để đánh giá hiệu quả của phương pháp xử lý plasma lạnh lên hạt giống và chất nhuộm màu Methyl blue.

Như vậy phương pháp nghiên cứu sử dụng trong luận án là hợp lý, các phép đo, phân tích có độ tin cậy 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 các kết quả đó

Luận án đã đạt được các kết quả phong phú, mang tính mới và có giá trị khoa học và thực tiễn cao. Giá trị khoa học và tính mới của các kết quả chính của luận án được thể hiện qua 10 công trình công bố, đặc biệt trong đó là 03 công trình đăng trên các tạp chí SCIE - là một phần nội dung của luận án (trong đó NCS đứng tên đầu trong cả 03 công trình). Các đóng góp mới của luận án là:

- Tối ưu hóa các thông số của quá trình tổng hợp hạt nano Au sử dụng plasma lạnh (khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch, tần số của nguồn phát plasma, thời gian chiếu plasma, nồng độ dung dịch tiền chất, thể tích dung dịch tiền chất) để thu

được các hạt nano vàng mà không sử dụng chất khử và các chất hoạt động bề mặt. Các hạt nano Au thu được có độ đồng nhất cao với đường kính trung bình 45 nm, độ tinh khiết cao và khả năng ổn định tốt trong dung dịch hơn 6 tháng;

- Tối ưu hóa quá trình biến tính bề mặt PC và SiO₂ định hướng làm để phục vụ mục tiêu chế tạo để SERS;

- Chế tạo được để SERS với độ nhạy cao, độ ổn định và lặp lại cao thông qua tiền xử lý để bằng công nghệ plasma lạnh, sau đó phủ hạt nano Au, kết hợp quy trình xử lý bằng laser. Quá trình tiền xử lý để kính giúp giảm độ nhám và tăng năng lượng bề mặt, trong khi xử lý laser đảm bảo sự lắng đọng đồng đều của AuNPs. Kết quả là để SERS có cường độ Raman tăng gấp 11 lần, đồng nhất trên toàn bộ bề mặt và khả năng tái sử dụng lên đến 10 chu kỳ. Để SERS đạt hệ số tăng cường (EF) khoảng 3×10^8 với R6G và giới hạn phát hiện (LOD) 10^{-12} M. Ứng dụng để SERS trong phát hiện amoxicillin cho thấy phạm vi phát hiện tuyến tính từ 10^{-3} đến 10^{-9} M với $R^2 = 0,98$ và LOD là 9×10^{-10} M.

- Tối ưu quy trình kích thích nảy mầm hạt đậu xanh sử dụng tia plasma lạnh. Ở điều kiện tối ưu, việc chiếu plasma lạnh đã làm tăng hệ số nảy mầm gấp 11 lần sau 12 giờ và chiều dài cây mầm gần 3 lần sau 96 giờ. Năng lượng plasma tối ưu cung cấp cho mỗi hạt là 0.08 Wh, với nồng độ NO từ 20–95 ppm. Hơn nữa, xử lý plasma cải thiện đáng kể khả năng dính ướt và tạo ra các vết nứt nhỏ trên bề mặt hạt, giúp tăng khả năng hấp thụ nước. Phương pháp xử lý này ổn định, có độ lặp lại cao, an toàn và thân thiện với môi trường.

- Tối ưu quy trình phân hủy dung dịch Methyl blue sử dụng plasma lạnh. Cụ thể, dung dịch Methyl blue có nồng độ 30 ppm, thể tích 20 ml, đã được phân hủy hoàn toàn trong 55 phút bằng xử lý plasma. Các thông số xử lý tối ưu được xác định gồm: điện áp đầu vào $U = 12V - DC$, tần số $f = 33$ kHz, tốc độ khí 1 l/phút, và khoảng cách từ đầu chiếu plasma đến bề mặt dung dịch là 0,5 cm. Sau khi xử lý, chỉ số COD (Chemical Oxygen Demand) của dung dịch là 42,52 mg/l, nằm trong ngưỡng cho phép (chỉ số COD tối đa là 75 mg/l cho nước thải dệt màu công nghiệp theo QCVN 13-MT:2015/BTNMT).

Các kết quả thu được có độ tin cậy cao. Bên cạnh đó, với các kết quả thu được, hệ phát tia plasma lạnh cho thấy tiềm năng ứng dụng rộng rãi và khả năng đóng góp vào sự phát triển của không chỉ lĩnh vực nông nghiệp, xử lý môi trường, mà còn trong lĩnh vực cảm biến sinh hóa.

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

Luận án có nội dung phong phú, nhiều kết quả phân tích hiện đại thể hiện quá trình làm việc nghiêm túc và đầu tư nhiều công sức. Luận án được trình bày khoa học và thể hiện rõ được nội dung của luận án. Tuy nhiên, trong luận án vẫn còn một số điểm có thể làm tốt hơn như sau:

- Cần làm rõ việc xây dựng hệ tạo tia plasma (plasma jet) là kết quả trước hay trong quá trình làm NCS. Cách viết hiện nay cho thấy là kết quả trong quá trình làm NCS, tuy nhiên công trình công bố lại từ năm 2018 (Tài liệu tham khảo số 81). Nếu là kết quả trước thì nên thay đổi cách viết phần 2.2.1;

- Còn nhiều lỗi về biên tập như phong chữ, số mũ hay chỉ số trong các công thức hóa học; thiếu nhiều từ viết tắt trong bảng các từ viết tắt như sccm, ppm,...; tên của methyl blue;...

- Nên biểu diễn quy trình thí nghiệm dưới dạng sơ đồ khối để người đọc dễ theo dõi. Ví dụ tiểu mục 2.2.10 và 2.2.12;

- Chưa viết hóa hoàn toàn một số thuật ngữ ví dụ như nanosecond, picosecond, plasma jet, và electron (nên dịch là nano giây, pico giây, tia/chùm plasma, và điện tử), trong Hình 3.8;

- Một số hình ảnh thiếu tài liệu tham khảo như 1.2, 1.8, 1.13, ...;

- Hình SEM ở Hình 3.11 không có cùng độ phóng đại nên khó so sánh;

- Một số phần nên viết thành đoạn, thay vì viết dưới dạng gạch đầu dòng như ở phần 3.3.5, 3.3.6;

- Khi phân tích kết quả ở các hình nên phân tích theo thứ tự A, B, C... Ví dụ hình 3.14, 3.16, 3.18;

- Với kết quả SERS, nên so sánh với giới hạn phát hiện với ngưỡng tồn dư của R6G, Amoxicilline theo tiêu chuẩn Việt Nam.

- Mục 5.3.2.1 chưa đưa ra kết luận về ảnh hưởng của chiều dài ống phóng;

- Mục 3.5 nên chuyển sang chương 4;

- Kết quả phong phú nhưng chưa kết nối rõ ràng giữa các phần xử lý PC với SiO₂, phát hiện R6G với phát hiện Amoxicillin, giữa kích thích nẩy mầm và xử lý môi trường;

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 kết quả chính của luận án đã được công bố trên 10 công trình, trong đó có 04 công trình đăng trên các tạp chí thuộc danh mục SCIE (01 bài Q1 và 03 bài Q2 – xét ở thời điểm đăng), 02 công trình đăng trên tạp chí trong nước được Hội đồng GS Nhà nước công nhận, 03 công trình đăng trên Kỷ yếu Hội nghị chuyên ngành quốc tế, và 01 chấp nhận đơn sở hữu trí tuệ. Các kết quả công bố phù hợp và bổ trợ cho nội dung của luận án. Cụ thể, trong 04 công trình đăng trên các tạp chí thuộc danh mục SCIE thì NCS đứng tên đầu trong 03 công trình đóng góp trực tiếp vào luận án. 01 công trình đăng trên SCIE không liên quan nhiều đến nội dung của luận án nhưng có tác dụng bổ trợ. Trong 02 công trình đăng trên tạp chí trong nước, có 01 công trình là đăng trên tạp chí quốc gia uy tín (Tạp chí Communications in Physics).

8. Kết luận:

- Các kết quả đạt được phù hợp với chuyên ngành đăng ký (Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử) và đã đáp ứng yêu cầu của luận án Tiến sĩ. Nhìn chung, luận án trình bày khoa học, đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ. Bản tóm tắt phản ánh trung thành nội dung của luận án.

- Dựa vào các nhận xét trên, Phản biện đồng ý cho NCS được bảo vệ tại hội đồng cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 15 tháng 10 năm 2025

Người nhận xét

(Ký và ghi rõ họ tên)

Nguyễn Công Tú

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người phản biện luận án: Nguyễn Mạnh Thắng

Học hàm, học vị: PGS.TS

Cơ quan công tác: Viện Khoa học và Công nghệ quân sự/Bộ tổng Tham mưu quân đội nhân dân Việt Nam.

Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Thị Quỳnh Xuân

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu

Ý KIẾN NHẬN XÉT

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

Đề tài luận án của NCS Lê Thị Quỳnh Xuân là công trình nghiên cứu đa ngành, có tính thời sự cao, mang ý nghĩa khoa học và thực tiễn sâu sắc. Luận án đã kết nối thành công công nghệ plasma lạnh với ba lĩnh vực ứng dụng trọng điểm: vật liệu nano, nông nghiệp bền vững và xử lý môi trường, đáp ứng xu hướng toàn cầu về phát triển các công nghệ "xanh" và bền vững.

Tính Cần thiết và Thời sự: Đề tài đã giải quyết các vấn đề cấp bách tại Việt Nam như tổn thất sau thu hoạch trong nông nghiệp, ô nhiễm nguồn nước từ ngành dệt nhuộm, và nhu cầu về các công cụ chẩn đoán nhanh dư lượng chất độc hại trong chuỗi cung ứng thực phẩm. Cách tiếp cận liên ngành cho thấy một tư duy nghiên cứu hệ thống và khả năng giải quyết các bài toán thực tiễn phức tạp.

Ý nghĩa Khoa học: Giá trị khoa học của luận án thể hiện ở việc làm sáng tỏ các cơ chế nền tảng:

Tổng hợp vật liệu: Phát triển thành công quy trình "tổng hợp xanh" hạt nano vàng (AuNPs) không cần chất ổn định hóa học, loại bỏ nguy cơ độc tính từ hóa chất tồn dư.

Cơ chế sinh học: Đóng góp đáng kể nhất là chứng minh được thực nghiệm các gốc Nitơ hoạt tính (RNS) từ plasma, cụ thể là nitric oxide (NO), đã kích hoạt sự tổng hợp hormone tăng trưởng nội sinh Gibberellic Acid (GA3), từ đó thúc đẩy nảy mầm của hạt giống. Đây là đóng góp mới, được xác thực bằng các kỹ thuật phân tích hiện đại (LC-MS, NMR).

Cơ chế hóa học môi trường: Sử dụng phương pháp "bẫy gốc tự do" để xác định vai trò chủ đạo của gốc hydroxyl trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm, cung cấp dữ liệu nền tảng cho việc tối ưu hóa các hệ thống xử lý nước.

Ý nghĩa Thực tiễn: Luận án trình bày các kết quả có tiềm năng ứng dụng và

chuyên giao cao:

Cảm biến SERS (tán xạ Raman tăng cường bề mặt): Chế tạo thành công để SERS siêu nhạy để phát hiện kháng sinh Amoxicillin ở nồng độ cực thấp, mở ra triển vọng phát triển các bộ kit chẩn đoán nhanh, chi phí thấp.

Xử lý hạt giống: Quy trình xử lý bằng plasma jet giúp tăng hệ số nảy mầm gấp 11 lần và chiều dài cây mầm tăng gần 3 lần, là giải pháp an toàn thay thế hóa chất truyền thống.

Xử lý nước thải: Phân hủy hoàn toàn chất nhuộm Methyl Blue và đưa chỉ số COD về dưới ngưỡng cho phép theo QCVN, cho thấy tính khả thi của công nghệ trong xử lý ô nhiễm công nghiệp.

Tóm lại, luận án đã chứng minh một cách toàn diện sự làm chủ công nghệ và năng lực nghiên cứu khoa học của NCS, thể hiện khả năng áp dụng sáng tạo một nền tảng công nghệ để giải quyết các vấn đề đa dạng.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, 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.

Tính không trùng lặp: Luận án không trùng lặp với các luận án, công trình khác. Mặc dù công nghệ plasma lạnh đã được nghiên cứu cho từng ứng dụng riêng lẻ, sự mới mẻ của luận án nằm ở các điểm sau:

1. Phương pháp tổng hợp AuNPs "xanh", không sử dụng chất ổn định.
2. Phương pháp chế tạo để SERS lai (hybrid) kết hợp tiền xử lý plasma và lắng đọng có hỗ trợ laser, mang lại hiệu quả vượt trội.
3. Khám phá và chứng minh thực nghiệm tín hiệu NO₂ GA3 trong kích thích nảy mầm hạt giống là đóng góp khoa học mới và quan trọng nhất.

Tính không trùng lặp được bảo chứng mạnh mẽ qua danh mục 10 công trình công bố, trong đó có 4 bài báo trên tạp chí quốc tế uy tín thuộc danh mục SCIE và 1 đơn đăng ký sở hữu trí tuệ đã được chấp nhận.

Tính Trung thực và Trích dẫn: Luận án thể hiện rõ sự liêm chính trong học thuật qua "Lời cam đoan" của NCS. Hệ thống tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ, rõ ràng và chính xác, cho thấy NCS đã có sự đầu tư nghiêm túc vào việc tổng quan tình hình nghiên cứu.

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

- **Sự phù hợp giữa Tên đề tài và Nội dung:** Tên đề tài hoàn toàn thống nhất và logic với nội dung của luận án. Cấu trúc các chương giải quyết một cách có hệ thống ba mục tiêu nghiên cứu chính đã được nêu trong tên đề tài.
- **Sự phù hợp giữa Nội dung và Chuyên ngành:** Mặc dù các ứng dụng trong nông nghiệp và môi trường có vẻ nằm ngoài chuyên ngành "Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử", nội dung của luận án hoàn toàn phù hợp.

Nền tảng của luận án là việc sử dụng các nguyên lý của vật liệu quang học và quang tử để điều khiển và chẩn đoán các quá trình. Cụ thể:

- Chẩn đoán plasma bằng Phổ phát xạ phổ huỳnh quang (OES) là một lĩnh vực của vật lý quang học.
- Hạt nano vàng (AuNPs) là một loại *vật liệu quang học* điển hình với tính chất cộng hưởng plasmon bề mặt (LSPR).
- Cảm biến SERS là một ứng dụng *quang tử* dựa trên việc tăng cường tín hiệu quang học.

Do đó, luận án đã sử dụng các ứng dụng thực tiễn để chứng minh ưu việt của vật liệu quang học và các nguyên lý quang tử, cho thấy một tư duy nghiên cứu liên ngành sáng tạo.

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

Luận án đã sử dụng một hệ thống phương pháp nghiên cứu đa dạng, hiện đại và có độ tin cậy cao, được mô tả chi tiết trong Chương 2.

- **Chế tạo và Chẩn đoán:** NCS đã tự chủ trong việc xây dựng hệ plasma jet và sử dụng các phương pháp chẩn đoán tiêu chuẩn (đo điện, OES).
- **Phân tích Vật liệu:** Luận án đã sử dụng đồng bộ các kỹ thuật phân tích tiên tiến như FE-SEM, XRD, DLS, và AFM để cung cấp một bức tranh toàn diện về vật liệu.
- **Phân tích Hóa học:** Việc sử dụng các hệ thống phân tích đỉnh cao như Sắc ký lỏng-Khối phổ (LC-MS) và Cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) để định danh hormone GA3 đã đảm bảo độ tin cậy khoa học cho kết quả nghiên cứu.

Hệ thống phương pháp nghiên cứu được lựa chọn là hoàn toàn phù hợp, hiện đại và đảm bảo độ tin cậy rất cao cho các kết quả và kết luận khoa học

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.

Luận án đã đạt được một loạt kết quả mới, có giá trị và đóng góp đáng kể cho cả khoa học chuyên ngành và ứng dụng thực tiễn, được minh chứng qua các công bố khoa học chất lượng cao.

Bảng Tóm tắt các Đóng góp Chính và Thông số Tối ưu của Luận án

Thứ nhất là tổng hợp AuNPs: Đã đưa ra được quy trình tổng hợp "xanh", nhanh (5 phút), không chất ổn định. Hạt AuNPs có đường kính trung bình 45 nm, ổn định trên 6 tháng.

Thứ 2 là chế tạo để SERS: Phương pháp lai (hybrid) kết hợp tiền xử lý plasma và xử lý laser. Để SERS có hệ số tăng cường (EF) , LOD cho Amoxicillin là M, tái sử dụng được 10 lần.

Thứ 3 là xử lý hạt giống: Khám phá và chứng minh thực nghiệm cơ chế hóa sinh: NO từ plasma điều hòa hormone tăng trưởng GA3. Tỷ lệ nảy mầm tăng 11 lần, chiều dài cây mầm tăng gần 3 lần.

Thứ 4 là xử lý chất nhuộm: Phân hủy hoàn toàn chất nhuộm Methyl Blue. Phân hủy 20 mL dung dịch 30 ppm trong 55 phút. Chỉ số COD sau xử lý (mg/L) đạt QCVN 13-MT:2015/BTNMT.

Các đóng góp này không chỉ mở rộng hiểu biết khoa học về tương tác plasma-vật chất mà còn cung cấp các quy trình công nghệ tiềm năng có thể chuyển giao cho sản xuất, góp phần vào sự phát triển kinh tế - xã hội bền vững.

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

Ưu điểm:

Nội dung: Luận án có đóng một số đóng góp mới, phạm vi nghiên cứu rộng nhưng vẫn đảm bảo chiều sâu. Việc tập trung làm sáng tỏ cơ chế nền tảng là một điểm mạnh vượt trội.

Kết cấu: Cấu trúc luận án logic, khoa học và chặt chẽ, dẫn dắt người đọc một cách tự nhiên.

Hình thức: Luận án được trình bày khoa học mạch lạc, hình ảnh và đồ thị chất lượng tốt.

Nhược điểm và gợi ý hoàn thiện:

- Luận án có thể làm nổi bật hơn nữa mối liên hệ khoa học sâu sắc giữa ba hướng nghiên cứu trong phần Mở đầu và Kết luận chung.
- Một bình luận ngắn về những thách thức kỹ thuật và định hướng nghiên cứu để triển khai ở quy mô lớn hơn (hoặc công nghiệp) sẽ làm tăng giá trị thực tiễn của công trình.
- Việc bổ sung các phân tích thống kê sâu hơn (ví dụ: p-value từ phép thử ANOVA) có thể làm tăng tính chặt chẽ và thuyết phục của một số kết quả so sánh.
- Bổ sung danh Mục viết tắt như DLS, AFM; sửa một số lỗi từ ngữ trong luận án.

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 (cấp công bố WoS (SSCI, SCI/E, ESCI ...), Scopus, quốc tế có phản biện, tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước ... và xếp hạng SCIMAGO).

Các bài báo đã công bố phản ánh đầy đủ, trung thực và là sản phẩm trực tiếp từ các kết quả nghiên cứu chủ yếu của luận án. Đây là điểm mạnh nhất của luận án, cho thấy chất lượng và độ tin cậy của công trình đã được thẩm định và công nhận bởi cộng đồng khoa học quốc tế. Chất lượng các công bố rất tốt. NCS là tác

giả của 04 bài báo trên các tạp chí quốc tế thuộc danh mục SCIE, trong đó có 2 bài là tác giả chính và 2 bài là tác giả liên hệ. Cụ thể:

- Nanotechnology (IOP Publishing): SCIE, Q1/Q2 SCImago.
- Applied Sciences (MDPI): SCIE, Q1/Q2 SCImago.
- Nanomaterials (MDPI): SCIE, Q1/Q2 SCImago.
- Optical Materials (Elsevier): SCIE, Q1/Q2 SCImago.

Ngoài ra, NCS còn có 2 bài báo trên tạp chí trong nước và 3 báo cáo tại các hội nghị quốc tế có phản biện. Khối lượng và chất lượng các công bố này không chỉ đáp ứng mà còn vượt yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ, là minh chứng rõ ràng nhất cho năng lực nghiên cứu của NCS.

8. Kết luận chung cần khẳng định:

- Luận án 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.
- Luận án là một công trình nghiên cứu khoa học nghiêm túc, có hệ thống và đóng góp mới cả về mặt khoa học lẫn thực tiễn. Các nhược điểm nêu trên có thể khắc phục và không ảnh hưởng đến giá trị cốt lõi của luận án. Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ.
- Tôi đồng ý để luận án được phép đưa ra bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Học viện để xác nhận học vị tiến sĩ cho tác giả luận án.

Hà Nội, ngày 13 tháng 10 năm 2025

Người viết nhận xét

(Ký và ghi rõ họ và tên)


PGS. TS Nguyễn Minh Thủy

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người viết nhận xét luận án: Bùi Sơn Tùng

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Cơ quan công tác: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Thị Quỳnh Xuân

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu

Ý KIẾN NHẬN XÉT

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

Về tính cấp thiết, thời sự, công nghệ plasma lạnh là một lĩnh vực nghiên cứu tiên tiến, đầy triển vọng, với đặc tính không cân bằng nhiệt động, cho phép tạo ra các gốc phản ứng hoạt tính (ROS, RNS) mà không làm tăng đáng kể nhiệt độ. Điều này mở ra nhiều ứng dụng quan trọng trải dài từ lĩnh vực y tế (điều trị, tái tạo mô) đến công nghiệp (xử lý thải, cải tiến bề mặt) và nông nghiệp (kích thích tăng trưởng), hứa hẹn tạo ra những đột phá công nghệ bền vững.

Về ý nghĩa thực tiễn, luận án hướng đến giải quyết các vấn đề cấp bách trong nước như nâng cao hiệu quả sản xuất nông nghiệp (kích thích nảy mầm hạt giống) và xử lý ô nhiễm nước thải công nghiệp (phân hủy chất nhuộm). Việc sử dụng plasma lạnh mang lại tính hiệu quả, tiết kiệm năng lượng và thân thiện với môi trường so với các phương pháp truyền thống.

Về ý nghĩa khoa học, nghiên cứu không chỉ tập trung vào ứng dụng mà còn đi sâu vào tối ưu hóa các thông số vận hành và giải thích cơ chế tác động của plasma lạnh lên các đặc trưng vật lý và hóa học trong các quá trình tổng hợp vật liệu nano, tương tác với bề mặt hạt giống và phân hủy chất nhuộm.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, 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 không trùng lặp với các công trình, luận văn, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước. Luận án đã sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và ghi rõ nguồn gốc.

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

Nội dung luận án phù hợp với tên đề tài, chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

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

Các phương pháp nghiên cứu được sử dụng có độ tin cậy và tính hiện đại rất cao, bao gồm: xây dựng và tối ưu hóa hệ phát tia plasma lạnh (plasma jet); các phương pháp phân tích và đánh giá như Phổ hấp thụ UV-VIS, Phổ phát xạ huỳnh quang, kính hiển vi điện tử quét (SEM), Nhiễu xạ tia X (XRD), Phổ tán xạ ánh sáng động (DLS), Thế Zeta, Phổ tán xạ Raman, Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), Phổ sắc ký lỏng kết hợp phổ khối (LC-MS) và phép đo chỉ số COD.

Việc sử dụng tổ hợp các phương pháp hiện đại này đảm bảo cho độ tin cậy và sự toàn diện của các kết quả thực nghiệm.

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.

Kết quả nghiên cứu mới của tác giả:

- Đã xây dựng và tối ưu hóa hệ phát tia plasma lạnh (plasma jet) với các thông số hoạt động linh hoạt (2–6 kV, 100 Hz – 80 kHz), ổn định và hiệu quả.
- Chế tạo thành công hạt nano vàng (AuNPs) có độ đồng nhất và độ ổn định cao bằng phương pháp plasma jet, không cần chất khử hay bảo vệ bề mặt, thể hiện tính an toàn và thân thiện môi trường vượt trội.
- Phát triển đế SERS độ nhạy cao thông qua tiền xử lý plasma lạnh, giúp tăng cường độ Raman và có khả năng tái sử dụng cao, ứng dụng hiệu quả trong phát hiện kháng sinh Amoxicillin.
- Khai thác hệ plasma jet để kích thích nảy mầm tối ưu, làm tăng hệ số nảy mầm và chiều dài cây mầm, đồng thời xác định được cơ chế điều hòa hormone GA3 nhờ NO sinh ra từ plasma.
- Ứng dụng công nghệ plasma lạnh để phân hủy hoàn toàn chất nhuộm màu Methyl Blue trong 55 phút bằng plasma, đạt chỉ số COD sau xử lý nằm trong ngưỡng quy định theo quy chuẩn.

Những đóng góp mới cho khoa học chuyên ngành của luận án được thể hiện qua việc thiết lập được cơ sở lý thuyết và thực nghiệm về sự tương tác của plasma lạnh với các môi trường vật chất khác nhau, làm rõ cơ chế tạo gốc hoạt tính (ROS/RNS). Về mặt ứng dụng thực tiễn, nghiên cứu mở ra các giải pháp bền vững phục vụ cho sản xuất (vật liệu mới, nông nghiệp sạch) và bảo vệ môi trường, mang lại giá trị kinh tế và xã hội đáng kể. Các kết quả này có ý nghĩa khoa học sâu sắc, giá trị ứng dụng cao và đạt độ tin cậy tuyệt đối, minh chứng cho phương pháp luận nghiên cứu chặt chẽ và nghiêm túc của tác giả.

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

- *Ưu điểm:*

- + Nội dung: Kết quả nghiên cứu phong phú, được trình bày một cách có hệ thống, định lượng rõ ràng, và có sự liên kết chặt chẽ.
- + Kết cấu: Bố cục luận án hợp lý, logic, tuân thủ đúng quy định của một luận án Tiến sĩ, với các chương được phân chia rõ ràng từ tổng quan, phương pháp đến kết quả nghiên

cứu chi tiết theo từng ứng dụng.

+ Hình thức: Trình bày khoa học, rõ ràng, có nhiều hình ảnh, sơ đồ minh họa trực quan, giúp người đọc dễ nắm bắt.

- *Nhược điểm:*

+ Phân tổng quan về các ứng dụng của công nghệ plasma lạnh cần chi tiết hơn, làm rõ các hạn chế của các nghiên cứu trước đây từ đó làm nổi bật mục tiêu của luận án.

+ Bên cạnh việc khảo sát để tìm ra các điều kiện tối ưu của công nghệ plasma, nên luận giải sâu hơn về cơ chế của các hiện tượng xảy ra khi thay đổi các điều kiện này.

+ Chính sửa các lỗi in ấn và trình bày còn tồn tại trong luận án.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu Hội nghị Khoa học nào và giá trị của công trình đã công bố (*cấp công bố WoS (SSCI, SCI/E, ESCI ...), Scopus, quốc tế có phản biện, tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước ..., và xếp hạng SCIMAGO*).

Nội dung của luận án đã được công bố trên 04 tạp chí quốc tế thuộc danh mục SCIE, 02 tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước, 03 Kỷ yếu hội nghị quốc tế và 01 chấp nhận đơn sở hữu trí tuệ.

Các công trình nghiên cứu đã công bố, đăng tải trên các tạp chí quốc tế và quốc gia uy tín, không chỉ liên quan trực tiếp đến nội dung luận án mà còn chứng minh giá trị và chất lượng khoa học, hoàn toàn đáp ứng các tiêu chuẩn của một luận án tiến sĩ.

8. Kết luận chung cần khẳng định:

- Luận án 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
- Luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 14 tháng 10 năm 2025

Người viết nhận xét

(Ký và ghi rõ họ và tên)

TS. Bùi Sơn Tùng

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

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người viết nhận xét luận án: Nguyễn Thanh Tùng

Học hàm, học vị: GS.TS.

Cơ quan công tác: Viện Khoa học vật liệu

Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Thị Quỳnh Xuân

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu

Ý KIẾN NHẬN XÉT

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

Đề tài luận án tiến sĩ về ứng dụng công nghệ plasma lạnh này mang tính thời sự và cấp thiết cao, xuất phát từ những yêu cầu cấp bách của toàn cầu về phát triển các công nghệ xanh và bền vững. Trong bối cảnh các phương pháp tổng hợp hóa học truyền thống thường sử dụng nhiều hóa chất độc hại và tiêu tốn năng lượng, công nghệ plasma lạnh nổi lên như một giải pháp cách mạng, thân thiện với môi trường. Về mặt khoa học, luận án có ý nghĩa nền tảng trong việc làm sáng tỏ các cơ chế vật lý và hóa học phức tạp diễn ra trong môi trường plasma, nơi các electron, ion và gốc tự do hoạt động mạnh mẽ. Luận án góp phần trả lời những câu hỏi quan trọng về quá trình hình thành hạt nano kim loại, sự tương tác giữa các loại hạt mang năng lượng cao với bề mặt hạt giống và cấu trúc phân tử của thuốc nhuộm.

Về mặt thực tiễn, ý nghĩa đầu tiên phải kể đến là việc phát triển một phương pháp tổng hợp vật liệu nano kim loại an toàn, sạch và có độ tinh khiết cao, mở ra khả năng sản xuất các chất xúc tác hiệu suất cao hay mực in dẫn điện cho ngành điện tử. Ứng dụng plasma trong xử lý hạt giống hứa hẹn mang lại một bước đột phá cho nông nghiệp công nghệ cao, khi nó có thể kích thích khả năng nảy mầm, tăng tỷ lệ nảy mầm, và tăng cường sức đề kháng tự nhiên của cây trồng mà không cần dùng đến hóa chất. Điều này trực tiếp góp phần đảm bảo an ninh lương thực và phát triển một nền nông nghiệp hữu cơ bền vững. Hơn nữa, việc ứng dụng plasma để xử lý chất nhuộm màu, đặc biệt là trong nước thải công nghiệp dệt may, giải quyết một bài toán môi trường nhức nhối, giúp phân hủy các hợp chất hữu cơ khó phân hủy một cách hiệu quả, giảm thiểu ô nhiễm nguồn nước. Công nghệ này có ưu điểm vượt trội là không thêm hóa chất phụ trợ, tránh được nguy cơ gây ô nhiễm thứ cấp.

Tính đa ngành của đề tài là một điểm mạnh nổi bật, khi nó kết nối vật lý plasma, hóa học vật liệu, công nghệ sinh học và kỹ thuật môi trường, tạo ra một hướng nghiên cứu liên ngành đầy tiềm năng. Việc làm chủ công nghệ plasma lạnh có thể giúp giảm chi phí sản xuất vật liệu nano, giảm chi phí xử lý môi trường và nâng cao giá trị nông sản, từ đó mang lại lợi ích kinh tế thiết thực. Các kết quả từ luận án có tiềm năng thương mại hóa, chuyển giao cho các doanh nghiệp sản xuất

vật liệu, doanh nghiệp nông nghiệp công nghệ cao hoặc các đơn vị xử lý môi trường. Tóm lại, đây là một đề tài có thú vị, kết hợp hài hòa giữa tính đột phá khoa học và giá trị ứng dụng thực tiễn rộng rãi, là một hướng nghiên cứu có ý nghĩa khoa học cao.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận văn, 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 tập trung vào nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu, là hướng nghiên cứu có nhiều điểm mới chuyên sâu về độ chọn lọc của kích thước hạt, khả năng tăng cường hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường, hay cơ chế tăng cường khả năng phát triển hạt giống, cây mầm.

Luận án trích dẫn các tài liệu tin cậy, bao gồm các nghiên cứu quốc tế uy tín về công nghệ plasma và ứng dụng. Danh mục công bố của tác giả (4 bài báo ISI, 2 bài báo quốc gia, 3 báo cáo tại hội nghị, 1 hồ sơ xin cấp sáng chế) đều trên các tạp chí, hội nghị uy tín. Luận án chính tuân thủ chuẩn mực học thuật, trích dẫn được trung thực và rõ ràng.

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

Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu" đã phản ánh một cách chính xác và toàn diện nội dung nghiên cứu được triển khai, bao quát đầy đủ ba hướng ứng dụng trọng tâm. Nội dung này hoàn toàn phù hợp với chuyên ngành đào tạo, tập trung vào việc khai thác một trạng thái vật lý (plasma) để giải quyết các bài toán kỹ thuật trong các lĩnh vực vật liệu, nông nghiệp và môi trường. Về mã số chuyên ngành, đề tài đáp ứng tốt các yêu cầu về tính khoa học, thể hiện rõ sự kết hợp giữa nghiên cứu cơ bản (cơ chế plasma) và nghiên cứu ứng dụng (tổng hợp vật liệu, xử lý).

