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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ

THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH, NĂM 2026

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

Chủ tịch hội đồng: PGS.TS. Trần Nguyễn Minh Ân
Phản biện 1: PGS.TS. Lê Minh Viễn
Phản biện 2: PGS.TS. Cao Xuân Thắng
Uỷ viên 1: PGS.TS. Đoàn Văn Hồng Thiện
Uỷ viên 2: PGS.TS. Phạm Nguyễn Kim Tuyến
Uỷ viên 3: PGS.TS. Cao Văn Hoàng
Thư ký: PGS.TS. Nguyễn Quốc Thắng

NGƯỜI HƯỚNG DẪN:
1. PGS.TS. Đoàn Văn Đạt
2. GS.TS. Lê Văn Tán

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của bản thân tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Đoàn Văn Đạt và GS.TS. Lê Văn Tán. Các số liệu và kết quả nghiên cứu trong luận án là trung thực, được các đồng tác giả cho phép sử dụng viết và báo cáo luận án tiến sĩ các cấp. Mọi tham khảo và trích dẫn từ các nguồn tài liệu khác đều đã được ghi rõ và đầy đủ theo quy định.

Tác giả luận án

Phan Thanh Long

TÓM TẮT LUẬN ÁN

Luận án trình bày nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng các hệ vật liệu composite ba thành phần dựa trên hạt nano kim loại (AuNPs hoặc AgNPs), hạt cầu carbon (Cs) và graphene oxide (GO). Hai hợp chất tự nhiên là tannic acid và saponin được sử dụng vừa như tác nhân khử ion kim loại, vừa như tiền chất tạo carbon spheres, góp phần xây dựng quy trình tổng hợp theo hướng tiếp cận xanh, an toàn và thân thiện môi trường. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp vi sóng kết hợp khuấy siêu âm được khảo sát để tìm các điều kiện phù hợp nhằm tạo ra bốn hệ vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO, AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO với kích thước hạt đồng đều, phân tán tốt và độ ổn định cao.

Các vật liệu tổng hợp được phân tích đặc trưng hoá lý bằng các phương pháp: XRD, FT-IR, SEM, TEM/HR-TEM, TGA, DLS và EDS. Kết quả chứng minh cấu trúc nanocomposite ba thành phần được hình thành rõ ràng, trong đó các hạt AuNPs, AgNPs được phân bố đồng nhất trên nền Cs và GO. Sự kết hợp này tạo nên hiệu ứng hiệp đồng: Cs giúp cố định và hạn chế kết tụ hạt nano, trong khi GO tăng diện tích bề mặt hoạt động, cải thiện truyền electron và nâng cao độ bền của hệ vật liệu.

Các vật liệu nanocomposite thể hiện hoạt tính xúc tác vượt trội thông qua phản ứng oxy hóa 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine bởi hydrogen peroxide. Dựa trên đặc tính này, luận án đã phát triển hai ứng dụng phân tích: (i) định lượng hydrogen peroxide trong nước nuôi trồng thủy sản và (ii) định lượng ascorbic acid trong sữa bột và thức ăn chăn nuôi bằng phương pháp so màu UV-Vis. Kết quả cho thấy phương pháp được phát triển có giới hạn phát hiện thấp, độ tuyến tính rộng, tính đặc hiệu cao và được kiểm chứng với kỹ thuật HPLC hoặc phương pháp chuẩn độ truyền thống.

Bên cạnh khả năng xúc tác, các nanocomposite còn cho thấy hoạt tính kháng khuẩn mạnh đối với *Staphylococcus aureus (S. aureus)* và *Vibrio parahaemolyticus (V. para)*. Hiệu quả kháng khuẩn của các vật liệu ba thành phần đều vượt trội so với các thành phần đơn lẻ, cho thấy rõ vai trò cộng hưởng của hạt nano kim loại, Cs và GO trong composite.

ABSTRACT

The dissertation presents the synthesis and application of ternary composite materials based on AuNPs, AgNPs, porous carbon spheres, and GO. Two natural compounds, tannic acid and saponin, were employed both as reducing agents for metal ions and as precursors for carbon sphere formation, contributing to the development of a green, safe, and environmentally friendly synthetic approach. The factors influencing the microwave-assisted and ultrasound-enhanced synthesis were investigated to identify optimized conditions for producing four material systems AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO, AuNPs@Cs-TA@GO, and AuNPs@Cs-SA@GO with uniform particle sizes, good dispersibility, and high stability.

The synthesized materials were characterized using XRD, FT-IR, SEM, TEM/HR-TEM, TGA, DLS, and EDS. The results confirmed the successful formation of well-defined ternary nanocomposites, in which AuNPs and AgNPs were homogeneously distributed on the Cs and GO matrices. This configuration generated a synergistic effect: carbon spheres acted to anchor and prevent aggregation of metal nanoparticles, while graphene oxide provided a high active surface area, enhanced electron transfer, and improved the overall stability of the material systems.

The nanocomposites exhibited outstanding catalytic performance in the oxidation of TMB by hydrogen peroxide. Based on this property, the dissertation developed two analytical applications: (i) quantification of hydrogen peroxide in aquaculture water and (ii) determination of ascorbic acid in powdered milk and animal feed using UV-Vis colorimetry. The results demonstrated low detection limits, wide linear ranges, high specificity, and strong agreement with HPLC or conventional titration methods.

In addition to their catalytic capability, the nanocomposites showed potent antibacterial activity against *S. aureus* and *V. para*. The antibacterial effects of the ternary materials were markedly superior to those of their individual components, highlighting the synergistic contributions of metal nanoparticles, Cs, and GO in generating strong reactive oxygen species and disrupting bacterial cell membranes.

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất đến tất cả những người đã đồng hành và hỗ trợ tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án này.

Trước tiên, tôi muốn bày tỏ lòng biết ơn đến hai người Thầy: PGS.TS Đoàn Văn Đạt và GS.TS. Lê Văn Tán. Với kiến thức uyên bác, những kinh nghiệm quý báu và hơn hết là ngọn lửa đam mê nghiên cứu khoa học cùng sự tận tình giúp đỡ học trò bằng cả tấm chân tình, hai Thầy đã giúp tôi có được những kiến thức chuyên môn vô cùng quý giá, những góc nhìn sâu sắc về đề tài nghiên cứu của mình. Trong suốt quá trình thực hiện luận án, hai thầy luôn đồng hành, tận tình chỉ bảo, giúp tôi vượt qua muôn vàn khó khăn, thử thách.

Tôi chân thành cảm ơn Ban chủ nhiệm khoa Công nghệ Hoá học -Trường Đại học Công nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh đã tạo mọi điều kiện thuận lợi, luôn giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin gửi lời tri ân tới các đồng nghiệp tại Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm và Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng Thành Phố Hồ Chí Minh, các Thầy Cô giáo Khoa Công nghệ Hoá học - Trường Đại học Công nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh đã luôn ủng hộ tôi về mặt tinh thần, hỗ trợ tôi trong việc nghiên cứu.

Tôi cũng biết ơn các Thầy, Cô trong Hội đồng đã dành thời gian quý báu để đọc, đánh giá và có những góp ý chân thành, giúp tôi hoàn thiện luận án của mình tốt hơn.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn gia đình, bạn bè và những người thân yêu đã luôn động viên và khích lệ tinh thần tôi trong suốt thời gian học tập và hoàn thiện luận án.

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN i
TÓM TẮT LUẬN ÁN ii
LỜI CẢM ƠN iv
MỤC LỤC v
DANH MỤC HÌNH ẢNH viii
DANH MỤC BẢNG xiii
DANH MỤC VIẾT TẮT xiv
PHẦN MỞ ĐẦU 1
1. Lý do chọn đề tài 1
2. Mục tiêu nghiên cứu 2
2.1 Mục tiêu chung: 2
2.2 Mục tiêu cụ thể: 2
3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu 3
3.1 Đối tượng nghiên cứu: 3
3.2 Phạm vi nghiên cứu: 3
4. Hướng tiếp cận nghiên cứu 3
5. Nội dung nghiên cứu 4
6. Điểm mới của luận án 4
7. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn 5
8. Cấu trúc luận án 5
CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN TÀI LIỆU 7
1.1 Vật liệu nano kim loại quý 7
1.1.1 AuNPs 8
1.1.2 AgNPs 10
1.1.3 Phương pháp tổng hợp AuNPs, AgNPs 11
1.1.3.1 Một số phương pháp tổng hợp phổ biến 11
1.1.3.2 Phương pháp tổng hợp theo hướng tiếp cận xanh 13

1.2 Vật liệu composite trên cơ sở AuNPs, AgNPs 15
1.2.1 Hạt cầu carbon.....15
1.2.2 Graphene oxide 17
1.3 Hiện tượng plasmon bề mặt cục bộ.....18
1.4 Hợp chất nguồn gốc tự nhiên trong tổng hợp nano kim loại và carbon spheres.19
1.4.1 Tannic acid 20
1.4.2 Saponin.....21
1.5 Hoạt tính peroxidase-like và cơ chế kháng khuẩn 22
1.6 Một số vi khuẩn gây bệnh thường gặp.....23
1.6.1 *Staphylococcus aureus* 23
1.6.2 *Vibrio parahaemolyticus* 25
1.7 Hợp chất Hydrogen peroxide và Ascorbic acid 27
1.7.1 Hợp chất Hydrogen peroxide 27
1.7.2 Hợp chất Ascorbic acid 28
1.8 Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước 30
CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM.....34
2.1 Nguyên vật liệu, thiết bị và dụng cụ 34
2.2 Quy trình tổng hợp composite MNPs@Cs@GO 36
2.2.1 Tổng hợp hạt cầu carbon.....36
2.2.2 Tổng hợp hạt nano kim loại quý trên nền carbon spheres 36
2.2.2.1 Tổng hợp vật liệu AuNPs@Cs 36
2.2.2.2 Tổng hợp vật liệu AgNPs@Cs 37
2.2.3 Tổng hợp graphene oxide và tích hợp MNPs@Cs@GO 37
2.2.3.1 Tổng hợp graphene oxide.....37
2.2.3.2 Tích hợp MNPs@Cs@GO.....38
2.3 Phân tích đặc trưng vật liệu.....38
2.4 Đánh giá hoạt tính xúc tác.....39
2.4.1 Khảo sát hoạt tính peroxidase-like.....39
2.4.2 Định lượng dư lượng hydrogen peroxide trong nước nuôi trồng thủy sản.....40

2.4.3 Định lượng ascorbic acid 42
2.5 Khảo sát hoạt tính kháng khuẩn 43
CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....45
3.1 Cơ sở hình thành và kết quả tổng hợp vật liệu MNPs@Cs@GO 45
3.2 Khảo sát sự ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp 49
3.3 Các đặc trưng hoá lý của vật liệu 63
3.3.1 Đặc trưng về hình thái 63
3.3.2 Đặc trưng về cấu trúc 76
3.3.3 Phân tích thành phần hóa học và phân bố nguyên tố 84
3.3.4 Đánh giá độ bền nhiệt 93
3.3.5 Độ ổn định của vật liệu theo thời gian 96
3.4 Hoạt tính kháng khuẩn 99
3.4.1 Khả năng kháng khuẩn của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO 99
3.4.2 Khả năng kháng khuẩn của vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO 101
3.4.3 Khả năng kháng khuẩn của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO 104
3.4.4 Khả năng kháng khuẩn của vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO 107
3.5 Hoạt tính xúc tác 113
3.5.1 Đánh giá hoạt tính peroxidase - like của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO và AgNPs@Cs-SA@GO 113
3.5.2 Đánh giá hoạt tính peroxidase - like của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO 117
3.6 Ứng dụng phân tích dựa trên hoạt tính xúc tác 122
3.6.1 Định lượng hydrogen peroxide 122
3.6.2 Định lượng ascorbic acid 127
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....135
DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA NGHIÊN CỨU SINH 137
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....138
PHỤ LỤC 171
LÝ LỊCH KHOA HỌC

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 2.1 Sơ đồ biểu diễn quá trình tổng hợp và ứng dụng vật liệu composite MNPs@Cs@GO.....44

Hình 3.1 Giản đồ XRD (a) và phổ FT-IR (b) của DS-AgNPs và HH-AgNPs.....46

Hình 3.2 Ảnh TEM ở thang đo 100 nm và 50 nm của DS-AgNPs (a, b) và HH-AgNPs (a', b'). 47

Hình 3.3 Phân bố kích thước hạt và thế zeta của vật liệu DS-AgNPs (a, b) và HH-AgNPs (a', b').....48

Hình 3.4 Giản đồ XRD và thế zeta của AgNPs@Cs-TA được tổng hợp ở các điều kiện công suất vi sóng (a) và thời gian phản ứng (b) khác nhau.....51

Hình 3.5 Giản đồ XRD và thế zeta của AgNPs@Cs-TA được tổng hợp ở các tỉ lệ giữa $AgNO_3$ và tannic acid khác nhau (a) và (b) các tỉ lệ % GO với AgNPs@Cs-TA để tổng hợp AgNPs@Cs-TA@GO 52

Hình 3.6 Giản đồ XRD và thế zeta của AgNPs@Cs-SA được tổng hợp ở các điều kiện công suất vi sóng (a) và thời gian phản ứng (b) khác nhau.....54

Hình 3.7 Giản đồ XRD và thế zeta của AgNPs@Cs-SA được tổng hợp ở các tỉ lệ giữa $AgNO_3$ và saponin khác nhau (a) và (b) các tỉ lệ % GO với AgNPs@Cs-SA để tổng hợp AgNPs@Cs-SA@GO 55

Hình 3.8 Giản đồ XRD và thế zeta của AuNPs@Cs-TA được tổng hợp ở các điều kiện công suất vi sóng (a) và thời gian phản ứng (b) khác nhau.....57

Hình 3.9 Giản đồ XRD và thế zeta của AuNPs@Cs-TA được tổng hợp ở các nồng độ Au^{3+} khác nhau (a) và (b) các tỉ lệ % GO với AuNPs@Cs-TA để tổng hợp AuNPs@Cs-TA@GO 58

Hình 3.10 Giản đồ XRD và thế zeta của AuNPs@Cs-SA được tổng hợp ở các điều kiện công suất vi sóng (a) và thời gian phản ứng (b) khác nhau.....60

Hình 3.11 Giản đồ XRD và thế zeta của AuNPs@Cs-SA được tổng hợp ở các nồng độ Au^{3+} khác nhau (a) và (b) các tỉ lệ % GO với AuNPs@Cs-SA để tổng hợp AuNPs@Cs-SA@GO.....61

Hình 3.12 Ảnh SEM của (A) Cs-TA, (B) AgNPs@Cs-TA, (C) AgNPs@Cs-TA@GO; (D) ảnh TEM và (E) ảnh HR-TEM của AgNPs@Cs-TA@GO với độ phân giải lần lượt là 50 nm và 20 nm. 65

Hình 3.13 Ảnh SEM của (A) Cs-SA, (B) AgNPs@Cs-SA, (C, D) AgNPs@Cs-SA@GO ở các độ phóng đại khác nhau; (E) ảnh TEM của AgNPs@Cs-

SA@GO; và (F) ảnh HR-TEM của AgNPs@Cs-SA@GO với hình nhỏ chèn thể hiện mẫu nhiễu xạ vùng chọn (SAED) 68

Hình 3.14 Ảnh SEM của Cs-TA (A), AuNPs@Cs-TA (B), AuNPs@Cs-TA@GO (C); và TEM (D), HR-TEM (E), SAED (F) của AuNPs@Cs-TA@GO.....70

Hình 3.15 Ảnh SEM của Cs-SA (A), AuNPs@Cs-SA (B), AuNPs@Cs-SA@GO (C); TEM(D), HR-TEM (E) và ảnh SAED (F) của AuNPs@Cs-SA@GO....73

Hình 3.16 Giản đồ XRD và phổ FT-IR của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO và các vật liệu thành phần.....76

Hình 3.17 Giản đồ XRD và phổ FT-IR của vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO và các vật liệu thành phần.....79

Hình 3.18 Giản đồ XRD và phổ FT-IR của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO và các vật liệu thành phần.....81

Hình 3.19 Giản đồ XRD và phổ FT-IR của vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO và các vật liệu thành phần.....83

Hình 3.20 Phổ EDS và sự phân bố nguyên tố của AgNPs@Cs-TA@GO.....86

Hình 3.21 Phổ EDS và sự phân bố nguyên tố của AgNPs@Cs-SA@GO.....88

Hình 3.22 Phổ EDS và sự phân bố nguyên tố của AuNPs@Cs-TA@GO.....90

Hình 3.23 Phổ EDS và sự phân bố nguyên tố của AuNPs@Cs-SA@GO.....92

Hình 3.24 Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của các vật liệu.....95

Hình 3.25 Biểu đồ so sánh thế zeta của các hệ vật liệu sau 30 ngày 98

Hình 3.26 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *S. aureus*: (a, $a_1 \div a_3$) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (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) 4,16 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 100

Hình 3.27 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *V. para*: (a, a_1-a_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (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) 4,16 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 101

Hình 3.28 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *S. aureus*: (A÷A_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) $AgNO_3$, (4) Cs-SA, (5) AgNPs@Cs-SA, và (6) AgNPs@Cs-SA@GO; (B÷B_3) vòng ức chế của AgNPs@Cs-SA@GO ở các nồng độ khác nhau: (6) 50 ppm, (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25 ppm). Các vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, trong khi các vùng xanh lá chỉ ra khu vực vi khuẩn phát triển..102

Hình 3.29 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *V. para*: (A÷A_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) $AgNO_3$, (4) Cs-SA, (5) AgNPs@Cs-SA, và (6) AgNPs@Cs-SA@GO; (B÷B_3) vòng ức chế của AgNPs@Cs-SA@GO ở các nồng độ khác nhau: (6) 50 ppm, (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25 ppm). Các vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, trong khi các vùng xanh lá chỉ ra khu vực vi khuẩn phát triển mạnh 103

Hình 3.30 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *S. aureus*: (a÷a_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) Au^{3+}, (4) Cs-TA (20%), (5) AuNPs@Cs-TA (50 ppm), và (6) AuNPs@Cs-TA@GO (50 ppm); (b÷b_3) vòng ức chế của AuNPs@Cs-TA@GO ở các nồng độ khác nhau: (6) 50 ppm, (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25 ppm). Các vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, trong khi các vùng xanh lá chỉ ra khu vực vi khuẩn phát triển mạnh. 105

Hình 3.31 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *V. para*: (a÷a_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) Au^{3+} (50 ppm), (4) Cs-TA (20%), (5) AuNPs@Cs-TA (50 ppm), và (6) AuNPs@Cs-TA@GO (50 ppm); (b÷b_3) vòng ức chế của AuNPs@Cs-TA@GO ở các nồng độ khác nhau: (6) 50 ppm, (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25 ppm). Các vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, trong khi các vùng xanh lá chỉ ra khu vực vi khuẩn phát triển mạnh 106

Hình 3.32 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *S. aureus*: (a÷a_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) Au^{3+} (50 ppm), (4) Cs-SA (20%), (5)

AuNPs@Cs-SA (50 ppm), và (6) AuNPs@Cs-SA@GO (50 ppm); (b÷b_3) vòng ức chế của AuNPs@Cs-SA@GO ở các nồng độ khác nhau: (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25 ppm). Vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, vùng xanh lá chỉ ra khu vực vi khuẩn phát triển mạnh.....108

Hình 3.33 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *V. para*: (a÷a_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) Au^{3+} (50 ppm), (4) Cs-SA (20%), (5) AuNPs@Cs-SA (50 ppm), và (6) AuNPs@Cs-SA@GO (50 ppm); (b÷b_3) vòng ức chế của AuNPs@Cs-SA@GO ở các nồng độ khác nhau: (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25 ppm). Vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, trong khi các vùng xanh là khu vực vi khuẩn phát triển 110

Hình 3.34 Phổ hấp thụ UV-Vis của TMB bị oxy hóa: (a) ảnh hưởng của pH, (b) thời gian, (c) hàm lượng xúc tác, (d) tính đặc hiệu của hệ phản ứng. 115

Hình 3.35 Phổ hấp thụ UV-vis của dung dịch TMB bị oxy hóa: (A) ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác, (B) thời gian phản ứng, (C) pH dung dịch, (D) vai trò của chất loại bỏ gốc tự do, (E) tính đặc hiệu của hệ phản ứng.....116

Hình 3.36 Phổ UV-Vis của phản ứng giữa TMB và H_2O_2 bị ảnh hưởng bởi các yếu tố khác nhau: ảnh hưởng của nhiệt độ (A), pH của dung dịch đệm (B), khối lượng chất xúc tác (C), và thời gian phản ứng (D). Hình nhỏ bên trong: biểu diễn trực quan phản ứng so màu trong các hệ khác nhau.....118

Hình 3.37 Phổ UV-Vis của dung dịch TMB bị oxi hóa và các vật liệu thành phần khác nhau: (A) hàm lượng TMB, (B) hàm lượng H_2O_2 (C) các thành phần phản ứng khác nhau; (D) các chất bắt gốc tự do ảnh hưởng đến hoạt tính bắt chước peroxidase của vật liệu AuNPs@Cs- TA@GO 119

Hình 3.38 Phổ UV-Vis của phản ứng giữa TMB và H_2O_2 bị ảnh hưởng bởi các yếu tố khác nhau: Ảnh hưởng của nhiệt độ (A), pH (B), nồng độ red-TMB (C), nồng độ H_2O_2 (D), lượng chất xúc tác (E), và thời gian phản ứng (F). Hình nhỏ: biểu diễn trực quan của các phản ứng so màu khác nhau 120

Hình 3.39 Phổ UV-Vis của dung dịch với sự hiện diện của chất xúc tác với các thành phần phản ứng khác nhau(A), các chất bắt giữ gốc tự do (B) đối với hoạt tính peroxidase like của AuNPs@Cs-SA@GO.....121

Hình 3.40 Kết quả khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn làm việc định lượng H_2O_2 đối khi sử dụng 2 vật liệu làm chất xúc tác (a) vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO, (b) vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO.....126

Hình 3.41 Phổ UV-Vis của dung dịch TMB bị oxi hóa: (A) độ đặc hiệu của phương pháp; (B) Ảnh hưởng các chất gây nhiễu tiềm tàng khác nhau đối với hoạt tính xúc tác peroxidase của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO.....128

Hình 3.42 Kết quả khảo sát giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng để định lượng ascorbic acid khi sử dụng AuNPs@Cs-TA@GO làm chất xúc tác.....129

Hình 3.43 So sánh kết quả định lượng AA trong sữa bột bằng UV-vis sử dụng hệ AuNPs@Cs-TA@GO-TMB-H_2O_2 và bằng phương pháp HPLC 130

Hình 3.44 Kết quả khảo sát: (A) độ đặc hiệu của phương pháp; (B) Ảnh hưởng các chất gây nhiễu tiềm tàng khác nhau đối với hoạt tính peroxidase-like của vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO 132

Hình 3.45 Kết quả khảo sát đường chuẩn (A), LOD, LOQ (B) cho phương pháp định lượng AA trong mẫu thức ăn chăn nuôi bằng vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO.....133

Hình 3.46 So sánh kết quả định lượng AA trong mẫu thức ăn chăn nuôi bằng kỹ thuật so màu sử dụng AuNPs@Cs-SA@GO và bằng phương pháp HPLC...133

DANH MỤC BẢNG

Bảng 3.1 Kết quả kháng khuẩn của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO ở các nồng độ khác nhau và các vật liệu thành phần 99

Bảng 3.2 Kết quả kháng khuẩn của vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO ở các nồng độ khác nhau và các vật liệu thành phần. 104

Bảng 3.3 So sánh hoạt tính kháng khuẩn của AuNPs@Cs-TA@GO với nồng độ và thành phần khác nhau. 107

Bảng 3.4 So sánh hoạt tính kháng khuẩn của AuNPs@Cs-SA@GO với nồng độ và thành phần khác nhau 111

Bảng 3.5 Kết quả xác định LOD và LOQ của phương pháp định lượng H_2O_2 khi sử dụng AgNPs@Cs-TA@GO làm chất xúc tác. 123

Bảng 3.6 Kết quả xác định LOD và LOQ của phương pháp định lượng H_2O_2 khi sử dụng AgNPs@Cs-TA@GO làm chất xúc tác. 124

Bảng 3.7 So sánh LOD trong phương pháp định lượng H_2O_2 của AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO với một số vật liệu khác 125

Bảng 3.8 Kết quả ứng dụng vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO để định lượng hàm lượng H_2O_2 trong mẫu nước nuôi thuỷ sản. 126

Bảng 3.9 Kết quả ứng dụng vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO để định lượng hàm lượng H_2O_2 trong mẫu nước nuôi thuỷ sản. 127

Bảng 3.10 So sánh hiệu quả định lượng ascorbic acid với các công trình nghiên cứu đã được công bố. 131

Bảng 3.11 So sánh LOD ascorbic acid với các nghiên cứu đã công bố.....132

DANH MỤC VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Tên gọi tiếng anh	Tên gọi tiếng việt
AuNPs	Gold nanoparticles	Nano vàng
AgNPs	Silver nanoparticles	Nano bạc
AA	Ascorbic acid	Axit ascorbic
Cs	Carbon spheres	Quả cầu carbon
DLS	Dynamic light scattering	Tán xạ ánh sáng động
EDS	Energy dispersive X-ray Spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
FT-IR	Fourier transform infrared Spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
FWHM	Full Width at Half Maximum	Độ rộng toàn phần ở mức một nửa cực đại
GO	Graphene oxide	Graphene oxide
HR-TEM	High-resolution transmission electron microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao
HPLC	High-performance liquid chromatography	Hệ thống sắc ký hiệu năng cao
LOD	Limit of Detection	Giới hạn phát hiện
LOQ	Limit of Quantitation	Giới hạn định lượng
MNPs	Metallic nanoparticles	Nano kim loại
SEM	Scanning electron microscopy	Hiển vi điện tử quét
SA	Saponin	Saponin
SAED	Selected area diffraction	Nhiễu xạ điện tử vùng chọn
S. aureus	*Staphylococcus aureus*	Vi khuẩn tụ cầu vàng
TA	Tannic acid	Axit tannic
TMB	3,3′,5,5′-Tetramethylbenzidine	3,3′,5,5′-Tetramethylbenzidine
UV-Vis	UV-Vis spectrophotometer	Phổ hấp thu phân tử UV-Vis
V. para	*Vibrio parahaemolyticus*	Vi khuẩn tả biển
XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X

PHẦN MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong bối cảnh khoa học và công nghệ phát triển theo hướng xanh và bền vững, nhu cầu tạo ra các vật liệu nano vừa hiệu quả, vừa an toàn, thân thiện với môi trường đang trở nên cấp thiết hơn bao giờ hết. Nano bạc (AgNPs) và nano vàng (AuNPs) là hai hệ vật liệu có nhiều tính năng vượt trội như hoạt tính xúc tác mạnh, khả năng kháng khuẩn hiệu quả và tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong xử lý môi trường, công nghệ thực phẩm và y - sinh học. Tuy nhiên, phần lớn các phương pháp tổng hợp hiện nay vẫn dựa vào tác nhân khử hóa học độc hại, tạo phụ phẩm ô nhiễm và làm hạn chế việc triển khai vào các lĩnh vực liên quan đến sức khỏe con người và hệ sinh thái.

Những năm gần đây, các nghiên cứu theo hướng tiếp cận xanh từ hợp chất tự nhiên tuy phát triển mạnh nhưng chủ yếu mới dừng lại ở mức thử nghiệm. Nhiều thách thức vẫn chưa được giải quyết triệt để, gồm: (1) khó kiểm soát kích thước của hạt nano; (2) hiện tượng kết tụ làm suy giảm nghiêm trọng hoạt tính xúc tác và kháng khuẩn; (3) chưa có hệ vật liệu composite nào tận dụng đồng thời hợp chất tự nhiên để tạo hạt nano, chế tạo carbon spheres và xây dựng cấu trúc phân tán đa tầng trên graphene oxide (GO) nhằm tăng cường hoạt tính xúc tác và kháng khuẩn.

Trong thực tiễn, nhu cầu phát triển các vật liệu có khả năng ứng dụng trong phân tích và cảm biến điện hóa ngày càng gia tăng. Hydrogen peroxide (H_2O_2) và ascorbic acid (AA) là các hợp chất quan trọng trong lĩnh vực thực phẩm, dược phẩm và môi trường, do đó việc xác định chính xác hàm lượng các chất này có ý nghĩa lớn trong kiểm soát chất lượng và an toàn sản phẩm. Hiện nay, các phương pháp xác định H_2O_2 và AA như quang phổ UV-Vis, huỳnh quang, sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) và điện hóa đã được nghiên cứu rộng rãi. Tuy nhiên, nhiều phương pháp còn tồn tại hạn chế như chi phí cao, thời gian phân tích kéo dài hoặc yêu cầu thiết bị phức tạp. Vì vậy, việc phát triển các vật liệu nanocomposite có hoạt tính xúc tác và khả năng truyền electron cao để ứng dụng trong cảm biến điện hóa xác định H_2O_2 và AA là hướng nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Việt Nam hiện chưa có nhiều nghiên cứu hệ thống

về vật liệu nano kim loại-carbon-graphene oxide (MNPs@Cs@GO) dựa trên hợp chất thiên nhiên tinh khiết; đặc biệt chưa ghi nhận hướng tiếp cận nào đồng bộ từ khâu tổng hợp đến đánh giá ứng dụng thực tiễn. Khoảng trống này đòi hỏi một nghiên cứu có chiều sâu, kết hợp khoa học vật liệu, công nghệ nanozyme và ứng dụng môi trường.

Xuất phát từ yêu cầu khoa học và thực tiễn nêu trên, luận án "nghiên cứu tổng hợp composite nano vàng, bạc trên nền hạt cầu carbon và graphene oxide ứng dụng trong xúc tác và kháng khuẩn" được lựa chọn nhằm giải quyết đồng thời các vấn đề: tổng hợp theo hướng tiếp cận xanh, kiểm soát cấu trúc nano, nâng cao độ bền - độ phân tán, tối ưu hóa hoạt tính và phát triển vật liệu an toàn cho các ứng dụng các lĩnh vực liên quan đến sức khỏe con người và hệ sinh thái.

2. Mục tiêu nghiên cứu

2.1 Mục tiêu chung:

Tổng hợp được 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.

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 (peroxidase-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*.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

3.1 Đối tượng nghiên cứu:

- Các hệ vật liệu nanocomposite ba thành phần được cấu trúc từ AuNPs/AgNPs, hạt cầu carbon từ tannic acid hoặc saponin, và graphene oxide. Các nanocomposite này được tổng hợp nhằm khảo sát mối liên hệ giữa cấu trúc - tính chất - hiệu năng, đặc biệt tập trung vào khả năng xúc tác peroxidase và hoạt tính kháng khuẩn.

