BỘ CÔNG THƯƠNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

PHAN THANH LONG

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP COMPOSITE NANO VÀNG, BẠC TRÊN NỀN HẠT CẦU CARBON VÀ GRAPHENE OXIDE ỨNG DỤNG TRONG XÚC TÁC VÀ KHÁNG KHUẨN

NGÀNH: KỸ THUẬT HOÁ HỌC
MÃ NGÀNH: 9520301

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH, NĂM 2026

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Tạp chí quốc tế

[1] **Thanh Long Phan**, Thanh Tho Le, Van Dat Doan, Huynh Anh Vu Truong and Le Van Tan, 2025, "Size-dependent catalytic and antibacterial effects of phytogenically synthesized silver nanoparticles," *Kuwait Journal of Science*, vol. 52, p. 100366, 9 January 2025. https://doi.org/10.1016/j.kjs.2025.100366.

[2] **Thanh Long Phan**, Thanh Tho Le, Van Dat Doan, Huynh Anh Vu Truong and Le Van Tan, 2025, "Microwave-assisted synthesis of gold nanoparticle-integrated carbon spheres and graphene oxide: A multifunctional composite for ascorbic acid detection and antibacterial application," *Microchemical Journal*, vol. 214, p. 114006, 20 May 2025. https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114006.

[3] **Thanh Long Phan**, Thanh Tho Le, Van Dat Doan, Huynh Anh Vu Truong and Le Van Tan, 2025, "Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticle-loaded carbon spheres and graphene oxide for antibacterial and hydrogen peroxide detection in aquaculture," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 180, p. 114934, 23 June 2025. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114934.

[4] **Thanh Long Phan**, Thanh Tho Le, Van-Dat Doan, Huynh Anh Vu Truong and Le Van Tan, 2025, "Microwave-assisted graphene oxide/carbon spheres with silver nanoparticles: dual catalyst for peroxide detection and antibacterial use," *ROYAL SOCIETY OPEN SCIENCE*, vol. 12, p. 242263, 15 July 2025. https://doi.org/10.1098/rsos.242263.

Kỷ yếu hội nghị

[1] **Phan Thanh Long,** "Enhanced antibacterial and catalyst of sivel nanoparticle-loaded carbon spheres on graphene oxide: synthesis and application for hydrogen peroxide quantification". *Trình bày tại hội thảo khoa học: Ứng dụng điện hoá trong phân tích dược phẩm*. Ngày 22/05/2024, trường Đại học Công nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh.

[2] **Phan Thanh Long**, "Enzyme-Mimicking Nanocomposite based on Gold Nanoparticles, Carbon spheres and Graphene oxide for Rapid and Sensitive Vitamin C detection in Animal Feed", *Present at the 7th International Conference on Chemical Engineering, Food and BioTechnology* (ICCFB-2025). Date 24-26/07/2025, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT).

Đề tài nghiên cứu khoa học

Hoàn thành nhiệm vụ khoa học công nghệ cấp Trường Đại học Công nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh, Tên đề tài: Tổng hợp Nanocomposite dựa trên kim loại quý ứng dụng kháng khuẩn và phân tích Hydrogen peroxide, đề tài được nghiệm thu ngày 01 tháng 08 năm 2025.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

1.1 Tính cấp thiết

Trong bối cảnh khoa học và công nghệ hiện đại đang chuyển dịch mạnh mẽ theo định hướng xanh và bền vững, việc phát triển các vật liệu nano vừa có hiệu năng cao, vừa an toàn và thân thiện với môi trường đang trở thành một yêu cầu mang tính tất yếu. Trong số đó, nano bạc (AgNPs) và nano vàng (AuNPs) là hai hệ vật liệu được quan tâm rộng rãi nhờ các đặc tính ưu việt như hoạt tính xúc tác mạnh, khả năng kháng khuẩn hiệu quả và tiềm năng ứng dụng lớn trong xử lý môi trường, công nghệ thực phẩm và lĩnh vực y - sinh học. Tuy nhiên, phần lớn các phương pháp tổng hợp nano kim loại hiện nay vẫn phụ thuộc vào các tác nhân khử hóa học độc hại, quy trình tổng hợp phức tạp, phát sinh phụ phẩm gây ô nhiễm, từ đó làm hạn chế khả năng mở rộng ứng dụng trong các lĩnh vực liên quan trực tiếp đến sức khỏe con người và hệ sinh thái.

Trước yêu cầu đó, hướng tiếp cận xanh sử dụng các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc tự nhiên làm tác nhân khử và ổn định hạt nano đã thu hút sự quan tâm ngày càng lớn. Tuy nhiên, các nghiên cứu theo hướng này hiện vẫn chủ yếu sử dụng dịch chiết thực vật và còn tồn tại nhiều hạn chế chưa được giải quyết một cách hệ thống. Cụ thể, hiện tượng kết tụ trong quá trình tổng hợp và sử dụng làm suy giảm đáng kể hoạt tính xúc tác và kháng khuẩn; đồng thời, chưa có nhiều nghiên cứu xây dựng được hệ vật liệu composite có cấu trúc đa tầng, trong đó hợp chất tự nhiên được khai thác đồng thời cho quá trình tạo hạt nano kim loại, hình thành hạt cầu carbon (carbon spheres - Cs) và phân tán hiệu quả trên nền graphene oxide (GO) nhằm gia tăng độ bền, độ phân tán và hiệu năng hoạt tính.

Về mặt thực tiễn, nhu cầu ứng dụng các vật liệu nano an toàn, hiệu quả đang gia tăng mạnh mẽ trong phân tích môi trường (điển hình là xác định dư lượng H_2O_2 trong nước nuôi trồng thủy sản), kiểm soát chất lượng thực phẩm và các hệ vật liệu kháng khuẩn. Tuy nhiên, tại Việt Nam, các nghiên cứu về vật liệu nano composite kim loại - carbon - graphene oxide (MNPs@Cs@GO) dựa trên hợp

chất nguồn gốc tự nhiên tinh khiết còn rất hạn chế, thiếu các công trình mang tính hệ thống, đồng bộ từ khâu tổng hợp vật liệu, đặc trưng cấu trúc đến đánh giá hiệu năng xúc tác và khả năng ứng dụng thực tiễn. Khoảng trống này đặt ra yêu cầu cấp thiết về một hướng nghiên cứu chuyên sâu, có tính liên ngành, kết hợp giữa khoa học vật liệu, công nghệ nanozyme và ứng dụng môi trường - sinh học.

Xuất phát từ những yêu cầu khoa học và thực tiễn nêu trên, luận án ***"Nghiên cứu tổng hợp composite nano vàng, nano bạc trên nền hạt cầu carbon và graphene oxide ứng dụng trong xúc tác và kháng khuẩn"*** được thực hiện nhằm phát triển quy trình tổng hợp vật liệu theo hướng tiếp cận xanh, nâng cao độ bền và hoạt tính xúc tác - kháng khuẩn, đồng thời mở rộng khả năng ứng dụng của hệ vật liệu trong các lĩnh vực liên quan đến sức khỏe con người và bảo vệ hệ sinh thái.

1.2 Mục tiêu nghiên cứu

1.2.1 Mục tiêu chung:

Tổng hợp nano composite dựa trên AuNPs, AgNPs kết hợp với hạt cầu carbon, graphene oxide nhằm tăng cường hoạt tính xúc tác, khả năng kháng khuẩn.

1.2.2 Mục tiêu cụ thể:

- ❖ Tổng hợp vật liệu AuNPs, AgNPs trên nền carbon spheres và graphene oxide sử dụng tannic acid hoặc saponin làm tiền chất - chất khử - chất ổn định.
- ❖ Khảo sát đặc trưng hoá lý của composite AuNPs, AgNPs bằng các phương pháp phân tích hoá lý hiện đại.
- ❖ Ứng dụng các vật liệu làm chất xúc tác trong:

  - Phản ứng chuyển hoá TMB - H_2O_2 (peroxidate-like), định lượng H_2O_2 trong nước nuôi trồng thuỷ sản.

  - Phản ứng TMB - H_2O_2 - ascorbic acid để định lượng vitamin C trong sữa bột và thức ăn chăn nuôi.

  - Đánh giá khả năng kháng khuẩn đối với các chủng: *S. aureus, V. Para*.