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

Tổ hợp các phương pháp phân tích được sử dụng trong nghiên cứu thể hiện một cách tiếp cận hiện đại, toàn diện và có độ tin cậy rất cao. Tính hiện đại được khẳng định thông qua việc sử dụng kỹ thuật tạo plasma jet và kết hợp các phương pháp quang phổ tiên tiến như OES và Raman để chẩn đoán trực tiếp môi trường plasma, cung cấp các dữ liệu động về các loại hạt mang hoạt tính. Độ tin cậy trong phân tích vật liệu nano được đảm bảo bởi sự kết hợp "ba trong một" giữa SEM (về hình thái), XRD (về cấu trúc tinh thể) và DLS/Zeta (về kích thước và độ ổn định huyền phù), cho phép xác định đặc tính vật liệu một cách chéo và chính xác. Hơn nữa, việc áp dụng các kỹ thuật như NMR và LC-MS, vốn là những "tiêu chuẩn" trong phân tích hóa hữu cơ, để phân tích cấu trúc và sự phân hủy của chất nhuộm màu đã nâng cao đáng kể tính thuyết phục cho các kết luận khoa học về cơ chế phản ứng. Nhìn chung, sự kết hợp đa phương pháp này không chỉ cho phép thu thập dữ liệu một cách hệ thống từ nguyên nhân (plasma) đến hậu quả (vật liệu, hiệu ứng xử lý) mà còn tạo ra một cơ sở dữ liệu vững chắc, có khả năng đối chiếu và tái kiểm chứng 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.

Kết quả nghiên cứu mới của luận án là: (i) tổng hợp được hạt nano vàng có kích thước đồng đều bằng công nghệ plasma lạnh; (ii) chế tạo để SERS dựa trên các hạt nano vàng ở trên có độ nhạy cao trong phát hiện amoxicilin; (iii) ứng dụng công nghệ plasma lạnh kích thích nảy mầm hiệu quả gấp 3 lần thông thường; (iv) xử lý phân hủy chất màu methyl blue sử dụng plasma lạnh đạt QCVN.

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

- Ưu điểm: Luận án có phạm vi nghiên cứu rõ ràng, từ lý thuyết đến thiết kế, chế tạo, và đo đạc. Bố cục hợp lý. Kết luận và kiến nghị tóm tắt đầy đủ đóng góp và định hướng. Tóm tắt trình bày rõ ràng, sử dụng hình ảnh minh họa, công thức toán học, và so sánh với công trình khác. Ngôn ngữ khoa học, thuật ngữ chuẩn

- Nhược điểm: Chưa làm rõ cơ chế của một số kết quả, thiếu phân tích sâu về hạn chế thực tiễn, một số lỗi đánh máy cần hiệu đính.

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 (*cấp công bố WoS (SSCI, SCI/E, ESCI ...), Scopus, quốc tế có phản biện, tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước ... và xếp hạng SCIMAGO*).

Đã công bố 6 công trình khoa học, trong đó 04 công trình quốc tế SCIE và 02 công trình quốc gia uy tín, đạt và tương đương trình độ luận án tiến sĩ ở quốc gia phát triển. Các bài trên Nanotechnology, Optical Materials thuộc nhóm tạp chí uy tín, có chỉ số ảnh hưởng cao, khẳng định giá trị khoa học quốc tế. Các bài báo bao quát toàn bộ nội dung chính, chứng minh kết quả nghiên cứu được công nhận qua phản biện độc lập.

8. Kết luận chung cần khẳng định:

- Luận án đáp ứng xuất sắc các yêu cầu về tính khoa học, tính thực tiễn, và đóng góp học thuật (6 bài báo uy tín). Đề tài có tính độc lập cao, phù hợp với trình độ tiến sĩ chuyên ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử.

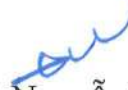
- Tóm tắt phản ánh trung thực nội dung chính, từ tổng quan, phương pháp, đến kết quả và đóng góp. Các kết quả chính và công bố được trình bày rõ, phù hợp với mục tiêu nghiên cứu.

- Luận án đủ điều kiện để bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 12 tháng 10 năm 2025

Người viết nhận xét

(Ký và ghi rõ họ và tên)


GS.TS. Nguyễn Thanh Tùng

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

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Họ và tên người viết nhận xét luận án: Phạm Đức Quang

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Cơ quan công tác: Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội

Họ và tên nghiên cứu sinh: Lê Thị Quỳnh Xuân

Tên đề tài luận án: *Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu*

Ý KIẾN NHẬN XÉT

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

Khác với plasma nhiệt (hot plasma) có nhiệt độ lên đến hàng nghìn độ C (như trong hồ quang điện hay tia sét), plasma lạnh (cold plasma) có nhiệt độ tổng thể thấp, gần với nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, các electron trong plasma lạnh vẫn có năng lượng cao, đủ để kích hoạt nhiều phản ứng hóa học quan trọng. Nhờ đặc tính này, plasma lạnh có thể tác động mạnh lên bề mặt vật liệu hoặc vi sinh vật mà không gây hư hại, mở ra nhiều khả năng ứng dụng thực tiễn.

Công nghệ plasma lạnh được xem là một công nghệ tiên tiến đầy triển vọng, với khả năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp, y học, nông nghiệp và bảo vệ môi trường. Các nghiên cứu trên thế giới đã chứng minh rằng plasma lạnh mang lại hiệu quả cao trong việc kích thích nảy mầm hạt giống, cải thiện năng suất cây trồng, cũng như phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước thải, bao gồm thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu và dược phẩm. Tại Việt Nam, công nghệ plasma lạnh cũng đang được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng ngày càng rộng rãi, đặc biệt trong xử lý nông sản sau thu hoạch và xử lý nước thải công nghiệp.

Trước tiềm năng to lớn và nhu cầu mở rộng ứng dụng thực tiễn của công nghệ này, việc tiếp tục nghiên cứu chuyên sâu là hết sức cần thiết. Vì vậy, luận án “Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại

nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu” do nghiên cứu sinh thực hiện có ý nghĩa khoa học và giá trị ứng dụng cao.

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

Đề tài do NCS thực hiện không trùng lặp với các nghiên cứu đã được công bố trong nước và quốc tế.

Các nội dung được trình bày rõ ràng logic được trích dẫn cẩn thận.

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

Tên của luận án “Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu” hoàn toàn phù hợp với nội dung đã trình bày trong các chương 3, 4, 5 và các nội dung tổng quan, cơ sở kỹ thuật phương pháp nghiên cứu trong Chương 1 và 2.

Luận án cũng phù hợp với chuyên ngành đào tạo: vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử mà NCS theo học.

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

Luận án được tiến hành chủ yếu bằng phương pháp thực nghiệm. Các kết quả thu được thông qua sử dụng các phép đo và các thiết bị đo tiêu chuẩn có độ chính xác cao. Vì vậy, phương pháp tiến hành các nghiên cứu trong luận án là hiện đại và đáng tin cậy.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả; những đóng góp mới cho phát triển khoa học chuyên ngành; đóng góp mới phục vụ cho sản xuất, kinh tế, quốc phòng, xã hội và đời sống.

Các kết quả nghiên cứu mới của tác giả được đề cập trong luận án bao gồm 3 kết quả chính:

- Công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp hạt nano kim loại

- Công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong chế tạo đế SERS định hướng phát triển cảm biến hóa sinh.
- Công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong kích thích hạt giống nảy mầm và xử lý chất nhuộm màu

Các kết quả này đã được đăng trên các tạp chí khoa học uy tín. Cho thấy giá trị khoa học của các kết quả của luận án.

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

Ưu điểm: Luận án được trình bày logic dễ hiểu, các nội dung được liên kết gắn liền với các công bố khoa học của nghiên cứu sinh. Đảm bảo tính khoa học, không trùng lặp và thể hiện được tư duy nghiên cứu có hệ thống của nghiên cứu sinh.

Hạn chế: Các kết quả của luận án được tiến hành chủ yếu dưới dạng thực nghiệm, các kết quả này rất đáng tin cậy, tuy nhiên các kết quả này chưa được luận giải dựa trên cơ sở lý thuyết cụ thể.

7. Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí, hội nghị khoa học nào và giá trị của các công trình đã công bố (cấp công bố theo *WoS*, *Scopus*, *ESCI*, v.v.).

Nội dung của luận án liên quan trực tiếp tới các nghiên cứu:

“Synthesis of stabilizer-free, homogeneous gold nanoparticles by cold atmospheric-pressure plasma jet and their optical sensing property” – Nanotechnology – Q2

Effects of Cold Plasma Treatment on Physical Modification and Endogenous Hormone Regulation in Enhancing Seed Germination and Radicle Growth of Mung Bean – applied sciences – Q2

A Novel Method for Rapid and High-Performance SERS Substrate Fabrication by Combination of Cold Plasma and Laser Treatment - *Nanomaterials* - Q1

Là các tạp chí uy tín thuộc danh mục ISI scopus.

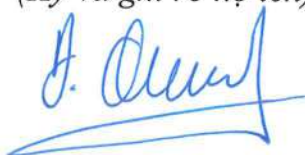
Bên cạnh đó, các nội dung liên quan của luận án cũng được công bố trong các tạp chí trong nước, báo cáo tại các hội thảo quốc tế có phản biện. Các kết quả đạt được của NCS là rất tốt.

8. Kết luận chung cần khẳng định:

- Luận án đáp ứng tốt các yêu cầu của một luận án tiến sĩ ngành vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử.
- Bản tóm tắt của luận án được trình bày logic đầy đủ phản ánh được nội dung cơ bản của luận án.
- Luận án có thể được đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 15 tháng 10 năm 2025

Người viết nhận xét
(Ký và ghi rõ họ tên)


Phạm Đức Quang

Hà Nội, ngày 11 tháng 11 năm 2025

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

Tên nghiên cứu sinh: **Lê Thị Quỳnh Xuân**

Về đề tài: *“Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu”*

Ngành: Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử.

Mã số: 9 44 01 27.

Người hướng dẫn:

1. TS. Đào Nguyên Thuận - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN
2. TS. Nguyễn Văn Chúc - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN

Số thành viên Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện có mặt: 7/7

Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện của NCS. Lê Thị Quỳnh Xuân đã họp từ 9 giờ 00 phút đến 11 giờ 30 phút ngày 11/11/2025 tại Học viện Khoa học và Công nghệ, số 18 đường Hoàng Quốc Việt – Cầu Giấy – Hà Nội.

Sau khi nghe nghiên cứu sinh Lê Thị Quỳnh Xuân trình bày nội dung luận án trong thời gian 30 phút, Hội đồng đã nghe các phản biện phát biểu nhận xét luận án. Hội đồng đã tiến hành thảo luận chung tại Hội trường, sau đó Hội đồng đã họp riêng và nhất trí quyết nghị như sau:

1. Những kết luận, những điểm mới, đóng góp mới của luận án
Đã tổng hợp thành công hạt nano vàng bằng công nghệ plasma lạnh có kích thước đồng đều, có độ tinh khiết và thân thiện với môi trường.
Đã phát triển phương pháp kết hợp plasma lạnh và laser để chế tạo đế SERS dựa trên các hạt nano vàng đã chế tạo, làm tăng cường độ Raman và phát hiện hiệu quả kháng sinh Amoxicillin.
Đã ứng dụng thành công công nghệ plasma lạnh để cải thiện nảy mầm hạt đậu xanh thông qua cơ chế kích hoạt tổng hợp gibberellic acid
2. Cơ sở khoa học, độ tin cậy của những luận điểm và những kết luận nêu trong luận án
Tính khoa học và độ tin cậy của luận án được thể hiện rõ thông qua việc xây dựng và tối ưu hóa thành công hệ phát tia plasma lạnh ổn định, đảm bảo tính lặp lại của kết quả thí nghiệm. Luận án đã sử dụng đồng bộ các kỹ thuật và trang thiết bị phân tích hiện đại để đánh giá đặc trưng vật liệu, phân tích và chứng minh cơ chế một cách chặt chẽ. Các luận điểm được trình bày đều có cơ sở khoa học, hợp lý, với sự so sánh và trích dẫn đầy đủ. Các kết luận nêu trong luận án là đáng tin cậy và phù hợp với mục tiêu nghiên cứu đã đề ra.
3. Những ưu điểm của luận án (ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án)



- Về lý luận, luận án đã góp phần làm phong phú thêm cơ sở khoa học về ứng dụng công nghệ plasma lạnh, làm rõ cơ chế tương tác phức tạp giữa plasma với các hệ vật liệu nano, đối tượng sinh học và môi trường. Nghiên cứu đã đánh giá các yếu tố ảnh hưởng và tối ưu hóa điều kiện công nghệ để đạt hiệu suất cao. Về thực tiễn, kết quả nghiên cứu có tính ứng dụng cao và đa ngành trong các lĩnh vực như khoa học vật liệu, nông nghiệp và môi trường;
 - Các kết quả nghiên cứu trong luận án có thể được tiếp tục phát triển để hướng tới việc xây dựng quy trình công nghệ plasma lạnh cho các đơn vị nghiên cứu và sản xuất vật liệu nano; thử nghiệm và nhân rộng quy trình xử lý hạt giống quy mô lớn; cũng như ứng dụng cho hệ thống xử lý thải trong các nhà máy.
4. Những thiếu sót cần bổ sung, sửa chữa (nếu có):
Chỉnh sửa theo góp ý của Hội đồng.
5. Kết luận:
- Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một luận án Tiến sĩ Khoa học vật chất, ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử.
 - Bản tóm tắt của luận án trung thực nội dung của luận án.
 - Nghiên cứu sinh Lê Thị Quỳnh Xuân xứng đáng nhận học vị Tiến sĩ Khoa học vật chất, ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử.
6. Kết quả bỏ phiếu đánh giá luận án của Hội đồng: số phiếu tán thành là 7/7, trong đó số phiếu xuất sắc là 3/7.

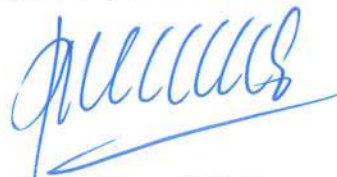
Căn cứ kết quả bỏ phiếu, Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện nhất trí đề nghị công nhận học vị Tiến sĩ Khoa học vật chất, ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử cho nghiên cứu sinh Lê Thị Quỳnh Xuân.

THƯ KÝ HỘI ĐỒNG



TS. Bùi Sơn Tùng

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG



GS. TS. Phan Ngọc Minh

XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Trung

Hà Nội, ngày 11 tháng 11 năm 2025

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

Nghiên cứu sinh: **Lê Thị Quỳnh Xuân**

Đề tài: “*Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu*”

Ngành: Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử,

Mã số: 9 44 01 27

Người hướng dẫn:

1. TS. Đào Nguyên Thuận - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN

2. TS. Nguyễn Văn Chúc - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN

Quyết định thành lập Hội đồng số: 936/QĐ-HVKHCN ngày 25/9/2025 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ

Thời gian họp: 9 giờ 00, Thứ Ba, ngày 11/11/2025.

Địa điểm: Hội trường 1705, nhà A28, Học viện Khoa học và Công nghệ, số 18 đường Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

NỘI DUNG

1. Đại diện cơ sở đào tạo khai mạc buổi bảo vệ:

Đại diện cơ sở đào tạo đọc Quyết định thành lập Hội đồng đánh giá luận án cấp Học viện. Đề nghị Chủ tịch Hội đồng điều khiển buổi họp.

2. Chủ tịch Hội đồng tuyên bố các điều kiện bảo vệ:

- + Tuyên bố số thành viên Hội đồng có mặt: 7/7 (có danh sách kèm theo).
- + Số khách mời tham dự buổi bảo vệ: 25 người.
- + Thư ký hội đồng đọc lý lịch khoa học và kết quả học tập của nghiên cứu sinh.

3. Nghiên cứu sinh trình bày luận án:

Nghiên cứu sinh Lê Thị Quỳnh Xuân trình bày nội dung luận án.

4. Câu hỏi của thành viên Hội đồng và câu trả lời của nghiên cứu sinh: (ghi rõ họ tên, học vị, chức danh khoa học của người hỏi)

- Phản biện 1: Đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét).
- Phản biện 2: Đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét).
- Phản biện 3: Đọc nhận xét luận án (kèm theo toàn văn nhận xét).

4.1. Phản biện 1, PGS. TS. Tạ Văn Dương:

- Công nghệ plasma lạnh là xu hướng tiên tiến toàn cầu với tiềm năng to lớn trong nông nghiệp và môi trường. Đề tài mang tính cấp thiết và thời sự cao, nhằm giải quyết nhu cầu làm chủ công nghệ này tại Việt Nam. Nghiên cứu không chỉ có ý nghĩa khoa học về cơ chế tổng hợp vật liệu và tương tác lý hóa, mà còn đem lại giá trị thực tiễn rõ rệt trong



việc tăng năng suất cây trồng và xử lý nước thải độc hại, thúc đẩy phát triển nông nghiệp công nghệ cao và bảo vệ môi trường.

- Đề tài do NCS thực hiện không trùng lặp với các luận án trong nước và quốc tế. Các nội dung trong luận án được trình bày rõ ràng, logic, được trích dẫn đúng quy định và không có trùng lặp với các nghiên cứu đã được công bố trước đó.

- Tên luận án phản ánh chính xác và bao quát nội dung được triển khai, đồng thời hoàn toàn phù hợp với chuyên ngành của Nghiên cứu sinh.

- Luận án được tiến hành chủ yếu bằng phương pháp thực nghiệm. Kết quả thu được có độ tin cậy cao nhờ sử dụng các thiết bị và phép đo tiêu chuẩn chính xác.

- Kết quả nghiên cứu mới của luận án bao gồm:

- Công nghệ plasma jet ứng dụng trong tổng hợp hạt nano kim loại;
- Công nghệ plasma jet ứng dụng trong chế tạo đế SERS định hướng phát triển cảm biến hóa sinh;
- Công nghệ plasma jet ứng dụng trong kích thích hạt giống nảy mầm và xử lý chất nhuộm màu.

Các kết quả được đăng trên các tạp chí khoa học uy tín, cho thấy giá trị khoa học của luận án.

- Ưu điểm của luận án: Luận án trình bày logic, hình thức đẹp, văn phong mạch lạc, dễ hiểu và mang tính hệ thống cao.

Nhược điểm của luận án:

- Tổng quan cần làm rõ hơn vấn đề cần phải giải quyết trong luận án, cụ thể trong việc chế tạo hạt nano vàng, xử lý hạt giống.
- Biện giải mối liên hệ giữa ba hướng nghiên cứu của đề tài.
- Các kết quả cần được phân tích sâu hơn về cơ chế lý - hóa nền tảng thay vì chỉ dừng lại ở mô tả hiệu ứng thực nghiệm.
- Cần rà soát lại bố cục các Chương nhằm đảm bảo tính logic và loại bỏ sự trùng lặp các phần có tính chất Tổng quan.

- Nội dung nghiên cứu của luận án đã được công bố trên 03 tạp chí quốc tế uy tín, Nanomaterials, Nanotechnology và Applied Sciences, thuộc danh mục WoS/Scopus. Các kết quả liên quan cũng được công bố trên tạp chí trong nước và báo cáo tại các hội thảo quốc tế có phản biện. Các công trình này đã chứng minh giá trị khoa học và khẳng định chất lượng cao của luận án.

- Luận án đã đáp ứng các yêu cầu về nội dung và chất lượng của một luận án tiến sĩ ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử. Bản tóm tắt luận án trình bày đầy đủ, logic và phản ánh chính xác nội dung cơ bản.

- Đề nghị Học viện chấp thuận cho nghiên cứu sinh được bảo vệ luận án cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

- Câu hỏi thảo luận:

- So sánh phương pháp plasma lạnh và laser ablation?
- Đánh giá tính khả thi và những thách thức kỹ thuật khi áp dụng công nghệ plasma lạnh để xử lý hoặc tổng hợp vật liệu ở quy mô lớn?

- Cơ chế nào giúp các hạt đạt được sự phân bố đồng đều khi có chiếu laser trong quá trình tổng hợp? Cường độ và bước sóng laser có ảnh hưởng như thế nào?

4.2. Phản biện 2, PGS. TS. Nguyễn Công Tú:

- Công nghệ plasma lạnh là xu hướng tiên tiến toàn cầu, rất cấp thiết cho Việt Nam vì có tiềm năng lớn trong nông nghiệp, y học, và xử lý môi trường. Đặc tính không cân bằng nhiệt động giúp plasma lạnh tạo ra các gốc phản ứng hoạt tính (ROS, RNS) để xử lý vật liệu nhạy cảm và các chất ô nhiễm độc hại. Mặc dù đã có một số nghiên cứu liên quan đến hiệu quả của plasma lạnh trong kích thích nảy mầm và phân hủy chất độc trên thế giới, tại Việt Nam, nghiên cứu vẫn ở mức khai phá và còn hạn chế trong việc tối ưu hóa thông số và hiểu rõ cơ chế tác động. Do đó, đề tài luận án có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

- Đề tài luận án đảm bảo tính mới và không trùng lặp với bất kỳ công trình, luận văn hay luận án nào đã công bố trong và ngoài nước. Các tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ và cập nhật, với số lượng lớn các công trình trong 5 năm trở lại đây.

- Tên đề tài phù hợp với nội dung trong luận án. Nội dung luận án phù hợp với ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử.

- Luận án sử dụng phương pháp nghiên cứu thực nghiệm cùng với các phép đo và phân tích hiện đại như phổ UV-VIS, OES, Raman, SEM, DLS, XRD, NMR, LC-MS và các phương pháp hóa sinh tiêu chuẩn, có độ chính xác và tin cậy cao.

- Luận án đã đạt được các kết quả phong phú, mang tính mới và có giá trị khoa học, thực tiễn cao:

- Tối ưu hóa tổng hợp hạt nano Au ổn định tốt, không dùng chất khử bằng công nghệ plasma lạnh và chế tạo đế SERS độ nhạy cao thông qua xử lý plasma và laser.
- Tối ưu hóa xử lý hạt giống bằng công nghệ plasma lạnh, giúp kích thích nảy mầm.
- Tối ưu phân hủy chất nhuộm Methyl Blue sử dụng plasma lạnh.

Các kết quả này có độ tin cậy cao và mở ra tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực nông nghiệp, xử lý môi trường và cảm biến sinh hóa.

- Ưu điểm của luận án: Luận án có nội dung phong phú, kết quả phân tích hiện đại, cho thấy sự công phu và nghiêm túc. Nội dung luận án được trình bày khoa học, rõ ràng.

Nhược điểm:

- Rà soát lại bố cục mục 3.5, cân nhắc chuyển sang chương 4.
- Cần làm rõ hơn về quá trình xây dựng hệ plasma jet trong thời gian nghiên cứu sinh thực hiện luận án.
- Cần chỉnh sửa lỗi biên tập, phong chữ, chỉ số hóa học, ...; bổ sung từ viết tắt; Việt hóa thuật ngữ; bổ sung tài liệu tham khảo cho các hình ảnh.
- Hình SEM nên cân nhắc để cùng độ phóng đại.
- Nên biểu diễn quy trình thí nghiệm dưới dạng sơ đồ khối.
- Cần so sánh kết quả SERS với ngưỡng tồn dư của R6G và Amoxicilline theo tiêu chuẩn Việt Nam.

- Đưa ra kết luận về ảnh hưởng của chiều dài ống phóng trong mục 5.3.2.1.
- Cần làm rõ sự kết nối giữa các phần xử lý PC với SiO_2 , phát hiện R6G với phát hiện Amoxicillin, giữa kích thích náy mầm với xử lý môi trường.
- Các kết quả chính của luận án đã được công bố trên 10 công trình chất lượng cao, bao gồm 04 bài thuộc danh mục SCIE (với nghiên cứu sinh là tác giả đứng tên đầu trong 03 bài). Ngoài ra còn có 02 bài tạp chí trong nước uy tín, 03 kỷ yếu hội nghị và 01 chấp nhận đơn sở hữu trí tuệ. Các công trình này phù hợp và bổ trợ cho nội dung của luận án.
- Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung của luận án.
- Đồng ý đề nghiên cứu sinh được bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.
- *Câu hỏi thảo luận:*
 - Ở trang 79, tại sao sử dụng plasma lạnh lại hỗ trợ lắng đọng đồng đều vật liệu và kiểm soát chính xác loại nhóm chức trên bề mặt?
 - Giải thích sự khác biệt về tốc độ suy giảm và cơ chế phân hủy của hai đỉnh hấp thụ chính trong phổ của Methyl Blue?
 - Trong luận án, các phổ được fit theo hàm Gaussian hay Lorentz?

4.3. *Phản biện 3, PGS. TS. Nguyễn Mạnh Thắng:*

- Đề tài nghiên cứu đa ngành mang tính cấp thiết và thời sự cao, giải quyết các vấn đề nông nghiệp bền vững và xử lý môi trường tại Việt Nam. Ý nghĩa khoa học nổi bật là làm sáng tỏ cơ chế nền tảng bằng cách phát triển quy trình tổng hợp hạt nano Au "xanh" không cần hóa chất và chứng minh gốc Nitric Oxide từ plasma kích hoạt hormone tăng trưởng (GA) trong hạt giống. Ý nghĩa thực tiễn là các giải pháp ứng dụng tiềm năng như chế tạo đế SERS siêu nhạy phát hiện kháng sinh Amoxicillin; quy trình xử lý hạt giống giúp kích thích náy mầm; và phân hủy chất nhuộm Methyl Blue với chỉ số COD đạt chuẩn Việt Nam.
- Đề tài luận án đảm bảo tính không trùng lặp và có tính mới rõ rệt, được thể hiện qua các công trình công bố. Tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ, rõ ràng và chính xác.
- Tên đề tài luận án hoàn toàn thống nhất và logic với nội dung. Nội dung luận án phù hợp với chuyên ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử (mã số 9.44.01.27).
- Luận án sử dụng một hệ thống phương pháp nghiên cứu đa dạng, hiện đại và hoàn toàn phù hợp, đảm bảo độ tin cậy rất cao cho các kết quả. NCS đã tự chủ xây dựng hệ plasma jet và sử dụng đồng bộ các kỹ thuật phân tích tiên tiến như FE-SEM, XRD, DLS để phân tích vật liệu. Đặc biệt, việc sử dụng các hệ thống phân tích đỉnh cao như LC-MS và NMR để định danh hormone GA_3 đã cung cấp bằng chứng khoa học chắc chắn về cơ chế kích thích náy mầm của plasma.
- Luận án đã đạt được các kết quả mới, có giá trị và đóng góp đáng kể cho cả khoa học chuyên ngành và ứng dụng thực tiễn:
 - Phát triển quy trình tổng hợp AuNPs nhanh, không dùng chất ổn định hóa học, kích thước hạt ổn định bằng plasma lạnh

- Chế tạo thành công đế SERS bằng cách kết hợp tiền xử lý plasma và xử lý laser, mang lại hiệu suất cao trong phát hiện Amoxicillin và có khả năng tái sử dụng.
- Làm rõ cơ chế hóa sinh trong kích thích nảy mầm bằng plasma, giúp tăng tỷ lệ nảy mầm và chiều dài cây mầm.
- Tối ưu hóa phân hủy chất nhuộm Methyl Blue bằng plasma, với chỉ số COD đạt quy chuẩn Việt Nam.

Các đóng góp này đã mở rộng hiểu biết khoa học về tương tác plasma-vật chất và cung cấp các quy trình công nghệ tiềm năng, góp phần vào sự phát triển kinh tế - xã hội.

- Ưu điểm của luận án: luận án có đóng góp mới với phạm vi nghiên cứu rộng nhưng vẫn đảm bảo chiều sâu khoa học, đặc biệt là việc tập trung làm sáng tỏ cơ chế nền tảng. Kết cấu luận án logic, khoa học và chặt chẽ, cùng với hình thức trình bày mạch lạc và chất lượng hình ảnh tốt.

Nhược điểm:

- Cần làm nổi bật hơn mối liên hệ khoa học giữa ba hướng nghiên cứu trong phần Mở đầu và Kết luận chung.
 - Bổ sung bình luận về thách thức kỹ thuật và định hướng triển khai ở quy mô công nghiệp để tăng giá trị thực tiễn.
 - Bổ sung các phân tích thống kê sâu hơn sẽ tăng tính chặt chẽ và thuyết phục cho các kết quả khi so sánh.
 - Bổ sung đầy đủ Danh mục viết tắt và sửa một số lỗi từ ngữ.
- Các kết quả chính của luận án đã được công bố trên 10 công trình chất lượng cao, bao gồm 04 bài thuộc danh mục SCIE (với nghiên cứu sinh là tác giả đứng tên đầu trong 03 bài). Ngoài ra còn có 02 bài tạp chí trong nước uy tín, 03 kỷ yếu hội nghị và 01 chấp nhận đơn sở hữu trí tuệ. Các công trình này phù hợp và bổ trợ cho nội dung của luận án.
- Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung của luận án.
- Đồng ý đề nghiên cứu sinh được bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.
- *Câu hỏi thảo luận:*
- Thách thức kỹ thuật và chi phí khi kích thích nảy mầm và xử lý nước thải ở quy mô lớn bằng công nghệ plasma lạnh?
 - Các gốc phản ứng và các chất khác được tạo ra bởi plasma có ảnh hưởng gì không?
 - Độ suy giảm của đế SERS sau nhiều lần sử dụng như thế nào? Hạt nano có bị trôi không?

4.4. Ủy viên, GS. TS. Nguyễn Thanh Tùng:

- Đề tài ứng dụng plasma lạnh mang tính thời sự và cấp thiết cao, thúc đẩy phát triển công nghệ xanh và bền vững. Về mặt khoa học, luận án làm sáng tỏ cơ chế vật lý/hóa học phức tạp trong plasma. Về thực tiễn, nó phát triển phương pháp tổng hợp nano kim loại sạch, ứng dụng đột phá trong xử lý hạt giống cho nông nghiệp công nghệ cao, và giải quyết bài toán môi trường bằng cách xử lý chất nhuộm màu trong nước thải dệt may mà không cần hóa chất phụ trợ.

- Đề tài có nhiều điểm mới chuyên sâu về độ chọn lọc kích thước hạt nano, tăng cường hiệu ứng SERS, và cơ chế phát triển hạt giống/cây mầm. Luận án tuân thủ chuẩn mực học thuật, trích dẫn trung thực và rõ ràng các tài liệu tin cậy.

- Tên đề tài phản ánh chính xác và toàn diện, phù hợp với chuyên ngành. Nội dung tập trung khai thác công nghệ plasma để giải quyết các bài toán kỹ thuật trong lĩnh vực vật liệu, nông nghiệp, và môi trường. Đề tài thể hiện sự kết hợp giữa nghiên cứu cơ bản và nghiên cứu ứng dụng thực tiễn.

- Các phương pháp phân tích thể hiện cách tiếp cận hiện đại, toàn diện và độ tin cậy rất cao. Tính hiện đại được khẳng định qua kỹ thuật plasma jet và quang phổ tiên tiến (OES, Raman) để chẩn đoán môi trường plasma. Độ tin cậy được đảm bảo nhờ sự kết hợp của SEM, XRD, DLS/Zeta để phân tích vật liệu nano, cùng với việc sử dụng NMR và LC-MS cho phân tích chất nhuộm màu.

- Luận án có 4 kết quả mới chính:

(i) Tổng hợp nano vàng đồng đều bằng plasma lạnh;

(ii) Chế tạo đế SERS nhạy cao phát hiện amoxicilin;

(iii) Ứng dụng plasma lạnh kích thích nảy mầm hiệu quả gấp 3 lần;

và (iv) Xử lý phân hủy chất màu methyl blue đạt QCVN.

Các kết quả này có tiềm năng thương mại hóa, mang lại lợi ích kinh tế cho sản xuất vật liệu và xử lý môi trường.

- Ưu điểm của luận án: Phạm vi nghiên cứu rõ ràng, bố cục hợp lý. Tóm tắt trình bày rõ ràng, sử dụng ngôn ngữ khoa học và thuật ngữ chuẩn.

Nhược điểm:

- Cần làm rõ hơn cơ chế, bản chất vật lý của một số kết quả khi thay đổi điều kiện.

- Thiếu phân tích sâu về hạn chế thực tiễn và chỉ rõ hơn hướng đi của luận án.

- Cần hiệu đính một số lỗi đánh máy.

- Đã công bố 6 công trình khoa học, trong đó có 04 công trình quốc tế SCIE. Các bài báo đăng trên các tạp chí uy tín, có chỉ số ảnh hưởng cao như Nanotechnology và Optical Materials, khẳng định giá trị khoa học quốc tế. Các công bố bao quát toàn bộ nội dung chính, chứng minh kết quả nghiên cứu đã được công nhận qua phản biện độc lập.

- Luận án đáp ứng xuất sắc các yêu cầu về tính khoa học, thực tiễn, và đóng góp học thuật. Đề tài có tính độc lập cao, phù hợp với trình độ tiến sĩ chuyên ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử.

- Luận án đủ điều kiện để bảo vệ cấp Học viện và nhận bằng Tiến sĩ.

- *Câu hỏi thảo luận:*

Nguyên nhân nào dẫn đến sự hình thành vết nứt khi xử lý bề mặt?

4.5. Ủy viên, TS. Phạm Đức Quang:

- Đề tài luận án nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu. Công nghệ này là một công nghệ tiên tiến, đầy triển vọng, cho phép tác động mạnh lên vật liệu mà không gây hư hại do có nhiệt độ tổng thể thấp, gần nhiệt độ phòng, nhưng các electron vẫn có năng lượng

cao. Nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và giá trị ứng dụng cao, đáp ứng nhu cầu mở rộng ứng dụng thực tiễn trong nông nghiệp và bảo vệ môi trường.