- Hoạt tính xúc tác của vật liệu, bao gồm: (i) phản ứng oxy hóa TMB bởi hydrogen peroxide để đánh giá hoạt tính peroxidase-like; (ii) phản ứng TMB-H_2O_2 để định lượng dư lượng hydrogen peroxide trong nước nuôi trồng thủy sản; và (iii) phản ứng giữa TMB-H_2O_2-ascorbic acid được ứng dụng để định lượng ascorbic acid trong mẫu sữa bột và thức ăn chăn nuôi.

- Một số chủng vi khuẩn gây bệnh thường gặp như *Staphylococcus aureus* (Gram dương) và *Vibrio parahaemolyticus* (Gram âm), được sử dụng để đánh giá hoạt tính kháng khuẩn của các vật liệu tổng hợp.

3.2 Phạm vi nghiên cứu:

- Khảo sát quy trình tổng hợp vật liệu composite trên cơ sở AuNPs, AgNPs gắn lên hạt cầu carbon và hợp chất graphene oxide.

- Nghiên cứu khả năng xúc tác (hoạt tính peroxidase-like; định lượng hydrogen peroxide trong nước nuôi trồng thuỷ sản; định lượng ascorbic acid trong sữa bột và thức ăn chăn nuôi).

- Nghiên cứu khả năng kháng khuẩn của vật liệu trên một số chủng vi khuẩn gây bệnh: *S. aureus, V. para.*

4. Hướng tiếp cận nghiên cứu

- ❖ Lựa chọn các hợp chất hữu cơ (tannic acid, saponin) làm tác nhân khử tổng hợp AgNPs/AuNPs đồng thời làm tiền chất tạo các quả cầu carbon.
- ❖ Tích hợp nano kim loại AgNPs, AuNPs trên các quả cầu carbon, sau đó kết hợp với GO để tăng độ phân tán.

❖ So sánh bốn vật liệu: AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO, AuNPs@Cs-TA@GO, AuNPs@Cs-SA@GO về hiệu năng xúc tác (hoạt tính peroxidase-like: định lượng hydrogen peroxide, định lượng ascorbic acid) và hiệu quả kháng khuẩn (*S. aureus*, *V. para*).

5. Nội dung nghiên cứu

❖ Nghiên cứu quy trình tổng hợp hệ vật liệu composite AuNPs@Cs@GO và AgNPs@Cs@GO bằng phương pháp microwave và khuấy siêu âm trên cơ sở sử dụng tannic acid và saponin làm tiền chất - chất khử - chất ổn định.

❖ Khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện thực nghiệm đến quá trình hình thành và độ ổn định của các hệ vật liệu composite.

❖ Phân tích đặc trưng cấu trúc, hình thái bề mặt, thành phần nguyên tố và tính chất hóa lý của vật liệu bằng các phương pháp phân tích hiện đại.

❖ Khảo sát hoạt tính xúc tác peroxidase-like của vật liệu thông qua hệ phản ứng TMB-H_2O_2.

❖ Xây dựng quy trình ứng dụng vật liệu để định lượng H_2O_2 trong nước nuôi trồng thủy sản và AA trong sữa bột, thức ăn chăn nuôi bằng phương pháp UV-Vis.

❖ Đánh giá hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu đối với các chủng vi khuẩn *S. aureus* và *V. para*.

6. Điểm mới của luận án

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

2. Chiến lược vật liệu phân tầng: Xây dựng thành công cấu trúc phân tầng MNPs@Cs@GO giúp tăng khả năng phân tán và neo giữ các hạt nano kim loại trên graphene oxide, hạn chế hiện tượng kết tụ, nâng cao độ bền và độ ổn định của vật liệu, đồng thời góp phần rút ngắn thời gian chế tạo và giảm năng lượng tiêu thụ.

3. 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.

7. Đóng góp của luận án

1. Đề xuất và xây dựng quy trình tổng hợp phù hợp cho vật liệu nanocomposite MNPs@Cs@GO, góp phần rút ngắn thời gian chế tạo, giảm năng lượng tiêu thụ và cải thiện độ ổn định của vật liệu.

2. Phát triển vật liệu AgNPs@Cs@GO và AgNPs@Cs-SA@GO làm cảm biến phát hiện H_2O_2 với giới hạn phát hiện 0,2 ppm; đồng thời ứng dụng thành công trong kiểm tra dư lượng H_2O_2 trong nước nuôi trồng thủy sản.

3. Phát triển các hệ AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO làm cảm biến phát hiện ascorbic acid với LOD tương ứng 0,03 và 0,04 µM, kết quả phân tích được kiểm chứng bằng phương pháp phân tích sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC).

4. Chứng minh 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 vùng ức chế 23,3 ÷ 49,3 mm và hiệu lực duy trì đến 48 giờ.

8. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

❖ 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 - kiểm nghiệm an toàn thực phẩm và bảo vệ sức khoẻ vật nuôi, thuỷ sản.

9. Cấu trúc luận án

Luận án được bố cục thành ba chương chính, cùng với phần mở đầu, kết luận - kiến nghị, nhằm trình bày một cách mạch lạc cơ sở lý thuyết, phương pháp luận, kết quả nghiên cứu và các định hướng phát triển nghiên cứu tiếp theo.

❖ Phần Mở đầu:

Trình bày bối cảnh, tính cấp thiết của hướng tổng hợp vật liệu theo hướng tiếp cận xanh bằng vật liệu nano kim loại quý, đồng thời làm rõ mục tiêu, phạm vi, ý nghĩa khoa học và ứng dụng của đề tài cùng các giả thuyết nghiên cứu đặt ra.

❖ Chương 1 - Tổng quan tài liệu:

Hệ thống hóa cơ sở khoa học về AuNPs, AgNPs, carbon spheres, graphene oxide, tannic acid và saponin, vai trò của chúng trong tổng hợp vật liệu, xúc tác, hoạt tính kháng khuẩn và đặc điểm các chủng vi sinh vật nghiên cứu; đồng thời tổng quan tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước, làm nền tảng lý thuyết cho luận án.

❖ Chương 2 - Thực nghiệm:

Mô tả chi tiết các vật liệu, hóa chất và thiết bị sử dụng; quy trình tổng hợp từng cấu phần (Cs, AgNPs/AuNPs, GO) và quy trình tạo nanocomposite ba thành phần; cùng hệ thống các phương pháp phân tích đặc trưng hoá lý của vật liệu và đánh giá hoạt tính xúc tác - kháng khuẩn. Nội dung chương bảo đảm tính minh bạch và khả năng tái lập của toàn bộ thí nghiệm.

❖ Chương 3 - Kết quả và thảo luận:

Trình bày kết quả tổng hợp bốn hệ nanocomposite; phân tích đặc trưng cấu trúc, hình thái, thành phần, độ bền nhiệt và độ ổn định của vật liệu; đánh giá hoạt tính xúc tác peroxidase-like, khả năng ứng dụng trong phân tích hydrogen peroxide, ascorbic acid và hoạt tính kháng khuẩn đối với một số chủng vi sinh vật gây bệnh, qua đó làm rõ mối tương quan giữa cấu trúc, tính chất và hiệu năng ứng dụng của vật liệu.

❖ Phần kết luận và kiến nghị:

Tóm lược các đóng góp khoa học cốt lõi của luận án, khẳng định giá trị ứng dụng của vật liệu, đồng thời đề xuất những định hướng nghiên cứu mở rộng trong tương lai.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1 Vật liệu nano kim loại quý

Trong số các vật liệu nano chức năng, vật liệu nano kim loại được xem là một lớp vật liệu đặc biệt nhờ sự kết hợp giữa kích thước nanomet và bản chất kim loại, dẫn đến những tính chất hóa - lý vượt trội so với vật liệu khối [1]. Ở kích thước nano, tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích tăng mạnh, làm gia tăng số lượng nguyên tử bề mặt ở trạng thái chưa bão hòa phối trí, từ đó kéo theo sự gia tăng năng lượng bề mặt, khả năng điều chỉnh cấu trúc điện tử và hoạt tính hóa học [2]. Nhờ những đặc điểm này, nano kim loại thể hiện khả năng tương tác mạnh với các phân tử phản ứng, hệ sinh học và môi trường xung quanh, tạo nền tảng cho nhiều ứng dụng quan trọng trong lĩnh vực kháng khuẩn, xúc tác và phân tích hóa học [3], [4].

Trong nhóm nano kim loại, nano kim loại quý (như Ag, Au, Pt, Pd) được quan tâm đặc biệt nhờ sự cân bằng thuận lợi giữa hoạt tính bề mặt cao và độ ổn định hóa học. So với nhiều nano kim loại chuyển tiếp, nano kim loại quý có khả năng chống oxy hóa tốt hơn, tính trơ tương đối cao và mức độ tương thích sinh học vượt trội, cho phép chúng duy trì hoạt tính lâu dài trong các môi trường hóa học và sinh học phức tạp [5]. Đồng thời, các tính chất điện tử đặc trưng của kim loại quý ở thang nanomet cho phép thúc đẩy hiệu quả các quá trình oxy hóa-khử, tạo oxy phản ứng (ROS) hoặc xúc tác các phản ứng hóa học quan trọng, đồng thời hạn chế sự suy giảm hiệu năng do ăn mòn hoặc biến đổi pha [6].

Một ưu điểm nổi bật khác của nano kim loại quý là khả năng điều chỉnh có chủ đích tính chất thông qua kiểm soát kích thước, hình dạng, thành phần và cấu trúc bề mặt, cũng như thông qua việc kết hợp với các vật liệu nền hoặc chất mang [7]. Điều này không chỉ giúp tối ưu hóa hiệu suất kháng khuẩn và xúc tác, mà còn mở rộng khả năng thiết kế các hệ vật liệu lai, đáp ứng yêu cầu ngày càng cao về độ ổn định, khả năng tái sử dụng và độ an toàn sinh học [8].

Trong số các nano kim loại quý đã được nghiên cứu, AgNPs và AuNPs là hai hệ vật liệu tiêu biểu và được khai thác rộng rãi nhất. AgNPs nổi bật với hoạt tính kháng khuẩn mạnh, phổ tác dụng rộng và cơ chế tác động đa chiều, trong khi AuNPs được đánh giá cao nhờ độ ổn định hóa học, khả năng điều chỉnh cấu trúc điện tử và tiềm năng ứng dụng đa dạng trong xúc tác, cảm biến và phân tích sinh học. Các vật liệu AgNPs và AuNPs cho thấy tiềm năng lớn trong phân tích các hợp chất vô cơ và hữu cơ, đặc biệt là hydrogen peroxide và acid ascorbic, thông qua hoạt tính xúc tác enzyme peroxidase-like và khả năng tăng cường truyền electron [9]. Do đó, việc trình bày và phân tích chuyên sâu đặc điểm cấu trúc, tính chất và ứng dụng của AgNPs và AuNPs là cần thiết, nhằm làm rõ vai trò trung tâm của hai hệ vật liệu này trong các nghiên cứu và ứng dụng nano kim loại quý hiện nay.

1.1.1 AuNPs

AuNPs thể hiện nhiều tính chất vật lý - hóa học đặc trưng khác biệt rõ rệt so với Au ở dạng khối. AuNPs sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn, tỷ lệ nguyên tử bề mặt cao và trạng thái điện tử bị biến đổi, từ đó dẫn đến sự xuất hiện của hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR) [10]. Những đặc điểm này giúp AuNPs tương tác mạnh với ánh sáng, điện tích và các phân tử sinh học, đồng thời tạo ra khả năng điều chỉnh linh hoạt các tính chất thông qua kiểm soát kích thước, hình dạng và cấu trúc bề mặt. Nhờ đó, AuNPs được xem là một trong những hệ nano kim loại quý tiêu biểu, có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong y sinh và xúc tác hóa học [11].

Trong lĩnh vực kháng khuẩn, AuNPs được ghi nhận có cơ chế tác động đa hướng, chủ yếu thông qua tương tác trực tiếp với màng tế bào và sự can thiệp vào cân bằng sinh hóa nội bào của vi khuẩn. Một số nghiên cứu cho thấy AuNPs có khả năng gây rối loạn cân bằng ion nội bào, làm suy giảm điện thế màng và phá vỡ tính toàn vẹn cấu trúc tế bào, dẫn đến hiện tượng chết tế bào theo cơ chế tương tự quá trình apoptosis [12], [13]. Đặc biệt, khi kết hợp với các kháng sinh như cefotaxime hoặc ciprofloxacin, AuNPs đóng vai trò như chất hiệp đồng, trong đó AuNPs gây mất cân bằng ion hóa trị hai nội bào, còn kháng sinh thúc đẩy quá trình tạo các gốc oxy phản ứng. Sự phối hợp này kích hoạt hàng loạt tín hiệu sinh học bất lợi cho vi khuẩn, bao

gồm mất điện thế màng, hoạt hóa protein tương tự caspase, biến dạng hình thái tế bào và phơi lộ phosphatidylserine trên màng ngoài. Ngoài ra, các nghiên cứu gần đây cho thấy việc phủ AuNPs lên bề mặt vật liệu cấy ghép y khoa giúp ức chế hiệu quả sự phát triển của vi khuẩn Gram dương và Gram âm; hiệu quả này còn được tăng cường đáng kể khi chiếu xạ hồng ngoại gần, nhờ hiệu ứng quang-nhiệt đặc trưng của AuNPs. Bên cạnh đó, AuNPs cũng thể hiện khả năng ức chế hình thành màng sinh học và tăng cường hiệu quả tiêu diệt vi khuẩn đa kháng, trong khi mức độ gây độc tế bào thấp do không giải phóng ion kim loại độc hại như nhiều nano kim loại khác, qua đó nâng cao tính an toàn và tiềm năng ứng dụng lâm sàng [14].

Bên cạnh ứng dụng y sinh, AuNPs còn nổi bật trong lĩnh vực xúc tác. Sự gia tăng mạnh số lượng nguyên tử bề mặt cùng với trạng thái điện tử đặc thù giúp AuNPs thể hiện hoạt tính xúc tác cao trong nhiều phản ứng hóa học quan trọng như oxy hóa-khử, hydrogen hóa, phản ứng ghép nối và các quá trình điện hóa. Việc phân tán AuNPs lên các chất mang thích hợp, chẳng hạn như oxit kim loại hoặc vật liệu carbon, cho phép kiểm soát hiệu quả sự phân bố hạt, mật độ điểm hoạt động và độ bền của xúc tác [15]. Đặc biệt, các cụm vàng siêu nhỏ hoặc cluster Au^{o}, với cấu trúc bị biến dạng hoặc ứng suất nội tại, được cho là tạo ra các tâm hoạt động đặc biệt, góp phần nâng cao hiệu suất xúc tác. Các nghiên cứu *in situ* cũng chỉ ra rằng sự biến dạng cấu trúc của AuNPs trong quá trình phản ứng có thể đóng vai trò quyết định đến hiệu năng xúc tác, ví dụ trong các phản ứng oxy hóa các hợp chất sinh học như ascorbic acid [16].

Trong những năm gần đây, nghiên cứu về AuNPs ngày càng được mở rộng theo hướng tổng hợp "xanh" và phát triển các hệ vật liệu đa chức năng [17]. Các phương pháp sử dụng dịch chiết thực vật giàu polyphenol, polysaccharide hoặc các hợp chất sinh học khác làm tác nhân khử và ổn định đã được áp dụng để tổng hợp AuNPs mà không cần sử dụng hóa chất độc hại [18]. Cách tiếp cận này không chỉ thân thiện với môi trường, mà còn tạo ra lớp phủ bề mặt sinh học tự nhiên, góp phần nâng cao độ ổn định keo, khả năng tương thích sinh học và hiệu quả kháng khuẩn của AuNPs [19], [20], [21]. Song song với đó, xu hướng phát triển các hệ Au-nanocomposite đang nhận được nhiều sự quan tâm, trong đó AuNPs được tích hợp lên các vật liệu dẫn điện

hoặc bán dẫn như graphene, oxide kim loại hoặc các cấu trúc mesoporous nhằm kiểm soát tốt hơn quá trình truyền điện tử, sự phân tán và độ ổn định cấu trúc [22]. Các hệ vật liệu như Au-CeO_2, Au-Ni/CeO_2 hay AuNPs phân tán trong silica mao quản đã được chứng minh có khả năng nâng cao hiệu suất xúc tác và khả năng tái sử dụng. Đồng thời, việc nghiên cứu các cluster vàng ở mức nguyên tử cũng mở ra hướng tiếp cận cơ bản để làm rõ mối quan hệ giữa cấu trúc nguyên tử và hoạt tính xúc tác, qua đó định hướng thiết kế vật liệu xúc tác hiệu quả và bền vững hơn [23], [24].

1.1.2 AgNPs

AgNPs thể hiện màu sắc đặc trưng trong dung dịch do hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ, trong đó màu sắc thay đổi từ vàng nhạt đến đỏ sẫm tùy thuộc vào kích thước hạt, hình dạng, trạng thái kết tụ và nồng độ phân tán. Đặc điểm quang học này không chỉ phản ánh trạng thái phân bố của AgNPs mà còn được khai thác trong các ứng dụng cảm biến và phân tích quang học.

Trong ứng dụng xúc tác, AgNPs được xem là một hệ xúc tác dị thể hiệu quả nhờ diện tích bề mặt riêng lớn, mật độ cao các tâm hoạt tính và khả năng tham gia mạnh vào các quá trình oxy hóa-khử. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh vai trò xúc tác của AgNPs trong các phản ứng hóa học quan trọng, bao gồm phản ứng epoxi hóa ethylene, phản ứng oxy hóa styrene và phản ứng khử 4-nitrophenol. Ngoài ra, trong các phản ứng biến đổi hợp chất hữu cơ và một số phản ứng cộng nucleophin, AgNPs thường được sử dụng như chất xúc tác nhờ khả năng oxy hóa cao và khả năng hoạt hóa cơ chất hiệu quả. Hiệu suất xúc tác của AgNPs phụ thuộc vào phương pháp tổng hợp, tiền xử lý bề mặt, cấu trúc tinh thể, cũng như bản chất và mật độ các tâm hoạt tính trên bề mặt hạt nano [25].

Bên cạnh ứng dụng xúc tác, khả năng kháng khuẩn mạnh là đặc trưng nổi bật và được nghiên cứu sâu rộng nhất của AgNPs. Ở kích thước nanomet, hiệu quả kháng khuẩn của bạc tăng lên đáng kể so với bạc ở dạng khối, cho phép tiêu diệt vi khuẩn ngay từ giai đoạn tiếp xúc ban đầu, trong khi ít gây ảnh hưởng đến các tế bào mô của cơ thể vật chủ ở nồng độ thích hợp [26]. Cơ chế kháng khuẩn của AgNPs được xem là đa

chiều và có sự phối hợp giữa tác động của bản thân hạt nano và các ion Ag^+ được giải phóng từ bề mặt bạc. Các ion Ag^+ tương tác trực tiếp với màng tế bào vi khuẩn, trong đó thành tế bào chứa các cấu trúc protein giàu peptidoglycan đóng vai trò quan trọng trong việc duy trì độ bền cơ học và điều hòa trao đổi chất. Sự tương tác này làm suy giảm khả năng vận chuyển oxy vào trong tế bào, từ đó ức chế quá trình hô hấp của vi khuẩn [27].

Ở mức độ phân tử, ion Ag^+ có ái lực mạnh với các nhóm chức chứa lưu huỳnh, đặc biệt là nhóm sulfhydryl (–SH) trong các enzyme tham gia vào chuỗi chuyển hóa oxy. Sự liên kết này làm bất hoạt enzyme, dẫn đến sự gián đoạn nghiêm trọng quá trình hô hấp tế bào và sản sinh năng lượng. Đồng thời, Ag^+ cũng có khả năng tương tác với các nhóm tích điện âm như carboxyl, phosphate và sulfohydryl trong các đại phân tử sinh học, tạo ra những biến đổi cấu trúc và chức năng của protein, lipid màng và acid nucleic. Kết quả là nhiều quá trình sống thiết yếu của vi khuẩn bị ức chế đồng thời, bao gồm tổng hợp thành tế bào, chức năng màng vận chuyển, hoạt động enzyme và quá trình sao chép ADN. Do bị tấn công trên nhiều vị trí cùng lúc, vi sinh vật khó hình thành cơ chế đề kháng, dẫn đến sự ức chế tăng trưởng hoặc tiêu diệt hoàn toàn tế bào vi khuẩn [28].

1.1.3 Phương pháp tổng hợp AuNPs, AgNPs

1.1.3.1 Một số phương pháp tổng hợp phổ biến

Việc lựa chọn phương pháp tổng hợp đóng vai trò quyết định trong việc kiểm soát kích thước, hình dạng, cấu trúc bề mặt và độ ổn định của các hạt nano kim loại quý như AuNPs và AgNPs. Trên thực tế, nhiều kỹ thuật tổng hợp khác nhau đã được phát triển, trong đó các phương pháp cơ học-vật lý, phương pháp hóa học ướt và các biến thể của chúng được sử dụng rộng rãi nhờ tính khả thi và hiệu quả trong phòng thí nghiệm cũng như ở quy mô lớn.

Một nhóm phương pháp được áp dụng sớm là các kỹ thuật cơ học và vật lý, trong đó vật liệu kim loại ban đầu được xử lý bằng các tác động năng lượng cao như nghiền bi, xử lý nhiệt hoặc cắt bằng tia laser để tạo ra các hạt có kích thước nanomet [29].

Ưu điểm của các kỹ thuật này là quy trình tương đối đơn giản, không đòi hỏi hệ hóa chất phức tạp và có thể triển khai ở quy mô lớn với chi phí thiết bị tương đối thấp. Tuy nhiên, do quá trình tạo hạt chủ yếu dựa trên sự phá vỡ vật lý, các hạt nano thu được thường có phân bố kích thước rộng, hình dạng không đồng nhất và dễ xảy ra hiện tượng kết tụ hoặc tái kết tinh. Trong kỹ thuật nghiền bi, năng lượng va chạm cao có thể gây biến dạng mạng tinh thể, nhiễm tạp từ bi nghiền và ảnh hưởng mạnh đến kích thước hạt thông qua các thông số vận hành như thời gian nghiền, kích thước bi và tốc độ quay [30]. Đối với phương pháp cắt bằng laser, mặc dù được xem là công nghệ sạch do không sử dụng hóa chất, việc kiểm soát phân bố kích thước và hình dạng hạt vẫn còn nhiều hạn chế, đặc biệt khi sử dụng laser liên tục với mật độ năng lượng cao, dẫn đến sự không đồng đều về kích thước và hình thái hạt [31]. Các chiến lược tối ưu hóa đa biến và điều khiển thông minh đã được đề xuất nhằm cải thiện những hạn chế này, song hiện tượng kết tụ và phân bố kích thước rộng vẫn là thách thức đáng kể [32].

Bên cạnh các kỹ thuật cơ học - vật lý, các phương pháp hóa học ướt là nhóm phương pháp được sử dụng phổ biến nhất để tổng hợp AuNPs và AgNPs, do khả năng kiểm soát tốt hơn quá trình hình thành và tăng trưởng hạt nano. Trong các hệ này, các ion kim loại (Au^{3+}, Ag^{+}) được chuyển hóa thành kim loại ở trạng thái nguyên tử thông qua các phản ứng hóa học, sau đó trải qua quá trình nucleation và tăng trưởng để hình thành hạt nano ổn định. Một trong những phương pháp tiêu biểu là phương pháp khử hóa học, trong đó các tác nhân khử như sodium borohydride, acid citric, ascorbic acid hoặc ethanol được sử dụng để khử ion kim loại. Phương pháp này cho phép điều chỉnh linh hoạt kích thước và hình dạng của hạt nano thông qua việc kiểm soát loại chất khử, nồng độ, pH, nhiệt độ và tốc độ phản ứng. Ví dụ, sodium borohydride là chất khử mạnh, tạo ra tốc độ phát triển mầm tinh thể nhanh và hạt có kích thước nhỏ, nhưng dễ dẫn đến phân bố kích thước rộng nếu quá trình tăng trưởng không được kiểm soát hiệu quả [33]. Ngược lại, citric acid vừa đóng vai trò chất khử yếu vừa là tác nhân ổn định bề mặt, giúp hạn chế sự kết tụ và tạo ra các hạt nano có hình thái

tương đối đồng đều, mặc dù vẫn cần tối ưu hóa điều kiện phản ứng để đạt độ ổn định keo cao [34].

Một yếu tố then chốt trong các phương pháp hóa học ướt là vai trò của chất ổn định bề mặt, nhằm ngăn chặn sự kết tụ và kiểm soát tương tác giữa các hạt nano trong môi trường dung dịch. Các polymer, chất hoạt động bề mặt hoặc phân tử hữu cơ nhỏ có thể liên kết với bề mặt AuNPs và AgNPs, tạo ra lớp bảo vệ không gian hoặc tĩnh điện, từ đó duy trì sự phân tán bền vững của hệ hạt nano [35]. Do đó, để thu được các AuNPs và AgNPs có kích thước, hình dạng và độ ổn định phù hợp với mục tiêu ứng dụng, cần tối ưu hóa đồng bộ các thông số tổng hợp, bao gồm bản chất và nồng độ chất khử, hệ chất ổn định, pH môi trường, nhiệt độ và điều kiện khuấy trộn [36].

1.1.3.2 Phương pháp tổng hợp theo hướng tiếp cận xanh

Trước những lo ngại ngày càng gia tăng liên quan đến độc tính hóa chất, tiêu thụ năng lượng và tác động môi trường của các phương pháp tổng hợp truyền thống, các chiến lược tổng hợp nano kim loại quý theo hướng tiếp cận xanh đã và đang thu hút sự quan tâm mạnh mẽ. Các phương pháp này hướng tới việc sử dụng các tác nhân sinh học hoặc nguồn năng lượng hiệu quả nhằm giảm thiểu hóa chất độc hại, đồng thời tạo ra các hạt nano có độ tương thích sinh học cao và tính ổn định tốt, phù hợp cho các ứng dụng y sinh và môi trường.

❖ Phương pháp khử sinh học sử dụng vi sinh vật

Phương pháp khử sinh học dựa trên khả năng của các hệ vi sinh vật như vi khuẩn, nấm men, vi nấm hoặc vi khuẩn lactic trong việc chuyển hóa các ion kim loại (Au^{3+}, Ag^{+}) thành kim loại ở trạng thái nguyên tử, từ đó hình thành các hạt nano AuNPs và AgNPs. Quá trình này thường được xúc tiến bởi các enzyme, protein, peptide hoặc sắc tố sinh học do vi sinh vật tiết ra, đồng thời các phân tử này cũng có thể đóng vai trò là tác nhân ổn định bề mặt, bao bọc và hạn chế sự kết tụ của hạt nano sau khi hình thành [37]. Nhiều chủng vi sinh vật thuộc các chi *Bacillus*, *Lactobacillus* và các loài nấm đã được báo cáo có khả năng tổng hợp và ổn định các hạt nano kim loại quý với hiệu quả đáng kể [38].

Ưu điểm nổi bật của phương pháp này là tính thân thiện với môi trường, không sử dụng hóa chất độc hại và có thể tiến hành trong điều kiện nhiệt độ, áp suất ôn hòa, do đó được xem là một hướng tiếp cận tiềm năng cho sản xuất ở quy mô lớn. Tuy nhiên, thời gian hình thành hạt nano trong các hệ vi sinh thường phụ thuộc mạnh vào chủng vi sinh vật, trạng thái sinh trưởng và điều kiện nuôi cấy, với khoảng thời gian phản ứng có thể kéo dài từ vài chục giờ đến vài ngày [39]. Bên cạnh đó, kích thước, hình dạng và diện tích bề mặt của hạt nano tạo thành chịu ảnh hưởng lớn từ bản chất enzyme/protein tham gia quá trình khử, cũng như các thông số môi trường như pH, nhiệt độ và nguồn dinh dưỡng. Do đó, việc lựa chọn chủng vi sinh phù hợp và tối ưu điều kiện tổng hợp là yếu tố then chốt để kiểm soát đặc tính của AuNPs và AgNPs. Một số nghiên cứu gần đây cho thấy chiến lược phối hợp nhiều chủng vi sinh (ví dụ *Lactobacillus* kết hợp *Bacillus*) có thể rút ngắn thời gian tổng hợp, đồng thời cải thiện độ ổn định và độ tinh khiết của AgNPs so với việc sử dụng đơn lẻ từng chủng [40].

❖ Phương pháp sử dụng tác nhân khử từ dịch chiết thực vật

Một hướng tiếp cận xanh khác được nghiên cứu rộng rãi là sử dụng các dịch chiết thực vật làm nguồn tác nhân khử và ổn định để tổng hợp AuNPs và AgNPs. Các ion kim loại Au^{3+} và Ag^{+} có thể bị khử bởi các hợp chất sinh học tự nhiên như polyphenol, flavonoid, ascorbic acid, acid hữu cơ, polysaccharide, saponin và peptide có mặt trong dịch chiết thực vật [41]. Các phân tử này không chỉ tham gia vào quá trình khử ion kim loại thành Au^{0} hoặc Ag^{0}, mà còn đóng vai trò như các tác nhân ổn định bề mặt, liên kết với hạt nano thông qua các tương tác hóa học và vật lý, từ đó hạn chế kết tụ và nâng cao độ ổn định keo của hệ hạt nano. Ví dụ, polysaccharide chiết xuất từ Polygonatum đã được sử dụng để tổng hợp các hạt AuNPs (PSP-AuNPs), trong đó polysaccharide vừa đóng vai trò chất khử vừa là lớp bao bọc sinh học, giúp tạo ra các hạt nano có kích thước tương đối đồng đều và độ ổn định cao. Các nghiên cứu tổng quan gần đây cũng chỉ ra rằng các phytochemical như saponin, polyphenol, protein và polysaccharide trong dịch chiết thực vật có khả năng điều chỉnh hiệu quả quá trình nucleation và tăng trưởng hạt, qua đó cải thiện tính ổn định và giảm hiện tượng kết tụ của nano kim loại quý [42]. Tuy nhiên, do thành phần hóa học của dịch chiết thực

vật phụ thuộc mạnh vào loài thực vật, bộ phận sử dụng, phương pháp chiết và điều kiện sinh trưởng, nên nồng độ và cấu trúc của các hợp chất khử - ổn định có thể biến thiên đáng kể. Điều này dẫn đến sự khác biệt rõ rệt về kích thước, hình dạng và tính chất bề mặt của hạt nano, đòi hỏi phải lựa chọn nguồn thực vật phù hợp và tối ưu hóa quy trình chiết - tổng hợp cho từng mục tiêu ứng dụng cụ thể.