1.3 Ý nghĩa của luận án

- ❖ *Ý nghĩa khoa học*: Cung cấp dữ liệu khoa học về cấu trúc - tính chất của composite ba thành phần gồm nano kim loại quý, carbon spheres từ hợp chất hữu cơ có nguồn gốc tự nhiên và graphene oxide; góp phần phát triển hướng nghiên cứu vật liệu xúc tác - kháng khuẩn.
- ❖ *Ý nghĩa về thực tiễn*: Tạo vật liệu có hoạt tính xúc tác cao, khả năng kháng khuẩn mạnh, phục vụ trong việc phân tích - khiểm nghiệm an toàn thực phẩm - xử lý nước và bảo vệ sức khoẻ vật nuôi, thuỷ sản.

1.4 Đóng góp của luận án

Luận án đã đề xuất và xây dựng được quy trình tổng hợp phù hợp cho các vật liệu nanocomposite kim loại - carbon - graphene oxide, góp phần rút ngắn thời gian chế tạo, giảm năng lượng tiêu thụ và nâng cao độ ổn định của vật liệu. Trên cơ sở đó, các hệ vật liệu AgNPs@Cs@GO và AgNPs@Cs-SA@GO đã được phát triển và ứng dụng thành công làm cảm biến phát hiện hydrogen peroxide (H_2O_2) với giới hạn phát hiện đạt 0,2 ppm, đồng thời cho thấy khả năng ứng dụng thực tiễn trong kiểm tra dư lượng H_2O_2 trong nước nuôi trồng thủy sản. Bên cạnh đó, luận án đã phát triển các hệ vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO làm cảm biến phát hiện ascorbic acid với giới hạn phát hiện tương ứng là 0,03 và 0,04 μM; độ tin cậy của kết quả phân tích được kiểm chứng bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Ngoài ra, luận án đã chứng minh được hiệu quả kháng khuẩn mạnh của các composite MNPs@Cs@GO đối với vi khuẩn *Vibrio parahaemolyticus* (Gram âm) và *Staphylococcus aureus* (Gram dương), với đường kính vùng ức chế đạt 23,3 ÷ 49,3 mm và hiệu lực kháng khuẩn được duy trì đến 48 giờ.

1.5 Tính mới của luận án

• Tổng hợp AgNPs/AuNPs theo hướng tiếp cận xanh từ dịch chiết thực vật: Lần đầu sử dụng dịch chiết từ cây dược liệu An xoa (*Helicteres hirsuta Lour*., HH)

và Kim tiền thảo (*Desmodium styracifolium (Osbeck) Merr*. HH) giàu saponin và tannic acid đồng thời làm tác nhân khử - ổn định để tổng hợp AgNPs/AuNPs.

• Sử dụng hợp chất saponin và tannic acid tinh khiết nhằm kiểm soát độ phân tán của AgNPs/AuNPs.

• Phát triển carbon spheres từ tiền chất saponin và tannic acid: lần đầu sử dụng saponin và tannic acid làm tiền chất tổng hợp carbon spheres bằng phương pháp vi sóng nhằm cố định các hạt AgNPs/AuNPs.

• Chiến lược vật liệu phân tầng AgNPs (hoặc AuNPs)@Cs@GO: xây dựng cấu trúc neo giữ đa tầng giúp tăng độ phân tán, hạn chế kết tụ và nâng cao độ bền cũng như hiệu năng xúc tác - kháng khuẩn.

• Phát triển các hệ nanozyme hiệu năng cao: xây dựng bốn hệ nanozyme AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO, AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO có độ nhạy cao trong định lượng hydrogen peroxide và ascorbic acid, có hoạt tính kháng khuẩn mạnh.

CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM

2.1 Quy trình tổng hợp composite MNPs@Cs@GO

Quy trình tổng hợp vật liệu được thiết kế gồm các bước chính như sau. Trước hết, các hạt cầu carbon được tổng hợp từ tiền chất tannic acid (TA) hoặc saponin (SA) bằng phương pháp vi sóng, sử dụng hệ thống MARS 6 (CEM, Hoa Kỳ). Hệ thống vi sóng MARS 6 có công suất tối đa 1800 W, tương ứng với mức công suất 100% [1], [2].

Tiếp theo, các hạt AuNPs hoặc AgNPs được hình thành trực tiếp trên bề mặt Cs thông qua quá trình khử ion kim loại bởi lượng hợp chất hữu cơ dư và các nhóm chức trên Cs, cũng dưới tác động của vi sóng, tạo thành các hệ vật liệu MNPs@Cs. Các thông số ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp, bao gồm công suất vi sóng, thời gian phản ứng, tỉ lệ khối lượng giữa ion kim loại và hợp chất hữu cơ, cũng như nồng độ ion kim loại, đã được khảo sát nhằm xác định các điều kiện tổng hợp phù hợp. Cách tiếp cận này giúp hạn chế hiện tượng kết tụ của nano kim loại và cải thiện đáng kể độ ổn định phân tán của vật liệu.

Graphene oxide được tổng hợp từ graphite theo phương pháp Hummers cải tiến [3], sau đó được tích hợp vào hệ MNPs@Cs thông qua quá trình phối trộn với tỉ lệ được kiểm soát, hình thành hệ composite ba thành phần MNPs@Cs@GO. Trong cấu trúc composite thu được, GO đóng vai trò là nền mang hai chiều, góp phần phân tán đồng đều các hạt Cs mang MNPs, đồng thời tăng cường hiệu ứng hiệp đồng trong các quá trình xúc tác và kháng khuẩn.

2.2 Phân tích đặc trưng vật liệu

Các vật liệu tổng hợp được đặc trưng về hình thái, cấu trúc và tính chất bề mặt bằng các kỹ thuật phân tích hiện đại như XRD, FT-IR, FE-TEM, HR-TEM, TGA, DLS, EDS. Các kết quả phân tích này cũng là cơ sở để làm rõ mối liên hệ giữa điều kiện tổng hợp và đặc trưng cấu trúc của các hệ nanocomposite.

2.3 Đánh giá hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác của các vật liệu nanocomposite MNPs@Cs@GO được đánh giá thông qua khả năng xúc tác trong quá trình định lượng hydrogen peroxide và ascorbic acid [4]. Phương pháp xác định được xây dựng dựa trên hoạt tính xúc tác peroxidase-like của vật liệu, trong đó AuNPs hoặc AgNPs xúc tác quá trình phân rã H_2O_2 tạo thành các gốc hydroxyl (•OH), tiếp tục oxy hóa cơ chất 3,3,5,5-tetramethylbenzidine (TMB) thành dạng oxy hóa (TMB_{ox}) có màu xanh đặc trưng, với cực đại hấp thụ tại bước sóng 658 nm [5], [6].

Việc định lượng H_2O_2 được thực hiện thông qua đường chuẩn xây dựng từ mối quan hệ tuyến tính giữa độ hấp thụ tại 658 nm và nồng độ H_2O_2, cho phép xác định H_2O_2 trong các mẫu nước nuôi trồng thủy sản [7]. Đối với ascorbic acid, phương pháp được phát triển dựa trên khả năng khử mạnh của hợp chất này trong cùng hệ phản ứng TMB-H_2O_2-MNPs@Cs@GO. Ascorbic acid khử TMB_{ox} trở lại dạng TMB không màu và bị oxy hóa thành dehydroascorbic acid, làm suy giảm cường độ hấp thụ tại 658 nm; mức độ suy giảm tín hiệu tỷ lệ thuận với nồng độ ascorbic acid, từ đó cho phép định lượng hợp chất này trong các mẫu thực như sữa bột và thức ăn chăn nuôi. Độ chính xác của phương pháp được kiểm chứng bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao.

2.4 Khảo sát hoạt tính kháng khuẩn

Hoạt tính kháng khuẩn của các vật liệu nanocomposite được đánh giá bằng phương pháp khuếch tán trên môi trường thạch đối với hai chủng vi khuẩn đại diện là *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) và *Vibrio parahaemolyticus (*ATCC 17802) [8]. Vật liệu được khảo sát ở các nồng độ khác nhau và so sánh với các vật liệu thành phần cũng như mẫu đối chứng. Hiệu quả kháng khuẩn được đánh giá thông qua đường kính vùng ức chế và khả năng duy trì hiệu lực theo thời gian, qua đó làm rõ vai trò hiệp đồng giữa MNPs, Cs và GO trong hệ composite.