- Đề tài nghiên cứu của nghiên cứu sinh không trùng lặp với các công trình đã công bố trong nước và quốc tế. Các nội dung trong luận án được trình bày rõ ràng, logic và đã được trích dẫn tài liệu tham khảo cẩn thận, đảm bảo tính trung thực và đầy đủ.

- Tên luận án hoàn toàn phù hợp với nội dung đã trình bày trong các chương. Luận án cũng phù hợp với chuyên ngành đào tạo vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử.

- Luận án được tiến hành chủ yếu bằng phương pháp thực nghiệm. Các kết quả thu được thông qua việc sử dụng các phép đo và thiết bị đo tiêu chuẩn có độ chính xác cao. Vì vậy, phương pháp nghiên cứu được đánh giá là hiện đại và đáng tin cậy.

- Nghiên cứu sinh đã đạt được 3 kết quả mới, có giá trị khoa học cao trong luận án:

- Ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong tổng hợp hạt nano kim loại.
- Ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong chế tạo đế SERS định hướng phát triển cảm biến hóa sinh.
- Ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong kích thích hạt giống nảy mầm và xử lý chất nhuộm màu.

Các kết quả này đã được đăng trên các tạp chí khoa học uy tín, cho thấy đóng góp mới cho sự phát triển khoa học chuyên ngành.

- Ưu điểm của luận án: Luận án được trình bày logic, dễ hiểu, với các nội dung liên kết chặt chẽ với các công bố, đảm bảo tính khoa học, và tính hệ thống.

Nhược điểm:

- Các kết quả thực nghiệm cần được luận giải dựa trên cơ sở lý thuyết cụ thể.
- Rà soát các lỗi trình bày, hình vẽ và đơn vị còn tồn tại.

- Nội dung luận án đã được công bố trên một số tạp chí khoa học quốc tế uy tín thuộc danh mục Q1 và Q2 của Scopus. Ngoài ra, các nội dung luận án cũng được công bố trên các tạp chí trong nước và tại các hội thảo quốc tế có phản biện.

- Luận án đã đáp ứng tốt các yêu cầu của một luận án tiến sĩ ngành vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử. Bản tóm tắt luận án trình bày logic, đầy đủ, phản ánh được nội dung cơ bản.

- Luận án có thể được đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

- *Câu hỏi thảo luận:*

Mục đích và vai trò cụ thể của xử lý laser là gì? Nghiên cứu sinh có điều chỉnh cường độ laser trong quá trình thí nghiệm hay không?

4.6. Ủy viên – Thư ký, TS. Bùi Sơn Tùng:

- Luận án có tính cấp thiết, thời sự, và có ý nghĩa khoa học sâu sắc cùng giá trị thực tiễn cao.

- Đề tài không trùng lặp và nội dung hoàn toàn phù hợp với chuyên ngành.

- Các phương pháp nghiên cứu được sử dụng có độ tin cậy và tính hiện đại rất cao, bao gồm việc xây dựng và tối ưu hóa hệ plasma lạnh, cùng với tổ hợp các phương pháp phân tích tiên tiến như SEM, XRD, DLS, LC-MS.

- Luận án đã đạt được nhiều kết quả nghiên cứu mới đáng kể, bao gồm:
 - Xây dựng thành công hệ plasma lạnh ổn định
 - Chế tạo thành công hạt nano vàng có độ đồng nhất cao không cần chất khử và phát triển để SERS độ nhạy cao bằng hệ plasma lạnh đã xây dựng.
 - Khai thác công nghệ plasma lạnh để kích thích nảy mầm hạt giống và xác định cơ chế điều hòa hormone GA₃.
 - Ứng dụng công nghệ plasma lạnh để phân hủy hoàn toàn chất nhuộm Methyl Blue, đạt chỉ số COD theo quy chuẩn Việt Nam.

Những kết quả này đóng góp cơ sở lý thuyết và thực nghiệm về sự tương tác của plasma lạnh với vật chất, mở ra các giải pháp bền vững phục vụ sản xuất và bảo vệ môi trường.

- Ưu điểm: Luận án có nội dung phong phú, kết cấu hợp lý, logic, và trình bày khoa học. Nhược điểm:

- Phần tổng quan cần chi tiết hơn về hạn chế của các nghiên cứu trước,
- Cần luận giải sâu hơn về cơ chế khi thay đổi điều kiện plasma,
- Cần chỉnh sửa các lỗi in ấn.

- Nội dung luận án đã được công bố trên 04 tạp chí quốc tế thuộc danh mục SCIE, 02 tạp chí trong nước được tính điểm theo Hội đồng Giáo sư nhà nước, và một số kỷ yếu hội nghị.

- Luận án đã đáp ứng các yêu cầu của một luận án tiến sĩ chuyên ngành và có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận bằng Tiến sĩ.

- *Câu hỏi thảo luận:*

Sự khác biệt về bước sóng laser được sử dụng có ảnh hưởng như thế nào đến kết quả xử lý?

4.7. Chủ tịch Hội đồng, GS. TS. Phan Ngọc Minh:

- Luận án có tính thời sự, cần thiết, vừa có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Luận án đi từ việc xây dựng thiết bị đến việc sử dụng công nghệ plasma lạnh để chế tạo vật liệu nano vàng, xử lý bề mặt vật liệu cho ứng dụng SERS, kích thích nảy mầm hạt giống, và phân huỷ chất nhuộm Methyl Blue.

- Đề tài có tính mới và không trùng lặp với các nghiên cứu đã công bố.

- Nội dung luận án phù hợp với tên đề tài và chuyên ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử, mã số 9440127.

- Phương pháp nghiên cứu được sử dụng hiện đại và kết quả nghiên cứu đáng tin cậy.

- Luận án đã có một số đóng góp mới:

- Đã xây dựng thành công hệ phát tia plasma lạnh với các thông số đáp ứng yêu cầu nghiên cứu.
- Sử dụng hệ plasma lạnh đã xây dựng, đã chế tạo thành công các hạt nano vàng kích thước trung bình 45 nm với độ tinh khiết và ổn định cao; đã xử lý bề mặt để SERS, giúp tăng cường đáng kể cường độ Raman.
- Ứng dụng công nghệ plasma lạnh làm tăng hệ số nảy mầm hạt đỗ xanh và phân huỷ hoàn toàn Methyl blue.

Những kết quả này đóng góp quan trọng về khoa học và có tiềm năng ứng dụng.

- **Ưu điểm:** Luận án được trình bày khoa học, rõ ràng và mạch lạc, có tính mới và sáng tạo. Bố cục của luận án cơ bản là hợp lý, logic, bám sát mục tiêu nghiên cứu, và kết quả tin cậy có giá trị khoa học và tiềm năng ứng dụng thực tiễn. Nội dung và hình thức luận án có chất lượng tốt, đáp ứng yêu cầu của Luận án tiến sĩ theo quy định hiện hành.

Nhược điểm:

- Có thể điều chỉnh mục tiêu luận án thành 3 mục tiêu. Đồng thời, điều chỉnh lại kết luận để bám sát mục tiêu và kết quả của luận án.
 - Nên rà soát chỉnh sửa lại bố cục các Chương của luận án.
 - Bổ sung bản luận cuối Chương 1 để chỉ ra tiếp cận về công nghệ, đối tượng và phạm vi nghiên cứu của đề tài luận án.
 - Tăng cường thông tin về kết quả chế tạo hệ plasma lạnh.
 - Cần rà soát thêm về lỗi in ấn.
- Các kết quả của luận án đã được công bố trên 09 công trình, bao gồm 04 công trình ở tạp chí quốc tế SCIE, 02 công trình ở tạp chí quốc gia và 03 công trình đăng ở hội nghị, có nội dung phù hợp và giá trị khoa học tốt..
- Luận án đáp ứng tốt cả về nội dung và hình thức đối với yêu cầu của một luận án tiến sĩ chuyên ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử theo quy định hiện hành. Bản tóm tắt luận án phản ánh đúng nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý để luận án được phép đưa ra bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Học viện để xác nhận học vị tiến sĩ cho tác giả luận án.
- *Câu hỏi thảo luận:*

Việc thay đổi tỷ lệ thành phần các loại khí đầu vào trong hệ plasma lạnh ảnh hưởng cụ thể như thế nào đến đặc trưng của plasma và tính hiệu quả?

4.8. Câu trả lời của Nghiên cứu sinh:

- *Câu hỏi:* So sánh phương pháp plasma lạnh và laser ablation?

Câu trả lời:

Nghiên cứu sinh xin phép đưa ra sự khác nhau của phương pháp plasma lạnh và phương pháp laser ablation như sau:

+ Phương pháp plasma lạnh:

Cơ chế tác dụng: Tạo chùm tia plasma có chứa thành phần electron, ion, photon, RONS... tương tác hóa-vật lý với bề mặt và dung dịch

Điều kiện làm việc: Nhiệt độ thấp (~25–60 °C), làm việc được trong môi trường khí ở áp suất khí quyển

Tác động lên vật liệu: Biến đổi hóa học và hoạt hóa bề mặt (tăng năng lượng bề mặt, tạo nhóm chức, tăng ưa nước) mà không làm hư vật liệu

Tổng hợp AuNPs: Tạo các gốc hoạt hóa ($\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- , $\text{H}_2\text{O}_2\ldots$) khử $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ không cần chất hóa học khử hoặc chất bảo vệ

Mức độ thân thiện môi trường: Cao – không cần hóa chất độc hại

+ Phương pháp laser ablation:

Cơ chế tác dụng: Tạo chùm tia plasma có chứa thành phần electron, ion, photon, RONS... tương tác hóa-vật lý với bề mặt và dung dịch

Điều kiện làm việc: Năng lượng cao, có thể gây nóng chảy cục bộ; thường cần kiểm soát nhiệt độ và môi trường

Tác động lên vật liệu: Bóc tách lớp vật liệu, tạo các cấu trúc nano/micro; có thể gây tổn thương hoặc nóng chảy nếu thông số không phù hợp

Tổng hợp AuNPs: Giúp tổng hợp AuNPs trong môi dung dịch tuy nhiên phải có các tác nhân bảo vệ bề mặt và hỗ trợ khử; kích thước và độ đồng nhất phụ thuộc năng lượng laser và môi trường

Mức độ thân thiện môi trường: Cao – không cần hóa chất, nhưng tiêu tốn năng lượng laser lớn.

- *Câu hỏi:* Đánh giá tính khả thi và những thách thức kỹ thuật khi áp dụng công nghệ plasma lạnh để xử lý hoặc tổng hợp vật liệu ở quy mô lớn?

Câu trả lời:

Công nghệ plasma lạnh thể hiện tính khả thi cao khi mở rộng quy mô nhờ không yêu cầu nhiệt độ cao, tiết kiệm năng lượng, phù hợp với vật liệu nhạy nhiệt và cho hiệu quả xử lý – hoạt hóa bề mặt mạnh, đồng thời thân thiện môi trường và dễ tích hợp vào dây chuyền tự động. Tuy vậy, khi áp dụng ở quy mô lớn vẫn tồn tại nhiều thách thức kỹ thuật như khó duy trì độ đồng đều của plasma trên diện tích lớn, suy giảm mật độ plasma khi tăng thể tích xử lý, yêu cầu thiết kế nguồn phát và điện cực phức tạp. Do đó, để plasma lạnh thật sự tiến tới triển khai công nghiệp, cần tối ưu đồng thời thiết kế buồng phản ứng, phân bố plasma và chi phí vận hành nhằm đảm bảo tính ổn định, đồng nhất và hiệu quả xử lý trên diện tích lớn.

- *Câu hỏi:* Cơ chế nào giúp các hạt đạt được sự phân bố đồng đều khi có chiếu laser trong quá trình tổng hợp? Cường độ và bước sóng laser có ảnh hưởng như thế nào?

Câu trả lời:

Hiệu ứng quang nhiệt giúp các hạt AuNPs trong dung dịch chuyển động nhanh hơn, giảm hiện tượng kết tụ và sắp xếp ổn định trên bề mặt, hình thành lớp hạt đồng đều dày khoảng 1–2 lớp tùy theo nồng độ dung dịch. Đồng thời, nước trong dung dịch bay hơi nhanh hơn, rút ngắn đáng kể thời gian chế tạo để so với quá trình khô tự nhiên không có chiếu laser. Bên cạnh đó, cường độ và bước sóng laser ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng tự sắp xếp của hạt; bước sóng 532 nm được lựa chọn vì gần trùng với đỉnh hấp thụ 535 nm của AuNPs, giúp tối ưu hiệu ứng quang nhiệt và kiểm soát quá trình phân bố hạt để tạo SERS đồng nhất.

- *Câu hỏi:* Ở trang 79, tại sao sử dụng plasma lạnh lại hỗ trợ lắng đọng đồng đều vật liệu và kiểm soát chính xác loại nhóm chức trên bề mặt?

Câu trả lời:

Plasma lạnh cung cấp hỗn hợp các tác nhân hoạt hóa (RONS, electron, ion, UV) có khả năng làm sạch bề mặt, phẳng bề mặt hơn, tăng năng lượng bề mặt.. Quá trình này đồng thời tạo ra các nhóm chức phân cực mới như –OH, –COOH, –C=O.... Khi năng lượng bề mặt tăng và các nhóm chức phân cực được cố định, tính ưa nước của bề mặt

vật liệu tăng mạnh, giúp dung dịch chứa hạt AuNPs trải đều và lắng đọng đồng nhất trên toàn bộ bề mặt thay vì co cụm tại một số vị trí.

- *Câu hỏi:* Giải thích sự khác biệt về tốc độ suy giảm và cơ chế phân hủy của hai đỉnh hấp thụ chính trong phổ của Methyl Blue?

Câu trả lời:

Trong phổ UV-Vis của Methyl Blue, hai đỉnh hấp thụ chính suy giảm với tốc độ khác nhau do sự khác biệt trong cấu trúc phân tử liên quan đến từng vùng hấp thụ. Đỉnh hấp thụ ~ 600 nm đặc trưng cho hệ liên hợp $\pi-\pi$ của vòng thơm và liên kết azo $-N=N-$. Khi plasma tạo ra các gốc $\bullet OH$ và những tác nhân oxy hóa mạnh, chúng tấn công trực tiếp vào liên kết azo và phá vỡ hệ liên hợp, khiến đỉnh này suy giảm nhanh, phản ánh sự phân hủy của khung cấu trúc chính. Trong khi đó, đỉnh hấp thụ ở vùng 310 nm liên quan đến các vòng benzen và các mảnh phân tử nhỏ hơn được tạo thành sau khi liên kết azo bị cắt đứt. Các mảnh trung gian này có độ bền cao hơn, nên quá trình oxy hóa tiếp theo diễn ra chậm hơn, dẫn đến tốc độ suy giảm thấp hơn của đỉnh vùng UV. Vì vậy, sự biến mất khác nhau giữa hai đỉnh thể hiện cơ chế phân hủy theo hai giai đoạn: giai đoạn đầu phá liên hợp và liên kết azo làm giảm nhanh đỉnh 664 nm, tiếp theo là giai đoạn oxy hóa sâu các vòng thơm làm đỉnh UV suy giảm chậm hơn.

- *Câu hỏi:* Trong luận án, các phổ hấp thụ được fit theo hàm Gaussian hay Lorentz?

Câu trả lời:

Trong luận án này, phổ hấp thụ được fit theo hàm Gaussian

- *Câu hỏi:* Thách thức kỹ thuật và chi phí khi kích thích nẩy mầm và xử lý nước thải ở quy mô lớn bằng công nghệ plasma lạnh?

Câu trả lời:

Những thách thức kỹ thuật và chi phí khi áp dụng plasma lạnh ở quy mô lớn bao gồm: hệ thống thiết bị phải đảm bảo điện áp cao, lưu lượng khí và khả năng tạo plasma ổn định, diện tích xử lý phải lớn, đảm bảo công suất cao và xử lý liên tục trên diện rộng và liên tục. Do đó, kéo theo những thách thức về kỹ thuật cao như yêu cầu cần thiết kế và vận hành khá phức tạp. Do vậy, việc duy trì hiệu suất đồng đều trong xử lý nước thải hoặc kích thích nẩy mầm cũng là một thách thức lớn.

- *Câu hỏi:* Độ suy giảm của đế SERS sau nhiều lần sử dụng như thế nào? Hạt nano có bị trôi không?

Câu trả lời:

Các đế SERS sau nhiều lần tái sử dụng có độ suy giảm về tín hiệu thể hiện ở hình 4.9. Theo đó, nguyên nhân dẫn tới sự suy giảm này là do các hạt AuNPs được chế tạo trên đế SERS này có liên kết với đế khá yếu (do không sử dụng chất hoá học nào để gắn) do vậy khi có tác động của quá trình rung rửa sẽ bị bong, dẫn đến các tín hiệu sẽ bị giảm theo các chu kì tái sử dụng.

- *Câu hỏi:* Nguyên nhân nào dẫn đến sự hình thành vết nứt khi xử lý bề mặt?

Câu trả lời:

Khi xử lý chiếu hạt đậu xanh bằng plasma jet, các vết nứt có thể hình thành do sự kết hợp của nhiều cơ chế. Trước hết, plasma jet tạo ra nhiệt cục bộ khiến bề mặt giãn nở và

co rút không đồng đều, dẫn đến ứng suất nhiệt và nứt. Đồng thời, các ion và gốc tự do năng lượng cao trong plasma có khả năng ăn mòn nhẹ lớp cellulose và lignin, làm cấu trúc bề mặt yếu đi. Ngoài ra, plasma có thể làm bề mặt mất nước quá nhanh, gây co rút mạnh và tạo ra các vết nứt nhỏ. Do bề mặt tự nhiên của vỏ đậu xanh không đồng nhất, các vùng vật liệu khác nhau phản ứng khác nhau với plasma, càng làm tăng khả năng xuất hiện vết nứt.

- *Câu hỏi:* Mục đích và vai trò cụ thể của xử lý laser là gì? Nghiên cứu sinh có điều chỉnh cường độ laser trong quá trình thí nghiệm hay không?

Câu trả lời:

Xử lý laser giúp các hạt AuNPs dễ bám, phân bố đều và sắp xếp ổn định hơn. Nói cách khác, việc sử dụng laser giúp hạt AuNPs không bị tụ lại thành cụm hoặc trôi khỏi bề mặt, giúp tạo đế SERS có độ đồng nhất trên toàn diện tích chế tạo.

Nghiên cứu sinh không điều chỉnh cường độ laser trong quá trình thí nghiệm do laser sử dụng không có chức năng điều chỉnh cường độ chiếu.

- *Câu hỏi:* Sự khác biệt về bước sóng laser được sử dụng có ảnh hưởng như thế nào đến kết quả xử lý?

Câu trả lời:

Bước sóng laser quyết định mạnh đến khả năng tự sắp xếp của các hạt AuNPs. Trong nghiên cứu này, bước sóng 532 nm được lựa chọn vì gần trùng với đỉnh hấp thụ 535 nm của AuNPs, nhờ đó hiệu ứng quang nhiệt được kích hoạt tối ưu, hỗ trợ kiểm soát sự phân bố và ổn định của hạt trên bề mặt, tạo ra đế SERS đồng nhất hơn. Ngược lại, nếu dùng bước sóng 785 nm, vốn nằm ngoài vùng hấp thụ mạnh của AuNPs, thì hiệu ứng quang nhiệt gần như không xảy ra và khả năng điều khiển sắp xếp hạt bị giảm rõ rệt.

- *Câu hỏi:* Việc thay đổi tỷ lệ thành phần các loại khí đầu vào trong hệ plasma lạnh ảnh hưởng cụ thể như thế nào đến đặc trưng của plasma và tính hiệu quả?

Câu trả lời:

Việc thay đổi tỷ lệ các khí đầu vào trong hệ plasma lạnh làm thay đổi tỉ lệ thành phần plasma của chùm tia plasma, đặc biệt là tỉ lệ ROS/RNS. Sự biến đổi này ảnh hưởng trực tiếp đến đặc trưng của plasma, như năng lượng, mật độ ion và khả năng phản ứng hóa học. Từ đó quyết định hiệu quả trong các ứng dụng như khử trùng, diệt khuẩn, kích thích sinh nảy mầm, tốc độ phân hủy chất màu....

4.9. Đại diện của tập thể hướng dẫn, TS. Đào Nguyên Thuận phát biểu ý kiến:

- Tập thể hướng dẫn và nghiên cứu sinh xin chân thành cảm ơn và tiếp thu toàn bộ các ý kiến đóng góp quý báu của Hội đồng. Chúng tôi cam kết sẽ tiếp tục nỗ lực phát triển và chuyên sâu hơn nữa hướng nghiên cứu đã được trình bày trong luận án này.

- Nghiên cứu sinh đã tốt nghiệp ngành Kỹ thuật điện tử. Sau khi được tuyển dụng vào Viện Khoa học vật liệu, nghiên cứu sinh đã nhanh chóng hòa nhập, cùng các đồng nghiệp trong Phòng Công nghệ Plasma, tiến hành xây dựng thành công nguồn phát và sau đó là hệ plasma hoàn chỉnh. Trong suốt quá trình thực hiện luận án, nghiên cứu sinh đã thể hiện tinh thần nỗ lực cao độ, thu được nhiều kết quả thực nghiệm quan trọng và có nhiều

đóng góp chủ động cho Phòng. Mặc dù hướng nghiên cứu của luận án là một hướng nghiên cứu khó và rộng, nhưng nhờ sự nỗ lực, nghiên cứu sinh đã thu được những kết quả phong phú và có giá trị khoa học.

- Cuối cùng, tập thể hướng dẫn và nghiên cứu sinh xin chân thành bày tỏ lòng cảm ơn sâu sắc nhất đến Học viện Khoa học và Công nghệ - đơn vị đào tạo đã tạo điều kiện tối đa, cùng với Viện Khoa học vật liệu - đơn vị đã phối hợp và quản lý nghiên cứu, đã hỗ trợ chúng tôi hoàn thành luận án này.

5. Hợp hội đồng riêng

- Thông qua nghị quyết của Hội đồng (có văn bản kèm theo).
- Ghi phiếu nhận xét luận án.
- Kết quả kiểm phiếu 7/7 thành viên tán thành và đề nghị Học viện ra quyết định công nhận học vị tiến sĩ Khoa học vật chất, ngành Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử cho nghiên cứu sinh Lê Thị Quỳnh Xuân.

6. Công bố kết quả và bế mạc

- Chủ tịch Hội đồng đọc nghị quyết của hội đồng đánh giá luận án.
- Hội đồng kết thúc lúc 11 giờ 30 phút ngày 11/11/2025.

THƯ KÝ HỘI ĐỒNG



TS. Bùi Sơn Tùng

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG



GS. TS. Phan Ngọc Minh

XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



**KT. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC**

Nguyễn Thị Trung

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

Ngày 11 tháng 11 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 Lê Thị Quỳnh Xuân theo Quyết định số 936/QĐ-HVKHCN ngày 25 tháng 09 năm 2025 của Giám đốc Học viện.

Đề tài: Nghiên cứu công nghệ plasma lạnh ứng dụng trong tổng hợp vật liệu kim loại nano, xử lý hạt giống và chất nhuộm màu

Ngành: Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử, Mã số: 9 44 01 27

Người hướng dẫn khoa học: TS. Đào Nguyên Thuận và TS. Nguyễn Văn Chúc

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	Lỗi chính tả thêm các phần nội dung kí hiệu, các chữ viết tắt: CCD; UV; UV-VIS Bổ sung thêm các định nghĩa về: ppb, ppm,	Đã chỉnh sửa và thêm các kí hiệu viết tắt – trang vii và trang viii như sau: - CCD: Charge-Coupled Device -UV: Nghĩa tiếng việt : Cực tím -ppb: Parts per billion – một phần tỷ -ppm: Parts per million - một phần triệu
2	Sửa đổi những lỗi ở trang 1 của luận án: Hormone - cần viết hoá; lỗi chính tả UV-VIS;	- Đã chỉnh sửa ở trang 1: Hormone: nội tiết tố; Đã chỉnh sửa lỗi chính tả “UV-VIS” ở các trang 1,3, 9, 35, 39, 40.... thành “UV-Vis”
3	- Giải thích rõ hơn mục “ tiết kiệm năng lượng” trong việc lựa chọn plasma lạnh làm đối tượng nghiên cứu ở trang 1; - Sửa lỗi diễn đạt tại trang số 2 của luận án: “ bảo vệ”; “nước thải dư thừa”	- Đã bổ sung sửa đổi thêm thành ở trang 1: Tiết kiệm năng lượng (do hoạt động ở nhiệt độ thấp hơn và không yêu cầu quá trình gia nhiệt tổn kém năng lượng như plasma nóng). - Chuyển lỗi ở trang 2: “bảo vệ” thành “hoạt động” và “nước thải dư thừa”



	- Sửa lỗi diễn đạt ở mục 3 trang số 4: Để SERS có cường độ Raman tăng gấp 11 lần. Bổ sung thêm “ion âm” ở trang số 5	thành “ còn tồn dư trong nước thải”. - Bổ sung thêm giải thích về khả năng xử lý để của Plasma jet: “plasma jet xử lý giúp bề mặt để SERS trở lên sạch và tăng giá trị tiếp xúc giọt nước giúp các hạt nano kim loại vàng có thể trải đều trên bề mặt để hơn” Đã bổ sung “ion âm” ở trang số 5
4	- Lỗi chính tả và một số công thức ở các trang: 1, 6, 11,13, 14,15, - Diễn đạt lại ở trang14 “dòng xoay chiều tần số cao, phóng điện vô tuyến (RF)” - Sửa lại lỗi diễn đạt trong các mục sau: mục 1.3.3 trang 15, trang 16; trang 18, trang 19, trang 20, trang 21, trang 23, trang 24, trang 27, trang 34... - Diễn đạt lại công thức của “pt 1.9” mục 1.3.2 ở trang 13 -	- Đã rà soát và hoàn thiện Lỗi chính tả và một số công thức ở các trang: 1, 6, 11,13, 14,15; - Đã sửa lại ở trang 14: “dòng xoay chiều tần số cao (kHz), phóng điện xoay chiều tần số vô tuyến (RF)”; - Đã diễn đạt lại các ý ở các trang đã nêu trên để rành mạch và dễ hiểu hơn ở mục 1.3.3 trang 15, trang 16; trang 18, trang 19, trang 20, trang 21, trang 23, trang 24, trang 27, trang 34... - Đã rà soát lại công thức ở mục 1.3.2 ở trang 13 như sau: “...V là điện áp đánh thủng (đơn vị tính Volt), B là hằng số liên quan đến năng lượng kích thích và ion hóa, p là áp suất (đơn vị tính là Pascal - Pa), d là khoảng cách khe hở (đơn vị tính mét – m)”;
5	- Việt hoá cụm từ picosecond, nanosecond ở trang 14 - Việt hoá cụm từ: T.D trong hình 1.5 trang 13 - Việt hoá các hình ảnh sang tiếng việt: 1.5; 1.9; 1.11; 1.17; 3.8	- Ở trang 14 đã viết hoá: pico – giây (ps – 10^{-12}s); nano – giây (ns – 10^{-9}s) - Ở trang 14 đã viết hoá từ T.D: phóng điện Townsend. - Đã rà soát và sửa lại các lỗi như trong các hình đã nêu trên đồng thời viết hoá các từ ngữ ở các mục 1.5; 1.9; 1.11; 1.17; 3.8
6	- Tác giả nên sử dụng bảng biểu để diễn đạt lại các ý trong mục dụng cụ thiết bị của “chương 2: Các phương pháp và kỹ thuật nghiên cứu”	- Ở trang 35 đã chuyển đổi các thông tin trong mục 2.1.2 Dụng cụ thiết bị thành bảng biểu để người đọc có thể dễ nhìn và hình dung hơn thành bảng 2.3
7	- NCS phải trình bày lại cho khoa học	- Đã trình bày lại cho khoa học và rà

	phần mục 3.3.5 ở các trang 63, 64, 65, 66	soát kỹ lưỡng câu chữ của mục 3.3.5 ở các trang 63, 64, 65, 66
8	- Việt hoá tiếng Anh trong các sơ đồ, đồ thị, hình ảnh để đồng bộ, thống nhất với tiếng Việt.	- Đã Việt hóa toàn bộ các chữ tiếng Anh trong các sơ đồ, đồ thị, hình ảnh để đồng bộ, thống nhất trong toàn bộ luận án
9	- NCS xem xét giải thích lại ở trang 69 - 70: “điều này có thể giải thích rằng khi sử dụng thể tích 10 ml, tia plasma jet có thể thâm nhập đồng đều toàn bộ bề mặt dung dịch tiền chất, thúc đẩy quá trình tổng hợp hạt với kích thước đồng nhất”	- Đã bổ sung phân tích thêm ở trang 69 - 70 tại sao lại sử dụng 10ml là thể tích tối ưu trong điều kiện để tổng hợp AuNPs từ tiền chất bằng phương pháp plasma jet như sau: “Từ các kết quả trên, thể tích 10 ml được xác định là phù hợp nhất để tổng hợp AuNPs trong dung dịch. Điều này có thể giải thích rằng khi sử dụng thể tích 10 ml, chiều dài của chùm tia plasma có thể tiếp xúc đồng đều với toàn bộ dung dịch, giúp cho các tác nhân khử Au ³⁺ trở thành AuNPs một cách nhanh chóng và đồng đều, dẫn tới kích thước hạt thu được sẽ đồng đều nhất trong các mẫu.”
10	- NCS nên sắp xếp lại các ý giải thích tại sao không có điều kiện ảnh SEM 0.1mM và 0.3mM trong mục 3.3.6: Ảnh hưởng của nồng độ tiền chất dung dịch trang 65, 66	- NCS đã tiến hành rà soát và bổ sung lý do ở trang 65 và 66 tại sao không sử dụng hình ảnh SEM của 02 mẫu 0.1mM và 0.3 mM trong hình số 3.11 như sau: “...đối với các mẫu còn lại chúng tôi chưa thấy sự khác biệt rõ ràng với mẫu 0,05 mM và 0,5 mM do vậy chúng tôi chỉ so sánh chính về ảnh SEM với 3 mẫu nêu trên như sau:”
11	- NCS cần đổi thứ tự giải thích hình 3.11, 3.14, 3.16, 3.18 theo thứ tự từ A đến B đến C cho thuận theo thứ tự các hình ở trang 64, 65, 66, 67.	- NCS đã tiến hành rà soát và diễn đạt lại các phần giải thích tương ứng cho các ảnh 3.11, 3.14, 3.16 và 3.18 theo đúng thứ tự A đến C ở các hình trang 64, 65, 66, 67.
	- NCS cần sửa lại kết luận trong mục chương 3.6: Kết luận chương 3 ở trang 76 sao cho rõ nghĩa và chi tiết cụ thể hơn	- Đã rà soát và hiệu chỉnh lại nội dung gây khó hiểu ở kết luận chương 3 ở trang 73 thành nội dung như sau: “Chương này đã trình bày về ứng dụng của plasma lạnh trong tổng hợp

12		hạt nano kim loại, đặc biệt là hạt nano vàng. Trong đó, chúng tôi đã trình bày các tài liệu thể hiện các các phương pháp truyền thống và “tổng hợp xanh” để tạo AuNPs, trong đó công nghệ plasma lạnh được đề cập như một giải pháp tiềm năng....”
13	- Bổ sung một đoạn luận giải trong phần Mở đầu của chương 4 để làm rõ hơn về vai trò của plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu.	- Đã bổ sung một đoạn luận giải ở trang 76 , phần Mở đầu của chương 4 để làm rõ hơn mối liên kết khoa học giữa các ứng dụng công nghệ plasma lạnh xử lý bề mặt vật liệu giúp cho việc phân bố hạt nano kim loại Au trên bề mặt tốt hơn như sau: “Một trong những vai trò chính của công nghệ plasma lạnh là: xử lý bề mặt để giúp cải thiện tính chất vật lý (giúp bề mặt sạch hơn) và tăng năng lượng bề mặt (giúp tạo ra một số gốc tự do dính lên bề mặt đế), từ đó tăng cường khả năng tự lắng đọng và tự sắp xếp của lớp vật liệu nano lên trên bề mặt với cấu trúc lớp mỏng”
14	- Luận giải rõ hơn về phương trình 4.1 ở trang 78	Đã luận giải rõ hơn về công thức 4.1 như sau: “Để đánh giá được ảnh hưởng của plasma nên một diện tích bề mặt nhất định, thì luận văn đã dựa trên hiệu suất thay đổi góc tiếp xúc giọt nước (Water Contact Angle – WAC) của bề mặt vật liệu trước khi xử lý plasma và sau khi xử lý plasma” Giải thích rõ hơn về đơn vị H và WAC ở trong phương trình 4.1 như sau: “H: hiệu suất thay đổi góc tiếp xúc giọt nước ảnh hưởng bởi plasma lạnh (đơn vị %); - WAC: giá trị góc tiếp xúc giọt nước của bề mặt mẫu PC (đơn vị độ)”
	- Làm rõ hơn về vấn đề cần giải quyết trong phần tổng quan của luận án: cụ thể trong việc chế tạo hạt nano kim loại vàng, xử lý hạt giống.	Ở trang 34 và 35, đã bổ sung luận giải thêm về việc chế tạo hạt nano kim loại vàng, xử lý hạt giống, xử lý chất nhuộm màu và biện giải mối liên hệ giữa 3

15	Đồng thời biện giải mối liên hệ giữa ba hướng nghiên cứu của đề tài.	hướng nghiên cứu như sau: “Do vậy luận văn này chú trọng vào việc ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong chế tạo hạt nano kim loại vàng, xử lý bề mặt vật liệu để phát triển để SERS, kích thích nảy mầm hạt giống và xử lý chất màu. Các hướng nghiên cứu này đều tập trung vào việc sử dụng plasma lạnh như một công nghệ tiên tiến và thân thiện với môi trường, với các ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như vật liệu, nông y sinh, và bảo vệ môi trường. Mối liên hệ giữa ba hướng nghiên cứu này thể hiện rõ qua việc tất cả đều liên quan đến việc cải thiện các đặc tính vật lý và hóa học của các vật liệu và sinh vật, từ đó nâng cao hiệu quả ứng dụng trong thực tiễn. Cụ thể, việc chế tạo hạt nano vàng không chỉ có ý nghĩa trong ngành vật liệu, mà còn hỗ trợ phát triển các cảm biến sinh hóa nhạy cảm với công nghệ SERS. Hướng nghiên cứu xử lý hạt giống bằng plasma lạnh nhằm tối ưu hóa sự nảy mầm, góp phần quan trọng vào lĩnh vực nông nghiệp, trong khi đó, ứng dụng plasma để phân hủy chất màu giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường, tạo ra một hệ sinh thái bền vững. Các nghiên cứu này không chỉ có sự kết nối chặt chẽ về công nghệ mà còn đóng góp vào việc giải quyết những thách thức lớn trong các lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng thực tiễn hiện nay”
16	- Có thể chuyển đổi mục 3.5 sang chương 4. Nên rà soát lại bố cục của luận án.	Trong quá trình thảo luận hội đồng đã cho ý kiến có thể giữ nguyên mục 3.5 thay vì đổi sang chương 4. Bởi vì mục 3.5 là những thử nghiệm ban đầu ứng dụng của hạt AuNPs trong việc chế tạo để SERS có độ tăng cường tín hiệu Raman làm tiền đề phát triển nội dung nghiên cứu trong chương 4. Hơn thế nữa, mục 3.5 gắn liền với kết quả chế tạo hạt AuNPs bằng phương pháp plasma jet.