❖ Phương pháp tổng hợp sử dụng gia nhiệt vi sóng

Phương pháp tổng hợp sử dụng gia nhiệt vi sóng là một kỹ thuật hiện đại, được xem là hướng tiếp cận hiệu quả về năng lượng trong tổng hợp AuNPs và AgNPs. Trong môi trường vi sóng, các phân tử có mômen lưỡng cực như ion Au^{3+}, Ag^{+}, dung môi phân cực và các tác nhân khử hấp thụ năng lượng vi sóng, dẫn đến sự gia nhiệt nhanh và đồng đều trong toàn bộ dung dịch phản ứng [43], [44]. Nhờ đó, quá trình khử ion kim loại và hình thành MNPs diễn ra nhanh, thường chỉ trong vài giây đến vài phút, với sự tham gia của các chất khử như polyol (ethylene glycol, glycerol) hoặc nước.

Ưu điểm nổi bật của phương pháp này là tốc độ gia nhiệt nhanh, khả năng xuyên thấu tốt và phân bố nhiệt đồng đều, giúp thúc đẩy quá trình nucleation đồng thời và hạn chế sự tăng trưởng không kiểm soát của hạt nano, từ đó tạo ra các MNPs có kích thước nhỏ và phân bố hẹp hơn so với các phương pháp gia nhiệt truyền thống [45].

1.2 Vật liệu composite trên cơ sở AuNPs, AgNPs

1.2.1 Hạt cầu carbon

Hạt cầu carbon còn gọi là hạt vi cầu carbon, carbon spheres hoặc microbead có cấu trúc đồng nhất, diện tích bề mặt cao, chứa nhiều nhóm chức hoạt hóa (–OH, –COOH, –C=O). Những đặc tính này khiến Cs trở thành giá mang lý tưởng cho hạt kim loại quý, giúp phân tán đồng đều, ổn định cấu trúc nano và duy trì hoạt tính xúc tác [46].

Carbon spheres đã được nghiên cứu rộng rãi và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực - bao gồm pin, quang xúc tác, tụ điện và pin nhiên liệu nhờ vào nguồn nguyên liệu dễ kiếm và quy trình tổng hợp đơn giản. Trong lĩnh vực vật liệu nano kháng khuẩn, Cs đóng vai trò quan trọng như một giá thể phân tán cho các hạt kim loại nano như AgNPs,

AuNPs…. Việc gắn AgNPs lên bề mặt Cs giúp ngăn ngừa hiện tượng kết tụ, đồng thời gia tăng diện tích tiếp xúc giữa AgNPs và tế bào vi khuẩn, từ đó nâng cao hiệu quả kháng khuẩn [47], [48]. Ngoài ra, Cs còn giúp cải thiện độ ổn định keo của hệ nanocomposite trong dung dịch, kéo dài thời gian hoạt động và duy trì hiệu suất sinh học của vật liệu. Trong vài thập kỷ gần đây, sự phát triển nhanh chóng của lĩnh vực năng lượng bền vững đã thúc đẩy các nghiên cứu về phương pháp tổng hợp carbon spheres, bao gồm các con đường carbon hóa, lắng đọng hơi hóa học, phun siêu âm, và carbon hóa thủy nhiệt [49].

Trong số các phương pháp này, carbon hóa thủy nhiệt nhận được sự quan tâm lớn nhất nhờ quy trình đơn giản và điều kiện phản ứng nhẹ. Tính chất bề mặt của carbon spheres và các tiền chất tạo carbon spheres đã được nghiên cứu rộng rãi trong những năm gần đây [50]. Bề mặt của carbon spheres đặc biệt là các loại được tổng hợp thông qua phản ứng thủy nhiệt có mật độ cao các nhóm ưa nước như -OH và C=O. Nhờ đó, chúng có khả năng hấp phụ dễ dàng và đồng đều nhiều loại ion kim loại mà không cần thực hiện thêm bước biến tính bề mặt nào. Đây là một ưu điểm then chốt khi cầu carbon được sử dụng làm khuôn trong tổng hợp vật liệu.

Phương pháp vi sóng là một trong những kỹ thuật tổng hợp Cs hiệu quả nhất nhờ gia nhiệt nhanh, đồng đều, thời gian phản ứng ngắn và tiết kiệm năng lượng. Khi sử dụng hợp chất sinh học làm tiền chất, vi sóng thúc đẩy quá trình khử nước, phân cắt và trùng ngưng các phân tử hữu cơ, tạo sản phẩm carbon hóa tự sắp xếp thành dạng cầu. Việc tích hợp trực tiếp các hạt AuNPs, AgNPs vào Cs trong quá trình tổng hợp bằng vi sóng không những giúp tăng độ phân tán và ổn định của hạt nano, mà còn tăng khả năng truyền điện tử giữa các thành phần, hỗ trợ mạnh mẽ hơn khi làm chất xúc tác trong phản ứng oxy hóa hoặc tăng cường khả năng kháng lại một số vi khuẩn Gram âm và Gram dương [51].

Các nghiên cứu gần đây đã chứng minh rằng Cs được tổng hợp từ các hợp chất tự nhiên như tannin hoặc từ saponin có thể tạo ra các hạt cầu carbon có bề mặt giàu chức năng, thích hợp để tạo thành nanocomposite MNPs@Cs có hiệu quả cao trong ứng dụng kháng khuẩn và cảm biến sinh học [52], [53].

1.2.2 Graphene oxide

Graphene oxide là một dạng dẫn xuất của graphene được biến tính với các nhóm chức chứa oxy như hydroxyl (-OH), epoxy (C-O-C), carbonyl (C=O) và carboxyl (-OOH). Các nhóm chức này làm gián đoạn mạng sp^2 liên kết của graphene, tạo điều kiện cho GO tương tác mạnh với các hạt nano kim loại và vật liệu carbon. Nhờ cấu trúc 2D với diện tích bề mặt lớn và khả năng phân tán cao trong nước. GO được sử dụng rộng rãi làm chất mang để cố định và phân tán hạt nano kim loại quý, từ đó tạo ra các hệ vật liệu nano lai có hiệu suất cao [54].

Bên cạnh đó, GO còn có các đặc tính điện xúc tác đáng chú ý, điện dung hóa học cao và hoạt tính hóa học mạnh [55]. Trong các ứng dụng như cảm biến sinh học, chất mang thuốc hoặc hình ảnh hóa sinh học, GO thể hiện nhiều ưu điểm nhờ các nhóm chức chứa oxy có khả năng liên kết với polymer, hạt nano hoặc các phân tử khác, từ đó điều chỉnh đặc tính của vật liệu mới theo nhu cầu cụ thể của từng ứng dụng [56]. Trong lĩnh vực kháng khuẩn, GO thể hiện vai trò đặc biệt nhờ hai cơ chế chính. Thứ nhất, các cạnh sắc nhọn của tấm GO có thể gây tổn thương cơ học cho màng tế bào vi khuẩn, làm rò rỉ dịch bào và dẫn đến chết tế bào. Thứ hai, GO có khả năng hấp phụ và tập trung ion kim loại, đồng thời tham gia vào quá trình truyền electron, qua đó làm tăng cường sự sinh ROS và hiệu quả diệt khuẩn khi kết hợp với hạt nano. Kết quả nghiên cứu của M. Cobos đã cho thấy sự kết hợp AgNPs-GO mang lại hiệu quả kháng khuẩn mạnh mẽ hơn so với việc sử dụng riêng lẻ từng thành phần [57].

Trong cấu trúc nanocomposite, GO vừa là nền dẫn điện, vừa là tác nhân phân tán, giúp ngăn kết tụ AuNPs và carbon spheres, duy trì diện tích bề mặt hoạt động cao, đồng thời hỗ trợ truyền electron nhanh chóng. Sự hiện diện của GO trong composite không chỉ nâng cao hiệu suất xúc tác mà còn cải thiện độ bền và độ ổn định của vật liệu [58]. Các nghiên cứu tại Việt Nam như của M.D. Nguyễn và cộng sự. cho thấy vật liệu Ag@rGO đạt hiệu suất diệt khuẩn 99,99% và xúc tác khử thuốc nhuộm hữu cơ vượt trội trong môi trường nước [59]. Bên cạnh đó, GO còn đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện khả năng truyền điện tử [60], tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng xúc tác như quá trình oxy hóa TMB trong phân tích H_2O_2 hoặc ascorbic

acid. GO góp phần tăng khả năng xúc tác peroxidase-like của nanocomposite, cho phép mở rộng ứng dụng trong giám sát môi trường và cảm biến sinh học [61].

1.3 Hiện tượng plasmon bề mặt cục bộ

Hiện tượng plasmon bề mặt cục bộ là một đặc trưng vật lý - điện tử quan trọng của các hạt nano kim loại quý như AgNPs và AuNPs, phát sinh từ dao động tập thể của các electron dẫn tự do trên bề mặt hạt khi chịu tác động của bức xạ điện từ. Khi xảy ra cộng hưởng plasmon, năng lượng ánh sáng được tập trung mạnh tại vùng bề mặt hạt nano, tạo ra các vùng điện trường cục bộ cường độ cao và các electron kích thích có năng lượng lớn [62]. Những hiệu ứng này không chỉ quyết định các tính chất quang học đặc trưng của AgNPs và AuNPs mà còn đóng vai trò trung tâm trong việc điều biến hoạt tính xúc tác giả enzyme và khả năng kháng khuẩn của vật liệu.

Đối với hoạt tính xúc tác peroxidase-like, nhiều nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng AgNPs và AuNPs có khả năng xúc tác phân hủy H_2O_2 tương tự enzyme peroxidase tự nhiên, thông qua cơ chế truyền electron trên bề mặt kim loại. Hiệu ứng LSPR làm tăng mật độ điện tử bề mặt và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chuyển electron giữa H_2O_2 và tâm kim loại, từ đó làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng [63]. Cụ thể, dưới tác động của plasmon, H_2O_2 dễ dàng bị hoạt hóa và phân cắt để tạo ra các gốc oxy hoạt tính mạnh như •OH hoặc $O_2^{\bullet-}$ - những tác nhân trực tiếp tham gia vào phản ứng oxi hóa cơ chất (ví dụ 3,3′,5,5′-Tetramethylbenzidine (TMB), o-Phenylenediamine (OPD) hoặc 2,2′-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS)). So với các vật liệu không plasmonic, các hệ AgNPs và AuNPs có LSPR phù hợp thường thể hiện hằng số tốc độ phản ứng cao hơn và ngưỡng hoạt hóa thấp hơn, cho thấy vai trò then chốt của hiệu ứng plasmon trong việc tăng cường hoạt tính nanozyme [64], [65].

Bên cạnh đó, hiệu ứng plasmon bề mặt còn cho phép điều chỉnh hoạt tính peroxidase-like thông qua các thông số cấu trúc như kích thước, hình dạng và môi trường xung quanh hạt nano. Sự thay đổi vị trí đỉnh LSPR khi kiểm soát kích thước hạt hoặc khi ghép AgNPs/AuNPs lên các vật liệu nền (graphene oxide, carbon spheres, oxide kim

loại) có thể dẫn đến sự tái phân bố điện tích và gia tăng số lượng vị trí hoạt tính [66]. Điều này giải thích vì sao các hệ nanocomposite plasmonic thường cho hiệu suất xúc tác H_2O_2 vượt trội và ổn định hơn so với các hạt nano kim loại đơn lẻ.

Trong ứng dụng kháng khuẩn, mối liên hệ giữa LSPR và hoạt tính sinh học của AgNPs/AuNPs thể hiện thông qua cơ chế tạo ROS tăng cường. Các gốc oxy hoạt tính sinh ra từ quá trình xúc tác phân hủy H_2O_2 hoặc từ hiệu ứng plasmon kích thích có khả năng gây tổn thương nghiêm trọng lên màng tế bào, protein và acid nucleic của vi khuẩn [67]. Đối với AgNPs, hiệu ứng plasmon còn có thể hoạt động hiệp đồng với quá trình giải phóng ion Ag^+, làm gia tăng ức chế oxy hóa nội bào và phá vỡ cân bằng oxy - khử của vi sinh vật [68]. Trong khi đó, AuNPs - dù ít giải phóng ion kim loại - vẫn thể hiện hiệu quả kháng khuẩn đáng kể nhờ khả năng tạo ROS plasmonic và tương tác trực tiếp với màng tế bào hoặc enzyme vi khuẩn, đặc biệt khi được kích thích bằng ánh sáng vùng khả kiến hoặc hồng ngoại gần [69].

1.4 Hợp chất nguồn gốc tự nhiên trong tổng hợp nano kim loại và carbon spheres

Việc sử dụng các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc tự nhiên trong tổng hợp vật liệu nano kim loại quý và vật liệu carbon spheres đang nổi lên như một hướng tiếp cận hiệu quả, đáp ứng đồng thời các yêu cầu về tính bền vững, khả năng kiểm soát cấu trúc và tích hợp đa chức năng trong cùng một hệ vật liệu [70]. Các hợp chất tự nhiên có thể tham gia vào quá trình khử ion kim loại (Au^{3+}, Ag^+), ổn định hạt nano sau khi hình thành, đồng thời đóng vai trò tiền chất carbon trong các quá trình nhiệt để tạo cấu trúc carbon spheres [71]. Cách tiếp cận này tạo điều kiện thuận lợi cho việc thiết kế hệ nanocomposite kim loại-carbon spheres theo chiến lược tổng hợp vật liệu hiệu quả.

Một khía cạnh quan trọng trong tiếp cận này là sàng lọc và lựa chọn nguồn hợp chất tự nhiên phù hợp, trong đó dịch chiết từ các loài thực vật dược liệu được xem là nguồn tiền chất tiềm năng nhờ hàm lượng cao các hợp chất thứ cấp có hoạt tính khử và khả năng tương tác với ion kim loại. Việc khảo sát các nguồn thực vật khác nhau cho phép tận dụng sự đa dạng về thành phần hóa học tự nhiên để điều chỉnh quá trình tạo mầm, tăng trưởng hạt nano cũng như đặc tính bề mặt của vật liệu tạo thành. Đồng thời, các

hợp chất hữu cơ trong dịch chiết thực vật có thể tham gia vào quá trình carbon hóa, góp phần hình thành khung carbon chức năng đóng vai trò chất mang cho MNPs.

Trong khuôn khổ nghiên cứu này, tannic acid và saponin được lựa chọn như những đại diện tiêu biểu của nhóm hợp chất tự nhiên có khả năng đáp ứng đồng thời các yêu cầu về khử ion kim loại, ổn định hạt nano và tạo tiền chất carbon. Kết quả khảo sát định hướng nghiên cứu phù hợp được trình bày trong mục 3.1.

1.4.1 Tannic acid

Tannic acid ($C_{76}H_{52}O_{46}$) là một polyphenol tự nhiên tiêu biểu thuộc nhóm tannin thủy phân, phân bố rộng rãi trong nhiều loài thực vật và thường hiện diện với hàm lượng cao trong các dịch chiết giàu polyphenol của dược liệu [72]. Nhờ cấu trúc phân tử đặc trưng chứa mật độ lớn các nhóm hydroxyl phenolic, tannic acid được xem là một trong những hợp chất tự nhiên phù hợp nhất để lựa chọn làm tác nhân khử sinh học trong tổng hợp nano kim loại quý, đặc biệt là AuNPs và AgNPs.

Khả năng khử ion kim loại của tannic acid bắt nguồn từ quá trình oxy hóa các nhóm phenol thành cấu trúc quinon, kèm theo sự giải phóng electron. Các electron này trực tiếp tham gia vào quá trình khử ion Au^{3+} và Ag^{+} về trạng thái kim loại hóa trị zero, từ đó hình thành các mầm nano và thúc đẩy quá trình tăng trưởng hạt [73]. Đồng thời, hệ vòng thơm và các nhóm hydroxyl của tannic acid cho phép tạo liên kết hydro, tương tác π–π và tương tác phối trí yếu với bề mặt kim loại, giúp ổn định các hạt nano sau khi hình thành và hạn chế hiện tượng kết tụ trong dung dịch [74]. Tính phù hợp của tannic acid trong tổng hợp nano kim loại đã được ghi nhận từ rất sớm. Ngay từ đầu thế kỷ XX, Ostwald đã ghi nhận khả năng khử chloroauric acid tạo thành keo vàng bằng tannin trong môi trường nước. Sau đó, nghiên cứu kinh điển của Turkevich và cộng sự đã làm rõ cơ chế tạo mầm và phát triển hạt AuNPs trong dung dịch keo vàng, trong khi Mülpfordt chứng minh rằng tannic acid kết hợp với citrate có thể hoạt động như một hệ chất khử hiệu quả giúp kiểm soát kích thước hạt nano vàng tương đối đồng đều [75]. Những công trình này đã đặt nền tảng quan trọng cho sự phát triển của các phương pháp tổng hợp nano kim loại quý và nanocomposite hiện đại.

Về mặt cấu trúc, tannic acid gồm lõi glucose liên kết với nhiều đơn vị galloyl, cho phép phân tử này vừa thể hiện tính khử, vừa thể hiện khả năng ổn định hạt. Ở điều kiện pH trung tính đến kiềm nhẹ, tannic acid có thể bị thủy phân một phần thành gallic acid và glucose, tạo nên một hệ khử, ổn định hiệp đồng: gallic acid tham gia mạnh vào quá trình khử ion kim loại, trong khi glucose góp phần ổn định các hạt nano trong môi trường phản ứng. Chính sự kết hợp nội tại này khiến tannic acid trở thành một chất khử sinh học "tự điều chỉnh", phù hợp để tổng hợp AgNPs và AuNPs ở điều kiện ôn hòa, không cần sử dụng hóa chất khử mạnh [76].

Ngoài vai trò trong tổng hợp nano kim loại, tannic acid còn là tiền chất carbon tiềm năng nhờ hàm lượng carbon cao và khả năng ngưng tụ polyphenol. Khi được xử lý nhiệt, tannic acid có thể tham gia quá trình carbon hóa, tạo nên các cấu trúc carbon giàu nhóm chức oxy, thuận lợi cho việc neo giữ nano kim loại và tăng cường tương tác kim loại-nền trong các hệ vật liệu nanocomposite [77].

1.4.2 Saponin

Saponin là một nhóm glycoside tự nhiên quan trọng, phân bố rộng rãi trong nhiều loài thực vật dược liệu và được biết đến với cấu trúc lưỡng tính đặc trưng [78]. Về mặt hóa học, saponin bao gồm phần aglycone kỵ nước (thường thuộc khung triterpenoid hoặc steroid) liên kết glycosid với một hoặc nhiều đơn vị đường ưa nước. Chính cấu trúc này mang lại cho saponin đồng thời tính hoạt động bề mặt sinh học, khả năng tham gia phản ứng khử và tiềm năng làm tiền chất carbon, khiến nó trở thành một lựa chọn phù hợp cho chiến lược tổng hợp vật liệu nano kim loại-carbon theo hướng tiếp cận xanh [79].

Trong quá trình tổng hợp nano Ag và Au, saponin có thể tham gia khử ion Ag^{+} và Au^{3+} thông qua các nhóm hydroxyl và các liên kết glycosid trong cấu trúc đường. Mặc dù khả năng khử của saponin yếu hơn so với các polyphenol mạnh như tannic acid, nhưng bù lại, saponin thể hiện vai trò rất hiệu quả trong việc kiểm soát quá trình tạo mầm và tăng trưởng hạt nano nhờ tính chất hoạt động bề mặt tự nhiên. Lớp saponin bao quanh hạt nano sau khi hình thành giúp ổn định hệ keo, hạn chế sự kết tụ và cho phép thu được các hạt AgNPs và AuNPs có phân bố kích thước hẹp [80].

Một ưu điểm nổi bật của saponin là khả năng đóng vai trò tiền chất carbon sinh học. Dưới tác dụng của các điều kiện nhiệt hoặc vi sóng, phần aglycone giàu carbon của saponin dễ dàng trải qua quá trình khử nước và carbon hóa, dẫn đến sự hình thành các carbon spheres. Các carbon spheres này thường có kích thước đồng đều, cấu trúc tương đối xốp và bề mặt giàu nhóm chức oxy hóa, tạo điều kiện thuận lợi cho việc neo giữ nano kim loại và tăng cường độ bền cấu trúc của vật liệu.

1.5 Hoạt tính peroxidase-like và cơ chế kháng khuẩn

Vật liệu MNPs@Cs@GO được kỳ vọng thể hiện hoạt tính xúc tác nổi bật nhờ sự phối hợp cộng hưởng điện tử giữa các hạt MNPs, carbon spheres và graphene oxide. Cơ chế xúc tác tương tự enzyme peroxidase tự nhiên, trong đó các MNPs (AuNPs, AgNPs) đóng vai trò trung tâm hoạt động xúc tác, xúc tiến quá trình phân hủy hydrogen peroxide thành ROS như hydroxyl radical ($^{\bullet}OH$), superoxide anion ($O_2^{\bullet-}$) và singlet oxygen ($^1O_2$). Trên bề mặt MNPs, H_2O_2 được hấp phụ và phân ly thông qua các chu trình oxi hóa-khử, trong đó các electron được chuyển từ MNPs sang H_2O_2, tạo ra ROS có tính oxy hóa mạnh [81]. Cơ chế cụ thể phụ thuộc vào bản chất kim loại, cụ thể đối với Au hoặc Ag, sự phân hủy H_2O_2 chủ yếu thông qua cơ chế chuyển electron dị thể hoặc plasmonic, đặc biệt hiệu quả khi có kích thích ánh sáng.

Sự hiện diện của GO sẽ quyết định việc tăng cường hoạt tính xúc tác. Các nhóm chức oxy hóa (–OH, –COOH, epoxide) trên bề mặt GO không chỉ tạo các tâm hấp phụ cho H_2O_2 mà còn thúc đẩy quá trình truyền electron giữa H_2O_2 và MNPs. Đồng thời, GO đóng vai trò như mạng dẫn điện hiệu quả, giúp lan truyền điện tử nhanh chóng và duy trì hoạt tính xúc tác ổn định. Carbon spheres sẽ bổ trợ cấu trúc bằng cách cung cấp diện tích bề mặt lớn, tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán của cơ chất và sản phẩm, đồng thời ngăn ngừa sự kết tụ của các hạt MNPs [82]. Nhờ đó, vật liệu MNPs@Cs@GO có thể duy trì mật độ xúc tác cao, hiệu suất xúc tác ưu việt và khả năng kháng khuẩn vượt trội, bền vững so với các thành phần riêng lẻ.

Cơ chế kháng khuẩn của MNPs@Cs@GO có thể có mối liên hệ trực tiếp với hoạt tính peroxidase-like nêu trên. Các gốc tự do sinh ra có khả năng gây tổn thương

nghiêm trọng cho tế bào vi sinh vật thông qua quá trình peroxid hóa màng lipid, oxy hóa protein và phá vỡ cấu trúc DNA. Sự hình thành ROS, đặc biệt là •OH có năng lượng oxy hóa cao, dẫn đến mất tính toàn vẹn màng, phá vỡ cấu trúc vật chất nội bào và cuối cùng là chết tế bào [83], [84]. Ngoài ra, các ion kim loại (Ag^+ hoặc Au^{3+}) có thể giải phóng từ bề mặt MNPs tương tác với nhóm –SH trong màng protein gây biến tính enzyme và làm rối loạn quá trình trao đổi chất của tế bào [85]. Mặt khác, bề mặt GO với cấu trúc dạng tấm và cạnh sắc có thể gây "cắt" cơ học lên thành tế bào, giúp tập trung ROS tại bề mặt tế bào và khuếch đại hiệu quả diệt khuẩn [86]. Carbon spheres đóng vai trò hỗ trợ quan trọng khi làm tăng khả năng tiếp xúc giữa vi khuẩn và các hạt hoạt động, đồng thời cải thiện quá trình khuếch tán ROS trong môi trường phản ứng [87].

Hiệu quả kháng khuẩn của MNPs@Cs@GO là kết quả tổng hợp của ba cơ chế đồng thời: (i) tác động hóa học thông qua quá trình oxy hóa do ROS sinh ra từ hoạt tính peroxidase-like, (ii) tác động ion kim loại lên cấu trúc và chức năng protein tế bào, và (iii) tác động vật lý do tương tác bề mặt và cắt phá cơ học của GO. Sự hiệp đồng này giúp vật liệu thể hiện khả năng diệt khuẩn mạnh đối với cả vi khuẩn Gram dương và Gram âm. Ngoài ra, ROS và ion kim loại cũng có khả năng phá vỡ ma trận polysaccharide ngoại bào, ức chế tín hiệu quorum sensing, từ đó nâng cao hiệu quả kháng khuẩn.

1.6 Một số vi khuẩn gây bệnh thường gặp

1.6.1 Staphylococcus aureus

Staphylococcus aureus - vi khuẩn Gram dương hình cầu, là một trong những tác nhân gây bệnh phổ biến và nguy hiểm nhất ở người. Loài vi khuẩn này tồn tại như một vi sinh vật thường trú trên da và niêm mạc mũi của khoảng 20 - 30% dân số. Các bệnh lý do *S. aureus* gây ra rất đa dạng, bao gồm viêm da, mụn nhọt, viêm mô tế bào, viêm phổi, viêm nội tâm mạc, viêm xương tủy và nhiễm trùng huyết. Cơ chế gây bệnh của *S. aureus* rất phức tạp, liên quan đến nhiều yếu tố độc lực có liên kết chặt chẽ trong quá trình xâm nhiễm. Một cơ chế quan trọng giúp *S. aureus* duy trì nhiễm trùng mãn

tính là khả năng hình thành màng sinh học trên bề mặt mô hoặc vật liệu y tế. Màng sinh học tạo ra một môi trường bảo vệ, giúp vi khuẩn tránh được tác dụng của kháng sinh và sự tấn công của hệ miễn dịch [88]. Nhờ vậy, *S. aureus* trở thành một trong những tác nhân gây bệnh khó kiểm soát nhất hiện nay.

Trước tình trạng kháng kháng sinh ngày càng gia tăng, việc tìm kiếm các vật liệu thay thế có khả năng kháng khuẩn hiệu quả và an toàn đã trở thành hướng nghiên cứu trọng tâm. Trong đó, các hạt nano kim loại quý như AgNPs và AuNPs đã chứng minh tiềm năng lớn trong việc ức chế sự phát triển của *S. aureus*, bao gồm cả các chủng MRSA. Các nghiên cứu trong những năm gần đây cho thấy các hạt AgNPs và AuNPs thể hiện khả năng kháng khuẩn thông qua nhiều cơ chế khác nhau, bao gồm giải phóng ion Ag^{+}, Au^{3+}, tạo các gốc oxy hóa mạnh, phá hủy cấu trúc màng tế bào, gây rò rỉ thành phần nội bào và ức chế hình thành màng sinh học [89]. Theo đó, AgNPs được chứng minh có hoạt tính kháng khuẩn mạnh mẽ thông qua các cơ chế phối hợp như giải phóng ion Ag^{+}, làm biến tính màng protein, gây rò rỉ cấu trúc tế bào và kích thích stress oxy hóa nội bào [90]. Heine và cộng sự (2024) đã chỉ ra rằng các hạt hợp kim Ag - Au tổng hợp bằng laser thể hiện hiệu quả phá vỡ biofilm của *S. aureus* vượt trội so với các hệ đơn kim loại, cho thấy sự phối hợp giữa bạc và vàng trong hoạt tính kháng khuẩn [91]. Đối với AuNPs, mặc dù hoạt tính kháng khuẩn nội tại yếu hơn AgNPs, song nhiều công trình gần đây đã tận dụng đặc tính bề mặt ổn định và khả năng hấp thụ quang học của AuNPs để ứng dụng trong liệu pháp quang - nhiệt hoặc làm chất mang cho kháng sinh, giúp tăng hiệu quả diệt khuẩn [92].

Tuy nhiên, một số nghiên cứu cũng ghi nhận khả năng *S. aureus* hình thành phản ứng kháng tạm thời với AgNPs thông qua cơ chế kết tụ hạt hoặc biến đổi tương tác bề mặt, cho thấy cần thiết phải tối ưu hóa cấu trúc nano và điều kiện tổng hợp để đảm bảo hiệu lực bền vững [93]. Các xu hướng nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc phát triển các phương pháp tổng hợp thân thiện môi trường từ nguồn gốc tự nhiên, kết hợp giữa hạt nano kim loại và các tác nhân tăng cường nhằm cải thiện hiệu năng và giảm độc tính. Những hướng đi này được kỳ vọng sẽ góp phần tạo ra các vật liệu nano kháng khuẩn có hiệu năng cao và độ an toàn phù hợp cho ứng dụng y sinh.

1.6.2 Vibrio parahaemolyticus

Vibrio parahaemolyticus là trực khuẩn Gram âm, hình cong, di động nhờ roi đơn cực, sinh sống phổ biến trong môi trường nước biển và nước lợ. Đây là một trong những tác nhân gây ngộ độc thực phẩm phổ biến nhất liên quan đến hải sản, đặc biệt là các sản phẩm sống hoặc chưa được nấu chín kỹ. Nhiễm khuẩn *V. para* ở người thường dẫn đến viêm dạ dày - ruột cấp tính, với các triệu chứng như tiêu chảy, đau bụng, buồn nôn và sốt nhẹ [94]. Bên cạnh đó, những bệnh nhân suy giảm miễn dịch hoặc có vết thương hở tiếp xúc với nước biển nhiễm khuẩn, vi khuẩn này có thể gây nhiễm khuẩn huyết và hoại tử mô nghiêm trọng. Tỷ lệ nhiễm khuẩn có xu hướng gia tăng do biến đổi khí hậu và sự phát triển mạnh của nuôi trồng thủy sản, làm gia tăng sự hiện diện của các chủng mang độc lực cao trong môi trường biển.

Cơ chế gây bệnh của *V. para* chủ yếu liên quan đến các yếu tố độc lực đặc trưng, chúng cho phép vi khuẩn đưa trực tiếp protein độc vào tế bào chủ, gây phá hủy màng và làm mất cân bằng trao đổi ion nội bào. Ngoài ra, khả năng hình thành màng sinh học và sản xuất siderophore giúp vi khuẩn bám dính trên bề mặt vật chủ hoặc vật liệu, từ đó tăng khả năng sống sót trong điều kiện khắc nghiệt và kháng lại các biện pháp khử khuẩn thông thường [95].