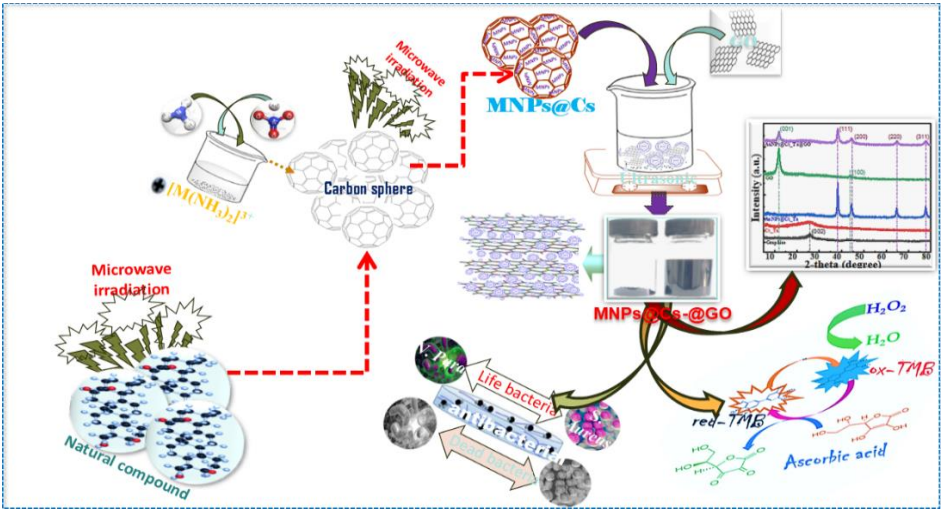
CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Cơ sở hình thành và tổng hợp vật liệu MNPs@Cs@GO

Các phương pháp tổng hợp nano kim loại theo hướng tiếp cận xanh sử dụng dịch chiết thực vật đã cho thấy khả năng tạo ra vật liệu có hoạt tính xúc tác và kháng khuẩn đáng kể. Tuy nhiên, do thành phần hóa học phức tạp và khó kiểm soát, việc sử dụng dịch chiết thực vật thô thường dẫn đến sự đa phân tán kích thước, hình thành pha phụ và xu hướng kết tụ của các hạt nano, gây hạn chế về độ ổn định và khả năng tái lặp của vật liệu.

Kết quả khảo sát thực nghiệm cho thấy các kết quả tổng hợp AgNPs từ dịch chiết thực vật chịu chi phối chủ yếu bởi hai hợp chất hoạt tính là tannic acid và saponin. Tannic acid, với cấu trúc giàu nhóm phenolic –OH và carbonyl, đóng vai trò tác nhân khử hiệu quả đối với ion kim loại, trong khi saponin vừa tham gia quá trình khử vừa góp phần ổn định bề mặt hạt nano thông qua các tương tác hấp phụ. Trên cơ sở đó, luận án lựa chọn tannic acid và saponin tinh khiết nhằm đơn giản hóa và kiểm soát tốt hơn cơ chế khử ion Ag^{+} và Au^{3+}, đồng thời hạn chế sự hình thành pha phụ và hiện tượng kết tụ [9].

Trong chiến lược tổng hợp được đề xuất, tannic acid và saponin không chỉ được sử dụng làm tác nhân khử và ổn định nano kim loại, mà còn đóng vai trò tiền chất tạo hạt cầu carbon bằng phương pháp vi sóng. Các hạt nano AgNPs và AuNPs được hình thành và cố định trực tiếp trên nền carbon spheres, sau đó được tích hợp với graphene oxide nhằm tạo cấu trúc composite đa tầng MNPs@Cs@GO có độ phân tán cao, độ bền tốt và hiệu ứng hiệp đồng trong các quá trình xúc tác và kháng khuẩn. Quy trình tổng hợp và ứng dụng vật liệu được minh họa khái quát trong hình 3.1.



Hình 3.1 Sơ đồ biểu diễn quá trình tổng hợp và ứng dụng vật liệu composite MNPs@Cs@GO

3.2 Khảo sát sự ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp

Các điều kiện tổng hợp có vai trò quyết định đến sự hình thành pha tinh thể, cấu trúc và độ ổn định phân tán của vật liệu nanocomposite MNPs@Cs@GO. Trong nghiên cứu này, các thông số chính của phương pháp vi sóng như công suất, thời gian phản ứng, tỉ lệ muối kim loại/tác nhân khử, nồng độ ion kim loại và hàm lượng GO được khảo sát có hệ thống nhằm tối ưu hóa cấu trúc và độ bền vật liệu. Sự hình thành pha kim loại được đánh giá bằng XRD, trong khi độ ổn định keo tụ được theo dõi thông qua giá trị thế zeta.

Đối với hệ AgNPs@Cs-TA@GO, điều kiện tổng hợp tối ưu được xác định tại công suất vi sóng 50%, thời gian 2 phút, với tỉ lệ $AgNO_3$/tannic acid = 1:5. Ở điều kiện này, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Ag^0 xuất hiện rõ ràng, đồng thời vật liệu đạt độ ổn định phân tán cao khi bổ sung 20% GO.

Hệ AgNPs@Cs-SA@GO yêu cầu năng lượng cao hơn; điều kiện phù hợp nhất là công suất vi sóng 70%, thời gian phản ứng 5 phút, với hàm lượng GO 20%, cho thấy sự hình thành hoàn chỉnh của pha Ag^0 và cấu trúc composite ổn định.

Đối với các hệ AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO, quá trình khử Au^{3+} diễn ra hiệu quả tại nồng độ Au^{3+} = 1,0 mM. Điều kiện tối ưu được xác định lần lượt là 50%, 5 phút đối với hệ dùng tannic acid và 70%, 5 phút đối với hệ dùng saponin, kết hợp với 20% GO, giúp kiểm soát tốt sự tạo mầm, hạn chế kết tụ và nâng cao độ ổn định phân tán của vật liệu.

Bảng 3.1. Kết quả khảo sát điều kiện tổng hợp hệ vật liệu

Vật liệu	Điều kiện tổng hợp phù hợp				
	Công suất vi sóng	Thời gian	Tỉ lệ Ag^+/tiền chất	Nồng độ Au^{3+}	Tỉ lệ GO/vật liệu 2 thành phần
AgNPs@Cs-TA@GO	50%	2 phút	1 : 5	-	20%
AgNPs@Cs-SA@GO	70%	5 phút	1 : 5	-	20%
AuNPs@Cs-TA@GO	50%	5 phút	-	1,0 mM	20%
AuNPs@Cs-SA@GO	70%	5 phút	-	1,0 mM	20%

Nhìn chung, mặc dù cùng được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng, mỗi hệ MNPs@Cs@GO yêu cầu các điều kiện tổng hợp đặc trưng, phản ánh sự khác biệt về bản chất của tác nhân khử cũng như ion kim loại sử dụng. Trên cơ sở các điều kiện phù hợp thu được (trình bày trong Bảng 3.1), các vật liệu composite ba thành phần được tổng hợp lại và tiếp tục được đặc trưng cấu trúc, đồng thời khảo sát hiệu năng xúc tác và kháng khuẩn trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.3 Các đặc trưng hoá lý của vật liệu

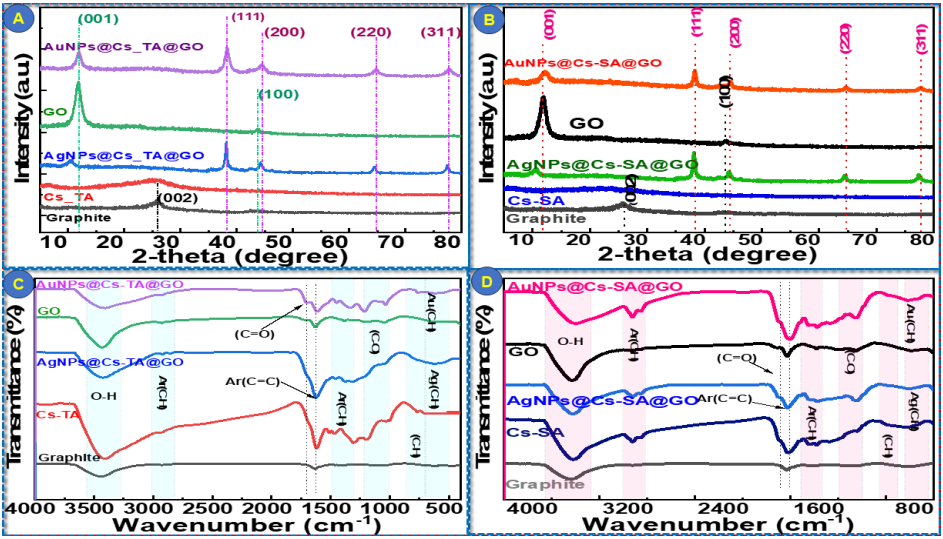
Kết quả phân tích cấu trúc và hình thái cho thấy cả bốn hệ vật liệu MNPs@Cs@GO đều hình thành nanocomposite ba thành phần. Trong các hệ vật liệu này, các hạt nano kim loại được neo giữ hiệu quả trên bề mặt các hạt cầu carbon và phân bố trên nền graphene oxide.