17	- Bổ sung so sánh về kết quả SERS với ngưỡng tồn dư của R6G và Amoxicillin theo tiêu chuẩn của Việt Nam.	- Đối với R6G: đây chỉ là chất màu rất nhạy với tín hiệu Raman để tìm hiểu cấu trúc để SERS chế tạo được, ngoài ra R6G chỉ là chất màu chỉ thị nên chưa có tiêu chuẩn của Việt Nam xây dựng cho chất này. - Đối với Amoxicillin: đã bổ sung ngưỡng của phát hiện Amoxicillin theo tiêu chuẩn của Việt Nam ở trang 89 như sau: “Theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 8348:2010, ngưỡng phát hiện amoxicillin trong thủy sản là 10mg/kg($\sim 10 \cdot 10^{-6}$) bằng phương thức sắc ký lỏng hiệu năng cao”
18	- Mục tiêu của luận án nên giảm xuống thành 03 mục tiêu chính và các kết luận bám sát các mục tiêu chính này.	Sau khi xin ý kiến và thống nhất với hội đồng khoa học thì mục tiêu của luận án được thay đổi thành 04 mục tiêu và bám sát các kết quả thực nghiệm được. Do vậy, NCS đã điều chỉnh mục tiêu ở trang 2 của luận án và kết luận của luận án ở trang 3, trang 117 và trang 119.
19	- Đưa ra kết luận về ảnh hưởng của chiều dài ống phóng trong mục 5.3.2.1	NCS đã bổ sung kết luận về ảnh hưởng của chiều dài ống phóng trong mục 5.3.2.1 ở trang 100 như sau: “Như vậy, T3 là chiều dài đầu phát plasma tối ưu, vừa tạo ra tỷ lệ ROS/RNS phù hợp, vừa kích hoạt quá trình sinh tổng hợp GA_3 hiệu quả nhất, từ đó hỗ trợ tốt nhất cho việc kết thúc quá trình ngủ đông và đẩy nhanh kích thích nảy mầm của hạt.”
20	- Cần làm rõ sự kết nối giữa các phần xử lý PC với SiO_2, phát hiện R6G với phát hiện Amoxicillin.	NCS đã làm rõ hơn sự kết nối này trong kết luận của chương 4 trang 91 như sau: “Như vậy trong chương 4 này, luận văn đã chứng minh vai trò then chốt của plasma lạnh trong toàn bộ chu trình chế tạo cảm biến SERS. Việc xử lý plasma giúp cải thiện đáng kể tính chất bề mặt của vật liệu (cụ thể hiệu ứng của xử lý bề mặt PC và SiO_2): từ tăng năng lượng bề mặt đến điều chỉnh độ nhám bề mặt, qua đó tạo điều kiện tối ưu cho quá trình lắng đọng và phân bố đồng đều của các hạt

		AuNPs. Nhờ đó, để SERS thu được thể hiện hiệu suất cao, ổn định và lặp lại vượt trội. Hiệu năng này được xác nhận bằng thử nghiệm với chất chuẩn R6G và tiếp tục được khẳng định qua ứng dụng phát hiện amoxicillin, đạt độ nhạy và độ chính xác vượt trội. Điều đó cho thấy plasma lạnh không chỉ là công đoạn xử lý bề mặt đơn thuần mà là yếu tố quyết định trực tiếp đến chất lượng của cảm biến SERS, góp phần quan trọng vào sự phát triển của các nền tảng cảm biến sinh hóa tiên tiến”
21	- Bổ sung bình luận về thách thức kỹ thuật và định hướng triển khai ở quy mô công nghiệp để tăng giá trị thực tiễn.	NCS đã bổ sung thêm bình luận về thách thức cũng như định hướng triển khai quy mô công nghiệp ở trang 119 như sau: “Bên cạnh các kết quả nghiên cứu rất khả quan, việc ứng dụng plasma lạnh ở quy mô công nghiệp vẫn là thách thức lớn về duy trì tính đồng nhất của plasma trên diện tích lớn và độ ổn định thiết bị khi vận hành liên tục. Định hướng tiếp theo của nhóm nghiên cứu là phát triển hệ thống plasma công suất cao, tự động hóa và xử lý liên tục, với mong muốn có thể chuyển giao công nghệ từ quy mô phòng thí nghiệm sang sản xuất thực tế để nâng cao giá trị ứng dụng trong công nghiệp.”
22	- Cần làm rõ hơn cơ chế, bản chất vật lý của một số kết quả khi thay đổi điều kiện plasma	Bản chất vật lý của việc thay đổi các tham số như tần số, công suất, lưu lượng khí, khoảng cách đầu phát tới bề mặt đối tượng cần xử lý hay thời gian chiếu plasma là thay đổi năng lượng và liều lượng plasma thông qua: thay đổi phân bố điện tích, động học electron và mật độ plasma. Do vậy luận văn giải thích ở trang 39 như sau: “Công suất và liều lượng (dosage) plasma có thể điều chỉnh được dựa trên thay đổi điện áp, tần số của nguồn phát và khoảng cách từ đầu phát plasma đến

		đối tượng cần xử lý. - Các thành phần của tia plasma như tỷ lệ ROS/RNS có thể điều chỉnh được dựa trên thay đổi chiều dài của đầu phát plasma (nghiên cứu về sự phụ thuộc này sẽ được trình bày chi tiết trong mục 5.3.2 ở chương 5)."
23	- Tăng cường thông tin về kết quả chế tạo hệ plasma lạnh	Luận văn đã thay đổi mục tiêu của luận án và giảm lược đi mục tiêu về xây dựng và chế tạo hệ plasma lạnh, chỉ tập trung vào các ứng dụng của hệ plasma lạnh này trong các lĩnh vực khoa học vật liệu, nông nghiệp và môi trường. Do vậy luận văn đã điều chỉnh mục tiêu nghiên cứu xuống còn 4 mục tiêu chính và kết luận nghiên cứu bám sát hơn các mục tiêu này ở các trang 2, trang 3, trang 117 và trang 119.
24	- Hình SEM nên cân nhắc để cùng độ phóng đại.	Trong luận văn, hình SEM có độ phóng đại khác nhau để nhấn mạnh rõ ràng về sự đồng đều kích thước, hình thái của mẫu 0,2 mM hơn các mẫu ở các nồng độ khác. Vì vậy, luận văn xin giữ lại hình SEM có độ phóng đại khác nhau

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 10 tháng 12 năm 2025



TẬP THỂ HƯỚNG DẪN

(Trường hợp có 02 người hướng dẫn xin chữ ký cả 02 người, ký và ghi rõ họ tên)

Đào Nguyễn Thuận

Nguyễn Văn Chức

**XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



NGHIÊN CỨU SINH

Lê Thị Quỳnh Hương

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

Phan Ngọc Mai

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Lê Thị Quỳnh Xuân

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG
TRONG TỔNG HỢP VẬT LIỆU KIM LOẠI NANO, XỬ LÝ HẠT
GIÓNG VÀ CHẤT NHUỘM MÀU**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử

Mã số: 9.44.01.27

Hà Nội – 2025

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

Người hướng dẫn khoa học:

1. TS. Đào Nguyên Thuận – Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
2. TS. Nguyễn Văn Chúc – Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

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

Có thể tìm hiểu luận án tại:

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

1

Mở đầu

Công nghệ plasma lạnh đang thu hút sự quan tâm nhờ khả năng ứng dụng rộng trong nông nghiệp, y học và xử lý môi trường, đặc biệt với vật liệu nhạy nhiệt và chất ô nhiễm phức tạp. Mặc dù còn hạn chế tại Việt Nam, plasma lạnh cho thấy tiềm năng lớn trong kích thích nảy mầm và xử lý nước thải.

Luận án tập trung nghiên cứu plasma lạnh để tổng hợp hạt nano vàng (chương 3), xử lý bề mặt vật liệu (chương 4), và ứng dụng trong nông nghiệp và xử lý chất nhuộm (chương 5), nhằm nâng cao hiệu quả sản xuất và bảo vệ môi trường. Phương pháp được lựa chọn nhờ tính hiệu quả, tiết kiệm năng lượng và thân thiện sinh thái.

Mục tiêu nghiên cứu của luận án:

- Xây dựng được hệ phát tia plasma lạnh (plasma jet) với các thông số vận hành như điện áp, tần số, khoảng cách chiếu và tốc độ dòng khí để làm phương tiện nghiên cứu cho các ứng dụng tiếp theo.
- Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh để chế tạo được các hạt nano vàng có độ đồng nhất cao với đường kính trung bình 45 nm, độ tinh khiết cao và khả năng ổn định trong dung dịch tốt trong thời gian dài mà không cần dùng tới chất hóa chất khử hay chất bảo vệ bề mặt. Phương pháp chế tạo cần phải được đánh giá, tối ưu và có độ lặp lại cao.
- Nghiên cứu chế tạo được đế SERS có độ nhạy cao, độ ổn định và lặp lại cao dựa trên tiền xử lý đế bằng công nghệ plasma lạnh. Phương pháp chế tạo cần phải được đánh giá, tối ưu và có độ lặp lại cao.
- Nghiên cứu kích thích được hạt giống (hạt đỗ xanh) nảy mầm nhanh và hiệu quả hơn bằng phương pháp xử lý plasma lạnh. Phương pháp xử lý cần phải được đánh giá, tối ưu và có độ lặp lại cao.
- Nghiên cứu xử lý được chất màu có trong nước thải dư thừa (của các nhà máy nhuộm) bằng công nghệ plasma lạnh. Phương pháp xử lý cần phải được đánh giá, tối ưu.

Đối tượng nghiên cứu:

- Các hạt nano vàng có độ đồng nhất cao với đường kính trung bình 45 nm (đỉnh hấp thụ ở gần 532 nm), độ tinh khiết cao và khả năng ổn định trong dung dịch tốt trong thời gian dài. Các hạt nano vàng này có thể phù hợp ứng dụng làm cảm biến dựa trên hiệu ứng SERS, phù hợp với laser kích thích 532 nm.

- Các đế SERS chế tạo từ các hạt nano kim loại vàng có độ nhạy cao, độ ổn định và lặp lại cao.

- Các hạt đỗ xanh có khả năng nảy mầm.

- Chất màu Methyl blue có trong nước thải dư thừa (của các nhà máy nhuộm).

Phương pháp nghiên cứu

Luận án chủ yếu sử dụng phương pháp thực nghiệm kết hợp đo đạc, tính toán và phân tích cơ chế tương tác của tia plasma lạnh. Hệ thống phát tia plasma jet được chế tạo để xử lý các mẫu nghiên cứu. Các phương pháp phân tích hiện đại như UV-VIS, OES, Raman, SEM, DLS, Zeta, XRD, NMR, LC-MS được dùng để đánh giá đặc điểm của hạt nano vàng và biến đổi hormone trong hạt giống sau xử lý. Ngoài ra, các kỹ thuật chiết tách GA3, đo COD và đánh giá khả năng nảy mầm, sinh trưởng được sử dụng để xác định hiệu quả xử lý của plasma lạnh đối với hạt giống và chất nhuộm Methyl blue.

Bố cục và nội dung của luận án

Luận án gồm 5 chương chính, ngoài phần mở đầu và kết luận.

- Chương 1: Tổng quan về công nghệ plasma lạnh và các thông số vật lý.
- Chương 2: Hóa chất, thiết bị và phương pháp nghiên cứu.
- Chương 3–5: Trình bày kết quả thực nghiệm về tổng hợp hạt nano vàng, xử lý đế SERS, kích thích nảy mầm và phân hủy chất màu bằng plasma lạnh. Cuối luận án là danh mục công trình công bố và tài liệu tham khảo.

Các kết quả mới của luận án

Luận án được thực hiện chủ yếu tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, và đã đạt được các kết quả mới như sau:

1-Phát triển hệ plasma jet:Tạo được hệ thống phát tia plasma lạnh với điện áp 2–6 kV, tần số 100 Hz – 80 kHz, khoảng cách chiếu 0.2–2 cm, tốc độ khí 3.4–10 scm. Hệ này phục vụ nghiên cứu ứng dụng tiếp theo.

2-Tổng hợp hạt nano vàng (AuNPs):Đường kính trung bình ~45 nm, độ tinh khiết cao, ổn định trên 6 tháng không cần chất bảo vệ.Điều kiện tối ưu: plasma 5 phút, khoảng cách 0.4 cm, lưu lượng khí 1 L/phút, tần số 40 kHz, nồng độ HAuCl_4 0.2 mM, thể tích 10 ml.Uưu điểm: ổn định, lặp lại cao, nhanh, thân thiện môi trường.

3-Chế tạo đế SERS hiệu quả:Xử lý plasma và laser giúp đế kính giảm độ nhám, tăng bám AuNPs.Độ nhạy tăng 11 lần, tái sử dụng 10 chu kỳ.Hệ số tăng cường EF $\sim 3 \times 10^8$, LOD $\sim 10^{-12}$ M với R6G.Phát hiện amoxicillin trong khoảng 10^{-3} – 10^{-9} M, LOD 9×10^{-10} M, $R^2 = 0.98$.

4-Ứng dụng plasma trong kích thích nảy mầm:Tăng hệ số nảy mầm gấp 11 lần sau 12 giờ, chiều dài cây mầm tăng gần 3 lần sau 96 giờ.Năng lượng tối ưu: 0.08 Wh/hạt, NO: 20–95 ppm.Plasma giúp tạo vết nứt nhỏ, tăng hấp thu nước.NO điều hòa GA3 (gibberellic acid), kích thích tăng trưởng.

5-Xử lý nước thải chứa Methyl Blue:Phân hủy hoàn toàn 20 ml dung dịch 30 ppm sau 55 phút plasma. Điều kiện: $U = 12\text{V DC}$, $f = 33\text{ kHz}$, khí 1 L/phút, khoảng cách 0.5 cm. COD sau xử lý: 42.52 mg/L (trong giới hạn QCVN 13-MT:2015/BTNMT).

CHƯƠNG I:

TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH

Chương này giới thiệu tổng quan về công nghệ plasma, phân loại thành plasma nóng và lạnh, và các thông số vật lý quan trọng như độ ion hóa, nhiệt độ plasma. Nội dung cũng đề cập cấu hình phát plasma lạnh, sự hình thành gốc phản ứng, và ứng dụng plasma lạnh trong vật liệu, nông nghiệp và môi trường, kèm ví dụ thực nghiệm minh họa.

CHƯƠNG II:

CÁC PHƯƠNG PHÁP VÀ KỸ THUẬT NGHIÊN CỨU

Chương này trình bày các phương pháp và kỹ thuật nghiên cứu được sử dụng trong toàn bộ luận án, bao gồm hệ thống phát plasma lạnh, thiết bị quang phổ và các

phương pháp phân tích hiện đại. Nguyên vật liệu và thiết bị: Liệt kê các hóa chất tinh khiết và thiết bị tiên tiến như UV-VIS, OES, SEM, DLS, Zeta... Phương pháp nghiên cứu: Mô tả chi tiết các kỹ thuật phân tích (OES, Raman, SEM, XRD, NMR, LC-MS...), kỹ thuật chiết hormone, đo COD và đánh giá nẩy mầm. Mỗi phương pháp đều nêu rõ nguyên lý, thông số sử dụng, đảm bảo độ tin cậy và tính lặp lại cho toàn bộ dữ liệu trong luận án.

CHƯƠNG III:

CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG TRONG TỔNG HỢP CÁC HẠT NANO KIM LOẠI

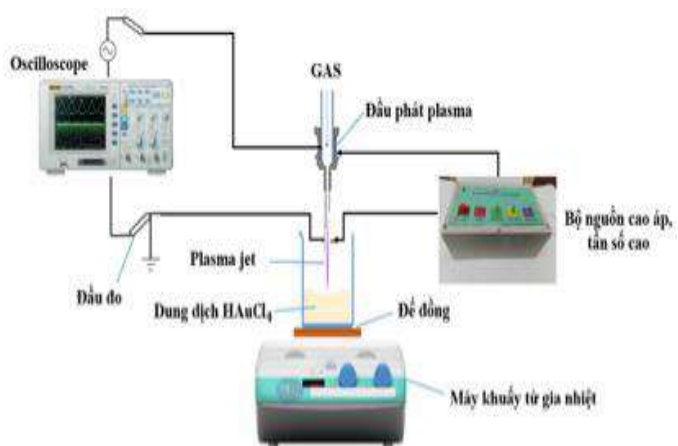
3.1. Khái niệm và tính chất của vật liệu nano kim loại

3.2. Các phương pháp chế tạo hạt nano vàng

3.3. Nghiên cứu chế tạo hạt nano vàng bằng phương pháp plasma jet

3.3.1. Sơ đồ tổng quát các bước chế tạo

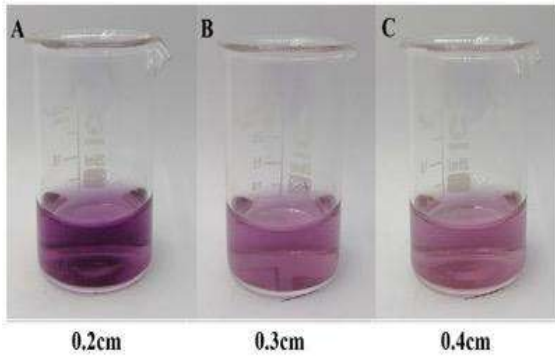
Nhóm nghiên cứu đã thảo luận bước đầu đưa ra trình tự tiến hành các bước cơ bản của một thí nghiệm chế tạo hạt nano Au bằng phương pháp plasma jet (Hình 3.1) và chi tiết các bước được mô tả như hình 3.1. Hình 3.2 mô tả hệ plasma jet được sử dụng để tổng hợp AuNPs.



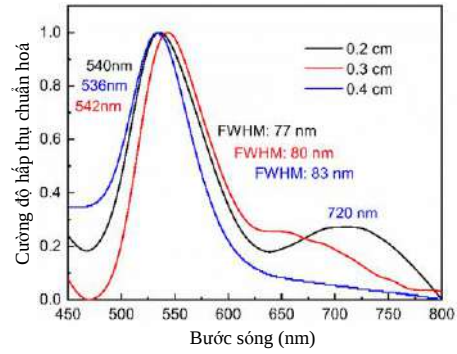
Hình 3.1. Sơ đồ thí nghiệm tổng hợp hạt nano Au bằng hệ plasma jet.

3.3.2. Ảnh hưởng của khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch

Độ bán rộng (FWHM) của mẫu có khoảng cách $d = 0,4$ cm cho giá trị hẹp nhất, và giá trị này tỷ lệ nghịch khoảng cách giữa đầu phát plasma và bề mặt dung dịch. Mẫu 0,3 cm có một số hạt có kích thước lớn hấp thụ tại các bước sóng từ 620 nm đến 850 nm nhưng đỉnh phổ hấp thụ chính vẫn hẹp.



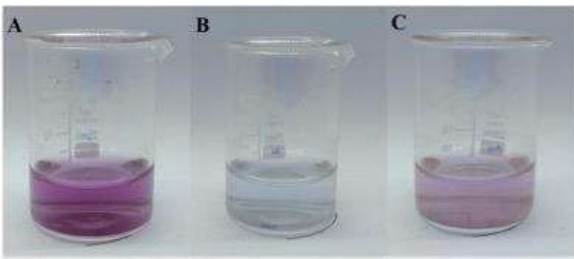
Hình 3.2. Ảnh chụp các mẫu AuNPs với các khoảng cách d khác nhau: (A) 0,2 cm, (B) 0,3 cm và (C) 0,4 cm.



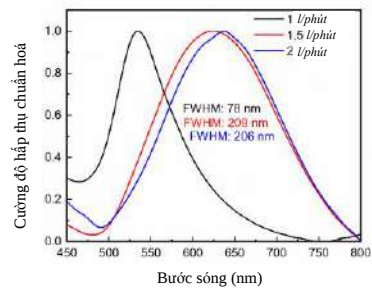
Hình 3.3. Phổ hấp thụ đã được chuẩn hóa của các mẫu AuNPs với các khoảng cách d khác nhau.

3.3.3. Ảnh hưởng của khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch

Hình 3.6 cho thấy phổ hấp thụ chuẩn hóa của AuNPs tổng hợp với tốc độ dòng khí khác nhau được kiểm soát chính xác bởi van điều khiển lưu lượng khí.

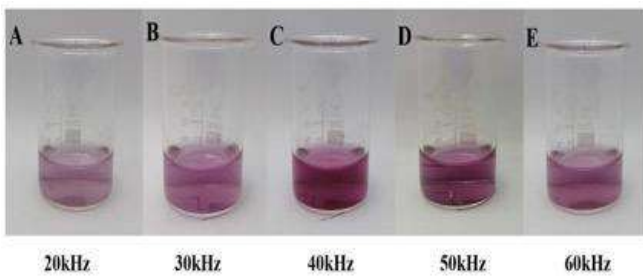


Hình 3.4. Mẫu AuNPs với các lưu lượng khí khác nhau.

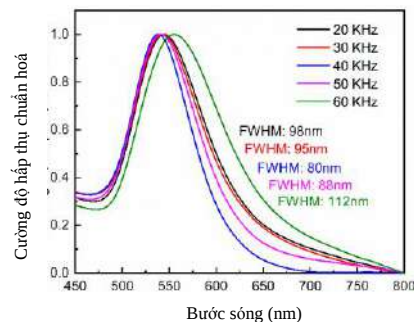


Hình 3.6. Phổ UV-Vis của các mẫu AuNPs với các lưu lượng khí khác nhau

3.3.4. Ảnh hưởng tần số nguồn phát plasma



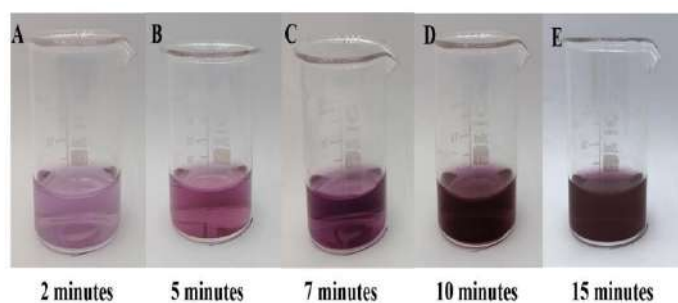
Hình 3.7. Ảnh chụp các mẫu AuNPs với các tần số plasma khác nhau



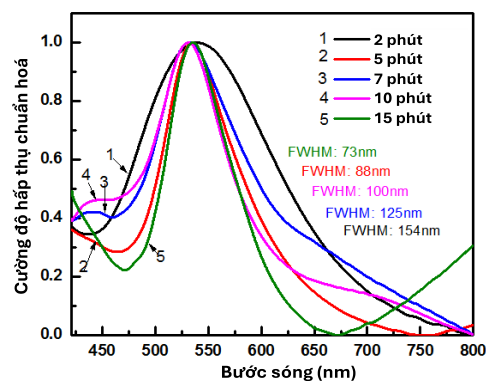
Hình 3.8. Phổ hấp thụ đã được chuẩn hóa của các mẫu AuNPs với các tần số plasma

Tóm lại, để tổng hợp AuNPs có kích thước đồng đều nhất, chúng tôi đã thu được các thông số tối ưu như sau: khoảng cách từ tia plasma đến chất lỏng bề mặt là 0,4 cm, lưu lượng khí là 1 l/phút và tần số cung cấp điện plasma là 40 kHz.

3.3.5. Ảnh hưởng của thời gian tổng hợp



Hình 3.9. Các mẫu AuNps được tổng hợp bằng Plasma jet với thời gian khác nhau: (A) 2 phút; (B) 5 phút; (C) 7 phút; (D) 10 phút và (E) 15 phút.

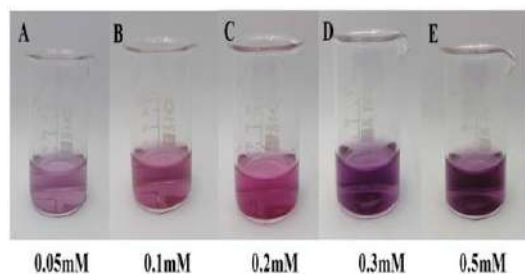


Hình 3.10. Phổ hấp thụ chuẩn hóa của các mẫu AuNps tổng hợp bằng plasma jet với thời gian khác nhau: 2 phút; 5 phút; 7 phút; 10 phút và 15 phút.

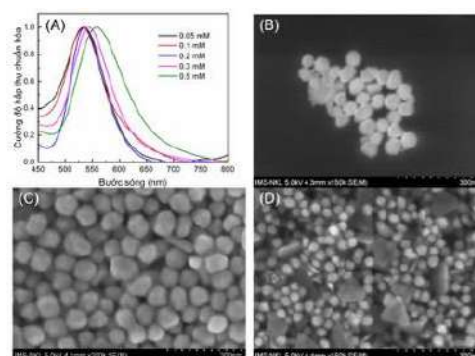
Sau khi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của yếu tố thời gian, chúng tôi đã đưa ra kết luận với thời gian tổng hợp mẫu 5 phút phù hợp nhất để tiến hành tổng hợp các mẫu.

3.3.6. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch tiền chất HAuCl_4

Như vậy, từ các kết quả phân tích phổ hấp thụ, nồng độ tiền chất 0,2 mM được xác định là tối ưu để tổng hợp Au với kích thước đồng đều và số lượng hạt cao.

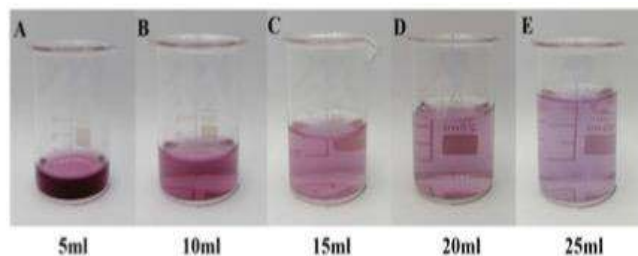


Hình 3.11. Ảnh chụp các mẫu AuNPs với các nồng độ tiền chất khác nhau.

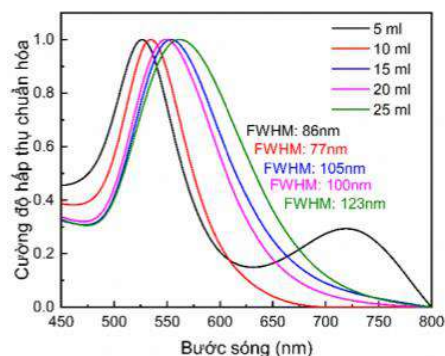


Hình 3.12. (A) Phổ hấp thụ đã được chuẩn hóa, (B)-(D) Ảnh SEM của các mẫu AuNPs với nồng độ tiền chất (B) 0,05 mM, (C) 0,2 mM và (D) 0,5 mM.

3.3.7. Ảnh hưởng của thể tích dung dịch tiền chất HAuCl_4



Hình 3.13. Ảnh chụp AuNPs với các thể tích dung dịch tiền chất khác nhau.



Hình 3.14. Phổ hấp thụ đã được chuẩn hóa của các mẫu AuNPs với các thể tích dung dịch tiền chất khác nhau.

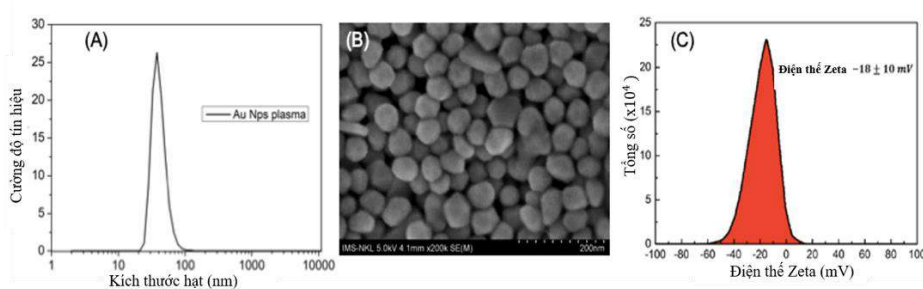
Sau khi thí nghiệm kết thúc, tất cả các mẫu đều được phân tích phổ hấp thụ (Hình 3.14) thể tích 10 ml được xác định là phù hợp nhất để tổng hợp AuNPs trong dung dịch.

3.4. Đặc tính và cơ chế phản ứng tổng hợp AuNPs bằng tia plasma lạnh

3.4.1. Điều kiện tối ưu để tổng hợp dung dịch AuNPs bằng plasma jet

Chúng tôi đã đưa ra được các thông số tối ưu như sau: Khoảng cách từ đầu phát plasma đến chất lỏng trên bề mặt: 0,4 cm; Tốc độ dòng khí: 1 l/phút; Tần số của nguồn cung cấp năng lượng để phát plasma: 40 kHz; Thể tích và nồng độ của dung dịch HAuCl₄ lần lượt là 10 ml và 0,2 mM; thời gian chiếu plasma: 5 phút.

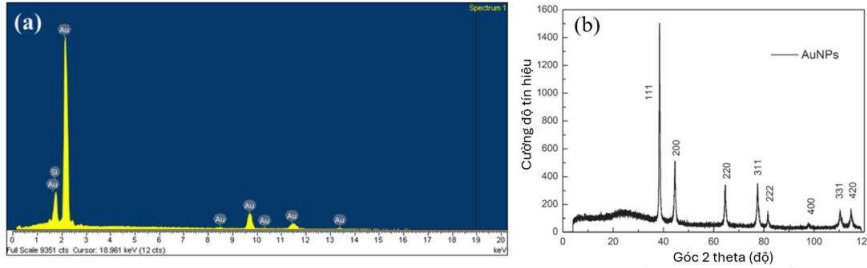
3.4.2. Đánh giá đặc tính của các hạt nano vàng được



Hình 3.15. (A) Phân bố kích thước hạt theo phương pháp DLS, (B) Ảnh SEM và (C) thế zeta của AuNPs được tổng hợp với điều kiện tối ưu

Đường kính trung bình khoảng 45 nm, phù hợp với kết quả đo bằng phương pháp DLS dao động từ 20 - 110 nm, với đường kính trung bình là 45 ± 15 nm.

Hình 3.16 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ EDX, khẳng định cấu trúc tinh thể của các hạt AuNPs chế tạo được.

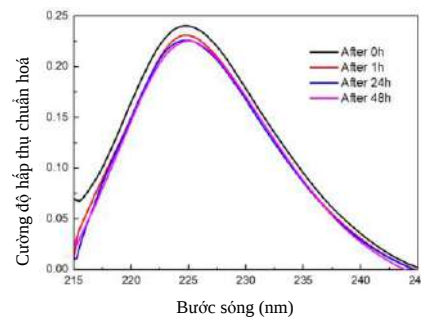


Hình 3.16. (A) Phổ EDX và (B) phổ XRD của AuNPs. Điều này chứng tỏ các AuNPs tổng hợp có độ tinh khiết rất cao.