Trong bối cảnh kháng kháng sinh ngày càng gia tăng, các vật liệu nano kim loại quý như AgNPs và AuNPs được xem là giải pháp chiến lược nhằm thay thế hoặc hỗ trợ kháng sinh truyền thống trong kiểm soát *V. para*. AgNPs thể hiện khả năng kháng khuẩn mạnh mẽ thông qua nhiều cơ chế đồng thời: (i) giải phóng ion Ag^+ gắn với nhóm thiol của màng protein và enzyme nội bào; (ii) tạo gốc oxy hóa hoạt tính gây tổn thương DNA và lipid màng; (iii) phá vỡ màng tế bào, gây rò rỉ chất nội bào và làm ngừng trao đổi chất [96]. Các nghiên cứu gần đây cho thấy AgNPs tổng hợp bằng phương pháp sinh học có thể ức chế đáng kể sự phát triển của *V. para* và làm giảm hình thành màng sinh học trong môi trường nuôi cấy in vitro. Theo đó, He và cộng sự (2024) đã chứng minh rằng AgNPs tổng hợp sinh học thể hiện hoạt tính diệt khuẩn mạnh với nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) thấp và làm giảm đáng kể mật độ vi khuẩn trong nước nuôi tôm [97]. Kết quả tương tự được ghi nhận trong nghiên cứu của Saad

và công sự (2024), khi kết hợp AgNPs với hydrogen peroxide cho thấy hiệu quả cộng hưởng trong việc ức chế biểu hiện gen độc lực và tiêu diệt *V. para*. Các kết quả nghiên cứu ứng dụng AuNPs chủ yếu tập trung vào phát hiện nhanh vi khuẩn. Sadsri và cộng sự (2020) đã phát triển hệ cảm biến màu dựa trên tương tác AuNPs và hạt kim loại từ tính, cho phép phát hiện nhanh *V. par.* trong dịch chiết hàu chỉ trong vài phút, mở ra hướng đi mới trong kiểm soát an toàn thực phẩm [98]. Tuy AuNPs có hoạt tính kháng khuẩn yếu hơn AgNPs, nhưng nhờ tính ổn định và khả năng chức năng hóa bề mặt cao, chúng là nền vật liệu lý tưởng để mang kháng sinh, peptide hoặc hợp chất sinh học hướng đích nhằm tăng tính chọn lọc và giảm độc tính hệ thống [99]. Một số nghiên cứu gần đây tập trung vào vật liệu nano lai Au - Ag hay Au hoặc Ag được gắn lên các giá đỡ có nguồn gốc từ các hợp chất hữu cơ tạo nên vật liệu composite, nhằm kết hợp ưu điểm của cả hai kim loại quý, tăng cường độ ổn định của vật liệu giúp diệt khuẩn hiệu quả hơn. Theo đó, Kamble và cộng sự (2024) đã tổng hợp hạt nano bimetallic phủ polysaccharide sulfate galactan, cho thấy hiệu quả ức chế *V. para* và giảm đáng kể tỷ lệ tử vong ở tôm thẻ chân trắng khi thử nghiệm thực địa [100]. Các hạt lai này vừa duy trì khả năng diệt khuẩn mạnh nhờ Ag, vừa tăng độ bền hóa học và giảm độc tính nhờ Au, chứng minh tiềm năng ứng dụng trong nuôi trồng thủy sản bền vững. Lavecchia và cộng sự (2024) ghi nhận vật liệu AgNPs phủ sợi vải hoặc hydroxyapatite có khả năng diệt *V. para* hiệu quả, đồng thời thể hiện hoạt tính quang xúc tác, định hướng ứng dụng trong công nghệ xử lý môi trường [101].

Các dẫn chứng trên đã chứng minh rằng các vật liệu dựa trên cơ sở AuNPs, AgNPs là những tác nhân kháng khuẩn đầy hứa hẹn đối với *V. para*, nhờ tác động đa cơ chế và khả năng tương thích với môi trường nước lợ. Tuy nhiên, việc ứng dụng rộng rãi trong thực tế vẫn cần được xem xét kỹ lưỡng về độc tính dài hạn, sự tích lũy kim loại trong chuỗi thức ăn và tác động lên hệ sinh thái biển. Do đó, các nghiên cứu tương lai nên tập trung vào tối ưu hóa quá trình tổng hợp vật liệu, kiểm soát kích thước, hình dạng, bề mặt chức năng của vật liệu, kết hợp thử nghiệm in vivo và đánh giá độc học môi trường toàn diện trước khi thương mại hóa.

Nhìn chung, hướng tiếp cận nano kim loại AgNPs và AuNPs, đã mở ra triển vọng mới trong kiểm soát *V. para* trong lĩnh vực thủy sản và an toàn thực phẩm, góp phần giải quyết thách thức kháng kháng sinh đang gia tăng toàn cầu.

1.7 Hợp chất Hydrogen peroxide và Ascorbic acid

1.7.1 Hợp chất Hydrogen peroxide

Hydrogen peroxide là một hợp chất oxy hóa mạnh, đóng vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực như xử lý môi trường, công nghiệp thực phẩm, y sinh học và nuôi trồng thủy sản. Trong lĩnh vực thủy sản, H_2O_2 được sử dụng phổ biến như một tác nhân khử trùng nhằm kiểm soát vi sinh vật gây bệnh, cải thiện chất lượng nước và hỗ trợ phòng ngừa các bệnh do vi khuẩn, nấm và ký sinh trùng [102]. So với nhiều hóa chất xử lý khác, H_2O_2 có ưu điểm là sau phản ứng có thể phân hủy thành nước và oxy, do đó được xem là tương đối thân thiện với môi trường [103]. Tuy nhiên, việc sử dụng ở nồng độ cao hoặc tồn dư vượt ngưỡng cho phép có thể gây ảnh hưởng bất lợi đến hệ sinh thái thủy sinh, làm tổn thương mô tế bào, gây stress oxy hóa và ảnh hưởng đến quá trình sinh trưởng, phát triển của các loài thủy sản [104]. Vì vậy, việc kiểm soát và xác định chính xác dư lượng H_2O_2 trong nước nuôi thủy sản có ý nghĩa quan trọng trong đánh giá chất lượng môi trường nước cũng như đảm bảo an toàn sinh học trong quá trình nuôi trồng.

Hiện nay, nhiều phương pháp đã được nghiên cứu và ứng dụng để xác định H_2O_2 như phương pháp chuẩn độ oxy hóa - khử, quang phổ hấp thụ UV-Vis, huỳnh quang và điện hóa. Trong đó, phương pháp quang phổ UV-Vis dựa trên phản ứng oxy hóa cơ chất tạo màu được quan tâm nhờ ưu điểm: thao tác đơn giản, độ nhạy tương đối cao, chi phí thấp và khả năng triển khai trong điều kiện thực tế [105]. Một trong những hệ phản ứng được sử dụng phổ biến là phản ứng giữa 3,3′ ,5,5′ -tetramethylbenzidine (TMB) và H_2O_2 dưới sự xúc tác của enzyme peroxidase hoặc vật liệu nanozyme có hoạt tính peroxidase-like [106]. Trong phản ứng này, TMB bị oxy hóa tạo thành sản phẩm ox-TMB có màu xanh đặc trưng với đỉnh hấp thụ cực đại khoảng 657 nm;

cường độ hấp thụ quang tỉ lệ với nồng độ H_2O_2 trong dung dịch, từ đó cho phép định lượng H_2O_2 bằng phương pháp UV-Vis.

Mặc dù các enzyme tự nhiên có hoạt tính xúc tác cao, nhưng vẫn tồn tại nhiều hạn chế như độ ổn định thấp, dễ bị biến tính dưới tác động của pH và nhiệt độ, khó bảo quản và chi phí sử dụng cao [107]. Do đó, việc phát triển các vật liệu nanozyme thay thế enzyme tự nhiên đang trở thành xu hướng nghiên cứu được quan tâm mạnh mẽ trong những năm gần đây [108], [109]. Đặc biệt, các hệ vật liệu nanocomposite đa thành phần được đánh giá có tiềm năng lớn nhờ khả năng tạo sự cộng hưởng giữa các cấu tử, qua đó nâng cao hoạt tính xúc tác, cải thiện khả năng truyền electron và tăng độ ổn định trong quá trình phân tích. So với các vật liệu đơn thành phần, hệ composite có khả năng hạn chế hiện tượng kết tụ, gia tăng diện tích bề mặt riêng và tăng số lượng tâm hoạt động xúc tác trên bề mặt vật liệu [110].

Trên cơ sở đó, nghiên cứu của luận án này sẽ phát triển các hệ vật liệu composite phân tầng MNPs@Cs@GO dựa trên việc kết hợp AgNPs/AuNPs với carbon spheres và graphene oxide. Theo đó, carbon spheres góp phần tăng diện tích bề mặt và hỗ trợ phân tán các hạt nano kim loại, trong khi graphene oxide đóng vai trò là nền mang giúp tăng khả năng neo giữ vật liệu, cải thiện độ ổn định và hỗ trợ quá trình truyền electron. Nhờ sự phối hợp giữa các thành phần, hệ composite MNPs@Cs@GO có khả năng nâng cao hoạt tính xúc tác enzyme peroxidase-like, cải thiện độ nhạy và độ ổn định trong quá trình phân tích H_2O_2 bằng phương pháp UV-Vis. Kết quả nghiên cứu không chỉ góp phần mở rộng khả năng ứng dụng của vật liệu nano trong lĩnh vực cảm biến và phân tích môi trường mà còn định hướng phát triển các hệ vật liệu xúc tác theo hướng tiếp cận xanh, hiệu quả và thân thiện với môi trường.

1.7.2 Hợp chất Ascorbic acid

Ascorbic acid là một hợp chất hữu cơ có hoạt tính sinh học cao, giữ vai trò quan trọng trong nhiều quá trình chuyển hóa của cơ thể sống nhờ khả năng chống oxy hóa mạnh và tham gia vào cơ chế bảo vệ tế bào khỏi tác động của các gốc tự do. Bên cạnh vai trò duy trì cân bằng oxy hóa - khử nội bào, AA còn tham gia vào quá trình tổng hợp

collagen, tăng cường miễn dịch và hỗ trợ hoạt động của nhiều enzyme sinh học [111]. Nhờ những đặc tính này, AA được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực thực phẩm, dược phẩm, chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản như một thành phần dinh dưỡng và chất chống oxy hóa quan trọng [112].

Trong công nghiệp thực phẩm, AA thường được bổ sung nhằm nâng cao giá trị dinh dưỡng, ổn định chất lượng và hạn chế quá trình oxy hóa của sản phẩm trong quá trình bảo quản [113], [114]. Đối với lĩnh vực chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản, AA được xem là phụ gia dinh dưỡng có vai trò quan trọng trong việc tăng cường sức đề kháng, giảm stress oxy hóa và cải thiện khả năng sinh trưởng của vật nuôi [115]. Tuy nhiên, AA là hợp chất kém bền, dễ bị phân hủy dưới tác động của nhiệt độ, ánh sáng và oxy trong quá trình chế biến, vận chuyển và lưu trữ. Sự suy giảm hàm lượng AA không chỉ ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm mà còn làm giảm giá trị dinh dưỡng và hiệu quả sử dụng [116]. Vì vậy, việc phát triển các phương pháp xác định AA có độ nhạy cao, thao tác đơn giản và khả năng ứng dụng thực tế tốt đang là hướng nghiên cứu nhận được nhiều sự quan tâm.

Hiện nay, nhiều phương pháp phân tích đã được sử dụng để xác định AA như chuẩn độ oxy hóa - khử, quang phổ hấp thụ phân tử, sắc ký lỏng hiệu năng cao và điện hóa [117], [118]. Trong đó, HPLC được đánh giá cao nhờ độ chính xác và độ chọn lọc tốt, tuy nhiên phương pháp này đòi hỏi hệ thống thiết bị hiện đại, chi phí phân tích cao và quy trình xử lý mẫu tương đối phức tạp [119]. Ngược lại, các phương pháp quang phổ sử dụng vật liệu nanozyme đang được quan tâm nhờ ưu điểm thao tác đơn giản, thời gian đáp ứng nhanh và khả năng triển khai trong điều kiện phân tích thực tế. Một trong những hướng tiếp cận tiêu biểu là sử dụng hệ phản ứng TMB-H_2O_2-AA dưới sự xúc tác của vật liệu nanozyme có hoạt tính peroxidase-like. Trong hệ phản ứng này, TMB bị oxy hóa bởi H_2O_2 tạo thành sản phẩm ox-TMB có màu xanh đặc trưng; khi AA hiện diện, ox-TMB bị khử trở lại dạng ban đầu làm giảm cường độ màu của dung dịch. Mức độ suy giảm tín hiệu hấp thụ quang có mối tương quan với nồng độ AA, từ đó cho phép định lượng AA bằng phương pháp UV-Vis với độ nhạy cao [120].

1.8 Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước

Trong những năm gần đây, việc kết hợp các hạt nano kim loại quý như AgNPs hoặc AuNPs với các nền vật liệu carbon đã thu hút được sự quan tâm mạnh mẽ từ cộng đồng nghiên cứu do khả năng tạo ra vật liệu đa chức năng với hiệu năng vượt trội trong các ứng dụng xúc tác, cảm biến và kháng khuẩn. Các nền vật liệu carbon như carbon spheres hay graphene oxide đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện phân bố, ổn định, dẫn điện và diện tích tiếp xúc của các hạt nano kim loại quý, từ đó khai thác tối đa hoạt tính bề mặt và tương tác vật-liệu.

Nhiều nhà khoa học đã công bố tổng hợp thành công vật liệu composite dựa trên nền hạt cầu carbon sử dụng các hợp chất thiên nhiên làm tiền chất. Cụ thể, năm 2019 nhóm tác giả Lihua Kang và Mingyuan Zhu đã đính các hạt AuNPs lên các quả cầu carbon (Au/HCS) ứng dụng làm chất xúc tác cho phản ứng hydrochlorin hoá axetylen. Kết quả nghiên cứu cho thấy: AuNPs được đính trên nền carbon spheres (HCS) có kích hạt trung bình là 3,94 nm, vật liệu này đã cải thiện sự phân tán và giảm sự kết tụ AuNPs trên nền HCS. Au/HCS cho thấy hoạt tính xúc tác tuyệt vời và ổn định cho phản ứng hydrochlorin hóa axetylen. Sự chuyển hoá axetylen của Au/HCS có thể được duy trì hiệu suất lớn hơn 92% ngay cả khi phản ứng diễn ra liên tục ở 500 giờ. Hiệu năng xúc tác tuyệt vời của Au/HCS là do sự hiện diện của HCS trong vật liệu, hạn chế sự kết tụ của các hạt AuNPs [121]. Năm 2020, nhà khoa học Sónia O. Pereira và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu composite bằng cách phủ AuNPs lên polymer sinh học bằng phương pháp trùng hợp (RAFT), (REEP). Theo đó, các AuNPs được phủ một tác nhân macro RAFT poly (ethylene glycol) hay methyl ether acrylate (PEGA) có chứa nhóm azide (N3) để tạo thành NPN3-macroRAFT@Au. Sau đó, việc mở rộng chuỗi được thực hiện từ bề mặt nano thông qua REEP, ở 44°C trong điều kiện thiếu monome, để tạo ra các cấu trúc kiểu lõi N3-copolymer@AuNPs. Biotin được neo vào các nano N3-copolymer@Au khi biotin đã được kiềm hóa để tạo ra các cấu trúc AuNPs composite có hoạt tính sinh học [122]. Năm 2021, nhóm nghiên cứu Elif Ozcelik Kazancioglu đã tổng hợp thành công các AgNPs và AuNPs trong điều kiện có mặt một chất khơi mào quang loại II mới, đơn thành phần, có tên

gọi là 2-thioxanthone thioacetic acid-dioxide trong pha nền polymer. Khả năng xúc tác quang phân hủy chất nhuộm methylene blue của các màng nanocomposite kim loại được điều chế cũng đã được đánh giá. Trong đó, màng nanocomposite chứa hạt AuNPs thể hiện hiệu quả phân hủy vượt trội hơn so với màng chứa AgNPs. Cụ thể, các màng chứa AgNPs và AuNPs đã phân hủy được lần lượt 58,3% và 63,4% dung dịch methylene blue có nồng độ 10 ppm chỉ trong vòng 1 phút chiếu xạ [123]. Năm 2022, hai nhà khoa học Jing Peng và Dongyan Tang đã tổng hợp Au-polymer thông qua sự ảnh hưởng của pH để cải thiện hoạt tính xúc tác. Theo đó, việc khử các ion Au^{3+} về Au^{o} đã được thực hiện và kiểm soát bằng cách điều chỉnh thể tích của dung dịch bazơ, do cấu trúc 3-carbonyl-N-vinylcaprolactam có khả năng khử khá tốt. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu Au-polymer có khả năng xúc tác hiệu quả cho phản ứng khử 4-nitrophenol, mở ra hướng ứng dụng tiềm năng trong lĩnh vực xử lý nước thải [124]. Erik Biehler và công sự, đã sử dụng carbon spheres sinh từ dung dịch dextrose làm nền, và khảo sát xúc tác cho phản ứng thuỷ phân $NaBH_4$ để sản xuất hydrogen. Kết quả cho thấy vận tốc phản ứng cao, năng lượng hoạt hoá ~37 $kJ \cdot mol^{-1}$ và khả năng tái sử dụng tốt. Điều này khẳng định tiềm năng của nền carbon spheres trong ứng dụng làm chất xúc tác cho phản ứng hoá học [125]. Năm 2024, Fan và cộng sự đã báo cáo thành công việc tổng hợp các hạt AuNPs được gắn β-cyclodextrin (β-CD@AuNPs) với hoạt tính tương tự peroxidase được tăng cường, cho phép phát hiện màu sắc nhạy đối với acid ascorbic với giới hạn phát hiện 0,2 µM [126]. Nghiên cứu này nhấn mạnh vai trò của việc biến tính bề mặt trong việc cải thiện hiệu suất xúc tác và chứng minh tính đa chức năng của β-CD@AuNPs trong việc phát hiện cả chất dinh dưỡng và tác nhân gây bệnh trong nền thực phẩm. Gần đây nhất, nghiên cứu "Nanocellulose-based carbon sphere immobilized AgNPs" (2025) của nhà khoa học Jiaxin Zhao và cộng sự, tiếp tục mở rộng hướng này với nền carbon spheres từ nguồn sinh học kết hợp AgNPs cho ứng dụng kháng khuẩn và bảo quản thực phẩm.

Bên cạnh đó, một số nhà khoa học cũng đã tổng hợp vật liệu AuNPs composite hay AgNPs composite sử dụng nền graphene, graphene oxide hoặc các dạng carbon tổng hợp khác thay vì hoặc kết hợp với các hạt cầu carbon. Ví dụ, năm 2023, Lei Zhu và

cộng sự đã sử dụng phương pháp một bước để tổng hợp AgNPs@graphene bằng cách tách lớp graphite và khử $AgNO_3$ bằng glucose, với PVP làm chất phân tán [127]. AgNPs phân bố đều trên graphene, kích thước trung bình 56 ± 3 nm. Vật liệu được dùng làm chất dẫn trong mực dẫn điện, đạt điện trở 21,6 mΩ/sq sau khi thiêu kết ở 150 °C trong 20 phút. Nghiên cứu của tác giả Mariano Palomba và cộng sự năm 2025 đã sử dụng L-ascorbic acid làm tác nhân khử "xanh" để tạo AuNPs gắn trên GO và khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tác nhân khử tới kích thước và hình dạng hạt [128]. Trong một nghiên cứu về đặc điểm đáp ứng insulin của vật liệu composite graphene oxide-hạt AuNPs của tác giả Qian Zhang và cộng sự (2025) đã chỉ ra rằng khi thay đổi lượng tác nhân khử, độ nhạy cảm biến của AuNPs/GO đối với insulin đã thay đổi đáng kể, giới hạn phát hiện đạt khoảng 0,2158 μM ở điều kiện tối ưu. Kết quả này cho thấy rõ rằng nền GO không chỉ là vật liệu hỗ trợ thụ động mà còn ảnh hưởng mạnh tới tương tác giữa AuNPs và phân tử mục tiêu (insulin), thông qua sự thay đổi kích thước, mật độ và trạng thái bề mặt của AuNPs. Cùng lúc đó, các nghiên cứu với hệ AgNPs trên GO/rGO cũng đã thu được những tiến triển nhất định. Mặc dù số lượng nghiên cứu chưa nhiều nhưng nhóm tác giả Shimaa Hosny và cộng sự (2025) đã nhấn mạnh rằng việc lựa chọn nền và lớp phủ lên AgNPs có ảnh hưởng rất lớn tới tính ổn định và hiệu năng ứng dụng [129]. Như vậy, các công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng khi AgNPs hay AuNPs được tải lên GO/rGO, khả năng kháng khuẩn được nâng cao, tốc độ phản ứng xúc tác được cải thiện, nguyên nhân chính là nhờ nền GO giúp phân tán hạt tốt hơn, tăng diện tích tiếp xúc và có thể hỗ trợ truyền tải electron hoặc tạo điều kiện cho sự giải phóng ion Ag^+ hay Au^{3+}.

Đến nay, số lượng công trình nghiên cứu tích hợp đồng thời ba thành phần: nano kim loại quý - carbon spheres - graphene oxide trong cùng một hệ vật liệu composite vẫn còn rất hạn chế, đặc biệt là các nghiên cứu đánh giá mối tương quan cấu trúc-tính chất-hiệu năng một cách toàn diện. Ngoài ra, việc đánh giá đồng thời hoạt tính xúc tác (đặc biệt là peroxidase-like) và khả năng kháng khuẩn trên cùng một hệ vật liệu vẫn chưa được quan tâm đúng mức, dù đây là hướng đi có ý nghĩa thực tiễn cao.

Xuất phát từ những khoảng trống nêu trên, nghiên cứu này tập trung phát triển các vật liệu composite mới dựa trên sự kết hợp có kiểm soát giữa AuNPs hoặc AgNPs với carbon spheres có nguồn gốc từ các hợp chất tự nhiên (tannic acid hoặc saponin) và graphene oxide. Trong cấu trúc đề xuất, các hạt nano kim loại quý được neo giữ ổn định trên bề mặt carbon spheres, đồng thời toàn bộ hệ được phân bố đồng đều trên mạng lưới hai chiều của graphene oxide. Chiến lược này kỳ vọng tận dụng được ưu điểm của từng thành phần, tạo ra các vật liệu composite có cấu trúc ổn định, khả năng truyền electron hiệu quả và hoạt tính xúc tác, kháng khuẩn vượt trội, qua đó góp phần mở rộng hướng tiếp cận từ các hệ vật liệu đơn chức năng sang các vật liệu nano đa chức năng phục vụ cho các ứng dụng thực tiễn.

CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM

2.1 Nguyên vật liệu, thiết bị và dụng cụ

Tất cả các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu này đều được mua từ hãng Merck (Singapore) và Công ty Acros Organic (Bỉ): Silver nitrate ($AgNO_3$, ~99,99%), Tetrachloroauric acid (III) trihydrat ($HAuCl_4.3H_2O$, ≥ 99%), tannic acid ($C_{76}H_{52}O_{46}$, ≥ 95%) saponin (hàm lượng khoáng (ash) ≤ 10%), ammonium hydroxide (NH_3, 28% w/w trong H_2O). Graphene oxide được tổng hợp từ bột graphite có kích thước hạt < 20 µm theo phương pháp Hummer cải tiến. Hydrogen peroxide (H_2O_2, 30%) và red-TMB ($[-C_6H_2(CH_3)_2\text{-}4\text{-}NH_2]_2$, ≥ 98,0%) được sử dụng trong phản ứng định lượng ascorbic acid ($C_6H_8O_6$, ≥ 99%). *Isopropyl alcohol* (IPA, $(CH_3)_2CHOH$, ≥ 99,5%) và *p-benzoquinone* (p-BQ, $C_6H_4(=O)_2$, ≥ 98%) được dùng trong thí nghiệm bắt giữ chất trung gian.

Các thí nghiệm tổng hợp và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu được thực hiện trên hệ thống microwave MARS 6 (CEM, Hoa Kỳ) và thiết bị siêu âm Elmasonic S 300 H (Elma, Đức). Các thí nghiệm này được thực hiện tại Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm và Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng Thành phố Hồ Chí Minh (số 2, đường Nguyễn Văn Thủ, Phường Tân Định, Thành phố Hồ Chí Minh). Hệ thống microwave MARS 6 được thiết kế công suất lên đến 1800 watt với hai chế độ cài đặt linh hoạt: (i) theo công suất cụ thể (từ 0 watt đến 1800 watt) và (ii) theo % công suất (từ 0% đến 100%), được thiết kế để đạt hiệu suất và độ chính xác cao, có khả năng tối ưu hóa quá trình tạo hạt nano bằng công nghệ One Touch tiên tiến. Thiết bị có khả năng gia nhiệt nhanh và đều, việc này giúp kiểm soát tốt kích thước, hình dạng và độ đồng nhất của hạt nano.

Các phép phân tích đặc trưng hoá lý được thực hiện trên một số thiết bị hiện đại như: Thiết bị nhiễu xạ tia X XRD-6100 (Shimadzu, Nhật Bản) sử dụng nguồn phát tia X công suất tối đa 3 kW (điện áp đến 60 kV, dòng 80 mA) tại Phòng thí nghiệm Khoa Công nghệ Hoá học - Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh (số 12, đường Nguyễn Văn Bảo, Phường Hạnh Thông, Thành phố Hồ Chí Minh). Hệ thống

có bán kính goniometer 185 mm, độ lặp lại góc ± 0,001° và tốc độ quét 0,1 ÷ 50°/phút, kết hợp detector scintillation cho độ ổn định cao. Hiển vi điện tử quét FE-SEM S-4800 (Hitachi, Nhật Bản) sử dụng nguồn phát xạ trường lạnh, hoạt động ở điện áp gia tốc 0,5 ÷ 30 kV, cho độ phân giải tới 1,0 nm (tại 15 kV, trang bị detector SE và BSE để phân tích hình thái và kích thước hạt vật liệu nano tại Trung tâm Nghiên cứu Triển khai Khu Công nghệ cao (Lô i3, đường N2, Khu Công nghệ cao, phường Tăng Nhơn Phú, Thành phố Hồ Chí Minh. Thiết bị Hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HR-TEM JEM-2100 (JEOL, Nhật Bản) hoạt động ở điện áp gia tốc 200 kV, đạt độ phân giải điểm 0,23 nm, cho phép thu ảnh HR-TEM và nhiễu xạ điện tử vùng chọn (SAED) nhằm phân tích cấu trúc tinh thể và vi cấu trúc vật liệu, tại Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Số 18 đường Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Thành phố Hà Nội). Thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng TGA55 (TA Instruments, Hoa Kỳ) hoạt động trong dải nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 1000 °C, độ phân giải khối lượng 0,1 µg và độ chính xác nhiệt ± 1 °C, sử dụng cho phân tích độ bền nhiệt và thành phần vật liệu và thiết bị Fourier (FT-IR, iS50, Nicolet-Thermo Scientific, Hoa Kỳ) được sử dụng để phân tích nhóm chức bề mặt vật liệu, với vùng số sóng 4000 ÷ 400 cm^{-1}, phân giải phổ lên đến 0,09 cm^{-1}. Hai phép phân tích này được thực hiện tại tại Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm và Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng Thành phố Hồ Chí Minh (số 2, đường Nguyễn Văn Thủ, Phường Tân Định, Thành phố Hồ Chí Minh). Thiết bị nanoPartica SZ-100 (Horiba, Nhật Bản) sử dụng tán xạ ánh sáng động (DLS) và điện di laser, cho phép xác định kích thước hạt (0,3 nm ÷ 8 µm) và thế zeta (± 500 mV) của hệ nano tại Phòng thí nghiệm Khoa Công nghệ Hoá học - Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh (số 12, đường Nguyễn Văn Bảo, Phường Hạnh Thông, Thành phố Hồ Chí Minh) được sử dụng để đo thế zeta của vật liệu.

Bên cạnh đó, các thực nghiệm khảo sát khả năng xúc tác của vật liệu thông qua hệ phản ứng TMB + H_2O_2, TMB + H_2O_2 + AA được thực hiện trên hai thiết bị UV-Vis UH5300 (Hitachi, Nhật Bản) và UV-Vis 1900i (Shimadzu, Nhật Bản) trong vùng bước sóng khả dụng 190 ÷ 1100 nm, với độ phân giải phổ 1 nm. Ngoài ra, hệ thống

chụp ảnh sinh học InGenius3 (Syngene, Vương quốc Anh), trang bị camera CCD độ phân giải cao, buồng chụp tối kín ánh sáng và nguồn chiếu UV/ánh sáng trắng, được sử dụng để ghi nhận và đo kích thước vùng kháng khuẩn của các hệ vật liệu các thí nghiệm này được thực hiện tại Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm và Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng Thành phố Hồ Chí Minh (số 2, đường Nguyễn Văn Thủ, Phường Tân Định, Thành phố Hồ Chí Minh).

2.2 Quy trình tổng hợp composite MNPs@Cs@GO

2.2.1 Tổng hợp hạt cầu carbon

Các hạt cầu carbon được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng sử dụng Microwave Mars 6 và bể siêu âm Ɛlma S 300 H. Theo đó, cân m gam tannic acid hoặc saponin vào ống xử lý mẫu dung tích 110 mL (ống teflon), thêm 50 mL nước cất vào ống teflon và tiến hành khuấy siêu âm trong khoảng một giờ. Ống chứa dung dịch tannic acid hoặc saponin được đưa vào hệ thống microwave Mars 6, tiến hành thí nghiệm ở công suất 70%. Sau mỗi thời gian 2, 5, 10, 15 phút cho quá trình tổng hợp carbon spheres tiến hành lọc, sử dụng phần rắn để chụp ảnh SEM. Kết quả SEM sẽ chứng minh điều kiện thời gian phù hợp cho việc tổng hợp carbon spheres [130], [131].

2.2.2 Tổng hợp hạt nano kim loại quý trên nền carbon spheres

2.2.2.1 Tổng hợp vật liệu AuNPs@Cs

Thí nghiệm tổng hợp vật liệu AuNPs cố định lên quả cầu carbon sử dụng quả cầu carbon được tổng hợp ở mục 2.2.1 và $HAuCl_4.3H_2O$, đồng thời tập trung khảo sát ảnh hưởng của ba yếu tố chính đến quá trình tổng hợp: công suất vi sóng (0, 20, 50, 70, 100%), nồng độ Au^{3+} (0,1; 0,2; 0,5; 1,0 và 2,0 mM) và thời gian tổng hợp (0, 2, 5, 10, 15 phút). Các hạt AuNPs được cố định trên các quả cầu carbon, gọi là AuNPs@Cs-TA, được tạo ra thông qua phản ứng oxi hóa khử một bước sử dụng vi sóng [132].