Giản đồ XRD của các mẫu MNPs@Cs@GO (Hình 3.2A, B) trước hết cho thấy sự xuất hiện rõ ràng của các peak nhiễu xạ đặc trưng cho pha kim loại. Cụ thể, đối với các mẫu chứa AgNPs, các peak tại $2\theta \approx 38{,}18°$, 44,38°, 64,50° và 77,44° tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (111), (200), (220) và (311) của bạc kim loại. Tương tự, các mẫu chứa AuNPs thể hiện các peak tại $2\theta \approx 38{,}1°$, 44,3°,

64,5° và 77,4°, đặc trưng cho các mặt phẳng tinh thể (111), (200), (220) và (311) tương ứng của vàng kim loại. Sự xuất hiện của các peak nhiễu xạ đặc trưng khẳng định sự hình thành pha kim loại có cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt (FCC), đồng thời cho thấy không tồn tại các pha tinh thể tạp chất trong vật liệu.

Bên cạnh đó, trong các giản đồ XRD xuất hiện một dải nhiễu xạ rộng trong vùng $2\theta \approx 25 \div 35°$, đặc trưng hạt cầu carbon. Việc không quan sát thấy các peak nhiễu xạ sắc nét của Cs cho thấy cấu trúc chủ yếu ở trạng thái vô định hình, phù hợp với cơ chế hình thành carbon từ các tiền chất hữu cơ dưới tác động của vi sóng.

Ngoài ra, các mẫu MNPs@Cs@GO đều xuất hiện đỉnh nhiễu xạ rộng tại $2\theta \approx 10,78°$, đặc trưng cho mặt phẳng (001) của graphene oxide. Đỉnh này xuất hiện thay thế cho đỉnh (002) của graphite ban đầu tại $2\theta \approx 25,24°$, chứng tỏ quá trình oxy hóa và tách lớp graphite để tổng hợp GO đã diễn ra thành công.



Hình 3.2 Giản đồ XRD (A, B) và phổ FT-IR (C, D) của các hệ composite MNPs@Cs@GO.

Phổ FT-IR của các vật liệu thành phần và composite AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO, AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO cho thấy sự khác biệt rõ rệt về thành phần hóa học bề mặt, đồng thời cung cấp bằng chứng quan trọng cho sự hình thành và ổn định của các hệ nanocomposite ba thành phần (Hình 3.2 C, D). Ở tất cả các mẫu, dải hấp thụ rộng trong vùng 3766 ÷ 3420 cm^{-1} (hoặc xấp xỉ 3421 cm^{-1}) được quy cho dao động kéo giãn của các nhóm hydroxyl (O–H), phản ánh sự hiện diện phổ biến của các nhóm chức chứa oxy có nguồn gốc từ graphene oxide, tannic acid, saponin và carbon spheres. Ngoài ra, các dải hấp thụ đặc trưng tại khoảng 2925 ÷ 2840 cm^{-1} (dao động kéo giãn C–H thơm), 1620 ÷ 1625 cm^{-1} (dao động C=C thơm hoặc C=O liên hợp), 1378 ÷ 1360 cm^{-1} và 1250 ÷ 1050 cm^{-1} (dao động C–O của epoxy và alkoxy) được ghi nhận đồng thời trong các mẫu Cs-TA, Cs-SA và các composite, khẳng định sự tồn tại của hệ nhóm chức hữu cơ phong phú trên bề mặt vật liệu.

Đối với các hạt cầu carbon Cs-TA và Cs-SA, phổ FT-IR thể hiện rõ các nhóm hydroxyl, carbonyl và ether có nguồn gốc từ các hợp chất sinh học tự nhiên. Các nhóm chức này đóng vai trò then chốt trong quá trình tổng hợp hạt nano kim loại, vừa là tác nhân khử ion Ag^{+}/Au^{3+}, vừa là các tâm phối trí ổn định các hạt nano kim loại thông qua tương tác Ag–O hoặc Au–O. Sau khi hình thành AgNPs hoặc AuNPs trên nền Cs, cường độ các dải O–H và C=O trong phổ FT-IR của AgNPs@Cs-TA, AgNPs@Cs-SA và AuNPs@Cs-TA, AuNPs@Cs-SA đều suy giảm rõ rệt, cho thấy sự tham gia trực tiếp của các nhóm chức này vào quá trình khử và cố định kim loại. Hiện tượng này phù hợp với các cơ chế tạo phức Ag–O và Au–O đã được báo cáo trong các hệ sử dụng polyphenol và saponin làm chất khử sinh học.

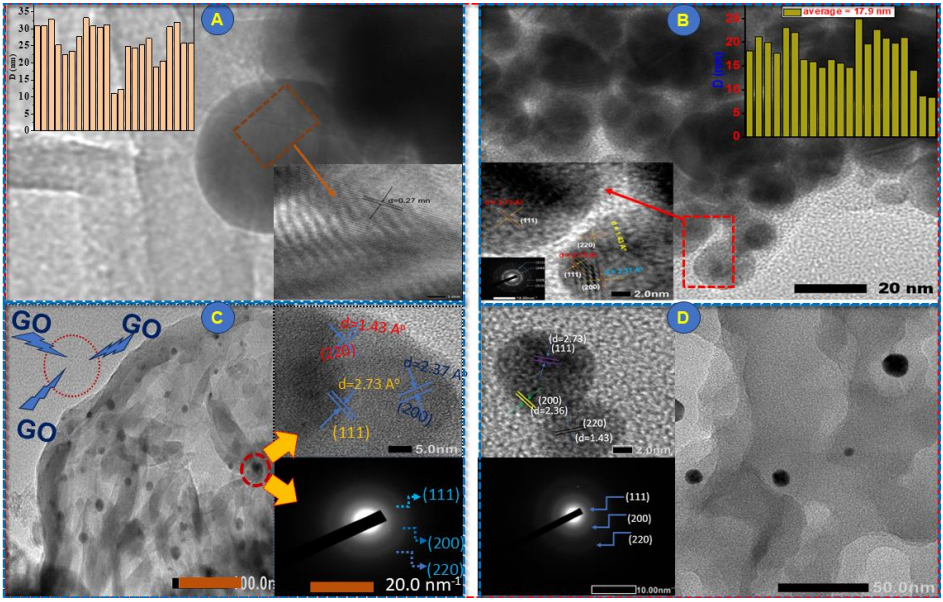
Khi kết hợp với GO để tạo thành các composite MNPs@Cs@GO, phổ FT-IR cho thấy sự xuất hiện đồng thời các dải đặc trưng của GO, bao gồm dao động O–H, C=O và C–O, tuy nhiên với cường độ giảm và có sự dịch chuyển nhẹ vị trí peak so với GO tinh khiết. Đặc biệt, sự suy giảm cường độ các đỉnh GO trong

các composite AgNPs@Cs-TA@GO và AgNPs@Cs-SA@GO phản ánh sự suy giảm số lượng các nhóm chức oxy hóa tự do trên bề mặt GO do tương tác với các hạt nano kim loại neo trên Cs. Trong hệ AuNPs@Cs-SA@GO, sự dịch chuyển băng dao động C=O từ khoảng 1620 cm^{-1} xuống gần 1600 cm^{-1} cho thấy sự hình thành tương tác hydro hoặc liên kết hóa học yếu giữa các nhóm chức oxy của GO và bề mặt carbon spheres, góp phần tăng cường độ bền liên pha của composite.

Mặc dù FT-IR không phải là kỹ thuật đặc trưng để xác định trực tiếp liên kết kim loại, sự xuất hiện của các dao động yếu trong vùng 800 ÷ 500 cm^{-1} (được quy cho dao động Au–(C–H) hoặc Au–O) cùng với sự biến đổi cường độ và vị trí các peak đặc trưng của TA, SA và GO đã gián tiếp xác nhận sự hình thành và cố định hiệu quả của AgNPs và AuNPs trong các hệ composite. Những biến đổi phổ FT-IR quan sát được phù hợp với nhiều báo cáo trước đây về các hệ GO–MNPs và vật liệu dựa trên polyphenol/saponin, trong đó sự giảm cường độ, dịch chuyển và làm rộng peak được xem là dấu hiệu của tương tác bề mặt và sự neo giữ hạt nano kim loại trên nền carbon.