Phương pháp tổng hợp bằng tia plasma thể hiện ưu điểm vượt trội khi không cần sử dụng chất khử, chất xúc tác hay chất hoạt động bề mặt, đồng thời cho phép tạo ra các hạt AuNPs đồng nhất, ổn định và tinh khiết.

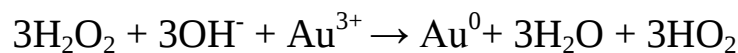
3.4.3. Tìm hiểu cơ chế phản ứng tổng hợp AuNPs bằng tia plasma lạnh

Trong hệ plasma trong chất lỏng, nơi các điện cực được nhúng trực tiếp trong dung dịch, các gốc hydro (H) được sản sinh dồi dào thông qua quá trình điện phân nước, đóng vai trò quan trọng trong việc khử ion vàng.

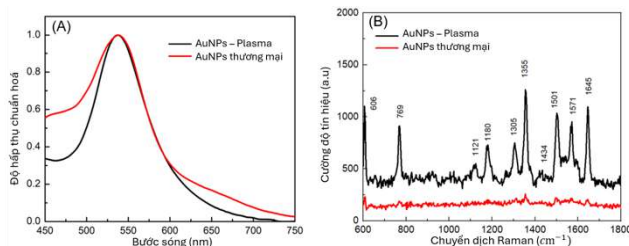


Hình 3.17. Sự thay đổi của phổ hấp thụ của H_2O_2 trong nước được xử lý plasma trong 5 phút sau 0-48 giờ.

Trong phương pháp Plasma tổng hợp AuNPs, phản ứng khử Au^{3+} chủ yếu dựa vào H_2O_2 và OH^- , như được mô tả trong phương trình sau:



3.5. Ứng dụng hạt nano vàng đã chế tạo để phát triển để SERS có độ nhạy cao



Hình 3.18. So sánh (A) Phổ hấp thụ chuẩn hoá và (B) Phổ Raman của AuNPs được tổng hợp bằng phương pháp plasma và AuNPs thương mại.

Nhóm nghiên cứu đã đo phổ Raman của dung dịch R6G nồng độ 10 ppb trên các đế SERS được tạo ra từ (Hình 3.18B).

Cường độ SERS của các đế sử dụng AuNPs tổng hợp bằng plasma cao hơn đáng kể so với các đế từ AuNPs thương mại. Chúng tôi cũng nhấn mạnh rằng cường độ SERS phụ thuộc lớn vào các điều kiện thí nghiệm. Do đó, tín hiệu SERS thấp hơn được quan sát với AuNPs thương mại trong nghiên cứu này không thể được so sánh trực tiếp với các kết quả từ các nghiên cứu khác.

3.6. Kết luận chương 3

Chương này trình bày tổng quan công nghệ plasma lạnh và ứng dụng trong tổng hợp hạt nano kim loại, đặc biệt là nano vàng (AuNPs). Nhóm nghiên cứu đã tối ưu quá trình tổng hợp AuNPs bằng plasma jet mà không cần chất khử hay chất bảo vệ, đạt được hạt kích thước trung bình 45 nm, đồng đều và ổn định. Các thông số tối ưu gồm: khoảng cách plasma 0,4 cm, khí 1 L/phút, tần số 40 kHz, nồng độ HAuCl_4 0,2 mM, thời gian 5 phút. AuNPs tạo ra có hiệu ứng SERS vượt trội so với sản phẩm thương mại, mở ra tiềm năng cho cảm biến sinh học, quang học và xúc tác. Các kết quả của nghiên cứu trong chương này đã được công bố trên tạp chí Nanotechnology (IF 2.9).

CHƯƠNG IV:

CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG TRONG CHẾ TẠO ĐẾ SERS ĐỊNH HƯỚNG PHÁT TRIỂN CẢM BIẾN HÓA SINH

Mục tiêu chính của nội dung nghiên cứu này là nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu ứng dụng trong phát triển cảm biến sinh hóa dựa trên hiệu ứng SERS.

4.1. Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu polycarbonat và SiO_2

4.1.1. Quy trình ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu

4.1.1.1. Trên vật liệu polycarbonat (PC)

Trong nội dung nghiên cứu này, chúng tôi chủ yếu nghiên cứu và tối ưu hóa hiệu ứng tăng cường năng lượng bề mặt của PC bằng cách xử lý plasma, cho phép tăng cường liên kết của các lớp phủ khác nhau trên bề mặt PC. Ảnh hưởng của việc xử lý bề mặt bằng plasma trên các mẫu PC được tính toán theo phương trình sau:

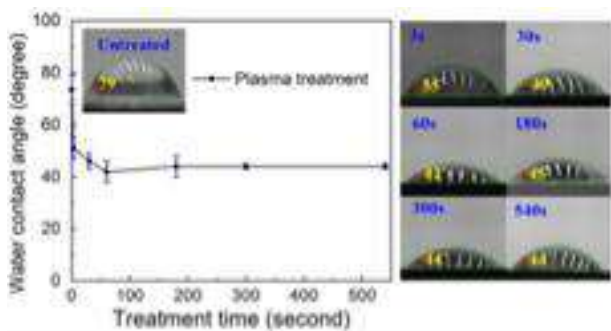
$$H = \frac{WAC_{\text{chưa xử lý}} - WAC_{\text{đã xử lý}}}{WAC_{\text{chưa xử lý}}}$$

4.1.1.2. Trên vật liệu SiO₂

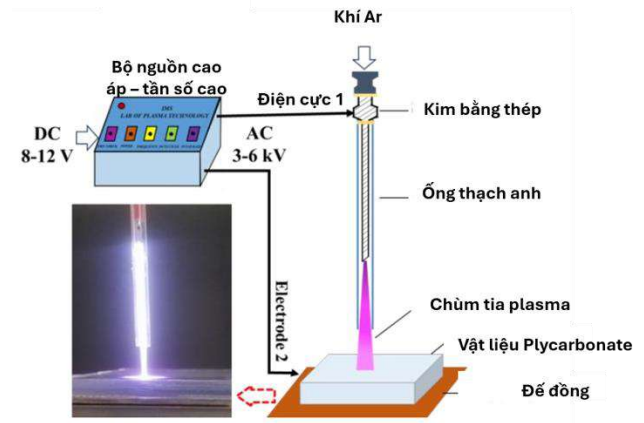
Trong nội dung nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng công nghệ plasma lạnh lên bề mặt của đế kính thủy tinh (SiO₂) bằng cách chiếu một chùm tia plasma jet lên trên toàn bộ bề mặt được giới hạn bởi băng dính polyimide.

4.1.2. Khảo sát, đánh giá hiệu quả và thời gian tồn tại của hiệu ứng xử lý bề mặt vật liệu bằng phương pháp plasma jet

4.1.1.1. Trên vật liệu polycacbonat



Hình 4.2. (Trái): sự phụ thuộc của góc tiếp xúc nước (WCA) trên bề mặt PC vào thời gian xử lý plasma; (phải): ảnh chụp các giọt nước trên bề mặt PC trong thời gian xử lý plasma khác nhau

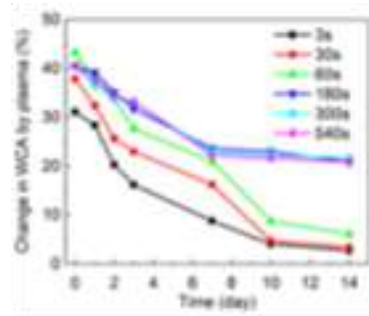


Hình 4.1. Sơ đồ cấu tạo hệ plasma jet để xử lý bề mặt PC và ảnh chụp trong quá trình xử lý plasma

Năng lượng bề mặt cao hơn do xử lý plasma tạo ra dẫn đến tỷ lệ phần trăm thay đổi WCA cao hơn. Do đó, việc theo dõi tỷ lệ phần trăm thay đổi WCA theo thời gian (0 đến 14 ngày) cho phép nghiên cứu tác động lâu dài của xử lý plasma (Hình 4.2).

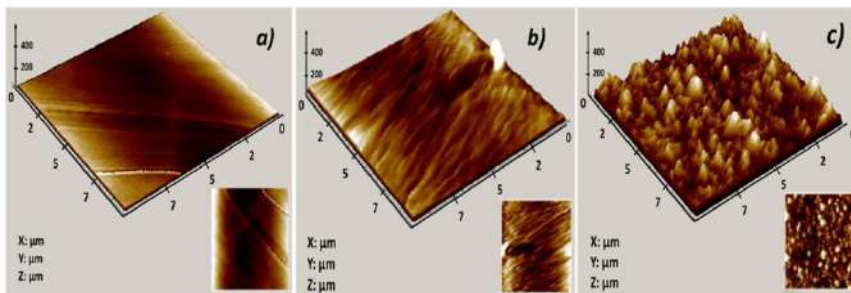
Kết quả cho thấy sau 14 ngày, tỷ lệ phần trăm thay đổi WCA của các mẫu được xử lý trong 3 giây, 30 giây và 60 giây giảm nhanh từ khoảng 40% xuống dưới 10% (hình 4.3).

Hiệu ứng được thể hiện trong hình 4.3, cho thấy rằng plasma gây ra cả biến đổi hóa học (năng lượng bề mặt – liên kết hóa học) và biến đổi vật lý (hình thành các vết nứt do chùm tia plasma tác động lên trên bề mặt PC).



Hình 4.3. Hiệu ứng kéo dài thu được trong nhiều khoảng thời gian chiếu plasma khác nhau (3 giây, 30 giây, 60 giây, 180 giây, 300 giây, 540 giây) trên bề mặt PC từ ngay lập tức đến sau 140 ngày

Đặc biệt, khi thời gian xử lý vượt quá 180 giây, sự thay đổi vật lý vẫn còn duy trì ở mức 20% ngay cả sau 14 ngày.



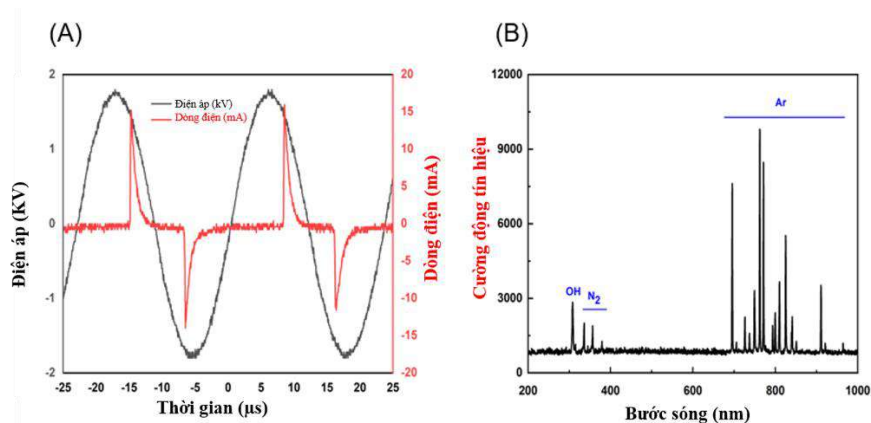
Sự biến đổi bề mặt PC do plasma được quan sát rõ ràng thông qua hình ảnh hiển vi lực nguyên tử (AFM) trong Hình 4.4.

Sự thay đổi hóa học của bề mặt PC có thể giải thích thông qua phân tích tỷ lệ liên kết hóa học.

Hình 4.4. Hình ảnh AFM của bề mặt PC: a) không xử lý plasma, b) xử lý plasma trong 60 giây và c) xử lý plasma trong 540 giây.

Tuy nhiên, nếu thời gian chiếu xạ plasma quá dài, nó có thể dẫn đến quá trình thay đổi tỷ lệ O:C bị bão hòa, khiến góc tiếp xúc của PC chỉ giảm xuống một giá trị nhất định (42°C trong thí nghiệm của chúng tôi).

4.1.1.2. Trên vật liệu SiO₂



Hình 4.5. (A) Đồ thị I-V và (B) Phổ phát xạ quang học của hệ plasma jet.

Tương tự vật liệu PC, chúng tôi chủ yếu thay đổi thời gian chiếu plasma nhằm khảo sát ảnh hưởng của plasma tới những thay đổi trên bề mặt để kính thông qua sự thay đổi trên cấu trúc bề mặt và theo dõi sự thay đổi trong góc tiếp xúc nước (WCA).

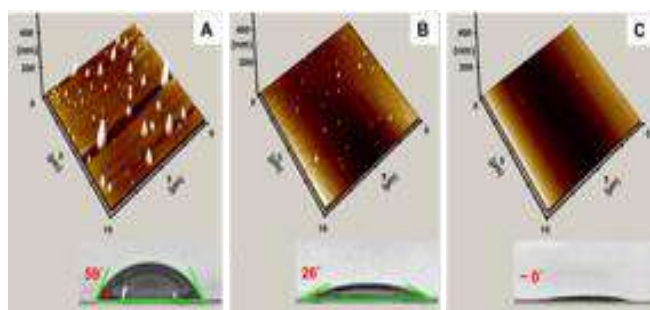
Kết quả cho thấy có hai tác động rõ rệt trên bề mặt kính khi được xử lý bằng plasma: (1) giảm độ nhám của bề mặt kính (từ 200 nm trước khi xử lý plasma thành bề mặt gần như đồng nhất lý tưởng sau 30 giây xử lý plasma); và (2) tăng cường năng lượng bề mặt bằng cách giảm góc tiếp xúc giọt nước từ 59° xuống 26° và xuống gần 0° sau thời gian xử lý plasma lần lượt là 0, 10 và 30 giây.

Hai tác động này giúp cải thiện chất lượng bề mặt kính để lắng đọng AuNPs tốt hơn trên bề mặt này trong bước lắng đọng AuNPs để tạo ra đế SERS.

4.2. Nghiên cứu ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong phát triển cảm biến hóa sinh dựa trên hiệu ứng SERS

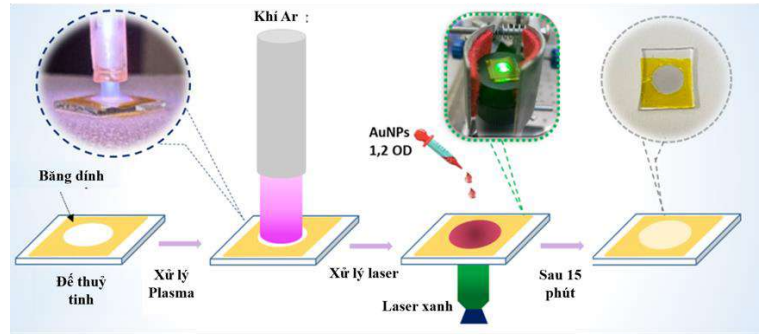
Trong nội dung nghiên cứu này, chúng tôi và nhóm nghiên cứu đã kết hợp phương pháp plasma lạnh và laser để phát triển một phương pháp đơn giản, chi phí thấp nhưng hiệu quả để chế tạo đế SERS nhanh chóng với hiệu suất cao.

4.2.1. Các bước xử lý đế SERS bằng công nghệ plasma jet



Hình 4.5. Ảnh AFM của bề mặt kính và ảnh góc tiếp xúc nước (WCA) (dưới cùng bên phải: (C) trước, (D) sau 10 giây và (E) sau 30 giây xử lý plasma.

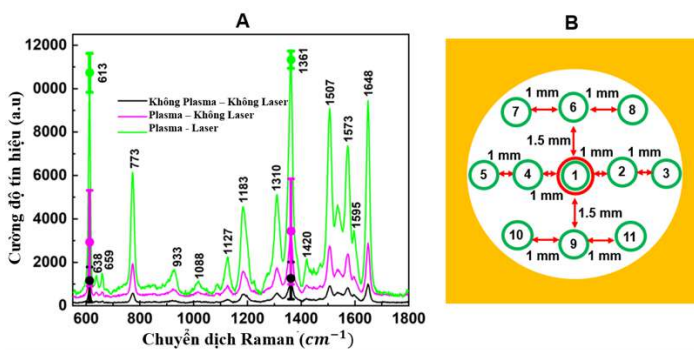
Hình 4.7 mô tả quy trình chế tạo đế SERS bằng phương pháp kết hợp giữa plasma lạnh và laser từ dung dịch AuNPs.



Hình 4.6. Quy trình chế tạo đế SERS kết hợp tiên xử lý plasma và xử lý laser.

4.2.2. Khảo sát và đánh giá hiệu quả của đế SERS chế tạo được

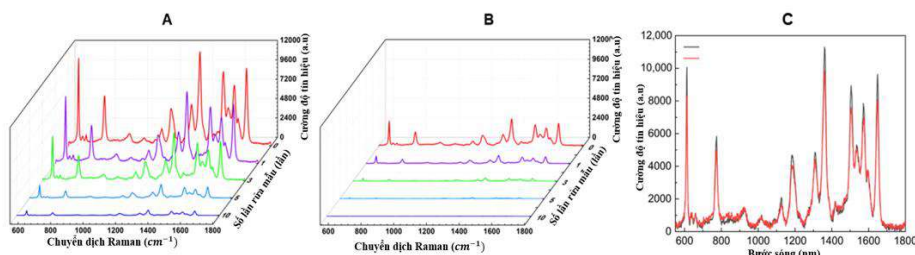
4.2.2.1. Tăng cường cường độ và độ đồng đều của tín hiệu Raman trên một diện tích lớn



Hình 4.7. (A) Phổ Raman của R6G được đo trên đế SERS được chế tạo mà không qua xử lý plasma hoặc laser (đường màu đen), chỉ được tiên xử lý bằng plasma lạnh (đường màu tím) và được xử lý bằng cả plasma lạnh và laser (đường màu xanh). Mỗi phổ Raman là giá trị trung bình của 11 phép đo tại 11 điểm khác nhau phân bố trên toàn bộ bề mặt đế (B) và độ lệch của chúng được hiển thị bằng thanh lỗi trên các đỉnh đặc trưng tại 613 cm^{-1} và 1361 cm^{-1} .

chúng tôi đã so sánh phổ Raman của R6G trên các đế SERS khác nhau: những đế được chế tạo mà không qua bất kỳ phương pháp xử lý bề mặt nào (đường màu đen), đế được xử lý plasma nhưng không được chiếu laser (đường màu tím) và được xử lý bằng cả hai phương pháp laser và plasma (đường màu xanh lá cây). Chúng tôi đã chứng minh được rằng sự kết hợp giữa plasma và laser đã cải thiện chất lượng bề mặt và tạo ra sự phân bố đồng đều hơn của AuNPs trên đế, dẫn đến cường độ Raman được tăng cường và đế SERS đồng đều hơn, do đó, tín hiệu SERS thu được nhất quán hơn (hình 4.8).

4.2.2.2. Cải thiện khả năng tái sử dụng của đế SERS



Hình 4.8. Phổ Raman của R6G sau khi rửa đế 0, 1, 3, 5 và 10 lần để xử lý bằng plasma lạnh và laser (A) so với chỉ xử lý trước bằng plasma lạnh (B); (C) cường độ Raman của R6G trên đế SERS chế tạo được trước và sau 3 tháng ở nhiệt độ phòng.

Chúng tôi đã ghi lại phổ Raman của đế đã được làm sạch trước khi hấp phụ lại các chất phân tích và quá trình này được lặp lại trong 10 chu kỳ rửa và hấp phụ lại.

4.2.2.3. Hệ số tăng cường SERS (EF) và độ nhạy với R6G

Hệ số tăng cường (EF) được tính như

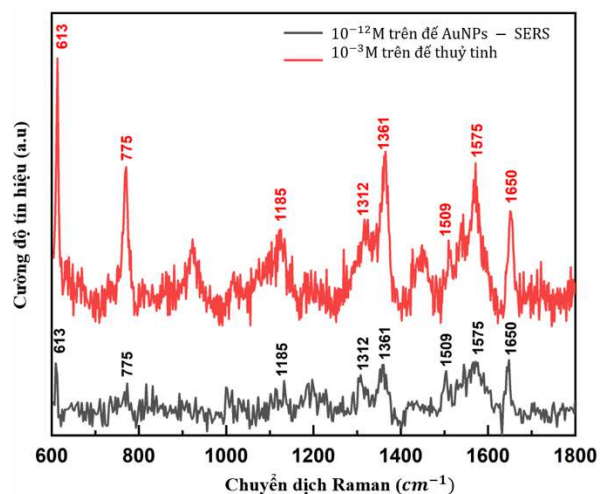
$$\text{sau: } EF_{SERS} = \frac{I_{SERS}}{I_R} \cdot \frac{C_R}{C_{SERS}}$$

trong đó C_R và C_{SERS} là nồng độ R6G tại đế thường (Raman bình thường) và phép đo SERS, và I_R và I_{SERS} lần lượt là cường độ đỉnh của chúng.

Sử dụng tín hiệu Raman của R6G ở 10^{-12} M trên đế SERS và 10^{-3} M trên đế đế kính (hình 4.10), chúng tôi đã tính toán được hệ số tăng cường:

$$\begin{aligned} EF_{SERS} &= \frac{I_{SERS}}{I_R} \cdot \frac{C_R}{C_{SERS}} = \frac{217}{667} \cdot \frac{10^{-3}}{10^{-8}} \\ &= 3,2 \cdot 10^8 \end{aligned}$$

Hơn nữa, chúng tôi quan sát thấy cường độ Raman của R6G trên đế SERS chế tạo vẫn ở mức 85% sau 3 tháng bảo quản ở nhiệt độ phòng (Hình 4.9C).



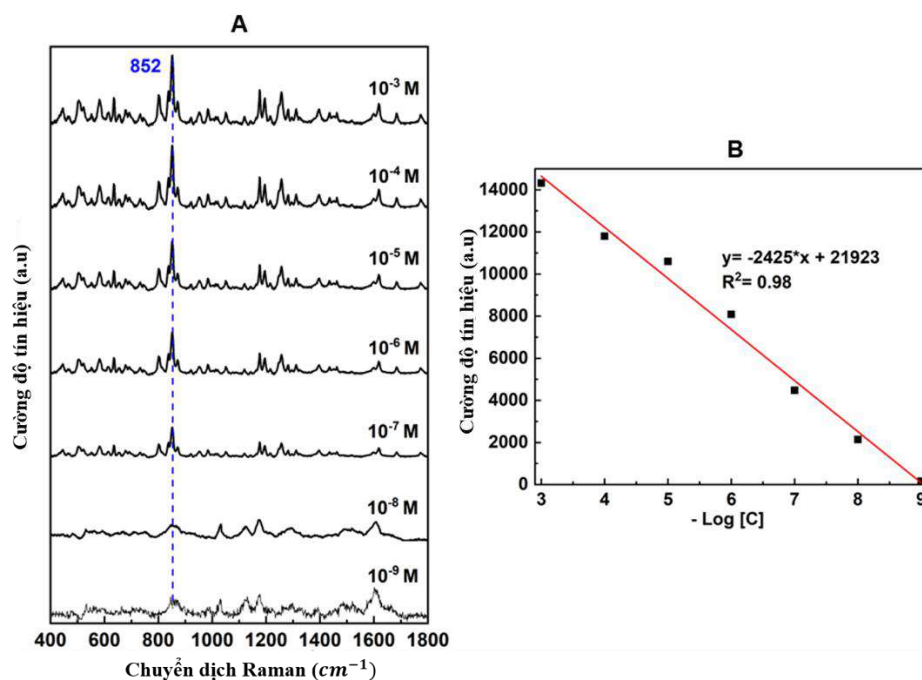
Hình 4.9. Phổ Raman của R6G sau khi rửa đế 0, 1, 3, 5 và 10 lần để xử lý bằng plasma lạnh và laser (A) so với chỉ xử lý trước bằng plasma lạnh (B); (C) cường độ Raman của R6G trên đế SERS chế tạo được trước và sau 3 tháng ở nhiệt độ phòng.

4.3. Thử nghiệm để SERS chế tạo được trong việc phát hiện kháng sinh

Amoxicillin với độ nhạy cao

Hình 4.11A cho thấy phổ SERS của amoxicillin được đo ở các nồng độ khác nhau từ 10^{-3} đến 10^{-9} M, cho thấy các đỉnh đặc trưng ở 1456 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} và 852 cm^{-1} .

Với độ tin cậy cao, chỉ số R^2 là 0,98 (Hình 4.11)



Hình 4.10. Phổ SERS của Amoxicillin ở các nồng độ khác nhau (A) và sự phù hợp tuyến tính giữa nồng độ của nó và cường độ đỉnh ở 852 cm^{-1} (B) trên phạm vi nồng độ từ 10^{-3} đến 10^{-9} M.

Chúng tôi đã sử dụng để SERS chế tạo được để phát hiện amoxicillin. Sử dụng tín hiệu Raman của Amoxicillin ở 10^{-6} M trên để SERS và 1 M trên để để kính, chúng tôi đã tính toán được hệ số tăng cường và Giới hạn phát hiện (LOD) được xác định là $0,9 \times 10^{-9}$:

$$\begin{aligned}
 EF_{SERS} &= \frac{I_{SERS}}{I_R} \cdot \frac{C_R}{C_{SERS}} \\
 &= \frac{161}{1887} \cdot \frac{1}{10^{-9}} \\
 &= 8,5 \cdot 10^7
 \end{aligned}$$

4.4. Kết luận chương 4

Chương này trình bày ứng dụng plasma lạnh trong xử lý bề mặt vật liệu để phát triển để cảm biến SERS. Plasma lạnh giúp tăng năng lượng bề mặt, cải thiện tính ưa nước và cấu trúc bề mặt của vật liệu (PC, SiO_2), với thời gian xử lý tối ưu là 60 giây. Kết hợp xử lý plasma và laser tạo để SERS có độ nhạy cao ($EF \sim 3 \times 10^8$, LOD 10^{-12} M), phát hiện amoxicillin hiệu quả với LOD 9×10^{-10} M. Kết quả cho thấy plasma lạnh là công nghệ hiệu quả để cải thiện bề mặt vật liệu, mở ra tiềm năng lớn cho các cảm biến sinh hóa độ nhạy cao. Các kết quả nghiên cứu trong chương này

đã được công bố trên các tạp chí Nanomaterials (IF 4.4), Optical Materials (IF 3.8), và Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption.

CHƯƠNG V:

CÔNG NGHỆ PLASMA LẠNH ỨNG DỤNG TRONG KÍCH THÍCH HẠT GIỐNG NẤY MẦM VÀ XỬ LÝ CHẤT NHUỘM MÀU

5.1. Các thử nghiệm và các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong kích thích hạt giống nảy mầm

5.1.1. Tác động của plasma lạnh lên bề mặt của hạt giống

Công nghệ plasma lạnh trong xử lý bề mặt hạt giống có tác động rõ rệt đến cả đặc tính bề mặt và thành phần bên trong của hạt.

5.1.2. Tác động của plasma lạnh lên sự nảy mầm của hạt giống

Tóm lại, xử lý plasma lạnh, đặc biệt ở liều thấp hoặc thời gian ngắn, có khả năng tăng tỷ lệ nảy mầm, cải thiện sức sống hạt và thúc đẩy sự phát triển của cây con. Tác động này chủ yếu do các thay đổi bề mặt hạt như tăng tính ưa nước và khắc bề mặt, kết hợp với sự kích thích của các enzyme chống oxy hoá.

5.1.3. Tác động của plasma lên sự phát triển của cây con

Sự phát triển ban đầu của cây con có mối liên hệ chặt chẽ với quá trình nảy mầm, và việc sử dụng plasma lạnh hoặc nước hoạt hóa plasma (PAW) đã được chứng minh là mang lại nhiều cải thiện đáng kể.

5.1.4. Các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý hạt giống

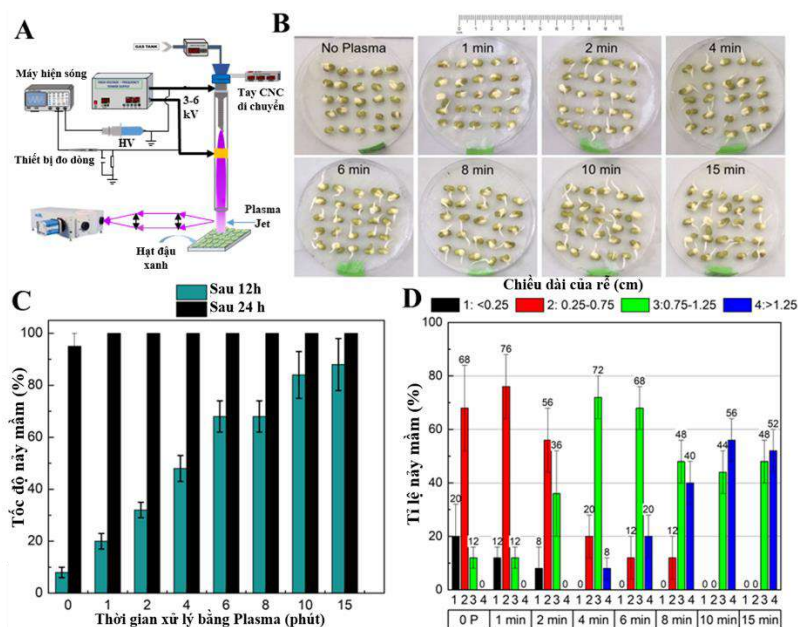
Bao gồm 7 bước chính. Trong quy trình xử lý hạt bằng plasma jet, đảm bảo mỗi bước được thực hiện một cách có hệ thống nhằm đạt hiệu quả tối ưu trong kích thích nảy mầm và tăng trưởng của hạt giống.

5.2. Khảo sát và đánh giá hiệu quả nảy mầm hạt giống sau khi xử lý plasma

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát và nghiên cứu hiệu ứng kích thích hạt giống nảy mầm của hạt giá đỗ khi được xử lý bằng plasma lạnh.

5.2.1. Hệ số nảy mầm

Quá trình nảy mầm và phát triển của rễ hạt gạo được cải thiện đáng kể sau khi được xử lý bằng plasma lạnh (Hình 5.1B). Sau 12 tiếng ủ trên vải cotton, hệ số nảy mầm (được định nghĩa là tỷ lệ phần trăm số hạt nảy mầm trên tổng số hạt) tăng từ 8% đến 88% (tăng gấp 11 lần) khi các hạt được xử lý plasma trong 15 phút, so với nhóm hạt không xử lý plasma (Hình 5.1C).



Hình 5.1. (A) Sơ đồ hệ plasma jet xử lý hạt gạo. (B) Ảnh chụp hạt sau 24h và (C) Hệ số nảy mầm với các thời gian. (D) Ảnh hưởng của thời gian xử lý plasma đến chiều dài rễ ở giai đoạn nảy mầm. Cột sai số được tính từ 5 lần đo khác nhau (tổng số 125 hạt với mỗi thời gian chiếu plasma).

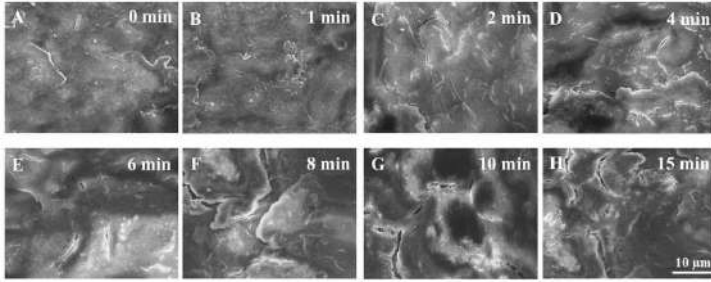
5.2.2. Chiều dài của rễ non ngay sau khi nảy mầm

Đáng chú ý, 60% hạt được xử lý plasma trong 10 phút đạt chiều dài rễ trên 1.25 cm (nhóm 4 – màu xanh nước biển) (Hình 5.1D). Từ kết quả thực nghiệm, thời gian chiếu tối ưu được xác định là 10 phút cho 25 hạt, với công suất plasma là 1.2W, tương đương với liều lượng plasma là 0.08 Wh trên mỗi hạt.

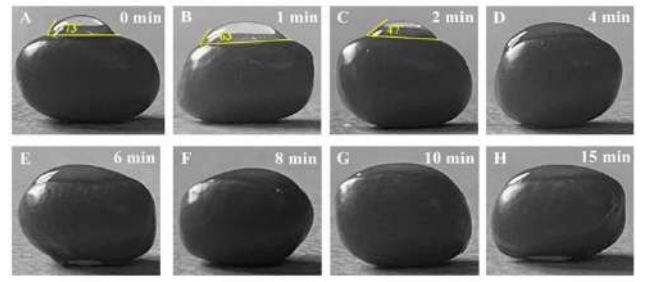
5.3. Cơ chế biến đổi vật lý và hóa sinh do xử lý plasma tạo ra

5.3.1. Những thay đổi vật lý trên bề mặt hạt sau khi xử lý plasma

Kết quả cho thấy, xử lý plasma tạo ra một sự chuyển đổi rõ rệt từ trạng thái bề mặt chỉ dính ướt một phần sang gần như dính ướt hoàn toàn khi so sánh giữa hạt không được xử lý và hạt được xử lý bằng plasma jet.



Hình 5.2. Ảnh SEM chụp bề mặt hạt đỗ khi chưa xử lý plasma (A) 0 phút, và sau khi xử lý plasma sau (B) 1 phút, (C) 2 phút, (D) 4 phút, (E) 6 phút, (F) 8 phút, (G) 10 phút và (H) 15 phút.