Quy trình tổng hợp bao gồm việc phân tán 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 và 2,0 mM Au^{3+} trong 10 mL dung dịch NH_3 0,1 M. Sau đó, dung dịch được đưa vào các ống ống xử lý mẫu vi sóng dung tích 110 mL, cùng với dung dịch quả cầu carbon được tổng hợp từ 0,2; 0,5; 1,0 và 2,0 gam tannic acid. Tiến hành tổng hợp bằng phương pháp vi sóng để tạo

ra AuNPs@Cs với các thông số phù hợp của các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp như: hàm lượng Au^{3+}, công suất vi sóng và thời gian tổng hợp. Quá trình tổng hợp này đặc biệt không sử dụng bất kỳ chất hoạt động bề mặt, chất khử hay dung môi hữu cơ nào từ bên ngoài [133]. Sau khi phản ứng hoàn tất và để nguội tự nhiên, dung dịch AuNPs@Cs-TA được rửa bằng nước khử ion, sau đó được sấy khô trong không khí để phục vụ cho các phân tích và ứng dụng tiếp theo.

2.2.2.2 Tổng hợp vật liệu AgNPs@Cs

Tương tự như mục 2.2.2.1, các thí nghiệm tổng hợp vật liệu AgNPs cố định lên quả cầu carbon (AgNPs@Cs) cũng sử dụng hạt cầu carbon được tổng hợp ở mục 2.2.1 và $AgNO_3$, đồng thời tập trung khảo sát điều kiện tổng hợp phù hợp của ba yếu tố chính: tỷ lệ khối lượng (w/w) giữa $AgNO_3$ và saponin (1:2, 1:5, 1:10, 1:20), thời gian tổng hợp (0, 2, 5, 10, 15 phút), và công suất vi sóng (0, 20, 50, 70, 100%). Các hạt AgNPs được cố định trên cầu carbon, gọi là AgNPs@Cs, được tạo ra thông qua phản ứng oxi hóa khử một bước sử dụng vi sóng.

Quy trình tổng hợp bao gồm: hoà tan 0,1 gam $AgNO_3$ trong 10 mL dung dịch NH_3 0,1 M. Sau đó, dung dịch được đưa vào các ống xử lý mẫu vi sóng dung tích 110 mL, cùng với dung dịch quả cầu carbon được chế tạo từ 0,2; 0,5; 1,0 và 2,0 gam saponin. Tiến hành tổng hợp bằng phương pháp vi sóng để tạo ra AgNPs@Cs với các các thông số phù hợp của các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp như: tỷ lệ khối lượng $AgNO_3$/saponin, công suất vi sóng và thời gian tổng hợp. Tương tự như mục 2.2.2.1 quá trình tổng hợp này cũng không sử dụng bất kỳ chất hoạt động bề mặt, chất khử hay dung môi hữu cơ nào từ bên ngoài. Sau khi phản ứng hoàn tất và để nguội tự nhiên, dung dịch AgNPs@Cs được rửa bằng nước khử ion, sau đó được sấy khô trong không khí để phục vụ cho các phân tích và ứng dụng tiếp theo.

2.2.3 Tổng hợp graphene oxide và tích hợp MNPs@Cs@GO

2.2.3.1 Tổng hợp graphene oxide

Graphene oxide được tổng hợp bằng cách sử dụng phương pháp đã được cải tiến bởi Hummers và Offeman vào năm 1958 [134]. Theo đó, 1,0 bột graphite được trộn với

150 mL H_2SO_4 98% và 1,0 gam $NaNO_3$ trong bình tam giác dung tích 1,0 lít đặt trên máy khuấy từ. Hỗn hợp này được khuấy trong 24 giờ ở 60 °C, sau đó được làm nguội về nhiệt độ phòng. Tiếp theo, cân 5,0 g $KMnO_4$ thêm vào dung dịch, quá trình khuấy tiếp tục diễn ra trong 2 giờ. Hỗn hợp sau đó được pha loãng bằng nước khử ion đến thể tích tổng cộng 1,0 lít, đồng thời dung dịch được giữ lạnh. Tiếp tục khuấy dung dịch và thêm từ từ (nhỏ giọt) 10 mL dung dịch hydrogen peroxide 30%. Quá trình này được tiến hành trong vòng hơn 30 phút cho đến khi hỗn hợp chuyển sang màu vàng sáng. Dung dịch được lọc và phân tán bằng sóng siêu âm 15 phút trong dung dịch chứa 100 mL HCl 10% theo khối lượng để loại bỏ các ion kim loại và lượng acid dư thừa. Hỗn hợp thu được tiếp tục được phân tán trong 2,0 lít nước khử ion để tạo thành huyền phù graphene oxide trong nước. Sản phẩm GO được thu bằng cách ly tâm huyền phù ở tốc độ 8500 vòng/phút trong 30 phút. GO rắn được tạo thành sau khi sấy khô huyền phù này ở 60 °C 24 giờ.

2.2.3.2 Tích hợp MNPs@Cs@GO

Các vật liệu composite AgNPs@Cs@GO, và AuNPs@Cs @GO được tổng hợp bằng cách kết hợp các composite được tạo thành ở các mục 2.2.2.1 hoặc 2.2.2.2 với GO (được tổng hợp theo mục 2.2.3.1) thông qua quá trình khuấy siêu âm trong khoảng 30 phút. Nhiều tỷ lệ khác nhau giữa GO và composite (5%, 10%, 20% và 30%) đã được thử nghiệm để tìm điều kiện phù hợp cho quá trình tổng hợp [135]. Theo đó, cho các lượng GO khác nhau vào các dung dịch chứa quả cầu carbon đã được tích hợp AgNPs hoặc AuNPs. Cụ thể: 0,05; 0,10; 0,20 và 0,30 g GO lần lượt được thêm vào các cốc chứa 0,95; 0,90; 0,80 và 0,70 gam AgNPs@Cs-TA, AgNPs@Cs-SA, AgNPs@Cs-TA hoặc AgNPs@Cs-SA. Sau đó, mỗi cốc được thêm 50 mL nước cất và tiến hành khuấy siêu âm ở 30 °C trong 30 phút.

2.3 Phân tích đặc trưng vật liệu

Các vật liệu composite được phân tích đặc trưng cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, sử dụng bức xạ Cu Kα (λ = 0,15406 nm) trong khoảng góc 2θ từ 5-80°, trên thiết bị nhiễu xạ tia X 6100 (Shimadzu, Nhật Bản). Hình thái bề mặt và bên trong của vật liệu được khảo sát bằng thiết bị hiển vi điện tử quét (SEM, S4800, Hitachi, Nhật

Bản) và hiển vi điện tử truyền qua có độ phân giải cao (HR-TEM, JEM 2100, JEOL, Nhật Bản). Thành phần nguyên tố được phân tích thông qua phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) và sự phân bố nguyên tố tích hợp trên thiết bị FE-SEM, S-4800.

Đặc tính nhiệt của các vật liệu được đánh giá bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng (TGA) sử dụng thiết bị TGA55 (TA Instruments, Hoa Kỳ), với mẫu được nung từ 50 đến 900 °C ở tốc độ 10 °C/phút trong dòng khí nitơ có lưu lượng 40 mL/phút. Các nhóm chức được xác định bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR, iS50, Nicolet, Thermo, Hoa Kỳ) trong khoảng từ 4000 ÷ 400 cm^{-1}, mẫu được chuẩn bị bằng phương pháp nén viên với KBr.

Phép đo tán xạ ánh sáng động (DLS) được sử dụng để đánh giá độ ổn định keo thông qua thế zeta, bằng thiết bị nanoPartica Horiba SZ-100 (Nhật Bản). Hàm lượng ascorbic acid (AA) trong mẫu sữa bột được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC, SCL-10AVP, Shimadzu, Nhật Bản).

Các phép đo quang học nhằm đánh giá hoạt tính tương tự peroxidase, xác định hàm lượng H_2O_2 trong mẫu nước ao nuôi thuỷ sản và định lượng ascorbic acid trong mẫu sữa bột, mẫu thức ăn thuỷ sản được thực hiện bằng máy quang phổ UV-Vis (UH5300, Hitachi, Nhật Bản và 1900i, Shimadzu, Nhật Bản), trong khoảng bước sóng từ 300 - 900 nm. Đường kính các vùng ức chế vi khuẩn được đo bằng hệ thống chụp ảnh sinh học InGenius3 (Syngene, Vương quốc Anh).

2.4 Đánh giá hoạt tính xúc tác

2.4.1 Khảo sát hoạt tính peroxidase-like

Hoạt tính xúc tác của vật liệu như một chất bắt chước enzyme peroxidase được đánh giá thông qua phản ứng oxy hóa khử giữa TMB và H_2O_2 [136]. Quy trình thí nghiệm bao gồm khảo sát các yếu tố môi trường như nhiệt độ, pH dung dịch, hàm lượng chất xúc tác, nồng độ TMB, nồng độ H_2O_2 và thời gian ủ phản ứng [137]. Theo đó, phản ứng được theo dõi sau 60 phút phản ứng bằng máy quang phổ UV-Vis. Hoạt tính xúc tác peroxidase-like của các composite được nghiên cứu nhằm xác định điều kiện phản ứng tối ưu bằng cách thay đổi các thông số như pH (từ 2,0 đến 13), thời gian phản

ứng (từ 0 đến 60 phút) và khối lượng vật liệu (từ 0,1 đến 1,0 mg), hàm lượng TMB (từ 0 đến 8 mM) và hàm lượng H_2O_2 (từ 0 đến 200 μM).

Các phản ứng khác nhau đã được kiểm tra để đánh giá hiệu suất bắt chước enzyme peroxidase bằng cách kết hợp các thành phần khác nhau như: H_2O_2 + TMB, TMB + xúc tác, H_2O_2 + xúc tác và TMB + H_2O_2 + xúc tác, tất cả đều được thực hiện dưới các điều kiện thử nghiệm giống nhau [138]. Bên cạnh đó, để làm rõ cơ chế xúc tác của MNPs@Cs @GO trong phản ứng so màu, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm bắt gốc tự do bằng cách sử dụng p-benzoquinone và isopropanol lần lượt làm chất bắt gốc cho $O_2^{\bullet-}$ và •OH [139], [140].

2.4.2 Định lượng dư lượng hydrogen peroxide trong nước nuôi trồng thủy sản

Để ứng dụng kiểm tra dư lượng H_2O_2 trong thực tiễn của vật liệu trong phép thử màu, các mẫu nước từ ao nuôi tôm được đồng nhất và ly tâm ở 5000 vòng/phút trong 30 phút bằng máy ly tâm Hettich 320. Dung dịch sau ly tâm được dùng để phân tích hàm lượng hydrogen peroxide.

Đường chuẩn phát hiện H_2O_2 được thiết lập thông qua đo độ hấp thu tại bước sóng 657 nm. Khoảng tuyến tính của phương pháp được xác định trong khoảng nồng độ H_2O_2 từ 0 đến 36 ppm. Khi đó một đường chuẩn được xem là tuyến tính khi có hệ số tương quan (R) (0,995 <R ≤1 hay $R^2 \geq 0,99$), R được tính theo công thức (2.1).

$$R = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{(x_i - \bar{x})^2}\sqrt{(y_i - \bar{y})^2}} \qquad (2.1)$$

Trong đó:

x_i: giá trị nồng độ chuẩn

y_i: tín hiệu đo tương ứng

$\bar{x}$: giá trị trung bình của x_i

$\bar{y}$: giá trị trung bình của y_i

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) được tính theo công thức LOD = $t_{(n-1;\ 0,99)}$ x SD và LOQ = 10 x SD, trong đó t là hệ số student tương ứng với

bật tự do (n-1) và SD là độ lệch chuẩn tính theo nồng độ của mẫu thêm chuẩn được đo lặp lại n lần dựa trên các tín hiệu độ hấp thu (Abs) thu được từ đường chuẩn xây dựng. Các thí nghiệm được thực hiện tuân thủa theo yêu cầu của EPA method 2016 (*Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2*). Hiệu suất thu hồi được thực hiện bằng cách thêm một lượng xác định H_2O_2 vào mẫu nước ao nuôi, tiến hành phân tích và đánh giá hiệu suất thu hồi (hiệu suất thu hồi của mẫu thêm chuẩn được xem là đạt khi tuân thủ các điều kiện của tiêu chuẩn AOAC 2016 International, (*Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements*), hiệu suất thu hồi được xác định theo công thức (2.2).

$$H\% = \frac{C_{thu\ hồi}}{C_{thêm}} 100 \qquad (2.2)$$

Trong đó:

$C_{thêm}$: hàm lượng dung dịch H_2O_2 thêm vào mẫu

$C_{thu\ hồi}$: hàm lượng dung dịch thu được,

Ngoài ra, phương pháp chuẩn độ bằng $KMnO_4$ được sử dụng nhằm kiểm chứng kết quả định lượng H_2O_2 trong điều kiện thực tế [141]. Theo đó, hàm lượng H_2O_2 trong mẫu nước được xem là đáng tin cậy so với phương pháp chuẩn độ bằng $KMnO_4$ khi độ lệch chuẩn tương đối (RSD) giữa hai phương pháp nhỏ hơn 5% (RSD < 5% tuân thủ theo yêu cầu của tiêu chuẩn AOAC 2016 International*, Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements*), RSD được xác định theo công thức (2.3).

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{x}} 100 \qquad SD = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \qquad (2.3)$$

Trong đó:

x_i: giá trị đo lần thứ i

$\bar{x}$: giá trị trung bình

n: số lần đo

SD: độ lệch chuẩn

2.4.3 Định lượng ascorbic acid

Định lượng hàm lượng ascorbic acid bằng phương pháp so màu khi sử dụng vật liệu composite làm chất xúc tác bao gồm hai giai đoạn. Giai đoạn đầu được thực hiện tương tự như phương pháp đánh giá hoạt tính enzyme peroxidase-like của vật liệu composite trong điều kiện tối ưu (như mục 2.4.1). Ở giai đoạn tiếp theo, ascorbic acid được thêm vào dung dịch mẫu đã chuẩn bị ở giai đoạn trước, dẫn đến sự khử ox-TMB và làm giảm cường độ màu xanh của dung dịch. Hỗn hợp thu được được giữ ở nhiệt độ phòng trong 5 phút trước khi phân tích các đặc tính quang học bằng phổ UV-Vis tại bước sóng hấp thụ 658 nm.

Các thí nghiệm tương tự đã được tiến hành trong cùng điều kiện. Giới hạn phát hiện được tính theo công thức LOD = $t_{(n-1;9,99)}$ x SD, trong đó t là hệ số student tương ứng với bật tự do (n-1) và SD là độ lệch chuẩn tính theo nồng độ của mẫu thêm chuẩn được đo lặp lại n lần. Theo đó giới hạn định lượng được tính bằng mười lần độ lệch chuẩn, với công thức LOQ = 10 × SD. Khả năng chọn lọc của phương pháp được kiểm tra khi có sự hiện diện của nhiều chất gây nhiễu khác nhau, bao gồm lutein, taurine, DHA, linoleic acid, vitamin D3, vitamin B1, sucrose, I^-, Se^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+ và Na^+.

Để đánh giá tính ứng dụng thực tiễn của vật liệu composite làm chất xúc tác trong việc định lượng hàm lượng ascorbic acid bằng phương pháp so màu, hàm lượng AA trong mẫu sữa bột và mẫu thức ăn chăn nuôi đã được phân tích. Cụ thể, cân chính xác khoảng 1,0 gam sữa bột hoặc thức ăn chăn nuôi sau đó hòa tan mẫu trong 1000 mL nước cất thông qua thiết bị siêu âm (Elma, 100 H) ở nhiệt độ 30 ± 2 °C trong 60 phút. Hỗn hợp thu được sau đó được ly tâm ở tốc độ 8000 vòng/phút trong 30 phút bằng máy ly tâm Hermle Z326K. Tiếp theo, V mL dung dịch đã ly tâm được sử dụng để định lượng hàm lượng ascorbic acid bằng máy quang phổ UV-Vis [142]. Ngoài ra, kỹ thuật sắc ký lỏng hiệu năng cao cũng được sử dụng để đánh giá độ tin cậy của phương pháp đề xuất trong điều kiện thực tế [143].

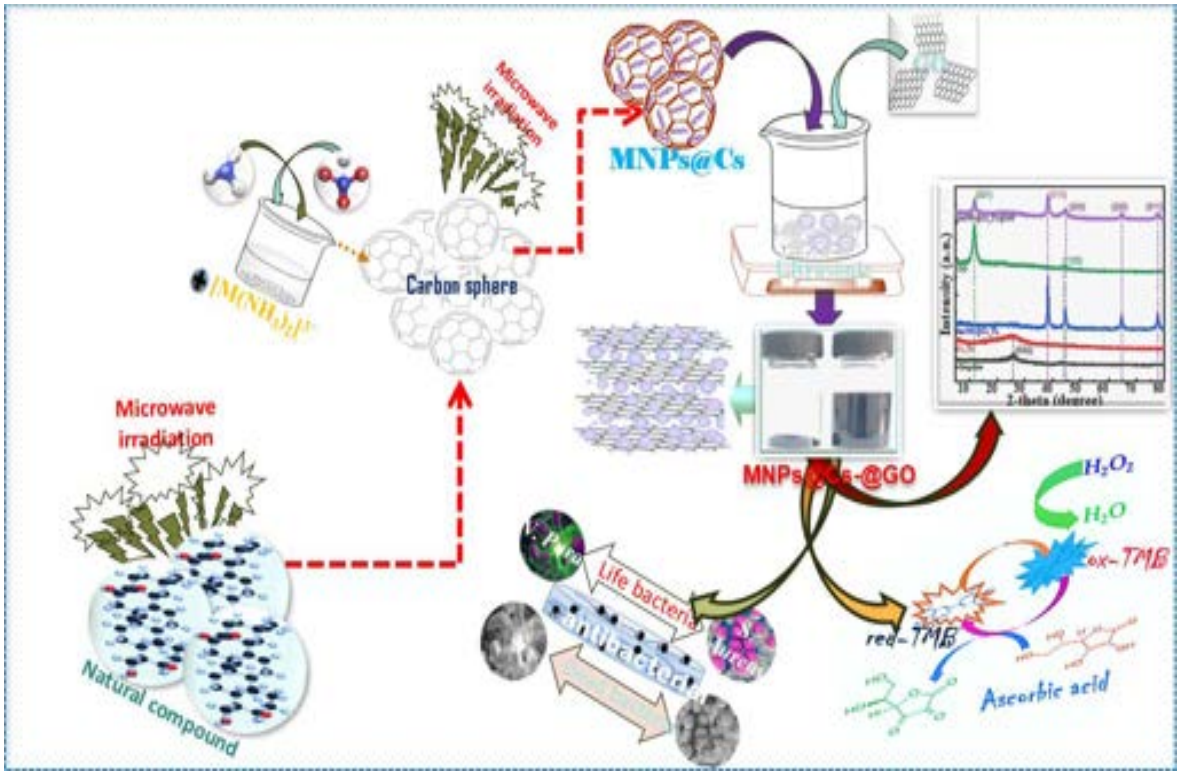
2.5 Khảo sát hoạt tính kháng khuẩn

Hiệu quả kháng khuẩn của vật liệu được đánh giá thực nghiệm bằng phương pháp khuếch tán trên đĩa thạch theo quy trình Kirby-Bauer [144]. Theo đó, đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu composite đối với hai chủng vi khuẩn: *Vibrio parahaemolyticus* (ATCC 17802) và *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923).

Cụ thể, các chủng vi khuẩn được nuôi cấy trong môi trường Alkaline Peptone Water (Merck, 101800) đối với *Vibrio parahaemolyticus*, và Buffered Peptone Water (Merck, 107228) đối với *Staphylococcus aureus* cho đến khi đạt độ đục tương đương tiêu chuẩn 0,5 McFarland.

Tiếp theo, 0,1 mL dung dịch vi khuẩn được trải đều lên bề mặt các đĩa thạch Muller Hinton (Merck, 103872). Trong điều kiện vô trùng, các giếng có đường kính 6 mm được tạo ra trên thạch, sau đó nhỏ vào mỗi giếng 200 µL dung dịch vật liệu với các nồng độ lần lượt là 50 ppm, 25 ppm, 12,50 ppm và 6,25 ppm. Nước cất (200 µL) và dioxit clo (ClO_2, 25 ppm) được sử dụng lần lượt làm đối chứng âm và dương. Ngoài ra, 200 µL dung dịch các vật liệu thành phần cũng được thêm vào các giếng để phục vụ cho việc so sánh.

Hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu composite được đánh giá sau khi ủ ở 37 °C trong 16 giờ trong buồng ủ nhiệt (Memmert In30, Đức). Đường kính vòng ức chế xung quanh các giếng chứa mẫu thử được đo tại thời điểm này trên thiết bị phân tích hình ảnh Sinh học InGenius3 (Syngene, Vương quốc Anh) và được coi là thời điểm "gốc". Sau đó, các đĩa thạch được để tiếp xúc với môi trường không khí và tiếp tục đo lại đường kính vòng ức chế sau 8, 24 và 48 giờ.



Hình 2.1 Sơ đồ biểu diễn quá trình tổng hợp và ứng dụng vật liệu composite MNPs@Cs@GO

CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

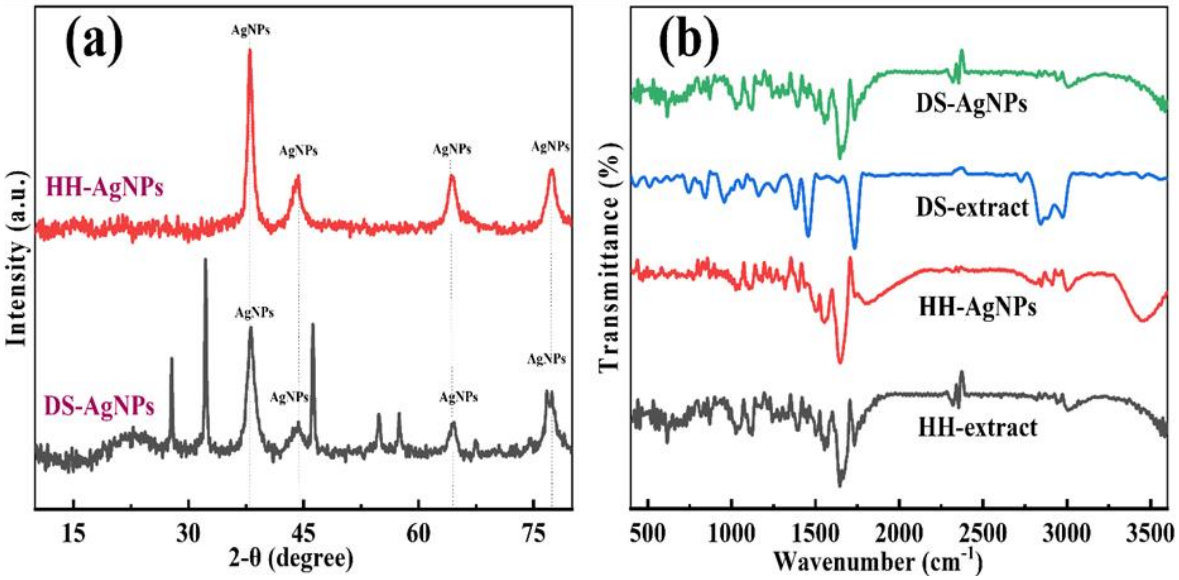
Trong những năm gần đây, phương pháp tổng hợp nano kim loại theo hướng tiếp cận xanh sử dụng dịch chiết thực vật đã được chứng minh là khả thi trong việc tạo ra các hạt nano có hoạt tính xúc tác và kháng khuẩn đáng kể [145]. Nhiều công trình khoa học đã chỉ ra rằng dịch chiết thực vật chứa đa dạng các hợp chất hữu cơ như polyphenol, flavonoid, tannin, saponin và các acid hữu cơ, trong đó một số hợp chất có khả năng đóng vai trò là tác nhân khử ion kim loại, thúc đẩy quá trình hình thành nano kim loại trong môi trường dung dịch [146].

Trên cơ sở đó, nhằm định hướng nghiên cứu và lựa chọn hợp chất hữu cơ phù hợp cho quá trình tổng hợp nano kim loại, trong nội dung phần này, AgNPs được tổng hợp từ dịch chiết của hai loài thực vật dược liệu *Desmodium styracifolium (DS)* và *Helicteres hirsuta (HH)* bằng phương pháp phytosynthesis. Quá trình tổng hợp được tối ưu hóa thông qua việc khảo sát ảnh hưởng của các thông số phản ứng quan trọng, bao gồm tỷ lệ dịch chiết/Ag^+, nồng độ ion Ag^+, nhiệt độ và thời gian phản ứng [147]. Quá trình hình thành AgNPs từ dịch chiết thực vật được theo dõi thông qua sự thay đổi màu sắc của dung dịch phản ứng từ vàng nhạt sang nâu sẫm, cho thấy sự xuất hiện của các hạt AgNPs phân tán trong dung dịch [148].

Cấu trúc tinh thể của các hệ AgNPs tổng hợp được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Giản đồ XRD của cả hai hệ DS-AgNPs và HH-AgNPs đều xuất hiện bốn đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc 2θ lần lượt là 38,04°, 44,05°, 64,37° và 77,28°, tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (111), (2 00), (220) và (311) của cấu trúc lập phương tâm diện (fcc) đặc trưng cho bạc kim loại, cho thấy các hạt AgNPs thu được có cấu trúc tinh thể tốt và tồn tại ở kích thước nano.

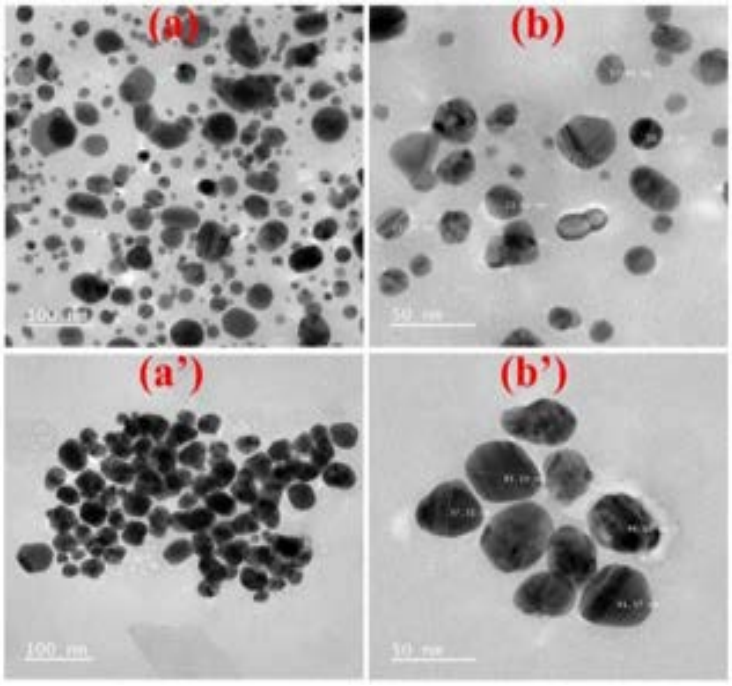
Tuy nhiên, đối với hệ DS-AgNPs, ngoài các đỉnh đặc trưng của AgNPs, giản đồ XRD còn xuất hiện thêm một số đỉnh nhiễu xạ tại 27,80°, 32,24°, 46,24°, 55,2° và 57,5°, được quy cho sự hiện diện của pha bạc clorua (AgCl). Sự hình thành một lượng nhỏ

pha AgCl được cho là bắt nguồn từ sự có mặt của ion Cl^- trong dịch chiết thực vật [149], [150] vốn không thể loại bỏ hoàn toàn trong quá trình tiền xử lý nguyên liệu sinh học. Kết quả này cho thấy việc sử dụng dịch chiết thực vật dẫn đến sản phẩm nano kim loại không hoàn toàn tinh khiết, phản ánh tính phức tạp và khó kiểm soát của hệ phản ứng đa thành phần.



Hình 3.1 Giản đồ XRD (a) và phổ FT-IR (b) của DS-AgNPs và HH-AgNPs

Phân tích phổ FT-IR của DS-AgNPs và HH-AgNPs (hình 3.1) cho thấy sự xuất hiện đồng thời của các nhóm chức C–H, C=O, COO^- và C–N, chứng tỏ bề mặt AgNPs được bao bọc bởi các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc từ dịch chiết thực vật. Đáng chú ý, các nhóm chức này phù hợp với đặc trưng cấu trúc của tannic acid và saponin, là hai hợp chất hoạt tính sinh học phổ biến trong các loài thực vật được khảo sát [151]. Tannic acid, với cấu trúc giàu nhóm phenolic –OH và carbonyl, có khả năng cho electron hiệu quả, thúc đẩy quá trình khử ion Ag^+ thành Ag^0; trong khi đó, saponin với cấu trúc glycoside chứa nhiều nhóm –OH không chỉ tham gia vào quá trình khử ion kim loại mà còn góp phần ổn định bề mặt hạt nano thông qua các tương tác hấp phụ [152], [153].



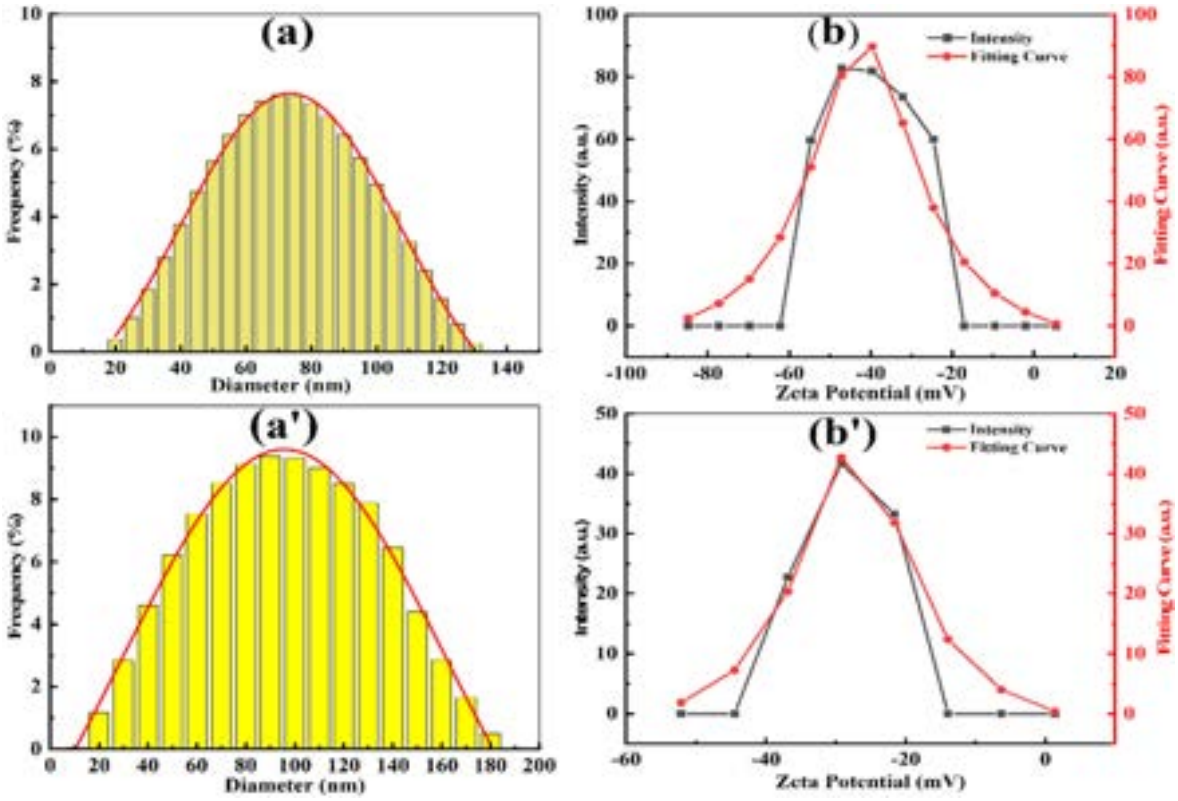
Hình 3.2 Ảnh TEM ở thang đo 100 nm và 50 nm của DS-AgNPs (a, b) và HH-AgNPs (a', b').