Hình 3.3 trình bày ảnh TEM, HR-TEM và SAED của bốn hệ nanocomposite gồm: AgNPs@Cs-TA@GO (A), AgNPs@Cs-SA@GO (B), AuNPs@Cs-TA@GO (C) và AuNPs@Cs-SA@GO (D), qua đó làm rõ cấu trúc vi mô, mức độ phân tán và đặc trưng tinh thể của các hạt nano kim loại trong nền composite.

Ở Hình 3.3A, ảnh TEM của hệ AgNPs@Cs-TA@GO cho thấy các hạt AgNPs dạng hình cầu được neo giữ bên trong bề mặt các hạt cầu carbon Cs-TA, trong khi các tấm GO xuất hiện dưới dạng các vùng sáng, mỏng bao quanh và đóng vai trò liên kết, ổn định cấu trúc composite. Ảnh HR-TEM phóng đại cho thấy rõ các vân tinh thể với khoảng cách mạng d ≈ 0,27 nm, đặc trưng cho mặt (111) của cấu trúc FCC của bạc kim loại. Biểu đồ phân bố kích thước chèn trong hình cho thấy AgNPs có kích thước trung bình khoảng 21 nm, chứng tỏ quá trình tạo mầm và tăng trưởng hạt được kiểm soát tốt trong môi trường Cs-TA và GO.



Hình 3.3 Ảnh TEM, HR-TEM và SAEDcủa các hệ composite: AgNPs@Cs-TA@GO (A), AgNPs@Cs-SA@GO (B), AuNPs@Cs-TA@GO (C) và AuNPs@Cs-SA@GO (D).

Hình 3.3B mô tả hệ AgNPs@Cs-SA@GO, trong đó các hạt AgNPs phân bố bên trong các quả cầu carbon từ saponin (Cs-SA), đồng đều hơn so với hệ Cs-TA. Các AgNPs quan sát được có kích thước trung bình khoảng 17,9 nm, nhỏ hơn so với hệ AgNPs@Cs-TA@GO, cho thấy vai trò điều hòa kích thước mạnh hơn của Cs-SA. Ảnh HR-TEM cho thấy rõ các vân tinh thể với khoảng cách d ≈ 0,237 nm và 0,143 nm, tương ứng với các mặt (111) và (220) của AgNPs. Các vòng nhiễu xạ SAED chèn trong hình thể hiện rõ các vòng đồng tâm gán cho các mặt (111), (200) và (220), xác nhận AgNPs tồn tại ở trạng thái đa tinh thể với cấu trúc FCC ổn định.

Đối với hệ AuNPs@Cs-TA@GO (Hình 3.3C), ảnh TEM cho thấy các hạt AuNPs tối màu có kích thước trong khoảng 6 ÷ 17 nm, phân bố đồng đều trong khối carbon hình cầu và trên bề mặt các tấm graphene oxide. Ảnh HR-TEM quan sát

được các vân tinh thể rõ nét với khoảng cách mạng d ≈ 2,73 Å, 2,37 Å và 1,43 Å, lần lượt tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200) và (220) của vàng kim loại có cấu trúc FCC. Ảnh SAED thể hiện các vòng nhiễu xạ sắc nét, xác nhận AuNPs có độ kết tinh cao.

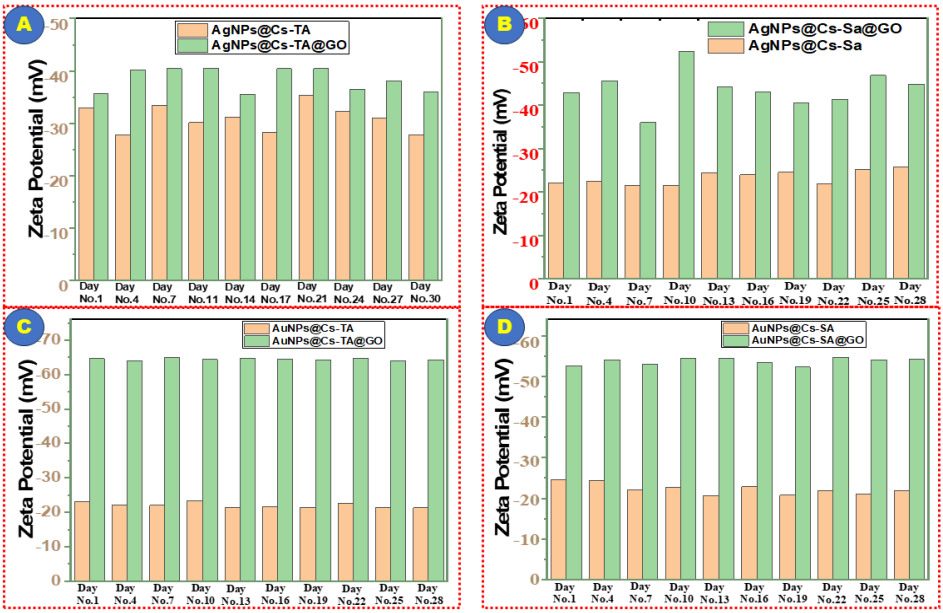
Hình 3.3D trình bày ảnh TEM và HR-TEM của hệ AuNPs@Cs-SA@GO. Các hạt AuNPs được nhận diện dưới dạng các đốm tối nhỏ, phân bố đồng đều bên trong và trên bề mặt các quả cầu Cs-SA, đồng thời gắn trên các lớp GO mỏng. Kích thước AuNPs cũng nằm trong khoảng 6 ÷ 17 nm, cho thấy hiệu quả kiểm soát quá trình khử và tăng trưởng hạt của Cs-SA kết hợp với GO. Ảnh HR-TEM cho thấy rõ các vân tinh thể với khoảng cách mạng d ≈ 0,27 nm, 0,23 nm và 0,14 nm, tương ứng với các mặt (111), (200) và (220) của AuNPs. Ảnh SAED thể hiện các vòng nhiễu xạ liên tục, phù hợp với cấu trúc đa tinh thể FCC của vàng.

Nhìn chung, các ảnh TEM, HR-TEM và SAED trong Hình 3.3 đã chứng minh rõ ràng sự hình thành thành công của các hệ nanocomposite ba thành phần, trong đó Cs-TA/Cs-SA đóng vai trò khung carbon neo giữ và phân tán hạt nano kim loại, còn GO hoạt động như giá đỡ cấu trúc và hạn chế sự kết tụ của MNPs@Cs. Sự phân bố đồng đều, kích thước nano nhỏ và cấu trúc tinh thể hoàn chỉnh của AgNPs và AuNPs là cơ sở quan trọng để giải thích hiệu năng xúc tác và kháng khuẩn cao của các vật liệu trong các nghiên cứu tiếp theo.

Thế zeta không chỉ phản ánh điện tích bề mặt ban đầu mà còn là chỉ số quan trọng đánh giá độ ổn định keo theo thời gian của các hệ vật liệu nano. Tất cả các hệ nghiên cứu đều mang thế zeta âm; tuy nhiên, độ lớn và khả năng duy trì ổn định phụ thuộc rõ rệt vào bản chất kim loại (Ag hoặc Au), tác nhân ổn định (Cs-TA hoặc Cs-SA) và đặc biệt là sự hiện diện của GO.

Đối với các hệ AgNPs@Cs-TA và AgNPs@Cs-TA@GO (Hình 3.4A), thế zeta âm được duy trì tương đối ổn định trong 30 ngày. Trong đó, hệ AgNPs@Cs-TA@GO luôn có giá trị âm lớn hơn đáng kể (-37 đến -42 mV) và hầu như không

suy giảm theo thời gian, cho thấy lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt được bảo toàn tốt. Ngược lại, hệ không chứa GO có giá trị thấp hơn và dao động lớn hơn, phản ánh lớp ổn định bề mặt kém bền.



Hình 3.4 Biểu đồ so sánh thế zeta của các hệ vật liệu trong 30 ngày

Xu hướng này thể hiện rõ hơn ở các hệ sử dụng SA (Hình 3.4B). AgNPs@Cs-SA chỉ đạt thế zeta khoảng -22 đến -27 mV, nằm gần ngưỡng ổn định keo và tiềm ẩn nguy cơ kết tụ khi lưu trữ dài ngày. Khi có mặt GO, hệ AgNPs@Cs-SA@GO cho giá trị thế zeta âm vượt trội (-38 đến -50 mV) và duy trì gần như không đổi trong 28 ngày, chứng tỏ vai trò quan trọng của GO trong việc tăng cường và duy trì ổn định bề mặt lâu dài.