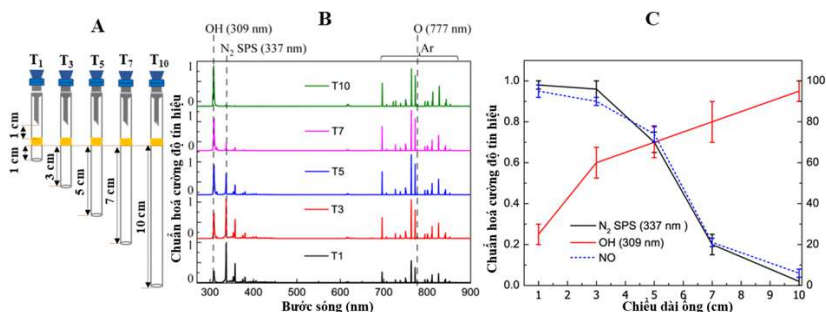


Hình 5.3. Ảnh chụp góc tiếp xúc giọt nước trên bề mặt hạt đỗ khi chưa xử lý plasma (A) 0 phút, và sau khi xử lý plasma sau (B) 1 phút, (C) 2 phút, (D) 4 phút, (E) 6 phút, (F) 8 phút, (G) 10 phút và (H) 15 phút.

5.3.2. Những biến đổi về mặt hóa sinh của hạt sau xử lý plasma

Mặc dù các thay đổi vật lý trên bề mặt hạt có xu hướng tỷ lệ thuận với thời gian xử lý plasma, thời gian chiếu plasma 10 phút đã mang lại hiệu quả kích thích tăng trưởng tối ưu.

5.3.2.1. Ảnh hưởng của chiều dài đầu phát plasma đến tỷ lệ RONS



Hình 5.4. (A) Chiều dài các ống plasma khác nhau mà chúng tôi đã chế tạo. (B) Phổ huỳnh quang của plasma trong khoảng 270–900 nm. (C) Sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang của N_2 SPS (337 nm), gốc tự do OH (309 nm) and nồng độ NO vào các chiều dài ống plasma khác nhau.

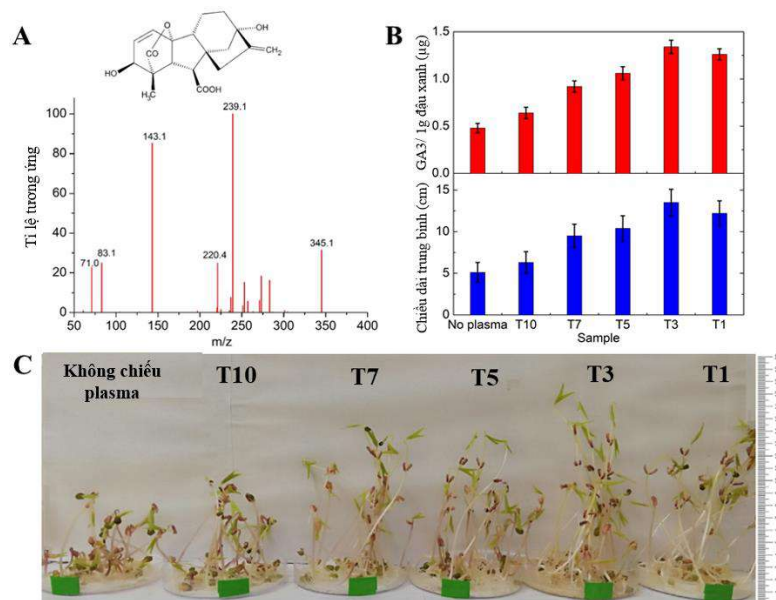
Để đánh giá tác động của plasma lên hormone tăng trưởng, chúng tôi thực hiện chiết tách GA_3 từ hạt đỗ xanh trước và sau khi xử lý plasma.

Quy trình chiết tách đã được trình bày trong mục 2.2.10. Để phân tách lượng gibberellic acid (GA_3), chúng tôi sử dụng hệ sắc ký lỏng kết hợp phổ khối (LC-MS) như đã trình bày trong mục 2.2.9.

Chúng tôi thiết kế 5 ống plasma với chiều dài lần lượt giống hình 5.4A. Kết quả phân tích phổ huỳnh quang cho thấy sự khác biệt đáng kể ở các đỉnh phát xạ của N_2

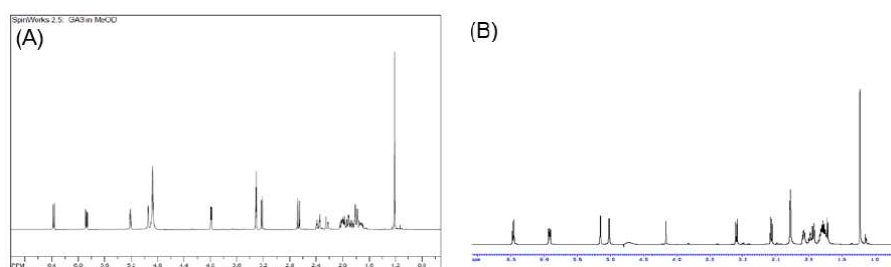
SPS (337 nm) và gốc $\bullet\text{OH}$ (309 nm) khi sử dụng các ống plasma khác nhau (Hình 5.4B), từ đó điều chỉnh tỷ lệ ROS/RNS (Hình 5.4C).

5.3.2.2. Ảnh hưởng của RONS đến sự điều hòa của hormone kích thích tăng trưởng tự nhiên



Hình 5.5. (A) Phổ MS (mass spectrum) từ dung dịch chiết tách và cấu trúc hóa học của gibberellic acid (GA₃). (B) Lượng GA₃ (μg) trong 1g hạt đỗ (màu đỏ, bên trên) và chiều dài trung bình của mầm cây (màu xanh, bên dưới) phụ thuộc vào chiều dài ống plasma. (C) Ảnh chụp các mẫu cây đỗ sau 96 giờ

Trong quá trình chiết tách với hạt đỗ đen, màu sắc từ vỏ hạt hoà tan vào dung dịch chiết tách, gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Kết quả này chỉ ra rằng sự điều hoà lượng GA₃, được kích thích bởi nồng độ NO trong plasma, là cơ chế hoá sinh dẫn đến hiệu ứng thúc đẩy nảy mầm và phát triển của hạt. Kết quả NMR thu được được đối chiếu với phổ NMR của chất chuẩn và xác nhận rằng chất chiết tách chính là gibberellic acid (GA₃) (Hình 5.6).



Hình 5.6. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR của gibberellic acid (GA₃) từ mẫu chiết tách và so sánh với phổ của mẫu chuẩn.

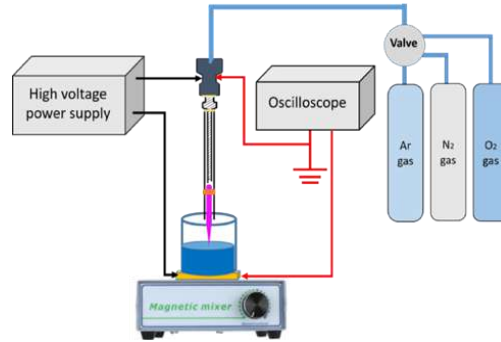
5.4. Các thử nghiệm và các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý chất nhuộm

5.4.1. Các thử nghiệm ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý chất nhuộm

Các gốc phản ứng sinh ra từ plasma lạnh, như $\bullet\text{OH}$, H_2O_2 và O_3 , không chỉ tương tác bề mặt mà còn khuếch tán vào pha lỏng giúp tăng hiệu quả xử lý chất lỏng. Hiệu quả xử lý phụ thuộc nhiều vào thời gian và công suất phát, với các gốc O_3 và $\bullet\text{OH}$ là tác nhân phản ứng chính.

5.4.2. Các bước ứng dụng công nghệ plasma lạnh trong xử lý chất nhuộm

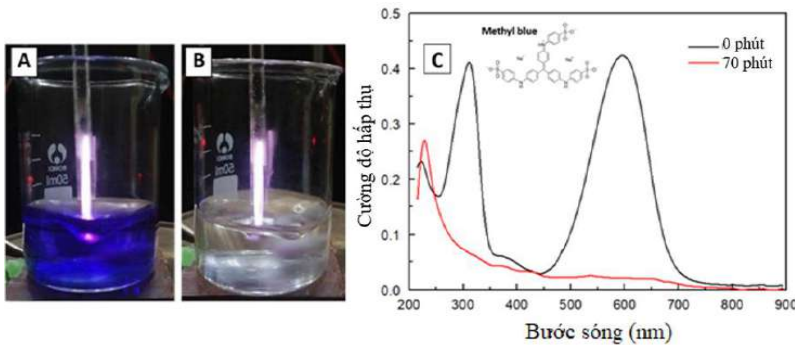
Hình 5.7 mô tả cách bố trí một thí nghiệm xử lý dung dịch chất màu bằng hệ plasma jet được chúng tôi sử dụng trong nội dung nghiên cứu này.



Hình 5.7. Thiết lập của hệ plasma jet được sử dụng để phân hủy dung dịch chất màu

5.5. Khảo sát và đánh giá hiệu quả phân hủy chất nhuộm

5.5.1. Tốc độ phân hủy dung dịch Methyl blue



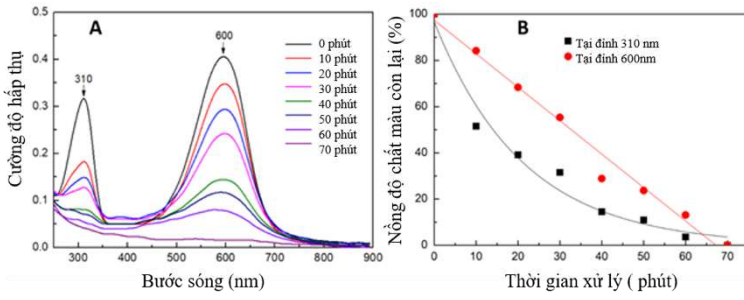
Hình 5.8. Dung dịch Methyl blue (MB) được xử lý bởi hệ Plasma jet trong thời gian 70 phút: (A) Thời gian 0 phút; (B) Thời gian 70 phút; (C) Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl blue tại 0 phút và 70 phút được xử lý bằng Plasma jet.

Kết quả phép đo UV -VIS cho thấy hai đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 310 nm và 600 nm của dung dịch ban đầu đã hoàn toàn biến mất sau quá trình xử lý. Chúng tôi đã xác định hiệu suất phân hủy (H_{ph}) của MB theo thời gian dựa vào công thức sau:

$$H_{ph} = \frac{C_0 - C_T}{C_0} \times 100\%$$

trong đó: C_0 : nồng độ của dung dịch Methyl Blue tại thời điểm ban đầu với $t = 0$.

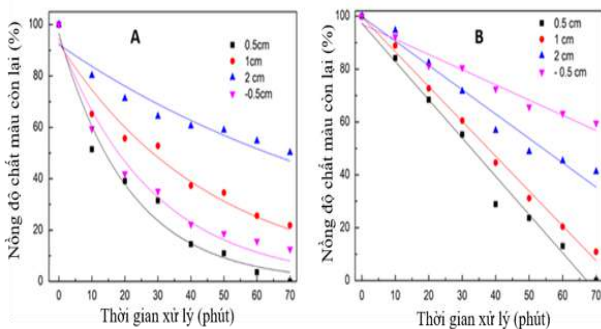
C_t : nồng độ của dung dịch Methyl Blue còn lại sau thời gian xử lý t phút



Hình 5.9. (A) Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl Blue trong thời gian xử lý từ 0 -70 phút; (B) Tỷ lệ phần trăm chất màu còn lại theo thời gian xử lý plasma.

Đỉnh tại 310nm phản ánh các cấu trúc vòng Aromatic trong phân tử Methyl Blue, trong khi đỉnh tại 600nm liên quan đến các liên kết C-O, C-N và C-C, thường gắn với các nhóm chức mang màu n-ethyl.

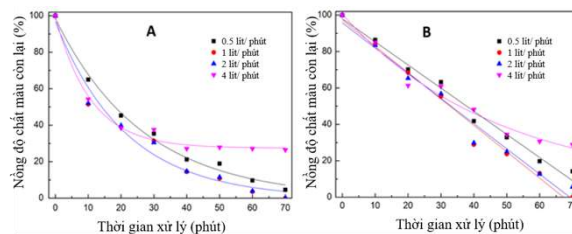
5.5.2. Khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch (d)



Hình 5.10. Tốc độ phân hủy (A) tại đỉnh 310 nm và (B) tại đỉnh 600 nm khi thay đổi khoảng cách chiếu d: 0,5cm; 1 cm; 2 cm; -0,5 cm.

5.5.3. Ảnh hưởng của tốc độ khí

Từ các kết quả khảo sát, nhóm nghiên cứu đã tối ưu hoá thông số hoạt động của hệ plasma jet để đạt hiệu suất phân hủy dung dịch MB cao nhất, bao gồm khoảng cách $d=0,5\text{cm}$ và tốc độ khí 1 l/phút.



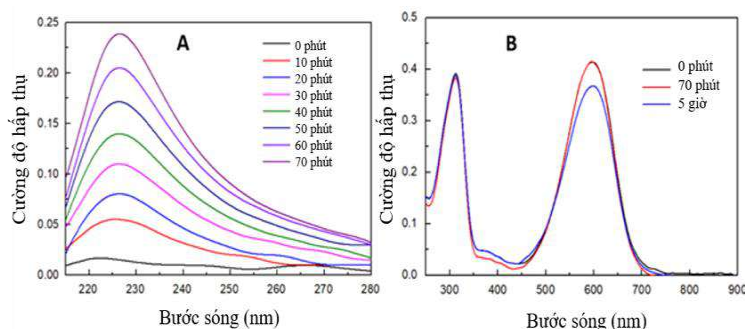
Hình 5.11. Tốc độ phân hủy tại (A) đỉnh 310nm và (B) tốc độ mất màu tại đỉnh 600 nm với tốc độ khí: 0.5 l/phút; 1 l/phút; 2 l/phút; 4 l/phút.

Hiệu suất này cho phép tính toán tỷ lệ phần trăm nồng độ dung dịch chất màu còn lại so với nồng độ ban đầu. Từ kết quả thu được ở Hình 5.9, chúng tôi quan sát thấy sự suy giảm khác biệt về cường độ hấp thụ tại hai đỉnh hấp thụ đặc trưng: 310nm và 600nm.

Chúng tôi đã tối ưu hoá các thông số của hệ plasma jet nhằm tăng tốc độ phân hủy dung dịch. Các yếu tố được điều chỉnh bao gồm: (1) khoảng cách từ đầu phát plasma đến bề mặt dung dịch và (2) tốc độ dòng khí. Khoảng cách $d = 0,5\text{cm}$ đạt hiệu suất cao nhất.

5.6. Cơ chế phân hủy chất nhuộm bằng công nghệ plasma lạnh

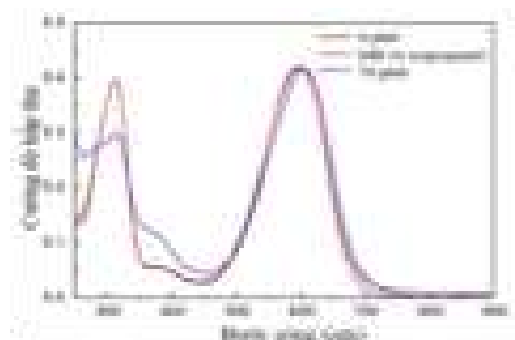
5.6.1. Ảnh hưởng của H_2O_2



Hình 5.12. (A) Phổ hấp thụ của H_2O_2 thu được sau khi chiếu plasma vào nước cất trong thời gian 0 – 70 phút; (B) Phổ hấp thụ của 30ppm dung dịch Methyl Blue sau 70 phút, 5 giờ phản ứng với dung dịch H_2O_2 nồng độ 24 mg/l.

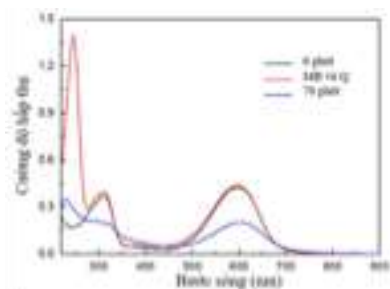
5.6.2. Ảnh hưởng của $\bullet OH$ (hydroxyl radicals)

Từ hình 5.13 chúng tôi kết luận rằng, $\bullet OH$ là tác nhân ảnh hưởng chính đến quá trình phân hủy chất màu bằng plasma lạnh



Hình 5.13. Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl Blue phân hủy bởi Plasma jet khi có mặt isopropanol.

5.6.3. Ảnh hưởng của $\bullet O_2^-$ (superoxide radicals anion)



Hình 5.14. Phổ hấp thụ của dung dịch Methyl Blue phân hủy bởi plasma jet khi có mặt 1,4- benzoquinone

H_2O_2 có đỉnh hấp thụ tại bước sóng 225nm, do đó chúng tôi có thể định lượng H_2O_2 tạo ra theo thời gian chiếu Plasma thông qua sử dụng phép đo phổ hấp thụ.

Hình 5.12 đã thể hiện giá trị cường độ tín hiệu của H_2O_2 thu được sau các khoảng thời gian chiếu.

Từ đó, nhóm nghiên cứu đưa ra kết luận: $\bullet OH$ là gốc oxy hóa mạnh và có sự ảnh hưởng chính trong quá trình phân hủy và hoàn toàn quyết định quá trình mất màu

5.7. Kết luận chương 5

Trong chương này, chúng tôi chỉ ra rằng Xử lý bằng plasma jet giúp cải thiện bề mặt hạt giống, tăng hấp thu nước và điều hòa hormone GA₃, từ đó nâng hệ số nảy mầm gấp 11 lần sau 12 giờ và chiều dài cây mầm gấp 3 lần sau 96 giờ. Plasma cung cấp năng lượng 0.08 Wh/hạt và NO 20–95 ppm là tối ưu. Trong xử lý chất màu, plasma jet ($U = 12V$ DC, $f = 33$ kHz, khí 1 L/phút, khoảng cách 0.5 cm) phân hủy hoàn toàn 20 ml dung dịch Methyl blue 30 ppm sau 55 phút. COD sau xử lý đạt 42,52 mg/L, nằm trong ngưỡng cho phép theo QCVN 13-MT:2015/BTNMT. Các kết quả nghiên cứu trong chương này đã được công bố trên các tạp chí Applied Sciences (IF 2.5) [63], Materials Advances (IF 5.2) [137], và Communications in Physics[60].

KẾT LUẬN CHUNG

Luận án nghiên cứu ứng dụng plasma lạnh trong tổng hợp hạt nano vàng, xử lý bề mặt để SERS, kích thích nảy mầm và phân hủy chất màu.

1. Xây dựng hệ plasma jet hoạt động ổn định, dùng làm công cụ nghiên cứu.
2. Tổng hợp hạt nano vàng đồng đều (45 nm), ổn định >6 tháng mà không cần chất khử, với thông số tối ưu và phân tích đặc tính bằng SEM, XRD, UV-Vis, DLS.
3. Chế tạo đế SERS nhạy cao ($EF \sim 3 \times 10^8$, $LOD \sim 10^{-12}$ M), tái sử dụng 10 lần, hiệu quả trong phát hiện amoxicillin.
4. Kích thích nảy mầm hiệu quả, tăng hệ số nảy mầm 11 lần sau 12 giờ, chiều dài cây mầm gấp 3 lần, do NO trong plasma điều hòa GA₃.
5. Xử lý phân hủy chất màu Methyl blue, với thông số tối ưu, COD sau xử lý đạt chuẩn QCVN. Phân tích cho thấy •OH đóng vai trò chính trong quá trình phân hủy.

Kết luận, plasma lạnh là công nghệ hiệu quả, thân thiện môi trường với tiềm năng ứng dụng rộng trong vật liệu, nông nghiệp và y sinh.

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

1. **Le Thi Quynh Xuan**, Nguyen Nhat Linh, Dao Nguyen Thuan, 2021, Synthesis of stabilizer-free, homogeneous gold nanoparticles by cold atmospheric-pressure plasma jet and their optical sensing property. *Nanotechnology*, 33(10), 105603.
2. **Le, T. Q. X.**, Nguyen Nhat Linh, Nguyen Thanh Tung, Eun Ha Choi, Nguyen Quang Liem, Nagendra Kumar Kaushik, Dao Nguyen Thuan, 2022, Effects of cold plasma treatment on physical modification and endogenous hormone regulation in enhancing seed germination and radicle growth of mung bean. *Applied Sciences*, 12(20), 10308.
3. **Le Thi Quynh Xuan**, Pham Thanh Binh, Nguyen Minh Thu, Nguyen Thu Loan, Nguyen Van Chuc, Dao Nguyen Thuan, 2024, A Novel Method for Rapid and High-Performance SERS Substrate Fabrication by Combination of Cold Plasma and Laser Treatment. *Nanomaterials*, 14(21), 1689.
4. Nguyen Thi Huyen, Luong Chuc Quynh Ngan, **Le Thi Quynh Xuan**, Tran Ai Suong Suong, Cao Thi Thanh, Nguyen Van Tu, Pham Thanh Binh, Tran Ai Tan, Nguyen Viet Tuyen, Dao Tran Cao, Pham Van Hai, Vu Xuan Hoa, Nguyen Van Chuc, 2025, Reduced graphene oxide-carbon nanotubes nanocomposites-decorated porous silver nanodendrites for highly efficient SERS sensing. *Optical Materials*, 116935.
5. **Le Thi Quynh Xuan**, Tran Hong Quan, Trinh Thu Ha, Dao Nguyen Thuan, 2021, Removal of rhodamine B dye by plasma jet oxidation process. *Communications in Physics*, 31(1), 95-102.
6. **Le Thi Quynh Xuan**, Nguyen Tuan Minh, Nguyen Van Chuc, Dao Nguyen Thuan, 2021, Enhancing surface energy of polycarbonate by atmospheric pressure plasma jet. *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(1S), 293-296.
7. **Le Thi Quynh Xuan**, Tran Thi Thu Huong, 2020, Degradation of methyl blue by an approach using plasma jet processing, The 11th International Conference on Photonics & Applications.
8. **Le Thi Quynh Xuan**, Dao Nguyen Thuan, 2021, Degradation rhodamine b in solution by atmospheric pressure plasma jet, *The 10th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology*.
9. **Le Thi Quynh Xuan**, Pham Thanh Binh, Nguyen Van Chuc, Dao Nguyen Thuan, 2024, A novel method for rapid and high-performance SERS substrate fabrication by combination of cold plasma and laser treatment, *The 11th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology*.
10. Đào Nguyên Thuận, **Lê Thi Quỳnh Xuân**, Quy trình chế tạo hạt nano vàng bằng phương pháp plasma jet, Cục sở hữu trí tuệ, Chấp nhận đơn 2021.

**MINISTRY OF EDUCATION
AND TRAINING**

**VIETNAM ACADEMY OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY**

GRADUATE UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



Le Thi Quynh Xuan

**RESEARCH ON COLD PLASMA TECHNOLOGY APPLIED IN
SYNTHESIS OF NANO METAL MATERIALS, SEED TREATMENT AND
DYES DECOMPOSITION**

SUMMARY OF DISSERTATION ON MATERIAL SCIENCE

Major: Materials for Optics Optoelectronics and Photonics

Code: 9.44.01.27

Hanoi – 2025

The dissertation is completed at: Graduate University of Science and Technology,
Vietnam Academy Science and Technology

Supervisors:

1. Dr. Dao Nguyen Thuan – Institute of Materials Science – Vietnam Academy of
Science and Technology
2. Dr. Nguyen Van Chuc – Institute of Materials Science – Vietnam Academy of
Science and Technology

Referee 1:

Referee 2:

Referee 3:

The dissertation is examined by Examination Board of Graduate University of
Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology
at.....

The dissertation can be found at:

1. Graduate University of Science and Technology Library
2. National Library of Vietnam

Introduction

Cold plasma technology is emerging as a promising research field due to its wide applications in industry, medicine, agriculture, and environmental treatment. Thanks to its non-thermal nature, it can generate reactive species (ROS, RNS) without raising ambient temperature, making it suitable for sensitive materials and pollutant decomposition. Globally, cold plasma has shown effectiveness in seed germination, productivity improvement, and wastewater treatment. In Vietnam, its practical application remains limited, particularly in agriculture and pollution control.

This thesis presents research on using cold plasma in synthesizing nano-metals, seed treatment, and dye degradation. Chapter 3 discusses gold nanoparticle fabrication without chemical reducers; Chapter 4 focuses on surface treatment; and Chapter 5 explores seed germination stimulation and Methylene Blue decomposition. This approach addresses both agricultural productivity and environmental pollution, offering a cleaner, energy-efficient alternative to conventional methods.

Research objectives of the thesis:

- Making a cold plasma jet system with operating parameters such as voltage, frequency, irradiation distance and gas flow rate as a means of research for subsequent applications.
- Research on the application of cold plasma technology to synthesis gold nanoparticles with high uniformity with an average diameter of 45 nm, high purity and good stability in solution for a long time without using reducing chemicals or surface protection agents. The fabrication method needs to be evaluated, optimized and has high repeatability.
- Research on the fabrication of a SERS substrate with high sensitivity, stability and repeatability based on the substrate pretreatment with cold plasma technology. The fabrication method needs to be evaluated, optimized and has high repeatability.
- Research on stimulating seeds (mung bean) to germinate faster and more effectively by cold plasma treatment method. The treatment method needs to be evaluated, optimized and has high repeatability.
- Research on the treatment of dyes in wastewater (from dyeing factories) using cold plasma technology. The treatment method needs to be evaluated and optimized.

Research object:

- Gold nanoparticles have high homogeneity with an average diameter of 45 nm (absorption peak at nearly 532 nm), high purity and good stability in solution for a long time. These gold nanoparticles can be suitable for sensor applications based on the SERS effect, suitable for 532 nm laser excitation.
- SERS substrates made from gold metal nanoparticles have high sensitivity, stability and repeatability.

- Mung bean seeds have the ability to germinate.
- Methyl blue dye found in excess wastewater (from dye factories).

Research methods

This thesis employed experimental methods combined with measurement, calculation, and interaction analysis between cold plasma and treated objects. A high-voltage, high-frequency cold plasma jet system was built for treatment. Various modern techniques such as UV-VIS, OES, Raman, SEM, DLS, Zeta potential, XRD, NMR, and LC-MS were used to analyze gold nanoparticles and seed hormonal changes post-treatment. Additionally, methods like GA3 extraction, COD evaluation, and seed germination tests were applied to assess the effectiveness of plasma on seeds and Methylene Blue dye.

Thesis's structure and content

The thesis includes five chapters besides the introduction and conclusion:

- Chapter 1 gives an overview of cold plasma technology and its fundamental properties.
- Chapter 2 presents the chemicals, equipment, and methods used, detailing their principles and parameters.
- Chapters 3 to 5 cover experimental results on synthesizing gold nanoparticles, surface treatment for SERS substrates, seed germination stimulation, and dye degradation.

The thesis ends with a list of related publications and references.

New results of the thesis

This thesis, conducted at the Institute of Materials Science (VAST), achieved several key results:

1. Developed a cold plasma jet system with adjustable voltage (2–6 kV), frequency (100 Hz–80 kHz), distance (0.2–2 cm), and gas flow (3.4–10 scm) for research applications.
2. Synthesized uniform gold nanoparticles (~45 nm) without using reducing or protective agents, using optimized plasma conditions. The method is fast (5 mins), stable, and eco-friendly.
3. Fabricated high-performance SERS substrates, achieving 11× enhancement, 10 reuse cycles, LOD of 10^{-12} M (R6G), and successful amoxicillin detection with LOD of 9×10^{-10} M.
4. Enhanced seed germination: Plasma treatment increased germination coefficient 11-fold and seedling length nearly 3-fold. Plasma-induced NO regulated GA3 hormone levels, boosting growth.
5. Completely degraded Methyl Blue dye (30 ppm in 55 mins) using optimized plasma parameters, reducing COD to 42.52 mg/L, within national wastewater standards.

CHAPTER I:

OVERVIEW OF COLD PLASMA TECHNOLOGY

This chapter introduces plasma technology, classifies it into hot and cold plasma, and explains key physical parameters such as ionization degree and electron temperature. It further details cold plasma characteristics, generation methods at atmospheric pressure, and the formation of reactive species. The chapter concludes with an overview of cold plasma applications in materials, agriculture, and environment, illustrated by typical research examples and results.

CHAPTER II:

RESEARCH METHODS AND TECHNIQUES

This chapter details the experimental methods and techniques used throughout the thesis, including cold plasma systems, spectroscopy tools, and modern analytical instruments. It lists materials and advanced equipment (e.g. UV-VIS, OES, SEM, DLS, Zeta potential), and explains research methods such as Raman, NMR, LC-MS, and COD analysis. Each technique is described with its principles and parameters, ensuring data reliability and reproducibility.

CHAPTER III:

COLD PLASMA TECHNOLOGY APPLIED IN SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES

3.1. Concept and properties of metal nanomaterials

3.2. Methods of manufacturing gold nanoparticles

3.3. Research on manufacturing gold nanoparticles using plasma jet method

3.3.1. General diagram of manufacturing steps

The research group initially discussed and proposed the basic steps of an experiment to fabricate Au nanoparticles using the plasma jet method (Figure 3.1) and the detailed steps are described in Figure 3.1

Figure 3.2 illustrates the plasma jet system for AuNP synthesis, powered by a high-voltage (2–6 kV), high-frequency (100 Hz–80 kHz) source. The setup includes a quartz tube housing a stainless-steel needle (high-voltage electrode) and a copper tape (ground electrode).

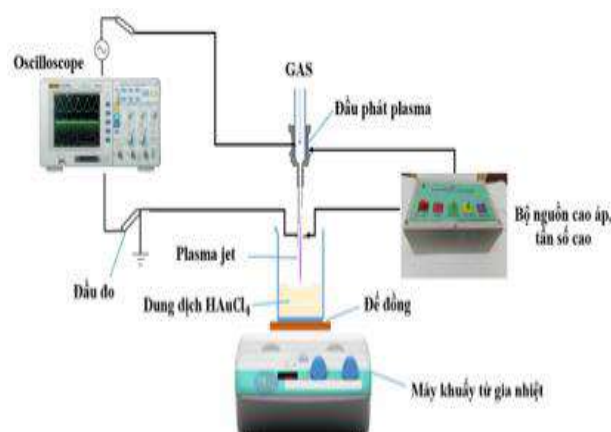


Figure 3.2. Schematic diagram of the experimental synthesis of Au nanoparticles using plasma jet system.

3.3.2. Effect of distance from plasma tip to solution surface

Photographs of AuNPs samples with different distances d : (A) 0.2 cm, (B) 0.3 cm and (C) 0.4 cm are shown in Figure 3.3

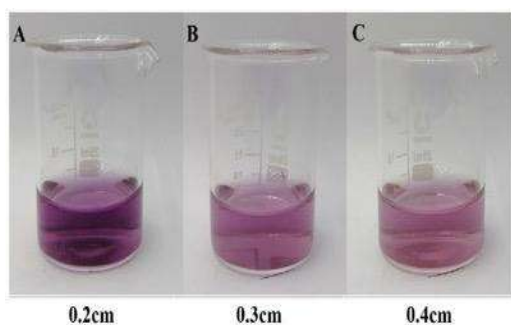


Figure 3.3. Photographs of AuNPs samples with different d -spacings: (A) 0.2 cm, (B) 0.3 cm, and (C) 0.4 cm.

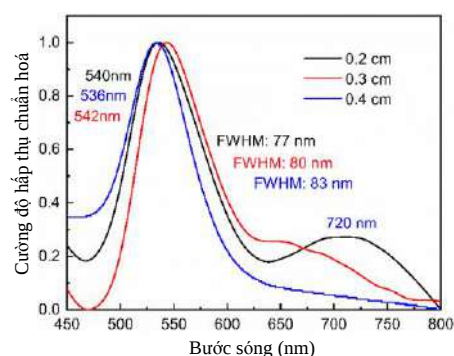


Figure 3.4. Normalized absorption spectra of AuNPs samples with different d -spacings.

Figure 3.4 shows the normalized absorption spectrum dependence of AuNPs synthesized at different distances (d) from the quartz tip to the liquid surface. From the color and absorption spectra of the three samples obtained, the peaks of all three samples are almost identical and are near ~ 535 nm. The half-width (FWHM) of the sample with a distance of $d = 0.4$ cm gives the narrowest value.

3.3.3. Effect of distance from plasma generator to solution surface

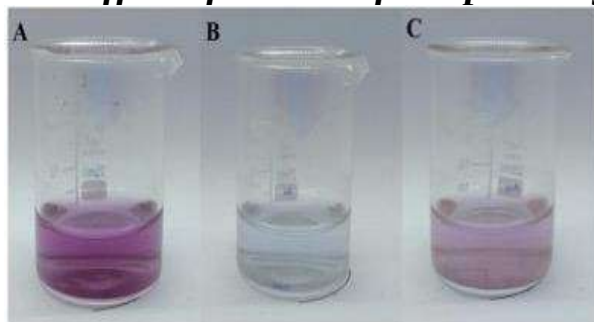


Figure 3.5. AuNPs samples with different gas flow rates.