Hình thái và kích thước của các hạt AgNPs được khảo sát bằng TEM (hình 3.2) cho thấy DS-AgNPs có dạng gần cầu với kích thước trung bình khoảng 22±0,29 nm, trong khi HH-AgNPs có kích thước lớn hơn, khoảng 43±0,46 nm. Kết quả phân bố kích thước hạt xác định bằng TEM (hình 3.2) kết hợp DLS (hình 3.3) cho thấy các hệ AgNPs tồn tại ở trạng thái đa phân tán, với dải kích thước rộng.

Mặc dù AgNPs có giá trị thế zeta âm lớn (-30 mV đối với DS-AgNPs và -50 mV đối với HH-AgNPs), thể hiện độ bền keo tương đối tốt [154], ảnh TEM và phân bố kích thước cho thấy các hạt nano có xu hướng tạo cụm cục bộ và phân tán không đồng đều. Hiện tượng này phản ánh sự khác biệt giữa ổn định điện tích và ổn định hình thái, đồng thời có thể làm giảm diện tích bề mặt riêng hiệu dụng và số lượng tâm hoạt tính, từ đó có thể ảnh hưởng bất lợi đến hiệu quả xúc tác và kháng khuẩn của vật liệu.

Từ các kết quả thực nghiệm, có thể kết luận rằng dịch chiết thực vật có khả năng thúc đẩy quá trình hình thành AgNPs với hoạt tính đáng kể; tuy nhiên, sự đa dạng và khó kiểm soát về thành phần hóa học trong dịch chiết là nguyên nhân chính dẫn đến tính đa phân tán, sự hình thành pha phụ và xu hướng kết tụ của các hạt nano. Đây là cơ sở

khoa học quan trọng định hướng cho các nghiên cứu tiếp theo trong luận án theo hướng đơn giản hóa và kiểm soát cơ chế khử ion kim loại thông qua việc sử dụng các hợp chất khử tinh khiết có nguồn gốc tự nhiên, cụ thể là tannic acid và saponin.



Hình 3.3 Phân bố kích thước hạt và thế zeta của vật liệu DS-AgNPs (a, b) và HH-AgNPs (a', b').

Việc sử dụng tannic acid và saponin tinh khiết cho phép kiểm soát tốt hơn tốc độ khử ion Ag^{+} và Au^{3+}, hạn chế sự can thiệp của các hợp chất phụ không mong muốn. Tuy nhiên, để khắc phục triệt để hiện tượng kết tụ và nâng cao độ bền hình thái của nano kim loại, luận án tiếp tục xây dựng chiến lược cố định AgNPs và AuNPs lên các nền mang carbon, bao gồm carbon spheres và graphene oxide. Trong luận án này, tannic acid và saponin không chỉ đóng vai trò chất khử mà còn được sử dụng làm tiền chất hình thành hạt cầu carbon bằng phương pháp vi sóng, sau đó tiếp tục tham gia quá trình khử tạo AgNPs và AuNPs cố định trên nền carbon spheres. Bên cạnh đó, graphene oxide với cấu trúc hai chiều giàu nhóm chức oxy đóng vai trò nền mang thứ cấp, tạo điều kiện cho sự phân tán đồng đều của nano kim loại và tăng cường sự tương tác giữa các thành phần trong các quá trình xúc tác và kháng khuẩn. Khảo sát này

đóng vai trò định hướng cho các nội dung nghiên cứu tiếp theo, bao gồm tối ưu hóa điều kiện tổng hợp, phân tích đặc trưng hóa lý, đánh giá hoạt tính xúc tác và khả năng kháng khuẩn của các hệ vật liệu composite ba thành phần.

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

Các điều kiện tổng hợp có ảnh hưởng quyết định đến sự hình thành cấu trúc, pha tinh thể cũng như độ ổn định phân tán của vật liệu nanocomposite MNPs@Cs@GO. Đặc biệt, trong phương pháp tổng hợp sử dụng năng lượng vi sóng, các thông số như công suất microwave, thời gian phản ứng và tỉ lệ khối lượng muối kim loại/tác nhân khử - ổn định ($AgNO_3$ hoặc $HAuCl_4$/tannic acid, hay nồng độ ion kim loại) có ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình khử ion kim loại, sự tạo mầm và phát triển tinh thể của các hạt nano kim loại, cũng như mức độ tương tác và phân bố của chúng trên nền Cs và GO. Vì vậy, việc khảo sát một cách có hệ thống ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp là cần thiết nhằm tối ưu hóa cấu trúc vật liệu, đảm bảo sự hình thành pha kim loại tinh thể mong muốn và nâng cao độ bền keo tụ của hệ phân tán.

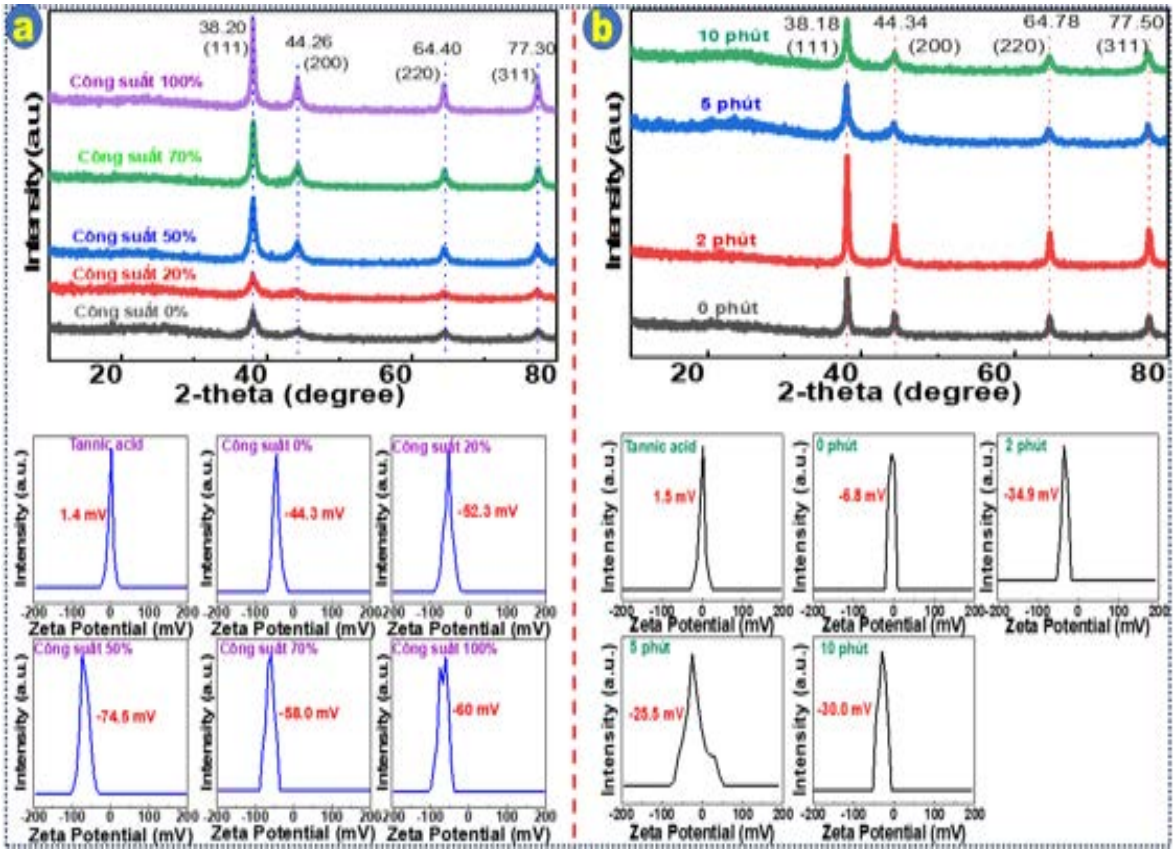
Trong nghiên cứu này, phương pháp XRD được sử dụng để khảo sát sự hình thành các pha tinh thể của các vật liệu thành phần trong composite MNPs@Cs@GO. Phép đo XRD cho phép xác định sự xuất hiện của các mặt tinh thể đặc trưng của Ag^0 hoặc Au^0, đồng thời đánh giá ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp đến độ tinh thể và sự ổn định cấu trúc của vật liệu nền Cs và GO. Bên cạnh đó, phép đo thế zeta được áp dụng nhằm đánh giá độ ổn định keo tụ của hệ hạt nano trong môi trường dung dịch, phản ánh trạng thái điện tích bề mặt và hiệu quả ổn định của các thành phần Cs và GO đối với các hạt nano kim loại theo thời gian. Giá trị thế zeta lớn cho thấy lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt mạnh hơn, từ đó hạn chế hiện tượng kết tụ và góp phần duy trì sự phân tán đồng đều của MNPs trên nền Cs@GO.

Việc kết hợp hai phương pháp XRD và đo thế zeta cho phép đánh giá một cách toàn diện ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp đến cả đặc trưng cấu trúc tinh thể và tính ổn định phân tán của vật liệu MNPs@Cs@GO, làm cơ sở khoa học cho việc lựa chọn điều kiện tổng hợp phục vụ cho các nghiên cứu ứng dụng tiếp theo.

❖ Vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO

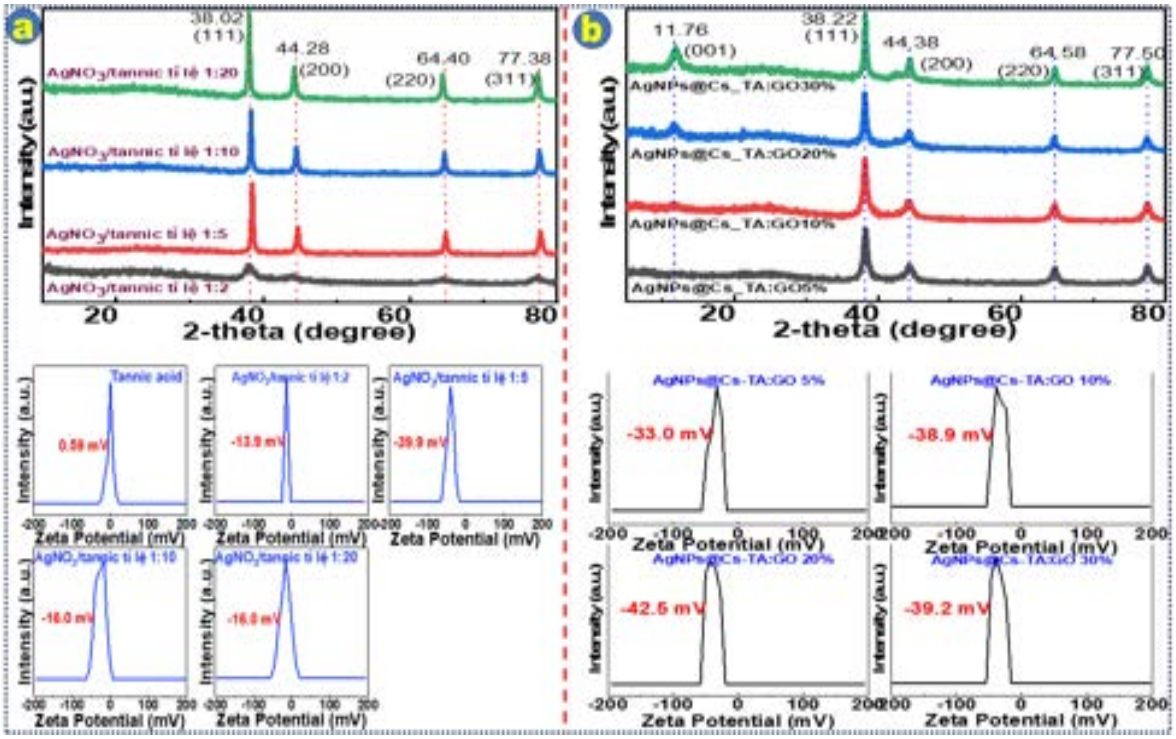
Kết quả phân tích XRD và thế zeta ở hình 3.4 và 3.5a đã chứng minh rằng điều kiện thích hợp cho tổng hợp vật liệu composite gồm công suất microwave 50%, thời gian phản ứng 2 phút, và tỉ lệ khối lượng $AgNO_3$/tannic acid = 1 : 5; tại các điều kiện này, quá trình hình thành cấu trúc AgNPs@Cs-TA có độ tinh thể cao và độ ổn định keo vượt trội. Theo đó, giản đồ XRD thu được ở hình 3.4a thể hiện các đỉnh đặc trưng của AgNPs tại các vị trí $2\theta \approx 38{,}1°$, 44,3°, 64,4° và 77,5°, tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200), (220) và (311) của mạng lập phương tâm mặt đặc trưng cho nguyên tử Ag. Cường độ và độ sắc nét của các đỉnh này tăng rõ rệt khi công suất đạt 50%, chứng tỏ tốc độ khử Ag^+ thành Ag^0 được kiểm soát tốt, tạo nên tinh thể có kích thước đồng đều và mật độ hạt cao. Ngược lại, ở công suất thấp (≤ 20%) đỉnh XRD yếu, nền nhiễu cao, biểu hiện quá trình khử chưa hoàn toàn; trong khi ở công suất cao hơn (≥ 70%), đỉnh XRD mở rộng hơn, hàm ý sự hình thành các hạt nano có kích thước lớn hơn hoặc phân bố kích thước không đồng nhất. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu gần đây về tổng hợp nano kim loại bằng phương pháp kích hoạt năng lượng, trong đó mức công suất trung bình và thời gian phản ứng ngắn cho phép cân bằng giữa sự tạo mầm tinh thể nhanh, giúp thu được hạt nhỏ, đồng đều và ổn định hơn [155], [156].

Bên cạnh đó, kết quả phép đo thế zeta cho thấy composite AgNPs@Cs-TA đạt giá trị điện thế âm lớn nhất (-74,5 mV và -34,9 mV) khi phản ứng ở công suất 50% trong 2 phút. Thế zeta âm lớn phản ánh sự đẩy tĩnh điện mạnh giữa các hạt nano, ngăn ngừa hiện tượng lắng và kết tụ. Điều này được lý giải bởi vai trò kép của tiền chất tannic acid trong quá trình tổng hợp: TA vừa là chất khử, với các nhóm hydroxyl phenolic cho phép chuyển Ag^+ thành Ag^o thông qua quá trình oxy hóa-khử, vừa là chất ổn định, tạo các quả cầu carbon gắn các hạt AgNPs, giúp duy trì điện tích âm và tăng khả năng phân tán [157]. Sự kết hợp này giúp hệ nano ổn định trong môi trường nước, các quả cầu carbon được tạo thành giúp bảo vệ và kéo dài độ bền của AgNPs mà không xảy ra kết tụ [158].



Hình 3.4 Giản đồ XRD và thế zeta của AgNPs@Cs-TA được tổng hợp ở các điều kiện công suất vi sóng (a) và thời gian phản ứng (b) khác nhau

Đáng chú ý, tỉ lệ (w/w) giữa $AgNO_3$ và TA phù hợp cho quá trình tổng hợp là 1 : 5 (hình 3.5a) cho thấy điểm cân bằng tối ưu giữa tốc độ khử và độ ổn định của hệ keo. Ở tỉ lệ thấp (1 : 2), hàm lượng TA không đủ để khử hoàn toàn Ag^+, dẫn đến số hạt AgNPs ít, kích thước tăng và giản đồ XRD kém sắc nét. Trong khi đó, ở tỉ lệ quá cao (1 : 10 hoặc 1 : 20), mặc dù quá trình khử ion Ag^+ diễn ra nhanh hơn, tuy nhiên lượng TA dư làm hạt AgNPs dễ bị bọc dày bởi polyphenol, dẫn đến hoạt tính tiếp xúc giảm và khó phân tán [74]. Tỉ lệ 1 : 5 đảm bảo đủ số lượng nhóm phenolic để khử nhanh Ag^+ mà vẫn duy trì lớp bảo vệ ổn định, kết quả phù hợp với các công bố của các nhà nghiên cứu Azam Ali và cộng sự (2021) [159], Raza và cộng sự (2023) [160].



Hình 3.5 Giản đồ XRD và thế zeta của AgNPs@Cs-TA được tổng hợp ở các tỉ lệ giữa $AgNO_3$ và tannic acid khác nhau (a) và (b) các tỉ lệ % GO với AgNPs@Cs-TA để tổng hợp AgNPs@Cs-TA@GO

Với các điều kiện phù hợp như trên, hệ AgNPs@Cs-TA có thể được sử dụng làm tiền chất để tổng hợp vật liệu composite AgNPs@Cs-TA@GO (hình 3.5b). Khi khảo sát các tỉ lệ phối trộn giữa GO và AgNPs@Cs-TA, kết quả XRD và thế zeta cho thấy tỉ lệ GO = 20% (theo khối lượng) mang lại cấu trúc và tính ổn định tốt nhất. Theo đó, giản đồ XRD tại tỉ lệ này vẫn thể hiện rõ các đỉnh đặc trưng của AgNPs, chứng tỏ rằng quá trình neo các hạt cầu carbon chứa AgNPs lên bề mặt GO không làm biến đổi pha tinh thể của AgNPs. Đồng thời, sự xuất hiện đỉnh đặc trưng của GO ($2\theta \approx 11,8°$), biểu hiện sự kết hợp thành công giữa hai pha vật liệu. Giá trị zeta potential của composite -42,5 mV duy trì ở mức âm lớn, cho thấy tương tác điện tích âm của các nhóm -COOH, -OH trên GO với các hạt AgNPs@Cs-TA đã tạo ra hệ phân tán ổn định. GO ở nồng độ này cung cấp diện tích bề mặt đủ lớn để neo giữ hạt AgNPs@Cs-TA, đồng thời không gây hiện tượng "che phủ" hay giảm hiệu năng xúc tác, kháng khuẩn - một hiện tượng thường gặp khi tỉ lệ GO quá cao (> 30%) [161]. Ngoài ra, khi GO quá cao, cấu trúc lớp graphene có thể bao phủ và hạn chế khả năng

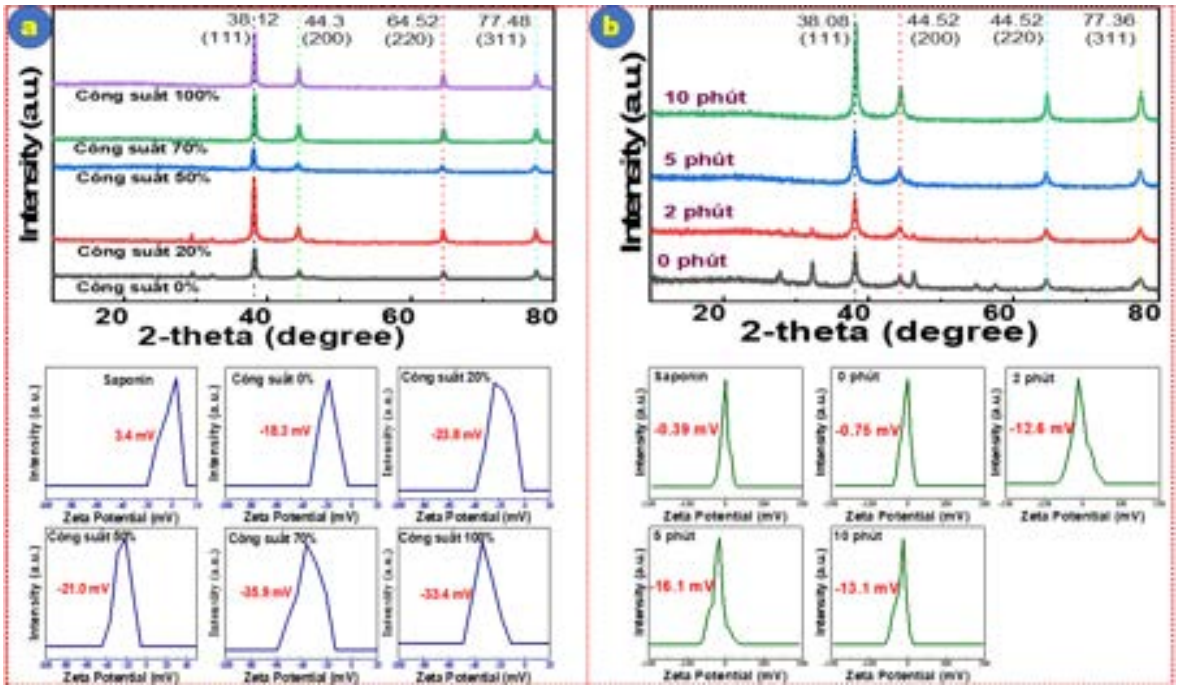
tiếp xúc của AgNPs với môi trường phản ứng hoặc với tác nhân sinh học, làm giảm hiệu suất kháng khuẩn hoặc xúc tác, Ngược lại, khi GO quá thấp (≤ 10%), bề mặt GO không đủ để neo giữ AgNPs@Cs-TA@GO, dẫn đến kết tụ và diện tích bề mặt giảm. Như vậy, tỉ lệ GO 20% cho thấy AgNPs@Cs-TA phân tán đồng đều và GO độ ổn định điện tích tối ưu, phù hợp với xu hướng mà nhiều công trình gần đây khuyến nghị trong hệ composite Ag/GO dùng cho cảm biến hoặc kháng khuẩn [162], [163].

Như vậy, các thông số như công suất microwave (50%), thời gian phản ứng (2 phút) giúp đạt trạng thái cân bằng năng lượng giữa tạo mầm và phát triển hạt AgNPs, kiểm soát hiệu quả tốc độ khử và ổn định hạt; tỉ lệ (w/w) $AgNO_3$/tannic acid (1:5) là điều kiện phù hợp giúp hình thành vật liệu composite có độ tinh thể độ ổn định vượt trội; và tỉ lệ GO = 20% tạo nên mạng nền có bề mặt tương hợp điện tích, giúp hạt AgNPs@Cs-TA phân tán tương đối ổn định, không kết tụ. Những kết quả này không chỉ phù hợp với xu hướng nghiên cứu vật liệu composite hiện nay mà còn khẳng định cơ sở khoa học cho việc lựa chọn điều kiện tối ưu cho các ứng dụng trong phân tích hóa học và kháng khuẩn với độ ổn định và hiệu năng cao.

❖ Vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO

Hình 3.6 và hình 3.7a thể hiện giản đồ XRD và thế zeta của các mẫu AgNPs@Cs-SA được tổng hợp ở các điều kiện công suất microwave, thời gian phản ứng và tỉ lệ khối lượng giữa $AgNO_3$/saponin khác nhau. Kết quả cho thấy mẫu được tổng hợp ở công suất 70% và thời gian phản ứng 5 phút có giản đồ XRD rõ nét nhất với bốn đỉnh đặc trưng tại $2\theta = 38{,}08°$, $44{,}52°$, $64{,}52°$ và $77{,}36°$, tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200), (220) và (311) của tinh thể AgNPs có dạng lập phương tâm mặt. Sự xuất hiện đồng nhất và cường độ mạnh của các đỉnh nhiễu xạ này khẳng định sự hình thành hoàn chỉnh của các hạt AgNPs tinh khiết trong các hạt cầu carbon. Khi công suất được cài đặt thấp hơn (≤ 50%), năng lượng vi sóng không đủ để khử triệt để ion Ag^+, dẫn đến cường độ các đỉnh XRD giảm và xuất hiện nền nhiễu, chứng tỏ có nhiều pha chưa khử. Ngược lại, ở mức công suất phản ứng tối đa (100%), tốc độ khử quá nhanh khiến AgNPs dễ kết tụ, làm suy giảm độ đồng nhất và mở rộng độ rộng toàn phần ở mức

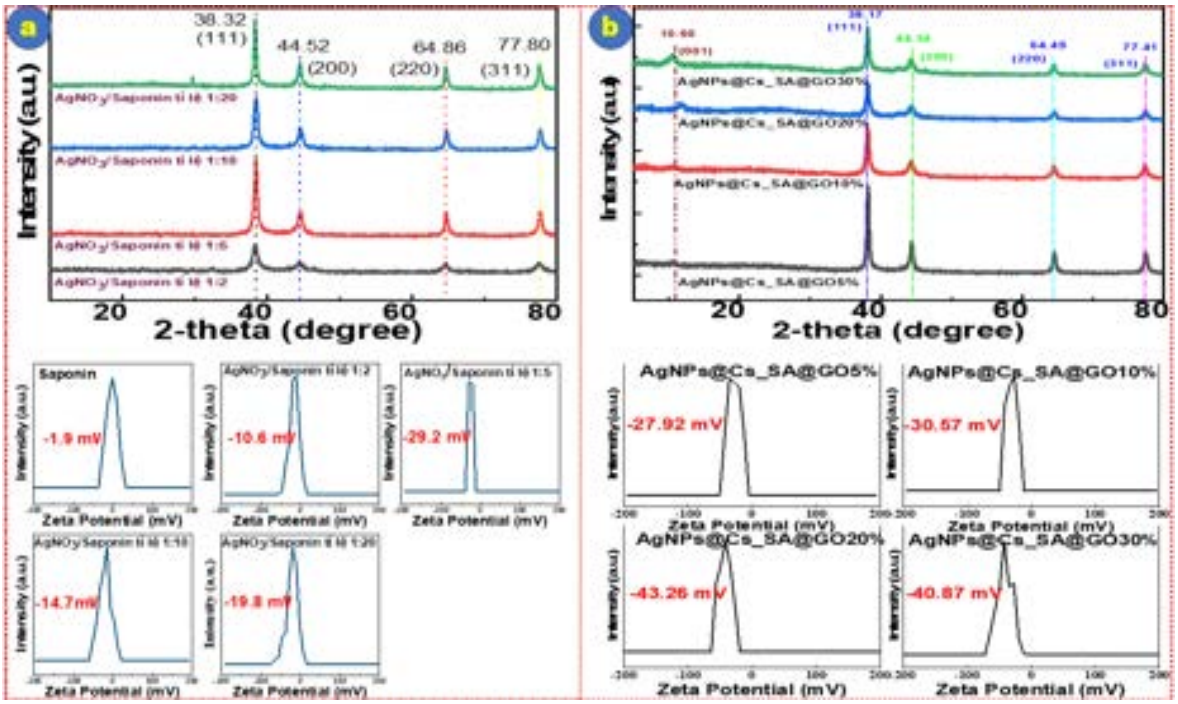
một nửa cực đại (FWHM) của các đỉnh nhiễu xạ. Do đó, mức công suất 70% là điều kiện phù hợp, đảm bảo cân bằng giữa quá trình khử, tạo mầm và tăng trưởng hạt AgNPs. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu gần đây về tổng hợp AgNPs bằng chiếu xạ vi sóng sử dụng chất khử sinh học [164], [165]. Thời gian phản ứng cũng ảnh hưởng đáng kể đến hình thành AgNPs. Trong 2 phút đầu, cường độ nhiễu xạ còn yếu, chứng tỏ sự khử Ag^+ mới bắt đầu diễn ra. Sau 5 phút, các đỉnh XRD trở nên sắc nét và ổn định, phản ánh sự kết tinh hoàn chỉnh của AgNPs. Khi kéo dài thời gian đến 10 phút, độ rộng đỉnh tăng nhẹ, có thể do sự kết tụ thứ cấp của hạt nano. Như vậy, 5 phút được xem là thời gian phản ứng thích hợp, đảm bảo AgNPs hình thành đầy đủ mà vẫn giữ được kích thước đồng đều.



Hình 3.6 Giản đồ XRD và thế zeta của AgNPs@Cs-SA được tổng hợp ở các điều kiện công suất vi sóng (a) và thời gian phản ứng (b) khác nhau

Giá trị thế zeta của các mẫu biến thiên từ -0,75 mV đến -35,9 mV, trong đó mẫu tổng hợp ở công suất 70% và 5 phút đạt lớn nhất -35,9 mV và -16,1 mV, cho thấy hệ keo ổn định cao. Các quả cầu carbon có nguồn gốc từ saponin đóng vai trò quan trọng trong việc ổn định này nhờ các nhóm carboxyl (-COOH) và hydroxyl (-OH) có khả năng phối trí với ion bạc và tạo lớp bao mang điện âm. Sự phối hợp này không chỉ

làm tăng độ bền cơ học của quả cầu carbon mà còn giúp ổn định keo thông qua sự cân bằng điện tích trên bề mặt.



Hình 3.7 Giản đồ XRD và thế zeta của AgNPs@Cs-SA được tổng hợp ở các tỉ lệ giữa $AgNO_3$ và saponin khác nhau (a) và (b) các tỉ lệ % GO với AgNPs@Cs-SA để tổng hợp AgNPs@Cs-SA@GO

Tỉ lệ theo khối lượng giữa $AgNO_3$: SA = 1 : 5 được xác định là phù hợp cho phản ứng khử. Khi lượng SA thấp (1 : 2), số nhóm chức khử và ổn định không đủ, dẫn đến sự hình thành hạt lớn và kết tụ. Trong khi đó, khi tăng tỉ lệ SA quá cao (1 : 10 hoặc 1 : 20), sự bao phủ quá mức làm hạn chế quá trình tiếp xúc của Ag^+ với nhóm carboxyl (-COOH) và hydroxyl (-OH) của saponin khiến tốc độ khử giảm. Tỉ lệ 1 : 5 giúp duy trì cân bằng giữa khả năng khử và ổn định, tạo ra hệ hạt AgNPs kích thước nhỏ (~15-25 nm), phân bố đồng đều và có điện tích âm mạnh, góp phần tăng khả năng ổn định và hoạt tính bề mặt.