Sự khác biệt về độ ổn định được thể hiện rõ nhất ở các hệ chứa AuNPs (Hình 3.4C, D). Hệ AuNPs@Cs-TA@GO cho giá trị thế zeta rất cao và ổn định quanh -63 đến -65 mV trong suốt thời gian khảo sát. Ngược lại, hệ AuNPs@Cs-TA không chứa GO chỉ đạt -21 đến -24 mV, cho thấy khả năng ổn định keo hạn chế.

Tương tự, AuNPs@Cs-SA@GO duy trì thế zeta ổn định trong khoảng -53 đến -56 mV, cao hơn rõ rệt so với hệ AuNPs@Cs-SA (-21 đến -25 mV), nhưng thấp hơn hệ sử dụng TA. Điều này phản ánh sự khác biệt về cấu trúc hóa học giữa TA (polyphenol đa chức) và SA (ít nhóm chức ion hóa), ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng duy trì điện tích bề mặt lâu dài.

Nhìn chung, các hệ MNPs@Cs@GO đều duy trì thế zeta âm lớn và gần như không đổi trong khoảng 30 ngày, khẳng định rằng sự kết hợp giữa carbon spheres và GO tạo nên một chiến lược ổn định bề mặt bền vững cho nano kim loại. Đặc tính này đóng vai trò nền tảng trong việc nâng cao hiệu suất của vật liệu trong các ứng dụng xúc tác, phân tích định lượng và kháng khuẩn.

3.4 Hoạt tính kháng khuẩn

Hoạt tính kháng khuẩn của các hệ MNPs@Cs@GO được đánh giá trên hai chủng vi khuẩn đại diện là *Staphylococcus aureus* và *Vibrio parahaemolyticus*. *V. para* là vi khuẩn Gram âm, dạng trực khuẩn cong, có khả năng di động nhờ roi đơn cực, phân bố phổ biến trong môi trường nước biển và nước lợ. Đây là một trong những tác nhân hàng đầu gây ngộ độc thực phẩm liên quan đến hải sản, đặc biệt đối với các sản phẩm sống hoặc chưa được chế biến nhiệt đầy đủ.

Trong khi đó, *S. aureus* là vi khuẩn Gram dương và được xem là một trong những tác nhân gây bệnh nguy hiểm và phổ biến nhất ở người. Loài vi khuẩn này thường tồn tại như một vi sinh vật thường trú trên da và niêm mạc mũi của khoảng 20 ÷ 30% dân số khỏe mạnh. *S. aureus* có khả năng gây ra nhiều bệnh lý với mức độ nghiêm trọng khác nhau, bao gồm nhiễm trùng da và mô mềm, viêm phổi, viêm nội tâm mạc, viêm xương tủy cũng như nhiễm trùng huyết.

Kết quả cho thấy cả bốn hệ MNPs@Cs@GO đều thể hiện khả năng ức chế rõ rệt đối với hai chủng vi khuẩn khảo sát, hoạt tính vượt trội so với các vật liệu thành phần riêng lẻ. Trong cùng điều kiện thí nghiệm, các hệ composite tạo ra vùng ức chế lớn và ổn định hơn so với Cs, GO đơn lẻ và các dung dịch muối kim loại,

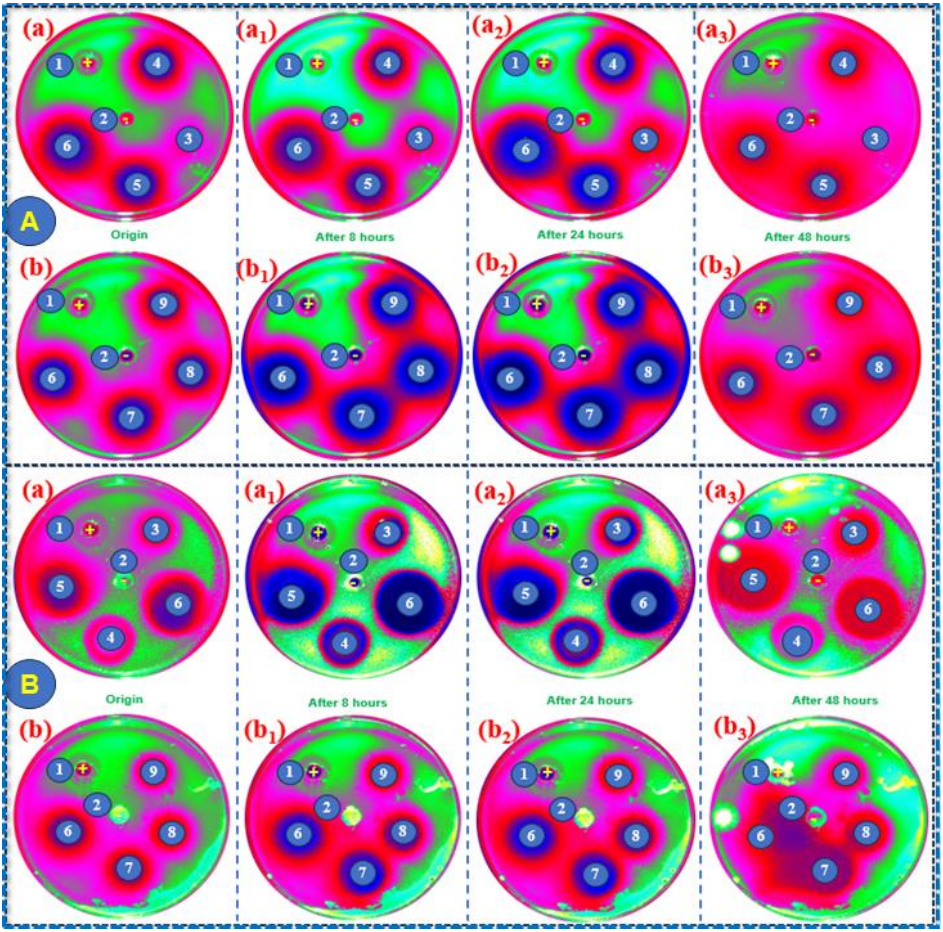
khẳng định sự tồn tại của hiệu ứng hiệp đồng giữa các pha cấu thành. Cs đóng vai trò khung mang, GO cải thiện độ phân tán và khả năng tiếp xúc bề mặt, trong khi MNPs cung cấp các tâm kháng khuẩn hoạt động, giúp nâng cao hiệu quả và độ bền kháng khuẩn của vật liệu.

Nhìn chung, các hệ vật liệu chứa AgNPs thể hiện hoạt tính kháng khuẩn mạnh hơn rõ rệt so với các hệ chứa AuNPs đối với cả *S. aureus* và *V. para*. Hiệu quả này chủ yếu được quy cho khả năng giải phóng ion Ag^+ từ AgNPs, kết hợp với sự phân tán đồng đều trên nền carbon spheres và GO từ đó làm tăng mật độ cũng như khả năng tiếp xúc của các tâm kháng khuẩn với tế bào vi khuẩn. Ngược lại, đối với các hệ AuNPs, hoạt tính kháng khuẩn chủ yếu liên quan đến tương tác bề mặt giữa AuNPs và màng tế bào vi khuẩn, trong đó GO đóng vai trò hỗ trợ ổn định phân tán và tăng diện tích tiếp xúc của vật liệu. Sự khác biệt này phản ánh rõ ảnh hưởng của bản chất kim loại đến cơ chế cũng như cường độ kháng khuẩn của các hệ nanocomposite.

Bảng 3.2. So sánh hiệu quả kháng khuẩn của các vật liệu composite

Vật liệu	Vùng ức chế (mm)	
	S. aureus	*V. para*
AgNPs@Cs-TA@GO	49,3±0,17	46,1±0,11
AgNPs@Cs-SA@GO	32,3 ± 0,19	28,7 ± 0,19
AuNPs@Cs-TA@GO	48,7±0,23	46,3±0,19
AuNPs@Cs-SA@GO	23,3 ± 0,14	25,6 ± 0,17

Kết quả minh họa trong Hình 3.5 cho thấy khả năng ức chế sự phát triển của *S. aureus* (A) và *V. para* (B), trong đó các ảnh (a, a_1–a_3) tương ứng với hệ AgNPs@Cs-TA@GO và các thành phần cấu thành, được ghi nhận sau 48 giờ nuôi cấy. Bảng 3.2 tổng hợp và so sánh định lượng hiệu quả kháng khuẩn của các hệ vật liệu đối với hai chủng vi khuẩn nghiên cứu.