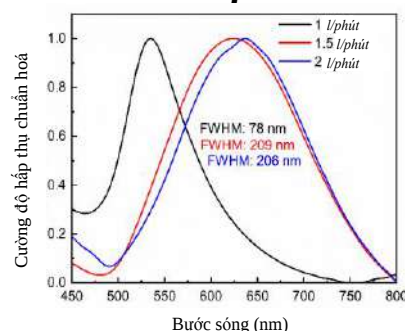


Figure 3.6. UV-Vis spectra of AuNPs samples with different gas flows

Figure 3.6 shows the normalized absorption spectra of AuNPs synthesized with different gas flow rates precisely controlled by the gas flow control valve. The gas flow rate of 1 l/min is the optimal condition leading to the narrowest absorption spectrum (FWHM = 75 nm). With higher gas flow rates (1.5 – 2 l/min), the reaction rate is much faster and more particles of different sizes can be produced during the plasma reaction, leading to a very broad absorption spectrum (FWHM > 200 nm).

3.3.4. Effect of plasma source frequency

The images of the samples captured in Figure 3.7 show the different densities of the solutions synthesized at different frequency conditions. The normalized absorption spectra and the half-width of each sample are shown in Figure 3.8. At 40 kHz, we

obtained the most homogeneous AuNPs with an absorption spectrum peaking at 535 nm and the narrowest half-width (FWHM = 80 nm).

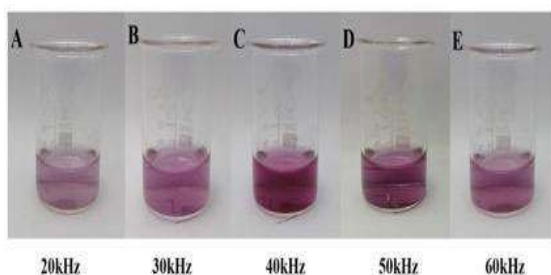


Figure 3.7. Photographs of AuNPs samples with different plasma frequency

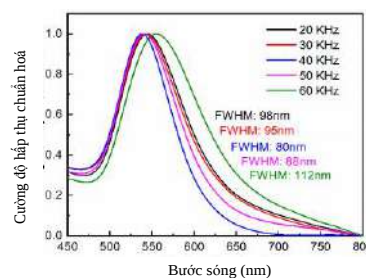


Figure 3.8. Normalized absorption spectra of AuNPs samples with different plasma frequencies.

3.3.5. Effect of synthesis time

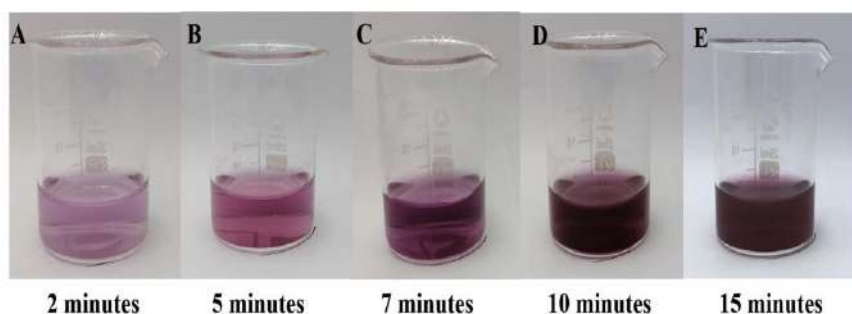


Figure 3.9. AuNPs samples synthesized by Plasma jet with different times: (A) 2 minutes; (B) 5 minutes; (C) 7 minutes; (D) 10 minutes and (E) 15 minutes.

Accordingly, we conducted the experiment with 5 different times as shown in Figure 3.9. When conducting the experiment, we fixed the parameters of the plasma jet source at 10V voltage and 40kHz frequency

We propose the explanation that when the irradiation time is more than 5 minutes, the generated particles continue to collide and merge with each other (due to the lack of surface protection and the rotational force of the magnetic stirrer), thereby forming larger particle sizes than those generated mainly at the irradiation time of 5 minutes (shown in Figure 3.10).

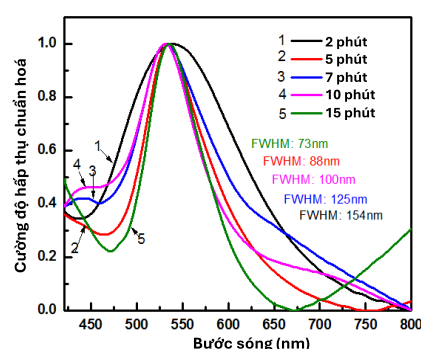


Figure 3.10. Normalized absorption spectra of AuNPs samples synthesized by plasma jet with different times

3.3.6. Effect of precursor solution concentration HAuCl_4

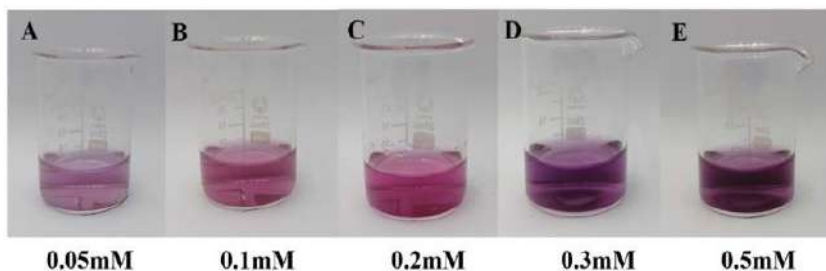


Figure 3.11. Photographs of AuNPs samples with different precursor concentrations

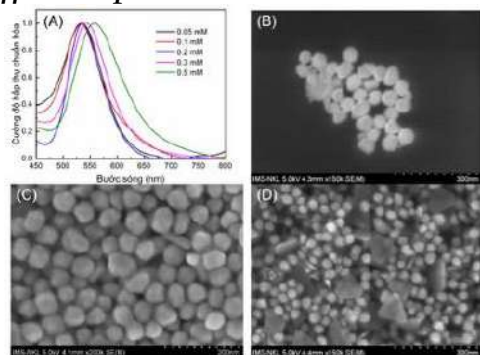


Figure 3.12. (A) Normalized absorption spectra of AuNPs samples with different precursor concentrations, (B)-(D) SEM images of AuNPs samples with precursor concentrations (B) 0.05 mM, (C) 0.2 mM and (D) 0.5 mM.

3.3.7. Effect of HAuCl_4 precursor solution volume

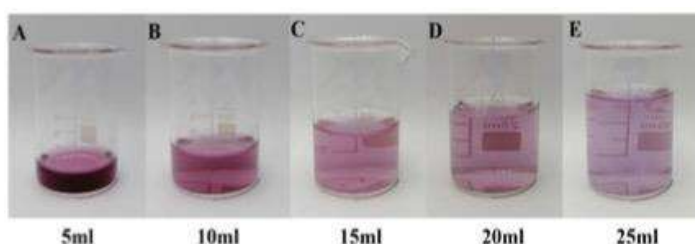


Figure 3.13. Photographs of AuNPs with different volumes of precursor solutions.

To study this effect, our group conducted experiments to fabricate AuNPs on different precursor solution volumes as shown in Figure 3.13. All samples had a precursor solution concentration of 0.2 mM and were irradiated with plasma for 5 minutes with a plasma source at 10V and a frequency of 40kHz. After the experiment was completed, all samples were analyzed for absorption spectra (Figure 3.14) to draw conclusions.

3.4. Properties and reaction mechanism of AuNPs synthesis by cold plasma jet

Thus, from the absorption spectrum analysis results, the precursor concentration of 0.2 mM was determined to be optimal for the synthesis of Au with uniform size and high particle number. To verify this conclusion, we conducted SEM imaging of samples with concentrations of 0.05 mM, 0.2 mM and 0.5 mM (Figure 3.12B-D). The 0.2 mM sample (Figure 3.12C) showed particles with uniform size (about 50 nm), evenly distributed in the solution, without any agglomeration or clustering.

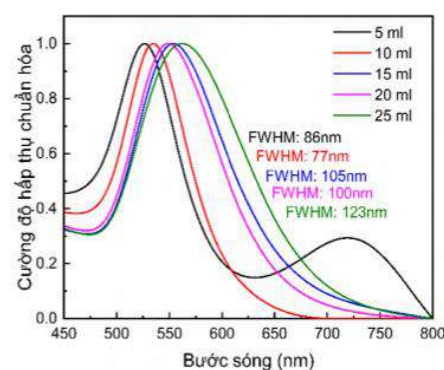


Figure 3.14. Normalized absorption spectra of AuNPs samples with different volumes of precursor solutions.

3.4.1. Optimal conditions for synthesis of AuNPs solution by plasma

We have come up with the following optimal parameters: Distance from plasma generator to liquid surface: 0.4 cm; Air flow rate: 1 l/min; Frequency of power supply for plasma generation: 40 kHz; Volume and concentration of HAuCl₄ solution are 10 ml and 0.2 mM, respectively; Plasma irradiation time: 5 min.

3.4.2. Evaluation of the properties of the synthesized gold nanoparticles

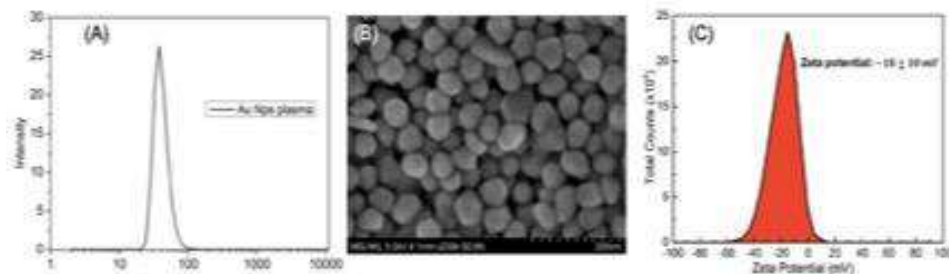


Figure 3.15. (A) Particle size distribution by DLS method, (B) SEM image and (C) zeta potential of AuNPs synthesized under optimized conditions

The results show that the AuNPs particles are mainly polyhedral in shape instead of ideal spherical, with relatively uniform size and shape. Figure 3.15B illustrates the SEM image of AuNPs synthesized under optimal conditions.

The average diameter of the particles was determined to be approximately 45 nm, consistent with the results measured by DLS (Figure 3.15A), in which the particle size ranged from 20 - 110 nm, with an average diameter of 45 ± 15 nm. Figure 3.15C shows that the Zeta potential -18 ± 10 mV.

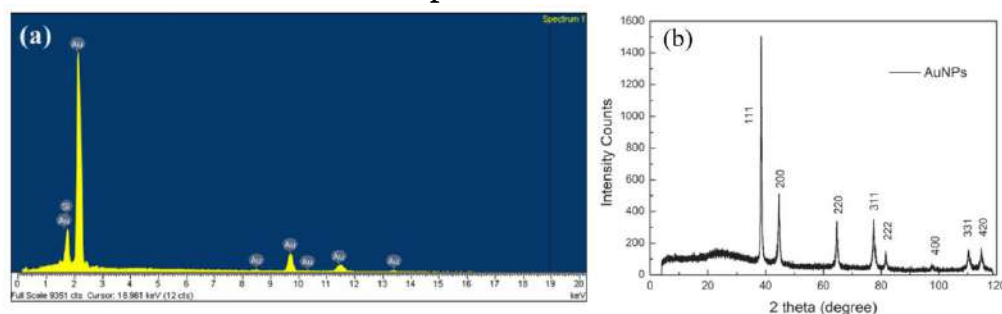


Figure 3.16. (A) EDX spectrum and (B) XRD spectrum of AuNPs.

Figure 3.16 shows the X-ray diffraction (XRD) and EDX spectra, confirming the crystal structure of the synthesized AuNPs. This proves that the synthesized

3.4.3. Study of the reaction mechanism of AuNPs synthesis by cold plasma

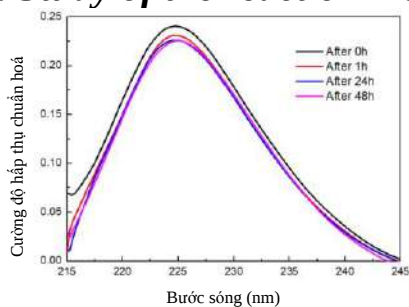


Figure 3.17. Changes in the absorption spectrum of H₂O₂ in plasma-treated water for 5 min after 0-48 h.

In the liquid plasma system, where the electrodes are directly immersed in the solution, hydrogen radicals (H) are abundantly produced through water electrolysis, which play an important role in the reduction of gold ions. In the Plasma method of AuNPs synthesis, the reduction reaction of Au³⁺ mainly relies on H₂O₂ and OH⁻, as described in the following equation:

$$3\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{OH}^- + \text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{HO}_2$$

3.5. Application of fabricated gold nanoparticles to develop highly sensitive SERS substrates

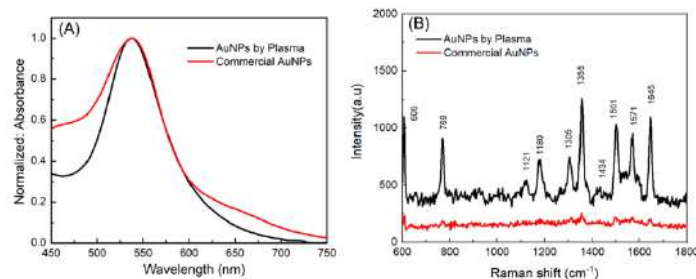


Figure 3.18. Comparison of (A) Normalized absorption spectrum and (B) Raman spectrum of AuNPs synthesized by plasma method and commercial AuNPs at 100b R6G solution

The SERS intensity of substrates using plasma-synthesized AuNPs was significantly higher than that of substrates using commercial AuNPs. We also emphasize that the SERS intensity is highly dependent on the experimental conditions. Therefore, the lower SERS signal observed with commercial AuNPs in this study cannot be directly compared with results from other studies

3.6. Conclusion of chapter 3

This chapter reviews cold plasma applications in synthesizing metal nanoparticles, especially AuNPs. It outlines nanomaterial concepts, fabrication methods, and highlights cold plasma as a green synthesis technique. A systematic study optimized plasma parameters (e.g., 0.4 cm nozzle distance, 1 L/min gas flow, 40 kHz frequency) to produce uniform 45 nm AuNPs without reducing agents. Analytical methods (SEM, XRD, UV-Vis, DLS) confirmed stability and size uniformity. The plasma-synthesized AuNPs showed superior SERS enhancement over commercial ones, indicating strong potential for biosensor, biomedical, and catalytic applications. The results of the research in this chapter have been published in the journal Nanotechnology (IF 2.9).

CHAPTER IV:

COLD PLASMA TECHNOLOGY APPLIED IN MANUFACTURING SERS BASES FOR DEVELOPMENT OF BIOCHEMICAL SENSORS

The main objective of this research is to study the application of cold plasma technology in the surface treatment of materials used in the development of biochemical sensors based on the SERS effect. This report presents two main contents: (1) Research on the application of cold plasma technology in the surface treatment of polycarbonate and SiO₂ materials and (2) Research on the application of cold plasma technology in the development of biochemical sensors based on the SERS effect.

4.1. Research on the application of cold plasma technology in the surface treatment of polycarbonate and SiO₂ materials

4.1.1. Process of applying cold plasma technology in the surface treatment of materials

4.1.1.1. Polycarbonate (PC) materials

In this research, we mainly study and optimize the surface energy enhancement effect of PC by plasma treatment, which allows to enhance the bonding of different coatings on the PC surface.

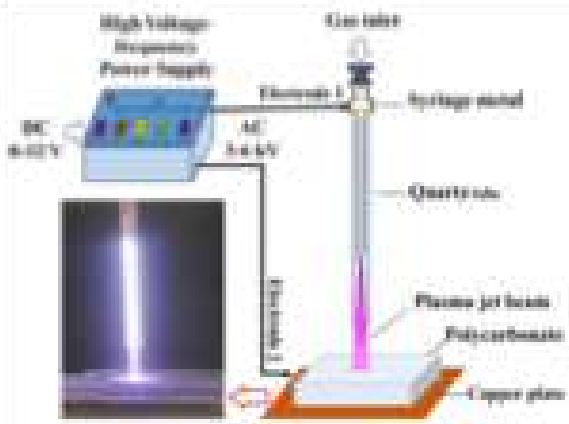


Figure 4.1. Schematic diagram of plasma jet system for PC surface treatment and photo taken during plasma treatment.

Figure 4.1 shows the schematic diagram of the plasma jet system used in material surface treatment, which consists of two main components: (1) high-voltage, high-frequency power source, and (2) plasma generator. The effect of plasma surface treatment on PC samples is calculated according to the following equation:

$$H = \frac{WAC_{not\ treatment} - WAC_{treated}}{WAC_{not\ treatment}}$$

4.1.1.2. SiO₂ material

In this study, we applied cold plasma technology to the surface of a glass substrate (SiO₂) by irradiating a plasma jet beam onto the entire surface bounded by polyimide tape. The steps for treating the surface of SiO₂ material are similar to those for treating the surface of PC material.

4.1.2. Survey, evaluate the effectiveness and duration of the surface treatment effect of materials using plasma jet method

4.1.1.1. On polycarbonate materials

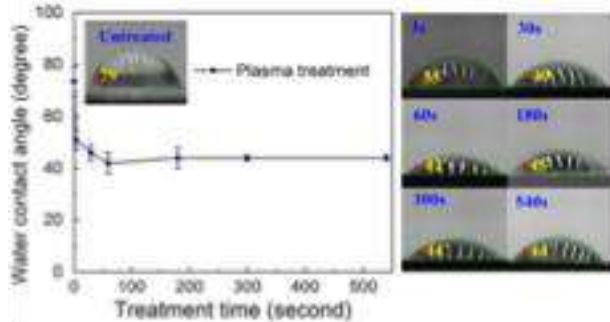


Figure 4.2. (Left): dependence of water contact angle (WCA) on PC surface on plasma treatment time; (right): photographs of water droplets on PC surface at different plasma treatment times.

The plasma-induced PC surface modification is clearly observed through the atomic force microscopy (AFM) image in Figure 4.4.

This study varied plasma irradiation time to observe surface changes on PC materials via water contact angle (WCA) measurements. Higher plasma-induced surface energy led to greater WCA reduction. Over 14 days, WCA change dropped from ~40% to <10% for short treatments (3–60 s), demonstrating long-term surface effects. These effects support enhanced coatings (anti-fog, anti-scratch, antibacterial, etc.), broadening PC's application potential.

Plasma surface treatment induces both chemical (surface energy, bonding) and physical (microcracks) changes. Surface energy changes occur within the first 3–60 seconds and fade over 7 days due to environmental exposure. However, longer plasma durations (≥ 180 s) result in more persistent effects on water contact angle (WCA), with physical changes maintaining 20% impact even after 14 days.

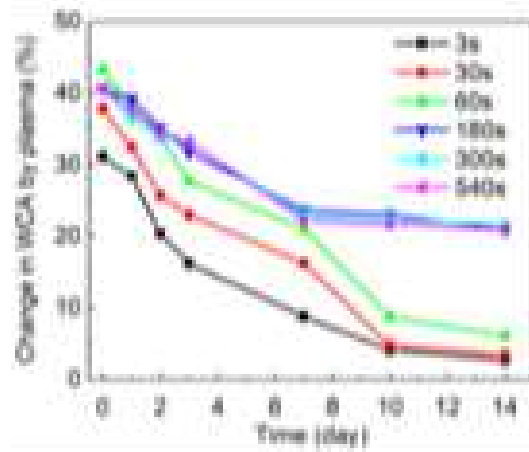


Figure 4.3. Long-term effects obtained for different plasma irradiation times (3 s, 30 s, 60 s, 180 s, 300 s, 540 s) on PC surface from immediately to after 140 days.

AFM images reveal plasma-induced surface changes on PC. The increase in oxygen-containing polar groups raises surface energy and hydrophilicity, lowering contact angle. However, excessive plasma exposure saturates the O:C ratio, limiting contact angle reduction (to 42° in this study).

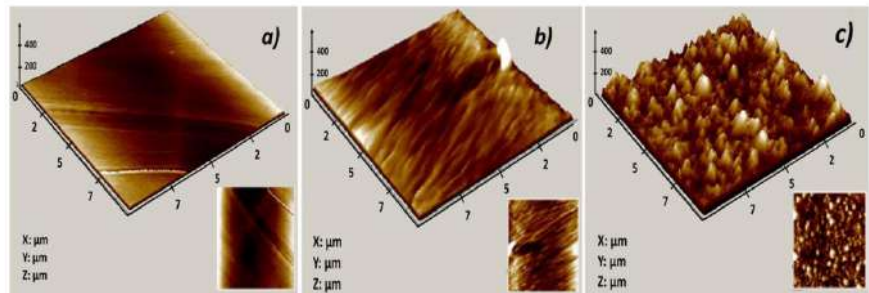


Figure 4.4. AFM images of PC surface: a) without plasma treatment, b) plasma treatment for 60 s and c) plasma treatment for 540 s

4.1.1.2. On SiO₂ material

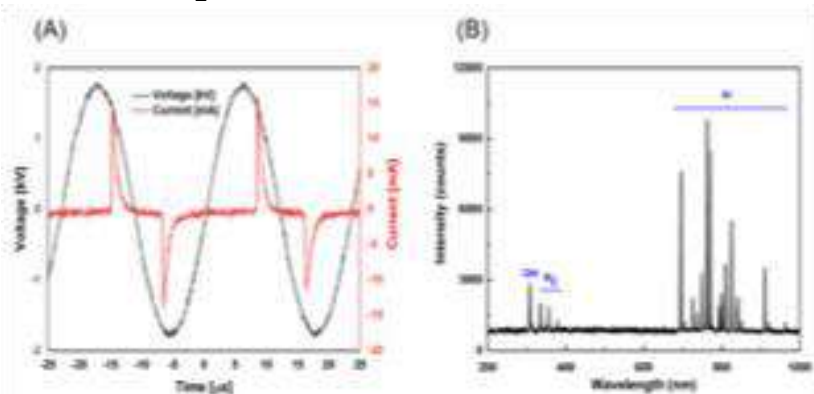


Figure 4.5. (A) I-V diagram and (B) Optical emission spectrum of the plasma jet system.

Plasma jet properties were evaluated via I–V and OES analysis. Plasma treatment reduced glass surface roughness (from 200 nm to nearly smooth after 30 s) and decreased water

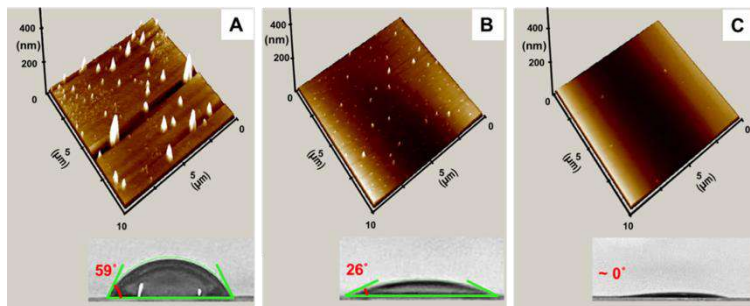


Figure 4.6. AFM images of the glass surface and water contact angle (WCA) images (bottom right: (C) before, (D) after 10 s, and (E) after 30 s of plasma treatment

contact angle (from 59° to near 0°), enhancing surface energy. These effects improve AuNP adhesion during SERS substrate fabrication.

Similar to PC material, we mainly varied the plasma irradiation time to investigate the effect of plasma on changes on the glass substrate surface through changes in surface structure and monitoring changes in water contact angle (WCA). To investigate the factors that can cause changes in the surface of the glass substrate material, we tested the plasma properties of the plasma jet generation system by measuring the current-voltage (I-V) characteristics and analyzing the optical emission spectrum (OES) of the system (Figure 4.5). Figure 4.6A-C shows the effects of different plasma treatment times on the glass surface

4.2. Research on the application of cold plasma technology in the development of biochemical sensors based on the SERS effect

In this study, we and our research team combined cold plasma and laser methods to develop a simple, low-cost, yet effective method for rapid and high-performance fabrication of SERS substrates. Accordingly, the first step was to fabricate Au nanoparticles (AuNPs) by plasma technology from HAuCl_4 precursor with the process described in detail in research content 3 for use as SERS substrates.

4.2.1. Processing in SERS substrate using plasma jet technology

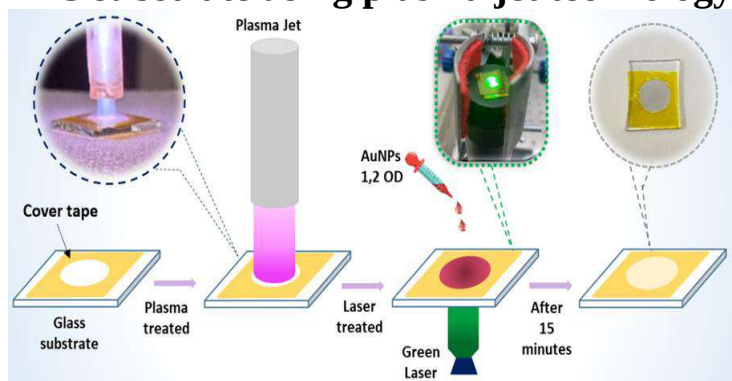


Figure 4.7. Fabrication process of SERS substrate combining plasma pretreatment and laser treatment

Figure 4.7 illustrates the SERS substrate fabrication process combining cold plasma and laser techniques using plasma-synthesized AuNPs. Steps include: (1) preparing glass substrates, (2) 30 s plasma treatment to clean and functionalize the surface, (3)

dropping 3 μl of AuNP solution, and (4) 15 min blue laser (532 nm, 480 mW) irradiation to deposit AuNPs.

4.2.2. Investigation and evaluation of the effectiveness of the fabricated SERS substrate

4.2.2.1. Enhanced intensity and uniformity of Raman signal over a large area

To evaluate the effect of cold plasma pretreatment and laser treatment on SERS substrates, we compared the Raman spectra of R6G on different SERS substrates: substrates fabricated without any surface treatment (black line), substrates treated with plasma but not laser (purple line), and treated with both laser and plasma (green line). We demonstrated that the combination of plasma and laser improved the surface quality and produced a more uniform distribution of AuNPs on the substrate, resulting in enhanced Raman intensity and a more uniform SERS substrate, thus, more consistent SERS signals (Figure 4.8).

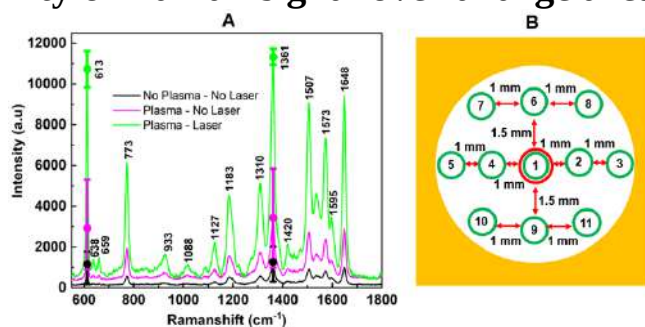


Figure 4.8. (A) Raman spectra of R6G measured on SERS substrates fabricated without plasma or laser pretreatment (black line), pretreated with cold plasma only (purple line), and treated with both cold plasma and laser (blue line). Each Raman spectrum is the average of 11 measurements at 11 different points distributed over the entire substrate surface (B), and their deviations are shown by error bars on the characteristic peaks at 613 cm^{-1} and 1361 cm^{-1}

4.2.2.2. Improved reusability of SERS substrates

SERS substrate reusability was tested using 10^{-6} M R6G, followed by cleaning and re-adsorption over 10 cycles.

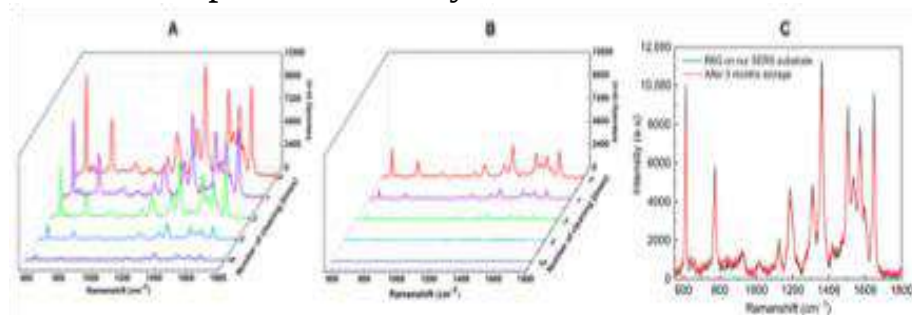


Figure 4.9. Raman spectra of R6G after washing the substrate 0, 1, 3, 5 and 10 times for cold plasma and laser pretreatment (A) compared to cold plasma pretreatment only (B); (C) Raman intensity of R6G on the fabricated SERS substrate before and after 3 months at room temperature

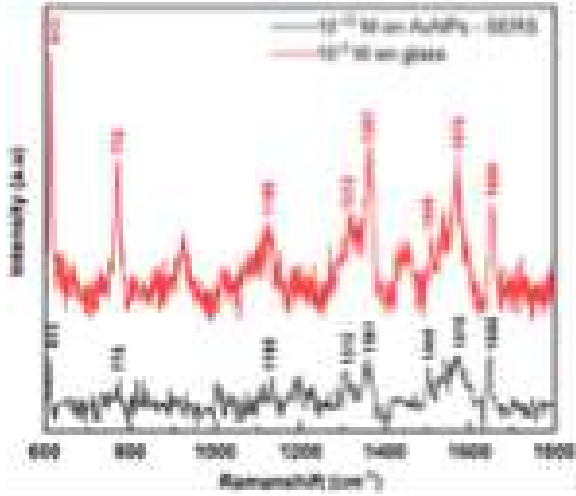
Raman spectra confirmed no residual R6G and stable signal retention. Substrates treated with plasma + laser maintained clear signals after 10 uses, while plasma-only substrates showed weak signals after 5 cycles.

Furthermore, we observed that the Raman intensity of R6G on the fabricated SERS substrate remained at 85% after 3 months of storage at room temperature (Fig.

4.9C). This demonstrates the stability, reusability, and cost-effectiveness of our (plasma + laser) treated SERS substrate.

4.2.2.3. SERS enhancement factor (EF) and sensitivity to R6G

The uniform distribution of AuNPs on the surface from plasma and laser treatments, our SERS substrate achieved a remarkable EF of $3.2 \cdot 10^8$.



Hình 4.1. Raman spectra of R6G after 0, 1, 3, 5, and 10 washing cycles on substrates treated with cold plasma and laser (A) compared to cold plasma treatment only (B); (C) Raman intensity of R6G on fabricated SERS substrates before and after 3 months at room temperature.

Raman signal enhancement, R6G was used as a standard Raman reagent. Simplified, the enhancement factor (EF) is calculated as follows:

$$EF_{SERS} = \frac{I_{SERS}}{I_R} \cdot \frac{C_R}{C_{SERS}}$$

C_R và C_{SERS} là concentration of R6G at the normal substrate (normal Raman) and the SERS, and I_R and I_{SERS} measurements are their peak intensities, respectively. Figure 4.10 shows the SERS spectrum of R6G at an ultra-low concentration of 10^{-12} M, measured on the fabricated SERS substrate. Using the Raman signal of R6G at 10^{-12} M on the SERS substrate and 10^{-3} M on the glass substrate, we calculated the enhancement factor:

$$EF_{SERS} = \frac{I_{SERS}}{I_R} \cdot \frac{C_R}{C_{SERS}} = \frac{217}{667} \cdot \frac{10^{-3}}{10^{-12}} = 3,2 \cdot 10^8$$

4.3. Testing of the fabricated SERS substrate for the detection of antibiotic Amoxicillin with high sensitivity

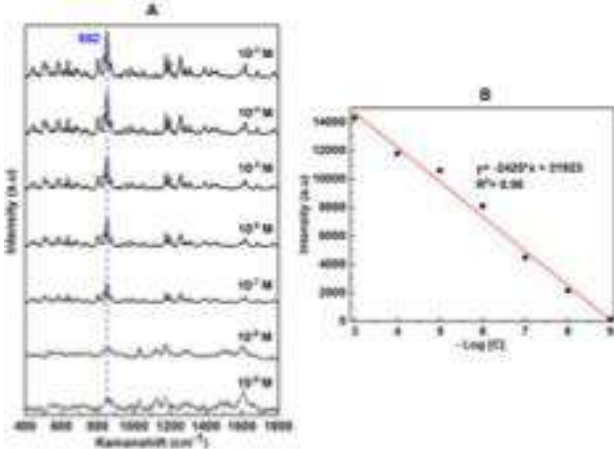


Figure 4.11. SERS spectrum of Amoxicillin at different concentrations (A) and linear fit between its concentration and peak intensity at 852

The fabricated SERS substrate was used to detect amoxicillin—a widely used antibiotic with potential health risks. SERS spectra (10^{-3} to 10^{-9} M) showed characteristic peaks at 1456, 1276, and 852 cm^{-1} . The method demonstrated high reliability with an R^2 value of 0.98. Using the Raman signal of Amoxicillin at 10^{-6} M on SERS substrate and 1 M on glass substrate, we calculated the enhancement factor and the Limit of Detection (LOD) was determined to be 0.9×10^{-9} :

cm⁻¹ (B) over the concentration range
from 10⁻³ to 10⁻⁹ M.

$$EF_{SERS} = \frac{I_{SERS}}{I_R} \cdot \frac{C_R}{C_{SERS}} = \frac{161}{1887} \cdot \frac{1}{10^{-9}} = 8,5 \cdot 10^7$$

4.4. Chapter 4 Conclusion

This chapter presents the application of cold plasma in surface treatment for SERS-based biosensor development. Plasma treatment improved surface energy, hydrophilicity (WCA), and texture (AFM), with 60 s being optimal. Cold plasma pretreatment on SiO₂ enhanced SERS substrate performance. Combining plasma and laser enabled uniform AuNP deposition, achieving 11× Raman intensity, 10-time reuse, EF ~3×10⁸, and LOD of 10⁻¹² M (R6G) and 9×10⁻¹⁰ M (amoxicillin, R²=0.98). These results highlight cold plasma as a powerful tool for fabricating sensitive, high-precision biochemical sensors. The research results in this chapter have been published in the journals *Nanomaterials* (IF 4.4), *Optical Materials* (IF 3.8), and *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*.