Khi tích hợp với GO để tạo vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO (hình 3.7b), cấu trúc composite ba thành phần được hình thành, trong đó GO đóng vai trò giá thể neo giữ và phân tán các hạt AgNPs. Giản đồ XRD của vật liệu này thể hiện rõ các đỉnh của AgNPs lập phương tâm diện tại 2θ = 38,17°, 44,34°, 64,49° và 77,41°, đồng thời xuất

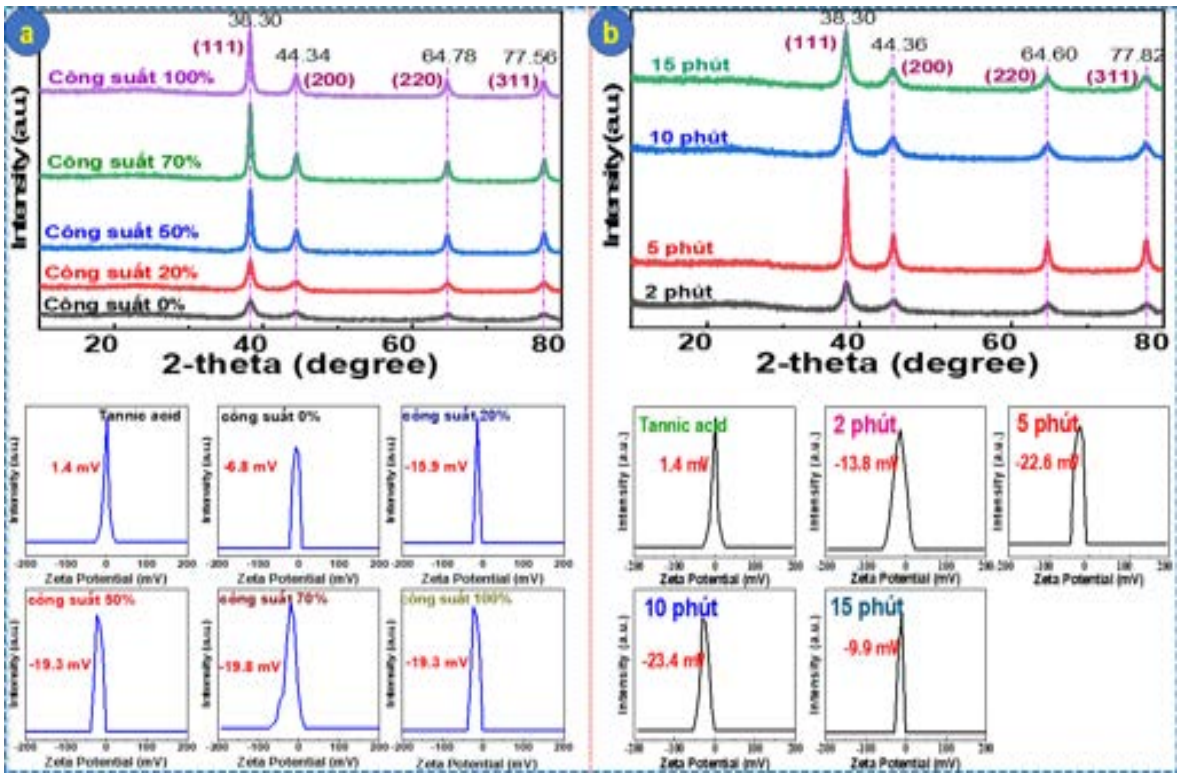
hiện đỉnh đặc trưng của GO ở 2θ ≈ 10,6°, xác nhận sự có mặt của graphene oxide trong composite. Cụ thể, các vật liệu chứa hàm lượng GO khác nhau (5-30%) được khảo sát, trong đó mẫu AgNPs@Cs-SA@GO 20% cho kết quả nổi bật nhất. Giá trị thế zeta đạt -43,26 mV, cao hơn đáng kể so với các vật liệu có tỉ lệ GO khác, chứng tỏ sự tăng cường ổn định keo nhờ tương thích tỉ lệ giữa GO và các quả cầu carbon chứa AgNPs. GO với cấu trúc dạng lưới, chứa nhiều nhóm chức oxy hóa (-COOH, -OH) có khả năng liên kết hydrogen và tĩnh điện với AgNPs@Cs-SA, tạo thành mạng lưới dẫn điện ổn định giúp neo giữ các AgNPs@Cs-SA phân tán tương đối ổn định trên bề mặt. Hàm lượng GO thấp (≤ 10%) không đủ để tạo mạng neo giữ, khiến AgNPs@Cs-SA phân bố kém đồng đều; trong khi hàm lượng cao (≥ 30%) lại làm giảm cường độ đỉnh XRD do hiệu ứng che phủ, gây cản trở phản ứng giữa AgNPs và môi trường. Kết quả này phù hợp với xu hướng được ghi nhận trong các nghiên cứu gần đây, cho thấy tỷ lệ GO trong khoảng 15-25% thường mang lại hiệu quả tối ưu về phân tán và ổn định của vật liệu [166], [167]. Ngoài tác dụng ổn định, GO còn giúp tăng khả năng truyền electron và diện tích hoạt động bề mặt, qua đó cải thiện hiệu suất xúc tác và hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu [168], [161]. Nhiều nghiên cứu còn chỉ ra rằng GO có thể giảm quá trình oxy hóa Ag^0 và giúp duy trì hoạt tính của AgNPs trong môi trường sinh học [169], [170].

Như vậy, với các điều kiện tổng hợp gồm công suất 70%, thời gian phản ứng 5 phút, tỉ lệ (w/w) $AgNO_3$: SA = 1 : 5, và hàm lượng GO = 20%, vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO đạt được cấu trúc tinh thể ổn định, điện thế zeta âm mạnh, khả năng phân tán cao và độ bền vượt trội. Sự phối hợp hiệp đồng giữa AgNPs, Cs-SA và GO không chỉ giúp tăng độ ổn định của hệ nano mà còn mở ra hướng ứng dụng tiềm năng trong cảm biến hóa học, xúc tác và vật liệu kháng khuẩn thân thiện môi trường.

❖ Vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X và thế zeta cho thấy điều kiện phù hợp cho quá trình tổng hợp vật liệu AuNPs@Cs-TA là công suất vi sóng 50%, thời gian phản ứng 5 phút và nồng độ tiền chất $HAuCl_4$ 1,0 mM. Tại các điều kiện này, phổ XRD (hình 3.8 và

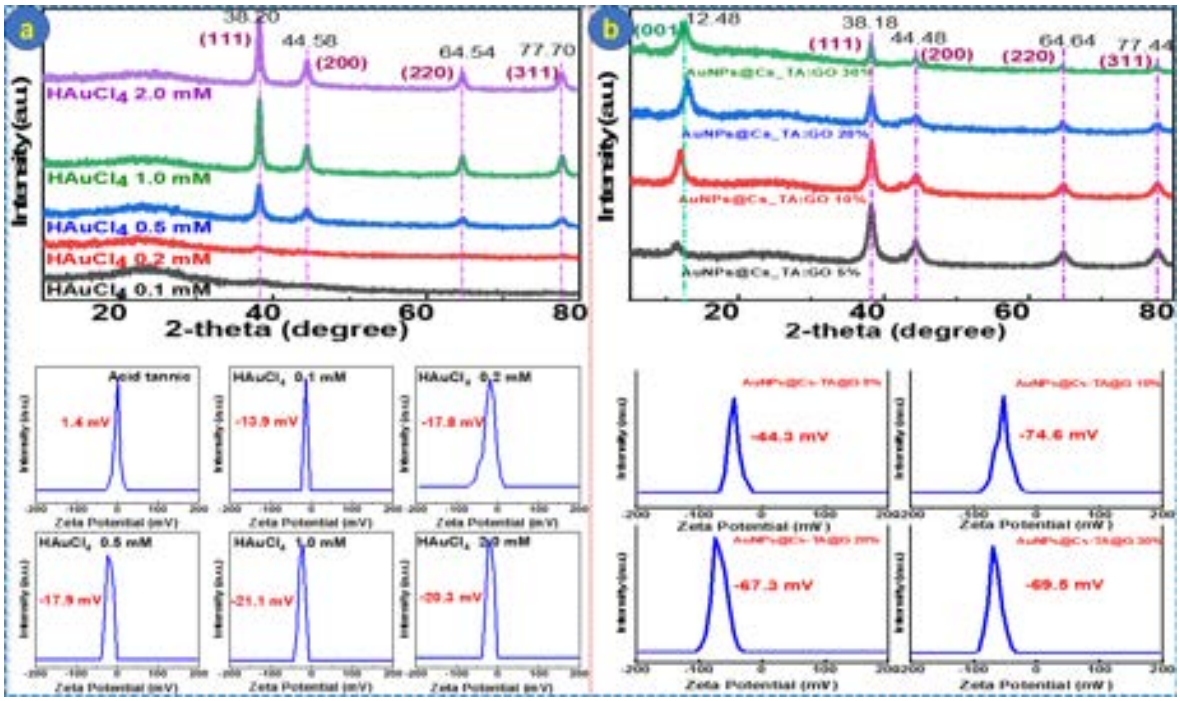
hình 3.9a) thể hiện rõ các đỉnh đặc trưng tại 2θ ≈ 38,2°, 44,5°, 64,6° và 77,7°, tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200), (220) và (311) của mạng lập phương tâm mặt của AuNPs. Cường độ và độ sắc nét của các đỉnh này tăng đáng kể ở công suất 50% so với 20% và 70%, cho thấy sự cân bằng tối ưu giữa quá trình khử nhanh và sự phát triển tinh thể có kiểm soát, giúp hình thành các hạt AuNPs có kích thước đồng đều và tinh thể hoàn chỉnh [43]. Ở công suất thấp hơn (≤ 20%), các đỉnh XRD có cường độ yếu và nền nhiễu cao, phản ánh sự khử chưa hoàn toàn của ion Au^{3+}. Ngược lại, khi công suất vượt quá 70%, sự gia tăng năng lượng làm tăng tốc độ phản ứng nhưng đồng thời thúc đẩy quá trình kết tụ hạt, dẫn đến sự mở rộng đỉnh XRD và phân bố kích thước không đồng nhất. Khảo sát này phù hợp với báo cáo gần đây của Rashed và cộng sự (2025) cho thấy rằng mức năng lượng vi sóng trung bình thường tạo ra vùng nhiệt đồng đều và cải thiện khả năng kiểm soát hình thái hạt nano [44].



Hình 3.8 Giản đồ XRD và thế zeta của AuNPs@Cs-TA được tổng hợp ở các điều kiện công suất vi sóng (a) và thời gian phản ứng (b) khác nhau

Giá trị thế zeta của hệ AuNPs@Cs-TA đạt khoảng -22,6 mV và -19,3 mV tại ở thời gian tổng hợp (5 phút) và công suất microwave 50%, kết quả này không thay đổi

nhiều khi tăng thời gian phản ứng lên 10 phút (-23,4 mV) hay công suất microwave ở 70% (-19,8 mV) hay 100% (-19,3 mV), cao hơn đáng kể so với các mẫu tổng hợp ở công suất thấp hơn hoặc thời gian ngắn hơn. Thế zeta âm phản ánh sự ổn định keo tốt do lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt AuNPs tăng lên. Tannic acid đóng vai trò kép trong quá trình này: (i) là chất khử, nhờ vào các nhóm hydroxyl phenolic có khả năng chuyển electron khử Au^{3+} thành Au^0, và (ii) là tiền chất tạo thành các quả cầu carbon phân tán đều các hạt AuNPs, hạn chế hiện tượng kết tụ và oxy hóa của AuNPs. Điều này nhất quán với các công bố của Srichaiyapol (2022) khi tác giả ghi nhận sự ổn định kéo dài đến hơn 90 ngày đối với các hệ AuNPs được ổn định bằng polyphenol tự nhiên [171].



Hình 3.9 Giản đồ XRD và thế zeta của AuNPs@Cs-TA được tổng hợp ở các nồng độ Au^{3+} khác nhau (a) và (b) các tỉ lệ % GO với AuNPs@Cs-TA để tổng hợp AuNPs@Cs-TA@GO

Nồng độ tiền chất $HAuCl_4$ ảnh hưởng lớn đến quá trình hình thành và ổn định của AuNPs. Kết quả cho thấy nồng độ 1,0 mM là phù hợp: khi nồng độ thấp (0,1 ÷ 0,2 mM), số nhân tinh thể ít dẫn đến sự phát triển hạt lớn; khi nồng độ quá cao (≥ 2 mM), tốc độ tạo mầm vượt quá khả năng ổn định của TA, gây kết tụ hạt. Kết quả này phù hợp với các báo cáo của Li và cộng sự (2023), kết quả nghiên cứu ghi nhận rằng sự

cân bằng giữa tốc độ khử và sự ổn định bề mặt quyết định kích thước và độ bền keo của AuNPs [172].

Khi kết hợp AuNPs@Cs-TA với GO để hình thành vật liệu nanocomposite AuNPs@Cs-TA@GO, kết quả từ giản đồ XRD (hình 3.9b) cho thấy các đỉnh đặc trưng của AuNPs vẫn được duy trì, chứng tỏ quá trình neo hạt AuNPs lên GO không làm thay đổi cấu trúc tinh thể. Ngoài ra, đỉnh đặc trưng của GO ở vùng $2\theta \approx 12,4°$ xuất hiện rõ rệt, cho thấy sự kết hợp thành công giữa hai pha vật liệu. Ở tỉ lệ GO = 20%, cường độ đỉnh XRD của cả hai pha được duy trì, biểu hiện cấu trúc composite ổn định và đồng nhất.

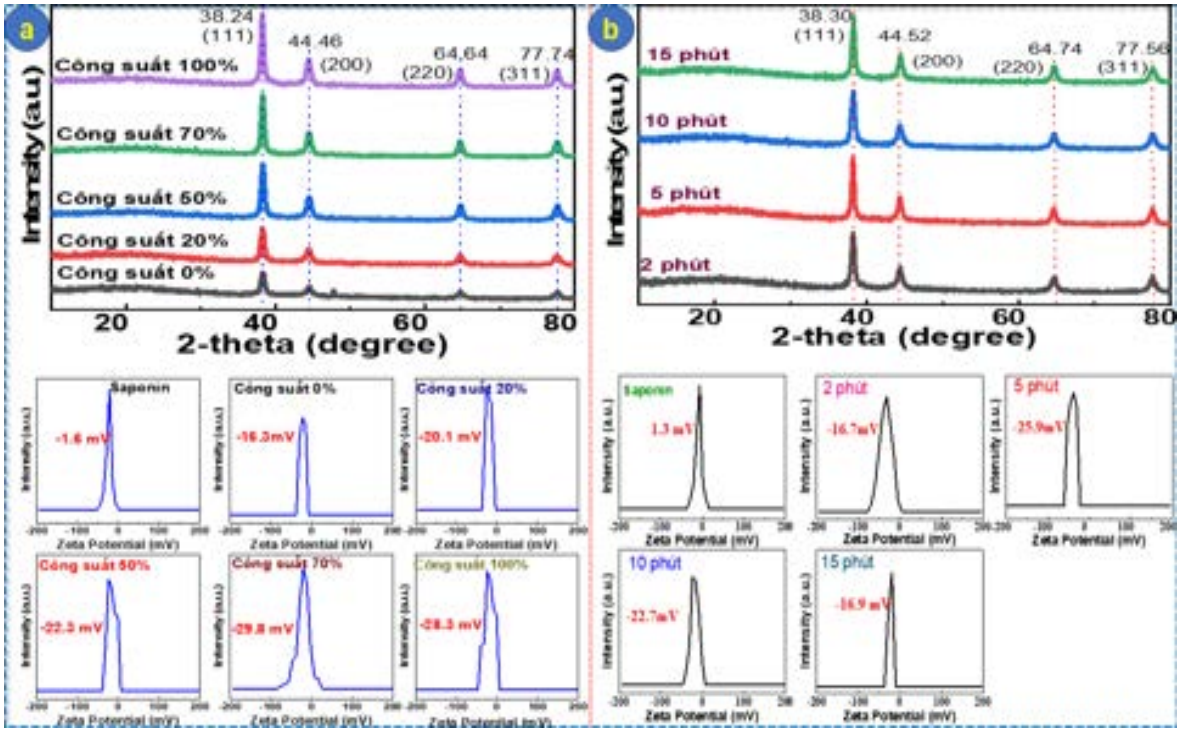
Giá trị thế zeta của hệ AuNPs@Cs-TA@GO ở tỉ lệ GO 20% đạt -67,3 mV, phản ánh tương tác mạnh giữa các nhóm chức -COOH và -OH trên GO với lớp polyphenol bao quanh AuNPs. Tương tác này không chỉ tăng cường độ ổn định keo mà còn cải thiện khả năng phân tán hạt trong dung dịch. Khi tỉ lệ GO quá thấp ($\leq 10\%$), diện tích bề mặt hạn chế làm giảm khả năng neo giữ hạt Au, trong khi ở tỉ lệ quá cao (30%), lớp GO dư thừa có thể bao phủ các hạt Au, làm giảm khả năng tiếp xúc hoạt tính.

Như vậy, ở các điều kiện tổng hợp: 50% công suất vi sóng, 5 phút phản ứng, nồng độ $HAuCl_4$ 1,0 mM và tỉ lệ GO = 20%) đã chứng minh sự phối hợp hiệu quả giữa các yếu tố động học và hóa lý, đảm bảo hình thành các hạt AuNPs tinh thể nhỏ, đồng đều và bền vững. Cấu trúc composite AuNPs@Cs-TA@GO thể hiện sự tương thích điện tích và tương tác hóa học mạnh mẽ giữa ba pha (Au; Cs-TA và GO), tạo nền tảng cho các ứng dụng xúc tác, cảm biến điện hóa và kháng khuẩn trong tương lai.

❖ Vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO

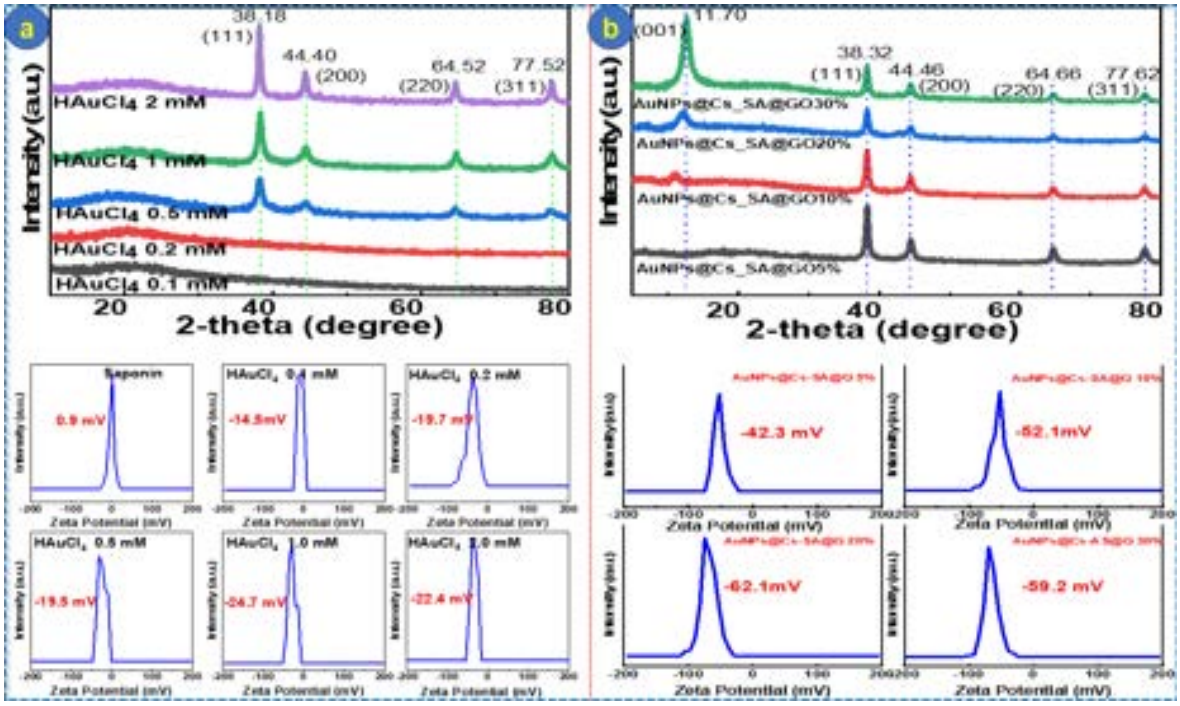
Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X và thế zeta của vật liệu AuNPs@Cs-SA và AuNPs@Cs-SA@GO được trình bày trong hình 3.10 và hình 3.11, phản ánh rõ ràng ảnh hưởng của các thông số tổng hợp đến sự hình thành và ổn định của cấu trúc tinh thể. Ở vật liệu AuNPs@Cs-SA (hình 3.10a), khi công suất microwave tăng từ 0 đến 100%, cường độ các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta \approx 38,24°$, 44,46°, 64,64° và 77,56° tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200), (220) và (311) được tăng cường đáng kể. Đặc

biệt, ở công suất 70%, giản đồ XRD biểu hiện các đỉnh rõ nét và cân đối nhất, cho thấy mức năng lượng vi sóng này đủ để kích hoạt quá trình khử ion Au^{3+} thành Au^0 mà không gây hiện tượng kết tụ hạt nano.



Hình 3.10 Giản đồ XRD và thế zeta của AuNPs@Cs-SA được tổng hợp ở các điều kiện công suất vi sóng (a) và thời gian phản ứng (b) khác nhau

Khi thời gian phản ứng được khảo sát từ 2 đến 15 phút (hình 3.10b), các đỉnh nhiễu xạ trở nên sắc nét hơn ở mốc 5 phút, chứng tỏ sự hình thành tinh thể AuNPs hoàn chỉnh và bề mặt ổn định. Thời gian ngắn hơn (2 phút) chưa đủ để phản ứng khử xảy ra hoàn toàn, trong khi kéo dài thời gian (10 ÷ 15 phút) dẫn đến sự phát triển kích thước hạt không đồng nhất, làm giảm độ sắc nét của các đỉnh [173]. Đồng thời, giá trị thế zeta thay đổi từ -16,7 mV đến -25,9 mV, đạt cực tiểu tại 5 phút, cho thấy trạng thái phân tán bền vững của hệ keo, nhờ sự hấp phụ mạnh mẽ của phân tử saponin trên bề mặt hạt AuNPs [174].



Hình 3.11 Giản đồ XRD và thế zeta của AuNPs@Cs-SA được tổng hợp ở các nồng độ Au^{3+} khác nhau (a) và (b) các tỉ lệ % GO với AuNPs@Cs-SA để tổng hợp AuNPs@Cs-SA@GO

Ảnh hưởng của nồng độ tiền chất $HAuCl_4$ được thể hiện trong hình 3.11a. Khi nồng độ tăng từ 0,1 đến 2,0 mM, cường độ các đỉnh XRD tăng dần, phản ánh sự hình thành nhiều hạt AuNPs hơn, tuy nhiên ở nồng độ vượt quá 1,0 mM, đỉnh trở nên rộng và mờ, cho thấy hiện tượng kết tụ do tốc độ khử quá nhanh. Điều này phù hợp với kết quả thế zeta giảm từ -14,5 mV xuống -22,4 mV, chứng minh sự ổn định keo tối ưu đạt được ở nồng độ 1,0 mM. Như vậy, các điều kiện thích hợp cho quá trình tổng hợp AuNPs@Cs-SA được xác định là công suất microwave 70%, thời gian 5 phút và nồng độ $HAuCl_4$ 1,0 mM.

Ở vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO (hình 3.11b), sự xuất hiện bổ sung của đỉnh đặc trưng tại $2\theta \approx 11,70°$ cho thấy sự hiện diện của cấu trúc graphene oxide, đồng thời các đỉnh (111), (200), (220), (311) của vàng vẫn được bảo toàn, khẳng định sự hình thành thành công của hệ nanocomposite. Khi tăng hàm lượng GO từ 5% đến 30%, cường độ đỉnh (111) giảm nhẹ, chứng tỏ AuNPs@Cs-SA phân bố đều trên bề mặt GO thông qua liên kết hydro và tương tác tĩnh điện. Đặc biệt, ở tỉ lệ GO 20%, giản đồ XRD cho thấy các

đỉnh sắc nét nhất, đi kèm giá trị thế zeta đạt -62,1 mV, biểu thị độ ổn định keo cao và cấu trúc composite đồng nhất.

Sự ổn định bề mặt cao của AuNPs@Cs-SA@GO được giải thích bởi vai trò kép của GO: (i) cung cấp diện tích bề mặt lớn giúp phân tán đều các hạt AuNPs, và (ii) tăng mật độ điện tích âm trên bề mặt, làm gia tăng lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt [175]. Ngoài ra, carbon spheres là tác nhân ổn định sinh học, giúp hạn chế sự kết tụ và duy trì kích thước hạt nano đồng nhất.

Nhìn chung, việc khảo sát các điều kiện tổng hợp đã cho phép tạo ra vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO với cấu trúc tinh thể đặc trưng, phân bố kích thước đồng đều và tính ổn định cao. Cấu trúc composite AuNPs@Cs-SA@GO ở tỉ lệ GO 20% không chỉ duy trì được đặc trưng tinh thể của vàng mà còn nâng cao đáng kể độ bền keo và tiềm năng ứng dụng trong cảm biến điện hóa cũng như xúc tác sinh học.

❖ Tiểu kết

Kết quả khảo sát cho thấy bốn hệ nanocomposite AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO, AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO đã được tổng hợp thành công theo hướng tiếp cận xanh bằng cách kết hợp xử lý vi sóng và khuấy siêu âm. Các thông số phản ứng như tỷ lệ tiền chất, môi trường pH, thời gian phản ứng, công suất vi sóng và hàm lượng graphene oxide có ảnh hưởng đáng kể đến quá trình hình thành, phân tán và ổn định của vật liệu composite.

Theo đó, tannic acid và saponin không chỉ đóng vai trò tác nhân khử trong quá trình hình thành AgNPs/AuNPs mà còn tham gia tạo carbon spheres và hỗ trợ ổn định bề mặt hạt nano. Đồng thời, sự hiện diện của graphene oxide góp phần tăng khả năng neo giữ, hạn chế hiện tượng kết tụ và cải thiện độ phân tán của các hạt nano kim loại trên nền composite. Nhờ sự tác động bổ trợ giữa các thành phần, các vật liệu tổng hợp hình thành cấu trúc composite phân tầng với độ ổn định tốt và diện tích bề mặt phát triển.

Các điều kiện tổng hợp thích hợp thu được trong mục này là cơ sở quan trọng cho việc khảo sát sâu hơn các đặc trưng hóa lý, hoạt tính xúc tác peroxidase-like và khả năng kháng khuẩn của các hệ vật liệu trong những nội dung tiếp theo của luận án.

3.3 Các đặc trưng hoá lý của vật liệu

3.3.1 Đặc trưng về hình thái

❖ Vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO

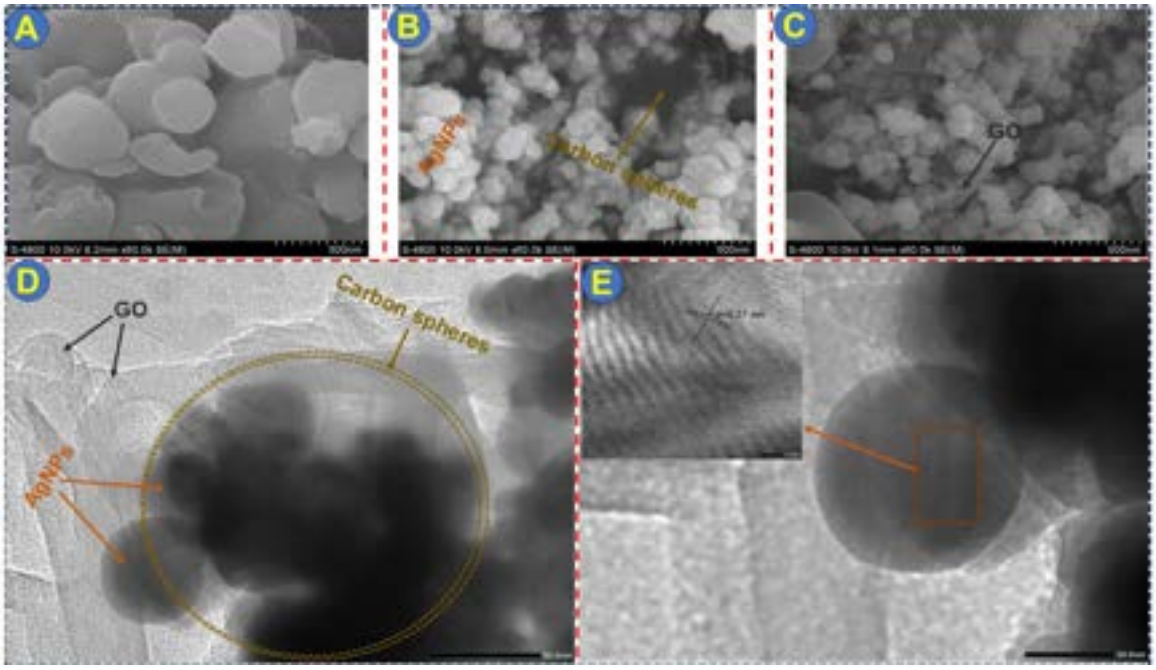
Đặc điểm hình thái và cấu trúc của vật liệu tổng hợp được khảo sát bằng các kỹ thuật FE-SEM và TEM, như thể hiện trong hình 3.12. Quá trình hình thành cấu trúc composite được thể hiện rõ qua sự thay đổi hình thái tuần tự từ các quả cầu carbon riêng lẻ đến vật liệu tổ hợp ba thành phần AgNPs@Cs-TA@GO. Ở hình 3.12A, ảnh FE-SEM cho thấy các quả cầu carbon được hình thành đồng đều thông qua quá trình chiếu xạ vi sóng đối với tannic acid. Các hạt có bề mặt tương đối nhẵn, kích thước đồng nhất trong khoảng dưới micromet, chứng tỏ quá trình tổng hợp được kiểm soát tốt. Hình thái bề mặt mịn và đồng nhất cho thấy vật liệu ở giai đoạn này không chứa các pha kim loại hay tạp chất khác, khẳng định tính tinh khiết của Cs-TA làm tiền chất cho các bước tổng hợp tiếp theo.

Khi các hạt AgNPs được gắn kết lên bề mặt carbon spheres (hình 3.12B), hình thái vật liệu thay đổi rõ rệt. Các hạt sáng kích thước nano (dưới 50 nm) - tương ứng với các hạt AgNPs xuất hiện và phân bố đồng đều trên bề mặt Cs-TA. Sự hiện diện và phân tán đồng nhất này cho thấy quá trình khử bạc và gắn kết AgNPs diễn ra thành công. Đặc biệt, sự tương tác bề mặt mạnh mẽ giữa AgNPs và nền carbon chứng minh vai trò kép của tannic acid - vừa là tiền chất carbon, vừa là tác nhân khử nhẹ - giúp hình thành AgNPs và ổn định chúng trên bề mặt carbon spheres. Cấu trúc này không chỉ giúp tăng khả năng dẫn điện mà còn cung cấp các tâm hoạt tính tiềm năng cho ứng dụng xúc tác hoặc kháng khuẩn. Sự bám dính chặt chẽ giữa AgNPs và Cs-TA đảm bảo khả năng truyền điện tích hiệu quả và duy trì ổn định cấu trúc trong các ứng dụng điện hóa.