Hình 3.5 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *S. aureus* (A) và *V. para* (B): (a, a_1-a_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) $AgNO_3$ 1%, (4) Cs-TA 20%, (5) AgNPs@Cs-TA 50 ppm, và (6) AgNPs@Cs-TA@GO 50 ppm; (b, b_1-b_3) vòng ức chế của AgNPs@Cs-TA@GO ở các nồng độ khác nhau: (6) 25 ppm, (7) 12,5 ppm, (8) 6,25 ppm, (9) 4,25 ppm. Vùng xanh đậm ở trung tâm thể hiện khuếch tán của vật liệu composite, vùng hồng-đỏ biểu thị khả năng ức chế kháng khuẩn mạnh, và vùng xanh lá tương ứng với khu vực vi khuẩn phát triển.

Nhìn chung, sự tích hợp các hạt nano kim loại với carbon spheres và graphene oxide không chỉ nâng cao độ ổn định cấu trúc và độ bền phân tán của vật liệu mà còn tạo ra hiệu ứng hiệp đồng rõ rệt trong hoạt tính kháng khuẩn. Các hệ nanocomposite MNPs@Cs@GO thể hiện khả năng ức chế vi sinh vượt trội so với các vật liệu thành phần riêng lẻ, trong đó các hệ chứa AgNPs cho hiệu quả nổi bật nhất. Những đặc tính này cho thấy tiềm năng ứng dụng cao của vật liệu trong các lĩnh vực xử lý môi trường, kiểm soát vi sinh và phát triển các hệ vật liệu kháng khuẩn tiên tiến.

3.5 Hoạt tính xúc tác

3.5.1 Đánh giá hoạt tính xúc tác

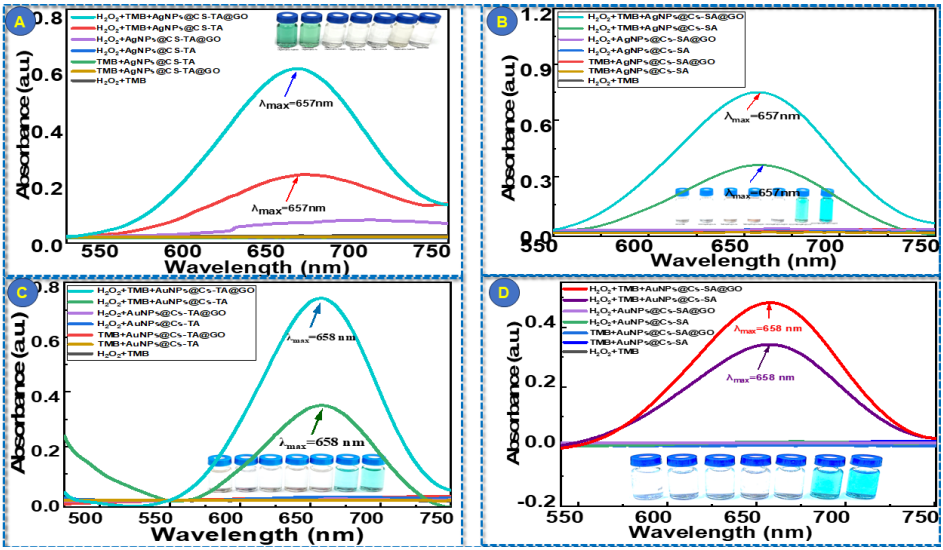
Hoạt tính xúc tác peroxidase-like của các vật liệu composite được đánh giá thông qua phản ứng oxy hóa TMB bằng H_2O_2. Trong sự hiện diện của composite chứa nano kim loại, TMB bị H_2O_2 oxy hóa tạo thành sản phẩm TMB_{ox} có màu xanh lam đặc trưng, với cực đại hấp thụ tại $\lambda = 657$ nm. Cường độ hấp thụ tại bước sóng này phản ánh trực tiếp hiệu suất xúc tác cho phản ứng giữa TMB và H_2O_2 của vật liệu composite.

Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác peroxidase-like cho thấy phản ứng oxi hóa TMB chỉ xảy ra hiệu quả khi đồng thời có mặt H_2O_2 và vật liệu nanocomposite ba thành phần MNPs@Cs@GO (Hình 3.6). Các hệ phản ứng riêng lẻ như TMB + H_2O_2, TMB + MNPs@Cs, TMB + MNPs@Cs@GO hoặc H_2O_2 kết hợp riêng rẽ với từng vật liệu đều cho tín hiệu hấp thụ rất thấp và không xuất hiện dải hấp thu đặc trưng của sản phẩm oxi hóa TMB. Điều này chứng tỏ bản thân các thành phần riêng lẻ không đủ khả năng xúc tác cho phản ứng trong điều kiện khảo sát.

Ngược lại, khi kết hợp đầy đủ ba yếu tố H_2O_2 - TMB - MNPs@Cs@GO, tất cả các hệ composite chứa AgNPs và AuNPs đều xuất hiện dải hấp thu rõ rệt tại vùng 657 ÷ 658 nm, đặc trưng cho sản phẩm oxi hóa TMB_{ox}, đồng thời dung dịch nhanh chóng chuyển sang màu xanh lam. Hiện tượng này khẳng định hoạt tính peroxidase-like chỉ được kích hoạt khi tồn tại cấu trúc composite ba thành phần,

trong đó các hạt nano kim loại đóng vai trò tâm xúc tác, còn Cs và GO đảm nhiệm chức năng hỗ trợ và khuếch đại hiệu quả xúc tác.

So sánh giữa các hệ hai thành phần (MNPs@Cs) và ba thành phần (MNPs@Cs@GO) cho thấy sự hiện diện của graphene oxide đóng vai trò quyết định trong việc nâng cao hiệu suất xúc tác. GO không chỉ giúp cải thiện độ phân tán của các quả cầu carbon mang MNPs, hạn chế hiện tượng kết tụ, mà còn tạo ra mạng dẫn truyền electron hiệu quả nhờ cấu trúc lớp và các nhóm chức chứa oxy. Các quả cầu carbon đóng vai trò như lớp đệm trung gian, giúp neo giữ và phân bố đồng đều các hạt nano kim loại, từ đó duy trì mật độ tâm hoạt động cao và ổn định trong suốt quá trình phản ứng.



Hình 3.6 Độ đặc hiệu xúc tác peroxidase-like của các hệ composite MNPs@Cs@GO trong phản ứng TMB-H_2O_2

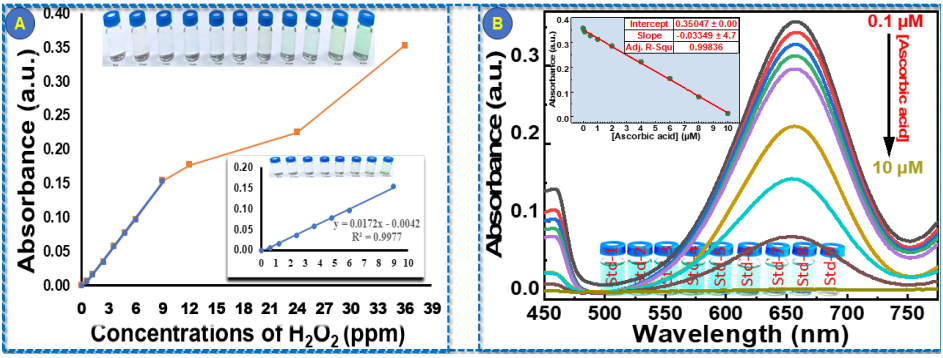
Đối với cả hai kim loại Ag và Au, các thí nghiệm đối chứng đều cho thấy chỉ những hệ chứa MNPs mới thể hiện khả năng xúc tác, khẳng định vai trò trung tâm của MNPs trong cơ chế peroxidase-like. Tuy nhiên, hiệu suất xúc tác chỉ đạt

mức cao khi các hạt nano kim loại được tích hợp với Cs và GO, cho thấy rõ hiệu ứng hiệp đồng cấu trúc của hệ ba thành phần. Cấu trúc phân cấp MNPs-Cs-GO không chỉ đảm bảo tính đặc hiệu của phản ứng (chỉ xúc tác khi có đủ TMB và H_2O_2) mà còn nâng cao tốc độ phản ứng và cường độ tín hiệu quang học.