CHAPTER V:

COLD PLASMA TECHNOLOGY APPLIED IN STIMULATING SEED GERMINATION AND DYE DECOMPOSITION

5.1. Tests and steps of applying cold plasma technology in stimulating seed germination

5.1.1. Effects of cold plasma on the surface of

Cold plasma treatment improves both surface properties and internal composition of seeds. It enhances surface wettability by reducing surface energy, as indicated by decreased water contact angle.

5.1.2. Effect of cold plasma on seed germination

Cold plasma enhances seed germination by accelerating sprouting, increasing germination rate, and breaking dormancy. Its effects vary by gas type and exposure time, with short treatments improving seed viability and growth through enhanced surface hydrophilicity and antioxidant enzyme activation.

5.1.3. Effects of plasma on seedling growth

The early growth of seedlings is closely linked to the germination process, and the use of cold plasma or plasma activated water (PAW) has been shown to provide significant improvements.

5.1.4. Processing of application cold plasma technology in seed treatment

This process includes 7 main steps. In the plasma jet seed treatment process, ensure each step is carried out systematically to achieve optimal efficiency in stimulating seed germination and growth.

5.2. Survey and evaluation of seed germination efficiency after plasma treatment

We investigated the effect of cold plasma on bean sprout germination using a plasma jet (5 kV, 40 kHz, 400 sccm) with a 5 cm seed distance. Uniform seeds were selected, treated in batches of 25, and incubated at 28 °C with 5 ml water added every 12 hours to maintain stable growth conditions.

5.2.1. Germination coefficient

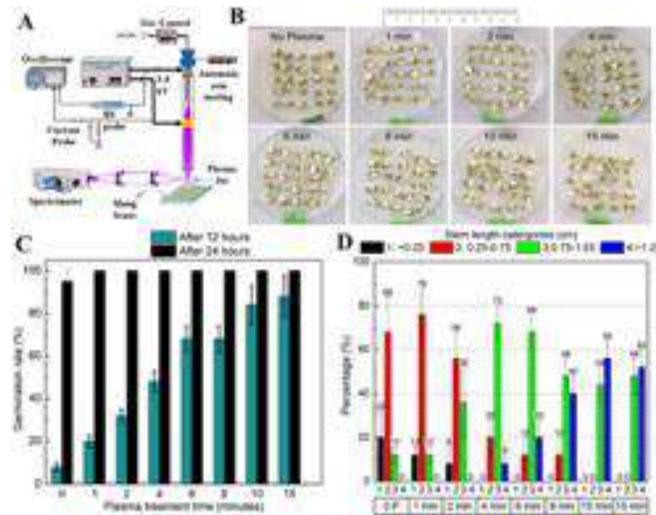


Figure 5.1. (A) Schematic diagram of the plasma jet system for treating bean seeds. (B) Photographs of seeds after 24 hours and (C) Germination coefficients with different plasma treatment times. (D) Effect of plasma treatment time on root length at the germination stage. The error column is calculated from 5 different measurements (total of 125 seeds with each plasma treatment time).

The germination and root development of bean sprouts were significantly improved after cold plasma treatment (Figure 5.1B). After 12 hours of incubation on cotton fabric, the germination coefficient (defined as the percentage of germinated seeds to the total number of seeds) increased from 8% to 88% (11-fold increase) when the seeds were plasma treated for 15 minutes, compared to the group of seeds that were not treated with plasma (Figure 5.1C).

5.2.2. Length of young roots immediately after

After 24 hours, plasma-treated seeds showed significantly greater root lengths. While 70% of untreated seeds had roots 0.25–0.75 cm, 70% of 4-min treated seeds reached 0.75–1.25 cm, and 60% of 10-min treated seeds exceeded 1.25 cm. The optimal condition was 10 min irradiation at 1.2 W (0.08 Wh/seed).

5.3. Mechanism of physical and biochemical changes induced by plasma treatment

5.3.1. Physical changes on the particle surface after plasma

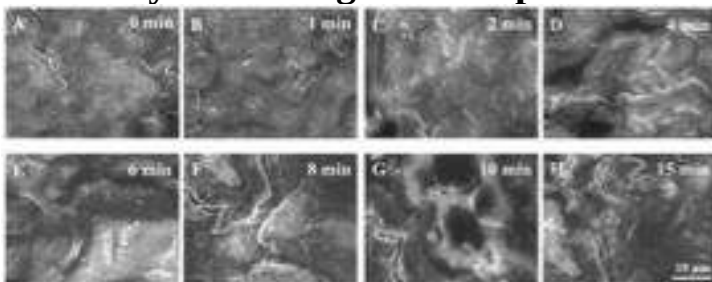


Figure 5.2. SEM images of bean seed surface before plasma treatment (A) 0 min, and after plasma treatment after (B) 1 min, (C) 2 min, (D) 4 min, (E) 6 min, (F) 8 min, (G) 10 min, (H) 15 min.

After plasma treatment, we investigated the changes on the seed coat surface (in this study, green bean and black bean seeds). The results showed that plasma treatment produced a clear transition from a partially wetted surface state to an almost completely wetted surface state when comparing untreated seeds

(G) 10 min and (H) 15 min.

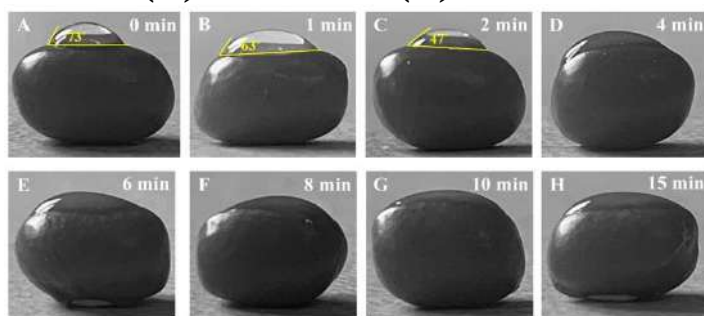


Figure 5.2. SEM images of bean seed surface before plasma treatment (A) 0 min, and after plasma treatment after (B) 1 min, (C) 2 min, (D) 4 min, (E) 6 min, (F) 8 min, (G) 10 min and (H) 15 min.

and seeds treated with plasma jet. The improvement in wettability, together with the formation of μ m-sized cracks, is directly proportional to the plasma irradiation time. These changes increase the water absorption capacity on the seed surface, contributing to faster germination and seed growth. The WAC value gradually decreases with increasing plasma irradiation time.

5.3.2. Biochemical changes of seeds after plasma treatment

While surface changes increased with longer plasma exposure, 10 minutes gave optimal germination, indicating effects beyond physical modification—specifically hormonal regulation. To explore this, the ROS/RNS ratio was adjusted by varying plasma tube length.

5.3.2.1. Effect of plasma generator length on RONS ratio

Adjusting plasma tube length allowed better control of ROS/RNS ratios compared to DBD or sliding arc systems. Fluorescence spectra showed distinct N_2 (337 nm) and $\bullet OH$ (309 nm) peaks across tube designs. GA_3 levels in mung beans were analyzed pre/post-treatment using LC-MS to assess hormonal regulation effects.

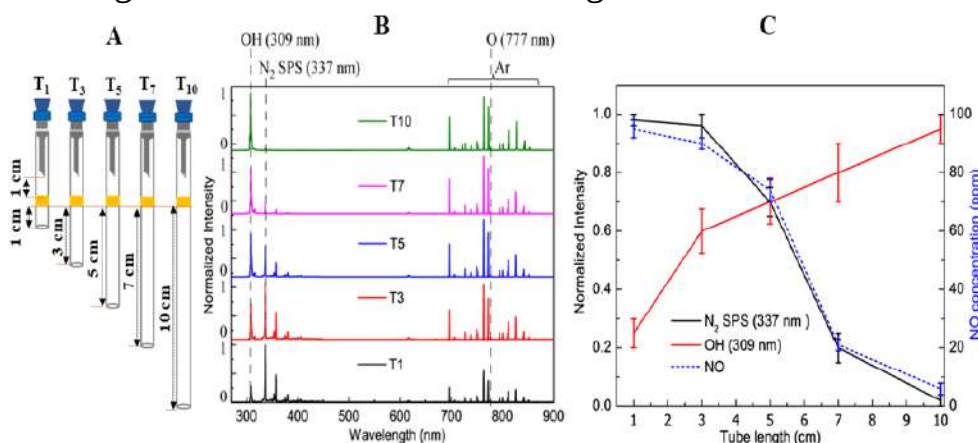


Figure 5.4. (A) Different plasma tube lengths that we have fabricated. (B) Fluorescence spectra of the plasma in the range of 270–900 nm. (C) Dependence of fluorescence intensity of N_2 SPS (337 nm), OH radical (309 nm) and NO concentration on different plasma tube lengths.

5.3.2.2. Effect of RONS on the regulation of natural growth hormone

During the extraction process with black beans, the color from the seed coat dissolved into the extraction solution, affecting the analysis results. Therefore, we only conducted chemical analyses on the extracted samples from mung beans. These results indicate that the regulation of GA_3 content, stimulated by the NO

concentration in the plasma, is the biochemical mechanism leading to the effect of promoting seed germination and growth.

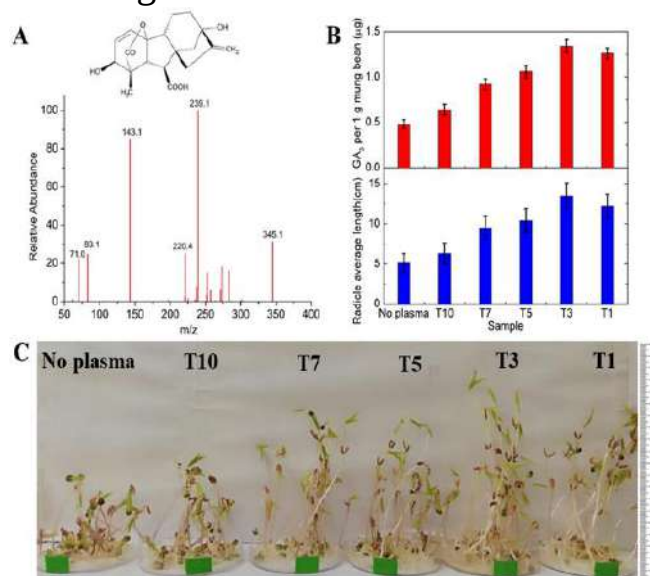


Figure 5.1. (A) Mass spectrum of the extracted solution and chemical structure of gibberellic acid (GA₃). (B) GA₃ content (μg) in 1 g of bean seeds (red, top) and average shoot length (blue, bottom) as a function of plasma tube length. (C) Photographs of bean plant samples after 96 h.

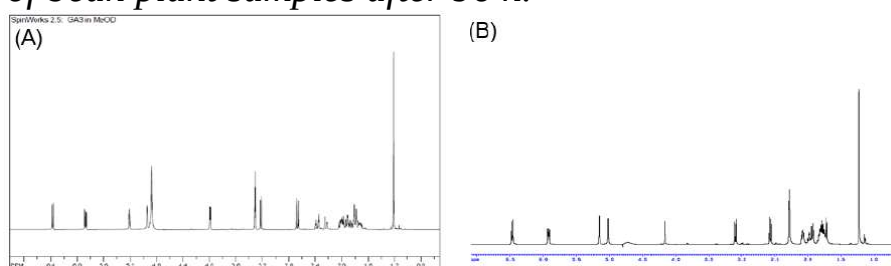


Figure 5.6. NMR spectrum of gibberellic acid (GA₃) from the extracted sample and comparison with the spectrum of the standard sample.

An optimal NO concentration of 20–95 ppm (tube length 1–7 cm) was recommended, as excess NO may disrupt GA₃ regulation. A larger sample mass was used for extraction, and NMR confirmed the extracted compound as gibberellic acid (GA₃).

5.4. Tests and application steps of cold plasma technology in dye treatment

5.4.1. Experimental applications of cold plasma technology in dye treatment

The reactive radicals generated from cold plasma, such as •OH, H₂O₂ and O₃, not only interact with the surface but also diffuse into the liquid phase, increasing the efficiency of liquid treatment. The treatment efficiency is highly dependent on the time and power output, with O₃ and •OH radicals being the main reactants. These results demonstrate the potential of cold plasma for the treatment of wastewater containing organic pollutants, with outstanding advantages in energy efficiency and minimal environmental impact compared to conventional methods.

5.4.2. Process of application cold plasma technology in dye treatment

Figure 5.7 describes the layout of an experiment to treat a dye solution using the plasma jet system that we used in this research. The implementation process is divided into the following steps: (1) Start the plasma jet system and set the operating parameters; (2) Prepare the experimental equipment and samples; (3) Treat the MB solution using the plasma jet system; (4) Take samples and analyze the results.

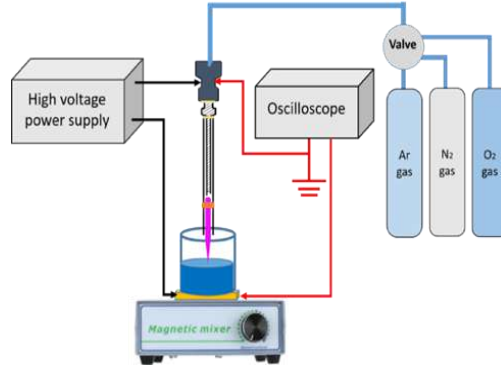


Figure 5.7. Setup of the plasma jet system used for the decomposition of the dye solution.

5.5. Survey and evaluation of dye decomposition efficiency

5.5.1. Decomposition rate of Methyl blue solution

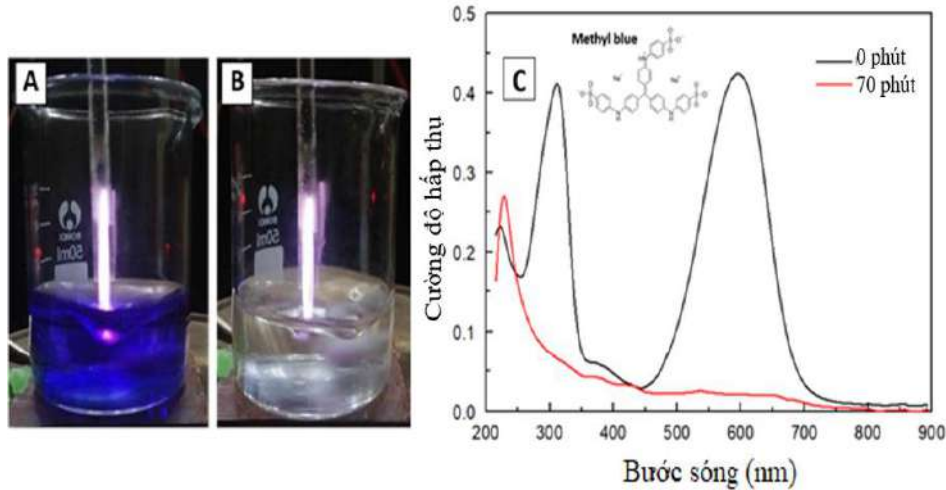


Figure 5.8. Methyl blue (MB) solution treated by Plasma jet system for 70 minutes: (A) Time 0 minutes; (B) Time 70 minutes; (C) Absorption spectrum of Methyl blue solution at 0 minutes and 70 minutes treated by Plasma jet.

After 70 minutes of treatment with the plasma jet system, the solution had completely lost its color. The UV-VIS measurement results showed that the two characteristic absorption peaks at 310 nm and 600 nm of the initial solution had completely disappeared after the treatment process.

This proves that the cold plasma method is capable of completely and effectively decomposing the MB dye solution. We determined the decomposition efficiency (H_{ph}) of MB over time based on the following formula:

$$H_{ph} = \frac{C_0 - C_T}{C_0} \times 100\%$$

C_0 : concentration of Methyl Blue solution at initial time with $t = 0$.

C_t : concentration of Methyl Blue solution remaining after treatment time t minutes
 The percentage decrease in dye concentration over time reflects treatment efficiency. In Figure 5.9, absorption peaks at 310 nm (aromatic rings) and 600 nm (C–O, C–N, C–C bonds) declined, indicating degradation. Two rates were calculated: kp_1 (aromatic degradation at 310 nm) and kp_2 (color loss at 600 nm).

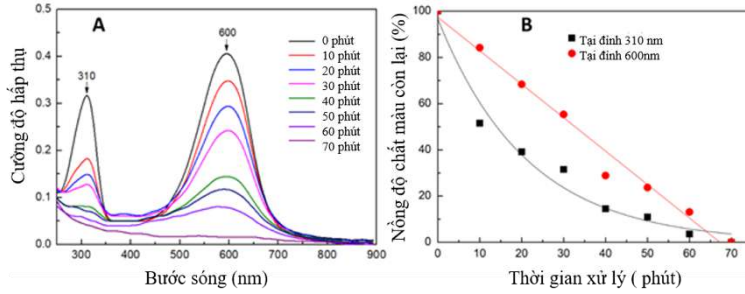


Figure 5.9. (A) Absorption spectrum of Methyl Blue solution during treatment time from 0 to 70 minutes; (B) Percentage of remaining dye according to plasma treatment time.

From the absorption spectra data in Figure 5.9A, we calculated and found that the decrease in absorption intensity at the 310 nm peak follows an exponential law, described by the following equation:

$$C_t = C_o e^{-k_{p1} \cdot t}$$

Meanwhile, the intensity decrease at the 600 nm peak, representing the rate of color loss of the dye, shows a linear relationship and follows a first-order function law (equation (3)). This first-order function law is described by the red line in Figure 5.9B, with the coefficient $k_{p2} = 1,44$ and coefficient of determination $R^2 = 0,98$.

$$\frac{C_t}{C_o} = -\left(\frac{k_{p2}}{C_o}\right)t + 1$$

5.5.2. Distance from plasma generator to solution surface (d)

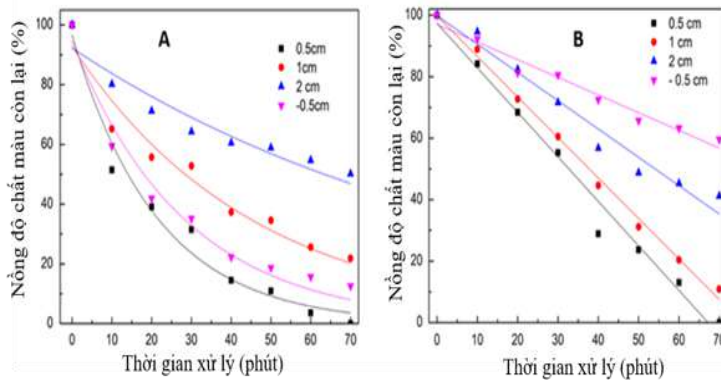


Figure 5.10. Decomposition rate (A) at the 310 nm peak and (B) at the 600 nm peak when changing the irradiation distance d : 0.5 cm; 1 cm; 2 cm; -0.5 cm.

The plasma system was optimized at 12 V DC and 33 kHz for stable high-power operation. Key parameters—plasma-to-solution distance and gas flow rate—were adjusted to enhance decomposition. Table 5.1 shows that the optimal distance is 0.5 cm, yielding the highest kp_1 (degradation rate) and kp_2 (discoloration rate).

The distance $d = 0.5\text{cm}$ achieved the highest efficiency due to the following factors: as the distance d increases, the contact area and penetration depth of the plasma beam into the solution are reduced, resulting in lower treatment efficiency.

5.5.3. Effect of air velocity

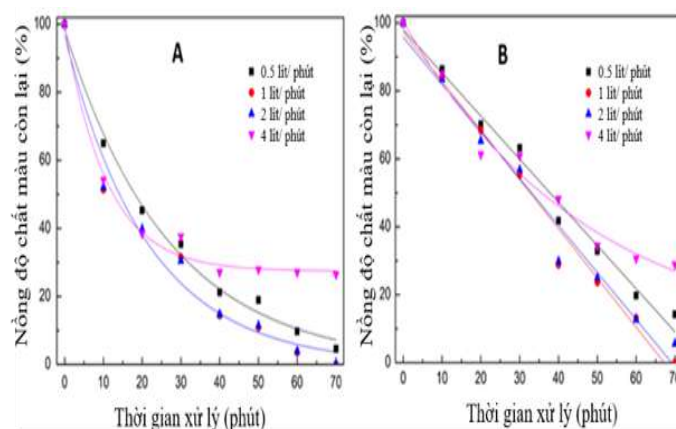


Figure 5.11. Decomposition rate at (A) 310nm peak and (B) discoloration rate at 600 nm peak with gas flow rates: 0.5 l/min; 1 l/min; 2 l/min; 4 l/min.

In this section, we investigated different gas flow rates to enhance the interaction between the plasma jet and the environment, thereby creating more powerful oxidizing radicals. From the survey results, the research team optimized the operating parameters of the plasma jet system to achieve the highest MB solution decomposition efficiency, including a distance of $d=0.5\text{cm}$ and a gas flow rate of 1 l/min.

5.6. Mechanism of dye decomposition by cold plasma technology

The reactive substances and active free radicals generated during the discharge process that creates plasma are the main components involved in supporting the decomposition of pollutants in water and wastewater. However, in a typical plasma generation process, the chemical reactions are very complex and involve many active substances with different lifetimes and oxidation potentials. According to the above equations, the products generated are H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$. These three products are common agents for the decomposition of various dyes in other treatment methods such as photocatalysis, biology....

5.6.1. Effect of H_2O_2

H_2O_2 has an absorption peak at 225nm, so we can quantify the H_2O_2 produced over the Plasma irradiation time by using absorption spectrometry. Figure 5.12 shows the signal intensity value of H_2O_2 obtained after different irradiation times.

After 70 minutes of plasma irradiation, 24 mg/L of H_2O_2 was produced, but it did not affect Methyl Blue during plasma treatment. However, after irradiation stopped, H_2O_2 continued reacting, causing prolonged decolorization for over 5 hours.

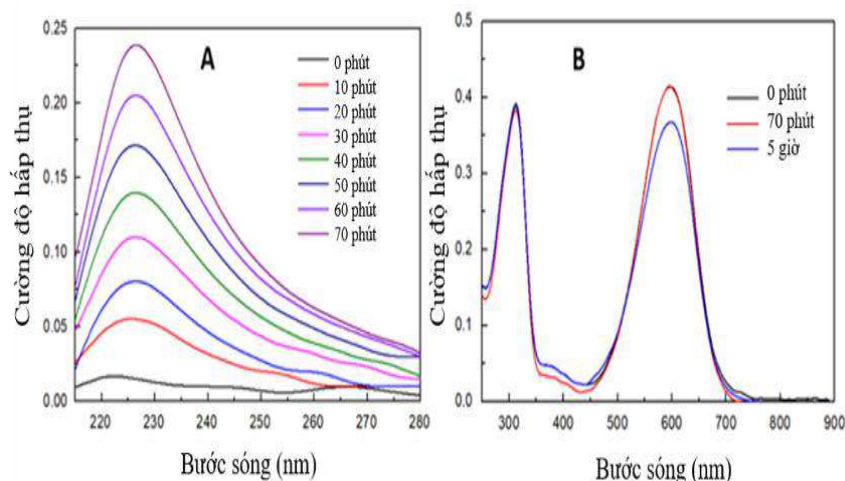


Figure 5.12. (A) Absorption spectrum of H₂O₂ obtained after plasma irradiation into distilled water for 0 – 70 minutes; (B) Absorption spectrum of 30ppm Methyl Blue solution after 70 minutes, 5 hours of reaction with H₂O₂ solution at concentration of 24 mg/l.

5.6.2. Effects of •OH (hydroxyl radicals)

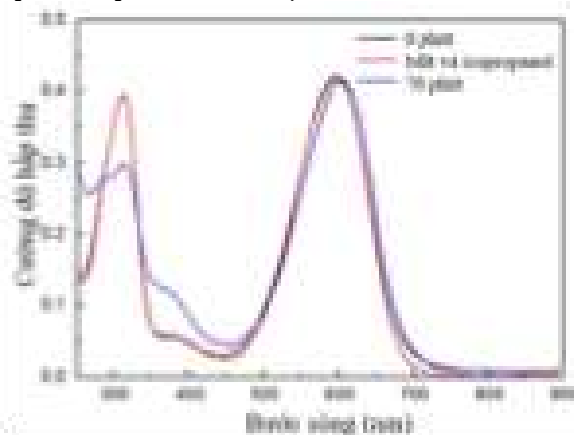


Figure 5.13. Absorption spectrum of Methyl Blue solution decomposed by Plasma jet in the presence of isopropanol

Here, we conducted an experiment to determine the effect of •OH on the decomposition process by adding 400 µl of isopropanol, a chemical that is very sensitive to hydroxyl radicals (when •OH radicals appear, this substance will react immediately) into the Methyl blue dye solution, then treating the solution mixture with Plasma. From Figure 5.13, we concluded that •OH is the main factor affecting the decomposition process of Methyl blue solution, especially affecting the overall discoloration process

5.6.3. Effects of •O₂⁻ (superoxide radical anion)

The results in Figure 5.14 show that: From there, the research team concluded that: •OH is a strong oxidizing radical and has the main influence in the decomposition process and completely determines the discoloration of Methyl blue solution; •O₂⁻ also plays a role in the decomposition process and discoloration of the solution; H₂O₂ has almost no role in decomposing Methyl blue dye solution during Plasma irradiation.

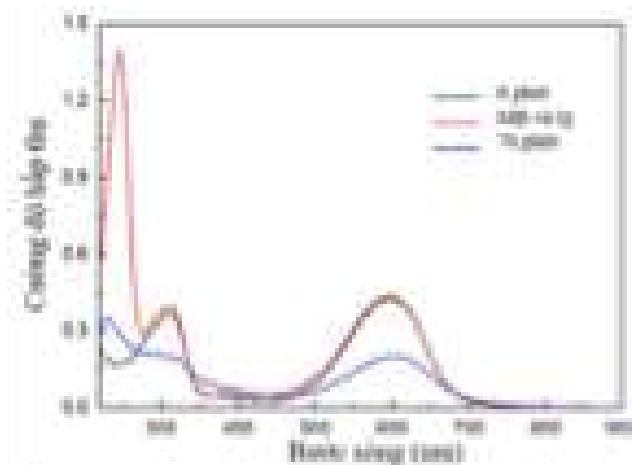


Figure 5.14. Absorption spectrum of Methyl Blue solution decomposed by plasma jet in the presence of 1,4-benzoquinone.

5.7. Chapter 5 Conclusion

This chapter showed that plasma jet enhances seed germination by improving surface wettability, increasing water absorption, and regulating GA₃ hormone. Germination coefficient rose 11× (after 12 h) and seedling length nearly 3× (after 96 h), with optimal plasma energy of 0.08 Wh/seed and NO at 20–95 ppm. In dye degradation, plasma treatment (12 V, 33 kHz, 1 L/min, 0.5 cm distance) decolorized 30 ppm Methyl Blue (20 ml) in 55 min, eliminating 310 nm and 600 nm peaks. The treated solution's COD dropped to 42.52 mg/L, within the QCVN 13-MT:2015/BTNMT threshold (75 mg/L). The research results in this chapter have been published in the journals Applied Sciences (IF 2.5), Materials Advances (IF 5.2), and Communications in Physics.

CONCLUSION

The thesis explores cold plasma applications in gold nanoparticle synthesis, SERS substrate fabrication, seed germination stimulation, and dye degradation.

1. Cold Plasma Jet System: Developed a high-voltage (2–6 kV), high-frequency (100 Hz–80 kHz) plasma jet with adjustable distance (0.2–2 cm) and gas flow (3.4–10 scm).
2. Gold Nanoparticles (AuNPs): Synthesized uniform, pure, stable AuNPs (~45 nm) in 5 minutes without chemical reducers. Optimal parameters: 0.4 cm nozzle distance, 1 l/min gas, 40 kHz frequency, 0.2 mM HAuCl₄, 10 ml volume.
3. SERS Substrate: Plasma and laser-treated SiO₂ improved hydrophilicity, surface texture, and AuNP deposition. Achieved 11× Raman intensity, 10× reuse, EF ~3×10⁸, and LOD of 10⁻¹² M (R6G). Detected amoxicillin at 10⁻³–10⁻⁹ M with R² = 0.98 and LOD 9×10⁻¹⁰ M.
4. Seed Germination: Plasma increased germination coefficient 11× (12 h) and seedling length 3× (96 h) at 0.08 Wh/seed and NO = 20–95 ppm. Plasma enhanced water uptake and regulated GA₃ hormone.

5. Dye Degradation: Plasma decomposed 30 ppm Methyl Blue (20 ml) in 55 min using 12 V DC, 33 kHz, 1 l/min gas, 0.5 cm distance. Post-treatment COD = 42.52 mg/L, meeting QCVN 13-MT:2015 standards. $\bullet\text{OH}$ was the key oxidant. Cold plasma at atmospheric pressure is a fast, safe, effective, and eco-friendly technology with wide applications in materials science and agro-biomedicine.

LIST OF THE PUBLICATIONS RELATED TO THE DISSERTATION

1. **Le Thi Quynh Xuan**, Nguyen Nhat Linh, Dao Nguyen Thuan, 2021, Synthesis of stabilizer-free, homogeneous gold nanoparticles by cold atmospheric-pressure plasma jet and their optical sensing property. *Nanotechnology*, 33(10), 105603.
2. **Le, T. Q. X.**, Nguyen Nhat Linh, Nguyen Thanh Tung, Eun Ha Choi, Nguyen Quang Liem, Nagendra Kumar Kaushik, Dao Nguyen Thuan, 2022, Effects of cold plasma treatment on physical modification and endogenous hormone regulation in enhancing seed germination and radicle growth of mung bean. *Applied Sciences*, 12(20), 10308.
3. **Le Thi Quynh Xuan**, Pham Thanh Binh, Nguyen Minh Thu, Nguyen Thu Loan, Nguyen Van Chuc, Dao Nguyen Thuan, 2024, A Novel Method for Rapid and High-Performance SERS Substrate Fabrication by Combination of Cold Plasma and Laser Treatment. *Nanomaterials*, 14(21), 1689.
4. Nguyen Thi Huyen, Luong Chuc Quynh Ngan, **Le Thi Quynh Xuan**, Tran Ai Suong Suong, Cao Thi Thanh, Nguyen Van Tu, Pham Thanh Binh, Tran Ai Tan, Nguyen Viet Tuyen, Dao Tran Cao, Pham Van Hai, Vu Xuan Hoa, Nguyen Van Chuc, 2025, Reduced graphene oxide-carbon nanotubes nanocomposites-decorated porous silver nanodendrites for highly efficient SERS sensing. *Optical Materials*, 116935.
5. **Le Thi Quynh Xuan**, Tran Hong Quan, Trinh Thu Ha, Dao Nguyen Thuan, 2021, Removal of rhodamine B dye by plasma jet oxidation process. *Communications in Physics*, 31(1), 95-102.
6. **Le Thi Quynh Xuan**, Nguyen Tuan Minh, Nguyen Van Chuc, Dao Nguyen Thuan, 2021, Enhancing surface energy of polycarbonate by atmospheric pressure plasma jet. *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10(1S), 293-296.
7. **Le Thi Quynh Xuan**, Tran Thi Thu Huong, 2020, Degradation of methyl blue by an approach using plasma jet processing, The 11th International Conference on Photonics & Applications.
8. **Le Thi Quynh Xuan**, Dao Nguyen Thuan, 2021, Degradation rhodamine b in solution by atmospheric pressure plasma jet, *The 10th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology*.
9. **Le Thi Quynh Xuan**, Pham Thanh Binh, Nguyen Van Chuc, Dao Nguyen Thuan, 2024, A novel method for rapid and high-performance SERS substrate fabrication by combination of cold plasma and laser treatment, *The 11th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology*.
10. Dao Nguyen Thuan, **Le Thi Quynh Xuan**, Process of manufacturing gold nanoparticles by plasma jet method, National Office of Intellectual Property, Application accepted 2021.