Như vậy, các kết quả cho thấy hoạt tính xúc tác peroxidase-like của bốn vật liệu MNPs@Cs@GO không đơn thuần là tổng của các thành phần riêng lẻ, mà xuất phát từ sự phối hợp chặt chẽ giữa tâm xúc tác kim loại, khung carbon sphere và mạng graphene oxide. Tính đặc hiệu cao cùng hiệu suất xúc tác vượt trội của hệ composite ba thành phần là cơ sở quan trọng cho các ứng dụng phân tích màu, cảm biến sinh học và phát hiện H_2O_2 trong các hệ thực phẩm và môi trường.

3.5.2 Ứng dụng phân tích hàm lượng H_2O_2 trong nước và ascorbic acid trong sữa bột, thức ăn chăn nuôi

Dựa trên hoạt tính xúc tác giống peroxidase của các hệ nanocomposite MNPs@Cs@GO, phương pháp UV-Vis được phát triển cho định lượng hydrogen peroxide và ascorbic acid thông qua phản ứng oxy hóa TMB. Các đường chuẩn thu được đều cho mối quan hệ tuyến tính tốt giữa tín hiệu hấp thụ và nồng độ chất phân tích, với hệ số tương quan $R^2 > 0,99$, phản ánh độ ổn định và độ lặp lại cao của hệ xúc tác (hình 3.7).



Hình 3.7 Khoảng tuyến tính đường chuẩn để định lượng H_2O_2 và ascorbic acid.

Đối với hydrogen peroxide, các hệ AgNPs@Cs@GO cho phép định lượng H_2O_2 trong khoảng nồng độ khảo sát với giới hạn phát hiện đạt 0,2 ppm. Trong đó, hệ AgNPs@Cs-TA@GO thể hiện độ nhạy cao hơn so với hệ sử dụng saponin, thể hiện qua độ dốc đường chuẩn lớn hơn. Phương pháp được kiểm chứng trên mẫu nước nuôi trồng thủy sản, cho kết quả hàm lượng hydrogen peroxide nằm trong khoảng đặc trưng của mẫu khảo sát, với độ thu hồi đạt 89,6 ÷ 103,2% và độ lệch chuẩn tương đối (RSD) nhỏ hơn 5%. Kết quả phân tích phù hợp tốt với phương pháp chuẩn độ $KMnO_4$, với sai lệch giữa hai phương pháp không đáng kể.

Đối với ascorbic acid, các hệ AuNPs@Cs@GO được sử dụng dựa trên khả năng ức chế phản ứng oxy hóa TMB bởi hydrogen peroxide. Các đường chuẩn thu được có giới hạn phát hiện đạt 0,03 ÷ 0,04 µM (bảng 3.3), trong đó hệ AuNPs@Cs-TA@GO cho tín hiệu ổn định và độ lặp lại cao hơn so với hệ sử dụng saponin.

Bảng 3.3 Kết quả khảo sát LOD, khoảng tuyến tính đường chuẩn của các hệ vật liệu composite MNPs@Cs@GO

Vật liệu	Cơ chất	LOD	Khoảng tuyến tính	R^2
AgNPs@Cs-TA@GO	H_2O_2	0,2 ppm	0,6 ÷ 9,0 ppm	0,9977
AgNPs@Cs-SA@GO	H_2O_2	0,2 ppm	0,6 ÷ 9,0 ppm	0,9973
AuNPs@Cs-TA@GO	AA	0,03 µM	0,1 ÷ 10 µM	0,9988
AuNPs@Cs-SA@GO	AA	0,04 µM	0,1 ÷ 10 µM	0,9901

Khi áp dụng phân tích hàm lượng ascorbic acid trong các mẫu sữa bột và thức ăn chăn nuôi, kết quả cho độ lệch chuẩn tương đối (RSD) nhỏ hơn 6%, phù hợp với giá trị công bố của nhà sản xuất. Kết quả phân tích được kiểm chứng bằng phương pháp HPLC cho thấy độ tương đồng cao, chứng tỏ phương pháp UV-Vis sử dụng các hệ nanocomposite MNPs@Cs@GO làm xúc tác có độ chính xác và độ tin cậy khi áp dụng cho phân tích mẫu thực.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Luận án đã nghiên cứu có hệ thống việc tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng các hệ vật liệu nanocomposite ba thành phần AuNPs/AgNPs-hạt cầu carbon-graphene oxide. Kết quả cho thấy đã xây dựng thành công quy trình tổng hợp bốn hệ vật liệu MNPs@Cs@GO bằng phương pháp vi sóng kết hợp khuấy siêu âm, sử dụng tannic acid và saponin vừa làm tác nhân khử vừa làm tiền chất tạo hạt cầu carbon. Các vật liệu thu được có cấu trúc ổn định, phân tán đồng đều và độ bền keo cao ($|\zeta| > 30$ mV).

Các kết quả đặc trưng hóa lý đã xác nhận sự hình thành cấu trúc nanocomposite ba thành phần, trong đó các hạt AuNPs và AgNPs được neo giữ hiệu quả trên nền Cs và phân tán đồng đều trên GO.

Các nanocomposite thể hiện hoạt tính xúc tác giả peroxidase mạnh, cho phép phát triển phương pháp UV-Vis để định lượng H_2O_2 (LOD ≈ 0,2 ppm) và ascorbic acid (LOD đạt 0,03 - 0,04 μM), với kết quả phân tích mẫu thực phù hợp với phương pháp HPLC tham chiếu. Bên cạnh đó, các vật liệu MNPs@Cs@GO cho thấy hoạt tính kháng khuẩn mạnh đối với *Staphylococcus aureus* và *Vibrio parahaemolyticus*, với vùng ức chế đạt 23,3 ÷ 49,3 mm và hiệu lực duy trì đến 48 giờ.

Các kết quả thu được đã làm rõ mối quan hệ cấu trúc - tính chất - hiệu năng của hệ vật liệu MNPs@Cs@GO, góp phần mở rộng tiềm năng ứng dụng của vật liệu nano xanh trong phân tích môi trường, thực phẩm và nuôi trồng thủy sản.

2. Kiến nghị

Từ các kết quả đạt được, luận án kiến nghị nghiên cứu tích hợp vật liệu nanocomposite vào các nền tảng phân tích như cảm biến giấy, vi lỏng hoặc điện cực nano nhằm phát triển các hệ phân tích nhanh và tiện dụng, đồng thời định hướng triển khai ứng dụng ở quy mô pilot và sản xuất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A. A. Jalil, "Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles as a colorimetric sensor for hydrogen peroxide †," *RSC Advances*, pp. 6815-6822, 2024, doi: 10.1039/d3ra07775f.

[2] M. N. Rashed *et al.*, "Microwave assisted green synthesis of silver nanoparticles using *Trigonella Hamosa L* . plant extract for the photodegradation of some water pollutants," *scientific reports*, pp. 1-18, 2025, https://doi.org/10.1038/s41598-025-21112-4.

[3] M. Chen *et al.*, "Materials Science & Engineering C FePt nanoparticles-decorated graphene oxide nanosheets as enhanced peroxidase mimics for sensitive response to H_2O_2," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 90, no. March, pp. 610-620, 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.05.004.

[4] H. Ullah *et al.*, "Silver-zinc oxide-doped hydroxyapatite nanocomposite: an efficient peroxidase nanozyme for the colorimetric detection of ascorbic acid," *RSC Advances*, pp. 30302-30311, 2025, doi: 10.1039/d5ra04709a

[5] S. Morteza *et al.*, "Iron pyrite nanocrystals as a sustainable nanozyme for colorimetric detection of ceftriaxone sodium in environmental samples," *Scientific Reports*, 15, pp. 1-9, 2025. https://doi.org/10.1038/s41598-025-01998-w.

[6] P. Wu *et al.*, "Multimetallic nanoparticles decorated metal- organic framework for boosting peroxidase- like catalytic activity and its application in point-of-care testing," *J Nanobiotechnology*, pp. 1-12, 2023. https://doi.org/10.1186/s12951-023-01946-8.

[7] Y. Bao *et al.*, "Metal-doped carbon nanoparticles with intrinsic peroxidase-like activity for colorimetric detection," *Journal of Materials Chemistry B*, pp. 296-304, 2019, doi: 10.1039/c8tb02404a

[8] M. M. S. M. Sabee *et al.*, "Gentamicin loaded PLA microspheres susceptibility against staphylococcus aureus and escherichia coli by kirby-bauer and micro-dilution methods," in *AIP Conference Proceedings*, Sep. 2020, vol. 2267. doi: 10.1063/5.0017438.

[9] T. Long *et al.*, "Size-dependent catalytic and antibacterial effects of phytogenically synthesized silver nanoparticles," *Kuwait J. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 100366, 2025, doi: 10.1016/j.kjs.2025.100366.