Sau khi bổ sung graphene oxide, hình thái của vật liệu thay đổi rõ rệt (hình 3.12C). Các hạt AgNPs@Cs-TA được phân tán đều trên các tấm GO mỏng, có bề mặt nhăn nhẹ đặc trưng. Sự hiện diện của GO đóng vai trò như một mạng lưới dẫn điện hai chiều, giúp phân tán đều các hạt AgNPs@Cs-TA và hạn chế hiện tượng kết tụ. Cấu trúc composite ba thành phần này thể hiện sự tương hợp tốt giữa các pha, được duy trì nhờ liên kết hydro và tương tác π–π giữa các nhóm oxy hóa của GO với các vùng thơm của carbon spheres. Nhờ đó, cấu trúc phân cấp này được kỳ vọng sẽ cải thiện đồng thời độ dẫn điện, diện tích bề mặt và độ bền cơ học của vật liệu, tạo điều kiện thuận lợi cho các ứng dụng điện hóa hoặc xúc tác.

Hình 3.12D trình bày ảnh TEM của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO, thể hiện rõ mối liên kết giữa ba thành phần trong cấu trúc composite. Các quả cầu carbon xuất hiện dưới dạng vùng tối hình cầu, trong khi các tấm GO được quan sát dưới dạng vùng sáng, mỏng, bao quanh. Nhiều hạt AgNPs nhỏ phân bố cả bên trong và trên bề mặt của Cs-TA, chứng minh rằng các hạt AgNPs không chỉ bám ngoài mà còn được neo giữ một phần trong cấu trúc của carbon. Điều này giúp ngăn cản sự kết tụ của AgNPs và duy trì sự phân tán đồng nhất. Các quả cầu carbon cũng được thấy gắn chặt trên bề mặt GO, cho thấy GO đóng vai trò giá đỡ bền vững và chất ổn định hiệu quả. Sự sắp xếp này tối ưu hóa tiếp xúc giữa các pha dẫn điện, góp phần tăng hiệu quả truyền điện tích và hiệu suất xúc tác của vật liệu.

Ảnh HR-TEM (hình 3.12E) cung cấp thông tin chi tiết hơn về cấu trúc tinh thể của AgNPs. Có thể quan sát rõ các vân tinh thể với khoảng cách mặt tinh thể d = 0,235 nm, tương ứng với mặt nhiễu xạ (111) của cấu trúc lập phương tâm diện của AgNPs. Điều này khẳng định rằng AgNPs duy trì được cấu trúc tinh thể sau quá trình tổng hợp, không bị oxy hóa hay vô định hình hóa đáng kể.



Hình 3.12 Ảnh SEM của (A) Cs-TA, (B) AgNPs@Cs-TA, (C) AgNPs@Cs-TA@GO; (D) ảnh TEM và (E) ảnh HR-TEM của AgNPs@Cs-TA@GO với độ phân giải lần lượt là 50 nm và 20 nm.

Tổng hợp các kết quả trên cho thấy vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO đã được hình thành thành công với cấu trúc phân cấp rõ ràng và tương tác bề mặt chặt chẽ giữa các thành phần. Các quả cầu carbon cung cấp nền neo giữ ổn định cho các hạt AgNPs; các hạt AgNPs mang lại hoạt tính xúc tác và kháng khuẩn cao; trong khi các tấm GO tăng cường khả năng dẫn điện, độ bền cơ học và độ phân tán của composite. Sự kết hợp đồng thời ba thành phần này giúp tăng cường hiệu suất điện hóa, độ ổn định và khả năng ứng dụng trong các hệ cảm biến, xúc tác hoặc kháng khuẩn, với yêu cầu cao về diện tích bề mặt hoạt tính, khả năng dẫn điện và độ bền của cấu trúc.

❖ Vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO

Hình 3.13 trình bày quá trình hình thành và đặc trưng cấu trúc của vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO qua các ảnh FE-SEM, TEM, HR-TEM và SAED. Ở giai đoạn đầu (hình 3.13A), các Cs-SA tổng hợp từ saponin thể hiện hình cầu tương đối hoàn chỉnh, bề mặt trơn nhẵn và phân bố kích thước đồng đều, với đường kính trung bình dưới 750 nm. Sự đồng nhất này phản ánh quá trình carbon hóa ổn định và sự kiểm soát tốt các điều kiện tổng hợp. Bề mặt mịn của các hạt Cs-SA đóng vai trò quan

trọng, vì đây là nền tảng lý tưởng để neo giữ và phân bố đồng đều các hạt AgNPs trong bước sau, giúp nâng cao khả năng ổn định và hoạt tính của composite.

Kết quả hình 3.13B cho thấy, cấu trúc bề mặt trở nên thô ráp hơn, và các hạt sáng kích thước nano bắt đầu xuất hiện rõ ràng - đó chính là các AgNPs được khử *in situ*. Điều này cho thấy quá trình khử Ag^+ thành Ag^0 đã diễn ra thành công nhờ các nhóm chức của saponin, đặc biệt là -OH và -COOH, vốn có khả năng cho điện tử và tạo phức với ion bạc. Đồng thời, các nhóm này còn đóng vai trò như chất ổn định bề mặt, giúp AgNPs bám dính tốt lên carbon spheres và hạn chế sự kết tụ. Sự biến đổi hình thái bề mặt từ trơn nhẵn sang xù xì là bằng chứng trực tiếp của quá trình tải bạc hiệu quả, tạo nên lớp phủ AgNPs liên tục trên nền carbon.

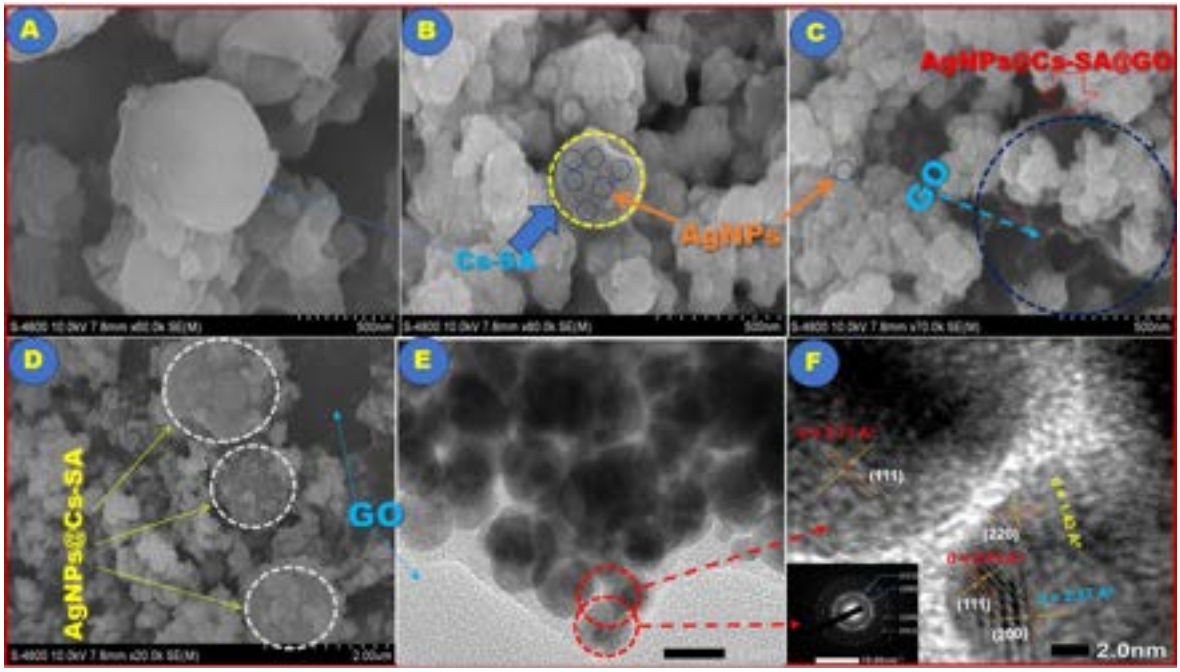
Ở giai đoạn cuối cùng (hình 3.13C và 3.13D), khi tích hợp với graphene oxide, hình thái composite trở nên đa tầng và có độ phức tạp cao hơn. Các hạt AgNPs@Cs-SA được phân tán và gắn kết tốt trên các lớp GO mỏng, thể hiện sự hòa trộn đồng đều giữa ba pha vật liệu. GO được nhận diện dễ dàng nhờ hình dạng tấm phẳng, gợn sóng nhẹ, và đôi khi tạo thành cấu trúc mạng lưới. Vai trò của GO trong hệ này không chỉ là vật liệu nền mà còn là cầu nối dẫn điện, giúp tạo nên một mạng liên kết ba chiều ổn định. Các tương tác giữa GO và Cs-SA (như liên kết hydro, tương tác π–π và liên kết tĩnh điện) giúp tăng cường sự ổn định hình thái, đồng thời ngăn chặn sự kết tụ của AgNPs. Sự sắp xếp này giúp mở rộng diện tích bề mặt và cải thiện khả năng truyền điện tích trong hệ thống.

Quan sát ảnh TEM (hình 3.13E) cho thấy AgNPs phân bố đều, có hình dạng gần cầu với kích thước trung bình khoảng 17,9 ± 0,26 nm (được thể hiện qua biểu đồ phân bố chèn trong ảnh). Sự đồng đều về kích thước và phân bố này cho thấy quá trình tổng hợp diễn ra trong điều kiện kiểm soát tốt, đồng thời khẳng định vai trò điều hòa kích thước của Cs-SA và GO. Sự kết hợp của hai vật liệu nền này giúp hạn chế hiện tượng phát triển quá mức hoặc kết tụ của AgNPs - một vấn đề thường gặp trong các hệ nano kim loại. Bên cạnh đó, GO với cấu trúc lớp có thể đóng vai trò như "hàng rào vật lý"

ngăn các hạt AgNPs di chuyển và kết tụ, góp phần duy trì trạng thái phân tán bền vững của composite.

Ảnh HR-TEM (hình 3.13F) cung cấp bằng chứng rõ ràng về đặc trưng tinh thể của AgNPs trong composite. Các vân nhiễu xạ được quan sát với khoảng cách d = 2,73 Å, 2,37 Å và 1,43 Å, tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200) và (220) của cấu trúc lập phương tâm diện của kim loại bạc. Điều này chứng minh rằng các hạt AgNPs tồn tại ở trạng thái tinh thể ổn định, không bị oxy hóa hay biến dạng cấu trúc trong quá trình tổng hợp. Ảnh SAED (chèn trong hình 3.13F) cho thấy các vòng nhiễu xạ đồng tâm đặc trưng cho vật liệu có độ tinh thể cao, phù hợp với cấu trúc fcc của bạc. Việc duy trì được cấu trúc tinh thể hoàn chỉnh của AgNPs chứng tỏ điều kiện tổng hợp nhẹ nhàng, không gây phá hủy cấu trúc kim loại, đồng thời phản ánh sự bảo vệ hiệu quả từ khung carbon và lớp GO xung quanh.

Như vậy, sự hình thành vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO có thể được xem là kết quả của chuỗi tương tác hóa học và vật lý tinh tế. Cs-SA đóng vai trò là nền hữu cơ, cung cấp bề mặt hoạt tính và các nhóm chức giúp khử Ag^+; AgNPs là tâm hoạt tính chính, chịu trách nhiệm cho các đặc tính điện hóa và kháng khuẩn; còn GO là pha dẫn điện bổ sung, giúp tăng độ bền và cải thiện khả năng phân tán. Ba thành phần này không tồn tại tách biệt mà gắn kết chặt chẽ với nhau, tạo nên cấu trúc lai ổn định. Sự phối hợp này tạo nên nhiều lợi ích hiệp đồng đáng kể. GO giúp nâng cao độ dẫn điện và khả năng truyền điện tích; Cs-SA góp phần duy trì sự ổn định hình học và hóa học của hệ; còn AgNPs cung cấp hoạt tính bề mặt và khả năng xúc tác mạnh mẽ. Hơn nữa, kích thước nhỏ và phân bố đồng đều của các hạt bạc cho phép tăng mật độ các tâm hoạt tính, điều này đặc biệt quan trọng trong các ứng dụng cảm biến điện hóa và kháng khuẩn. Kết quả phân tích hình thái và cấu trúc đã chứng minh rằng vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO được tổng hợp thành công với cấu trúc phân cấp bền vững, tương tác pha mạnh và độ tinh thể cao. Cấu trúc này là nền tảng quan trọng cho các đặc tính chức năng ưu việt của vật liệu trong những ứng dụng phân tích, xúc tác và sinh học.



Hình 3.13 Ảnh SEM của (A) Cs-SA, (B) AgNPs@Cs-SA, (C, D) AgNPs@Cs-SA@GO ở các độ phóng đại khác nhau; (E) ảnh TEM của AgNPs@Cs-SA@GO; và (F) ảnh HR-TEM của AgNPs@Cs-SA@GO với hình nhỏ chèn thể hiện mẫu nhiễu xạ vùng chọn (SAED)

❖ Vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO

Kết quả phân tích hình thái bề mặt cho thấy quá trình tổng hợp vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO diễn ra có trật tự và kiểm soát tốt. Ảnh SEM trong hình 3.14A thể hiện rõ sự hình thành của các carbon dạng hình cầu (Cs-TA) có nguồn gốc từ tannic acid. Các hạt có kích thước trung bình khoảng 0,56 µm, bề mặt nhẵn cho thấy quá trình carbon hóa và ngưng tụ từ tiền chất tannic acid diễn ra hoàn chỉnh. Cấu trúc hình cầu đồng đều này cung cấp một khung nền hình cầu ổn định, thuận lợi cho việc phân tán và cố định các hạt nano kim loại trong giai đoạn tiếp theo. Sự đồng nhất về kích thước và hình dạng của Cs-TA cũng góp phần đảm bảo tính đồng đều trong tổ hợp nano cuối cùng, hạn chế hiện tượng tập trung cục bộ hoặc kết tụ hạt.

Khi các hạt AuNPs được hình thành và neo giữ trên bề mặt các quả cầu carbon, hình thái của vật liệu có sự thay đổi đáng kể (hình 3.14B). Bề mặt các hạt trở nên nhám hơn, phản ánh sự hiện diện của các hạt AuNPs phân bố dày đặc trên lớp carbon. Quá trình khử ion Au^{3+} bởi các nhóm phenolic trong tannic acid diễn ra hiệu quả, cho phép

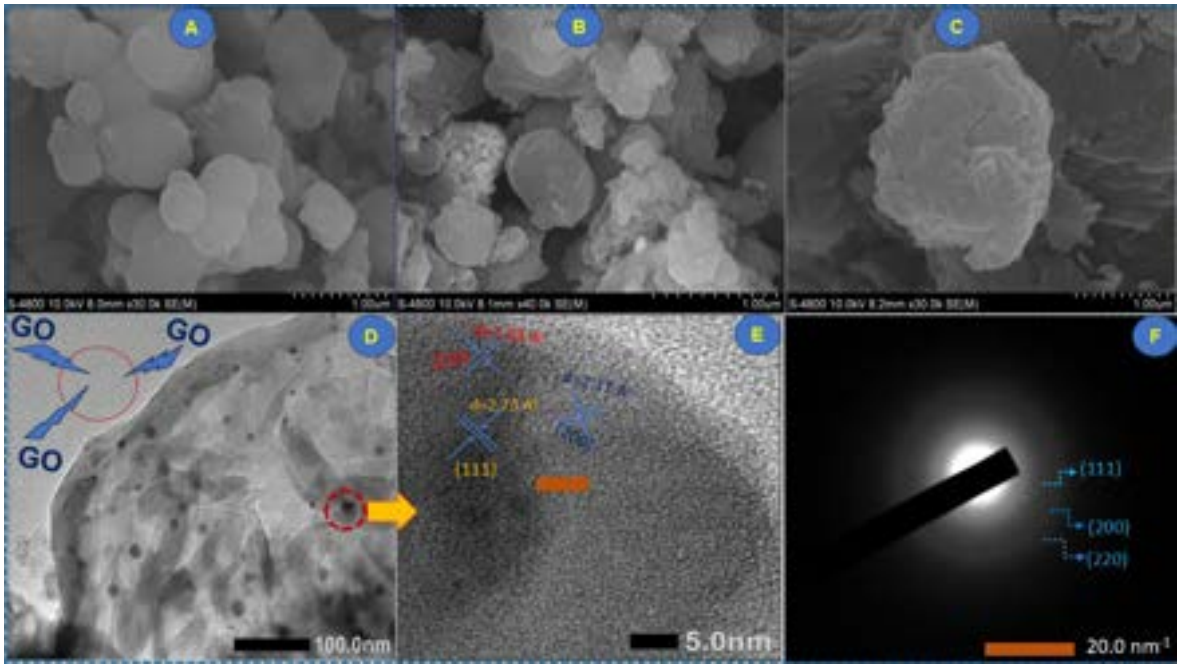
hình thành các hạt AuNPs mà không phá vỡ cấu trúc hình cầu của Cs-TA. Các nhóm hydroxyl và carbonyl trong cấu trúc của TA đóng vai trò như các trung tâm hoạt động, vừa cung cấp electron để khử Au^{3+}, vừa tạo điều kiện liên kết bền vững giữa AuNPs và bề mặt carbon. Nhờ đó, các hạt vàng được phân bố đồng đều, không xảy ra hiện tượng kết tụ - yếu tố rất quan trọng trong việc kiểm soát kích thước và tính đồng nhất của hệ hạt nano.

Sau khi được phân bố lên các lớp graphene oxide, vật liệu composite AuNPs@Cs-TA@GO thu được (hình 3.14C) vẫn duy trì hình thái cầu đặc trưng, chứng tỏ quá trình kết hợp không làm biến dạng cấu trúc nền carbon. Các tấm GO quan sát thấy có dạng lớp mỏng, linh hoạt, bao quanh và xen kẽ giữa các quả cầu carbon. Sự phân bố đồng đều này cho thấy khả năng tương tác mạnh mẽ giữa GO và Cs-TA, được thúc đẩy bởi các liên kết hydro và tương tác π–π giữa các nhóm chức oxy hóa trên GO và các nhóm phenolic trên bề mặt Cs-TA. Cấu trúc composite phân cấp này tạo ra mạng lưới ba chiều ổn định, vừa duy trì độ dẫn điện cao của GO, vừa tăng cường khả năng phân tán của các hạt AuNPs, qua đó hạn chế hiện tượng kết tụ và tạo ra nhiều vị trí hoạt động bề mặt.

Kết quả phân tích bằng TEM và HR-TEM cung cấp thêm bằng chứng trực tiếp về sự hình thành và phân bố của các hạt AuNPs trong composite. Ở hình 3.14D, các hạt tối màu - đặc trưng cho AuNPs - được phân bố đồng đều trong khối carbon hình cầu và trên bề mặt các lớp GO. Cấu trúc này cho thấy AuNPs không chỉ bám trên bề mặt ngoài mà còn được hình thành bên trong các quả cầu carbon, giúp tăng diện tích hoạt động tổng thể. Việc các vật liệu AuNPs@Cs-TA phân tán tốt trên bề mặt GO gợi ý rằng các lớp graphene oxide đóng vai trò như giá đỡ xúc tác, giúp ổn định cấu trúc AuNPs và ngăn chặn hiện tượng hợp tụ hạt. Ngoài ra, ảnh HR-TEM (hình 3.14E) cho thấy rõ các vân tinh thể của AuNPs với khoảng cách mạng tinh thể đo được lần lượt là 0,27 nm, 0,23 nm và 0,14 nm, tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200) và (220) của cấu trúc lập phương tâm diện của kim loại vàng. Sự xuất hiện rõ ràng của các vân nhiễu xạ khẳng định mức độ kết tinh cao của các hạt vàng được tạo thành. Kích thước trung bình của AuNPs được xác định nằm trong khoảng 6-17 nm, cho thấy sự kiểm

soát tốt quá trình khử và tăng trưởng hạt. Kích thước nano đồng đều cùng cấu trúc tinh thể hoàn chỉnh này dự báo khả năng xúc tác và truyền điện tích tốt của vật liệu.

Ảnh SAED trong hình 3.14F thể hiện các vòng nhiễu xạ rõ nét tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200) và (220), đặc trưng cho cấu trúc fcc của AuNPs. Sự hiện diện của các vòng nhiễu xạ liên tục và sáng rõ xác nhận tính chất đa tinh thể của vàng, đồng thời cho thấy mức độ sắp xếp tinh thể tốt. Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu thu được từ giản đồ XRD, qua đó khẳng định sự hình thành thành công của hạt AuNPs có cấu trúc tinh thể ổn định trong composite.



Hình 3.14 Ảnh SEM của Cs-TA (A), AuNPs@Cs-TA (B), AuNPs@Cs-TA@GO (C); và TEM (D), HR-TEM (E), SAED (F) của AuNPs@Cs-TA@GO

Như vậy, quá trình tổng hợp vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO đã tạo ra hệ cấu trúc ba thành phần được tổ chức tốt: các quả cầu carbon làm nền neo giữ AuNPs, các tấm GO đóng vai trò khung dẫn điện và ổn định, trong khi AuNPs phân bố đồng đều đóng vai trò trung tâm hoạt tính. Cấu trúc composite phân cấp này giúp tối ưu hóa sự kết hợp giữa độ dẫn điện, diện tích bề mặt và tính ổn định hóa học, hỗ trợ quá trình vận chuyển electron và phản ứng bề mặt hiệu quả. Sự tích hợp hài hòa giữa các pha cũng cho thấy tiềm năng cao của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO trong các ứng dụng điện

hóa, đặc biệt là trong cảm biến phân tích và xúc tác điện hóa các hợp chất sinh học như hydrogen peroxide hoặc ascorbic acid.

❖ Vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO

Hình thái bề mặt và cấu trúc vi mô của vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO được nghiên cứu chi tiết thông qua ảnh SEM và HR-TEM, như thể hiện trong hình 3.15. Ảnh SEM ở hình 3.15A cho thấy các carbon hình cầu có nguồn gốc từ saponin được hình thành đồng đều với kích thước trung bình khoảng 0,56 μm. Các quả cầu carbon này có bề mặt tương đối trơn, chứng tỏ quá trình carbon hóa saponin diễn ra thành công, tạo nên các quả cầu carbon có độ đồng nhất cao. Sự hiện diện của các nhóm phenolic trong cấu trúc SA giúp tạo ra các tâm hoạt tính giàu electron, đóng vai trò quan trọng trong việc neo giữ và khử ion kim loại ở các giai đoạn tổng hợp AuNPs@Cs-SA. Theo đó, sau khi tải các hạt AuNPs lên bề mặt các quả cầu carbon (hình 3.15B), cấu trúc hình cầu của Cs-SA được duy trì, tuy nhiên bề mặt có xu hướng trở nên thô hơn do sự hiện diện của các hạt AuNPs được gắn kết cục bộ. Việc không quan sát thấy sự biến dạng của cấu trúc carbon chứng tỏ quá trình khử ion Au^{3+} và tạo hạt nano diễn ra thuận lợi, không phá hủy khung carbon nền. Nhờ các nhóm hydroxyl và carbonyl của SA, các hạt AuNPs có thể hình thành trực tiếp trên bề mặt carbon mà không cần tác nhân khử bổ sung, giúp kiểm soát tốt kích thước và hạn chế kết tụ hạt.

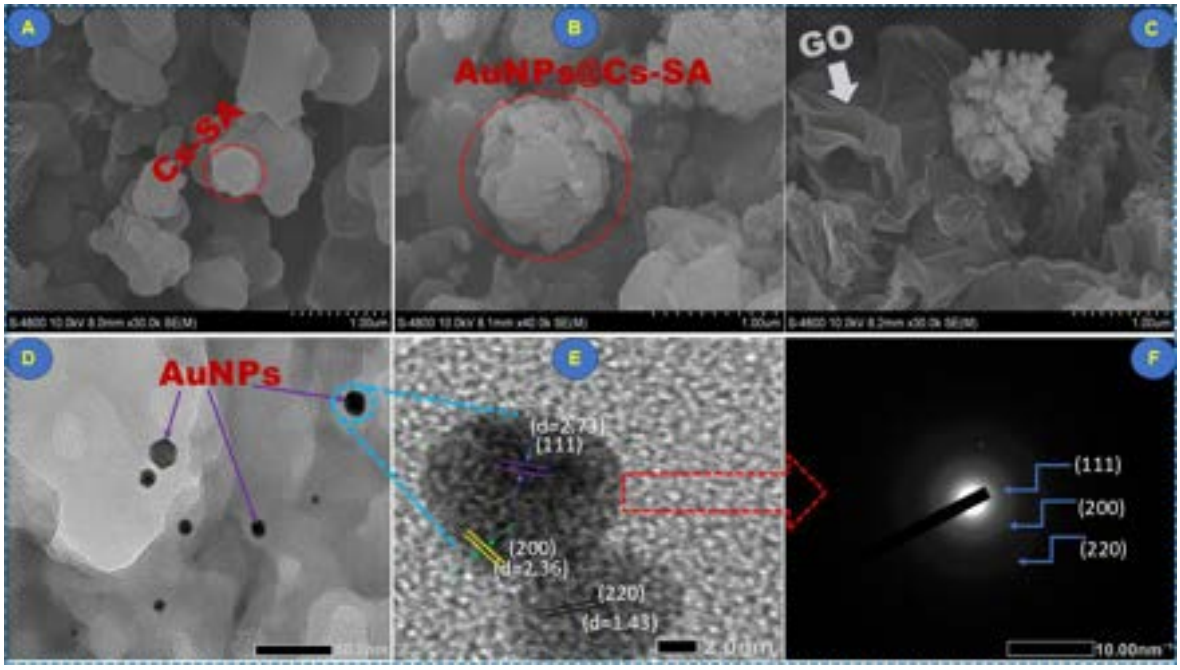
Khi hệ vật liệu tiếp tục được tích hợp với graphene oxide, hình thái của composite thể hiện rõ sự gắn kết đa pha (hình 3.15C). Các hạt cầu AuNPs@Cs-SA được phân bố đều và liên kết chặt chẽ trên bề mặt GO, hình thành một mạng cấu trúc tổ hợp đồng nhất. Các lớp GO mỏng, gấp nếp bao quanh các quả cầu carbon, không chỉ giúp tăng diện tích bề mặt mà còn cung cấp các tương tác π–π và liên kết hydro, làm gia tăng tính ổn định và tính dẫn điện của toàn hệ. Bề mặt vật liệu trở nên gồ ghề hơn, thuận lợi cho các quá trình trao đổi điện tích và hấp phụ phân tử trong ứng dụng cảm biến hoặc xúc tác điện hóa. Dù các hạt vàng có kích thước rất nhỏ nên khó nhận thấy trong ảnh SEM, song sự tồn tại của chúng được khẳng định rõ qua phân tích hiển vi điện tử truyền qua. Ảnh TEM ở hình 3.15D làm rõ cấu trúc vi mô của vật liệu

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 của carbon cầu, đồng thời bám vững chắc trên các lớp GO xung quanh. Sự phân bố đồng nhất này cho thấy hiệu quả cao của cơ chế khử nội tại từ các nhóm phenolic của SA, giúp hạt vàng hình thành tại chỗ mà không xảy ra hiện tượng tụ đám. Kích thước trung bình của các hạt AuNPs được ước lượng trong khoảng 6-17 nm, đảm bảo tỷ lệ diện tích bề mặt/khối lượng cao, đây là yếu tố then chốt quyết định hoạt tính xúc tác.

Hình ảnh HR-TEM (hình 3.15E) cung cấp thông tin chi tiết về cấu trúc tinh thể của AuNPs. Các vân tinh thể được quan sát rõ với khoảng cách mạng lần lượt là 0,27 nm, 0,23 nm và 0,14 nm, tương ứng với các mặt (111), (200) và (220) của cấu trúc lập phương tâm diện của kim loại vàng. Trong đó, mặt (111) thể hiện rõ ràng và chiếm ưu thế, đặc trưng cho sự sắp xếp ổn định về mặt năng lượng, thường gặp ở các hạt AuNPs có khả năng xúc tác mạnh. Đặc điểm này đồng thời phản ánh quá trình kết tinh định hướng tốt trong giai đoạn hình thành AuNPs.

Ảnh nhiễu xạ điện tử vùng chọn (SAED, hình 3.15F) hiển thị rõ các vòng nhiễu xạ liên tục tương ứng với các mặt (111), (200) và (220), cho thấy cấu trúc đa tinh thể đặc trưng của AuNPs. Sự phù hợp của kết quả này với dữ liệu XRD (hình 3.11a) khẳng định sự hình thành tinh thể AuNPs hoàn chỉnh trong composite.

Như vậy, kết quả phân tích hình thái và cấu trúc cho thấy vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO có sự kết hợp hài hòa giữa ba thành phần: (i) carbon spheres nguồn gốc SA tạo khung cấu trúc bền vững và giàu nhóm chức, (ii) AuNPs phân bố đồng đều đóng vai trò trung tâm hoạt tính xúc tác, và (iii) GO cung cấp mạng dẫn điện hiệu quả. Sự cộng hưởng về tính chất giữa các thành phần này mang lại cho vật liệu tổ hợp khả năng dẫn điện cao, diện tích bề mặt lớn và hoạt tính bề mặt mạnh - những đặc điểm cần thiết cho các ứng dụng trong cảm biến điện hóa, phát hiện phân tử sinh học và xúc tác oxi hóa-khử.



Hình 3.15 Ảnh SEM của Cs-SA (A), AuNPs@Cs-SA (B), AuNPs@Cs-SA@GO (C); TEM(D), HR-TEM (E) và ảnh SAED (F) của AuNPs@Cs-SA@GO

❖ Tiểu kết

Bốn vật liệu nanocomposite được tổng hợp trong nghiên cứu bao gồm AgNPs@Cs-TA@GO AgNPs@Cs-SA@GO AuNPs@Cs-TA@GO, và AuNPs@Cs-SA@GO, thể hiện những điểm tương đồng nhất định về mặt cấu trúc tổng thể nhưng lại có sự khác biệt rõ rệt về hình thái bề mặt, mức độ kết tinh, cũng như khả năng phân tán của các hạt AgNPs, AuNPs. Những khác biệt này chủ yếu bắt nguồn từ bản chất hóa học của hợp chất tiền chất carbon (tannic acid hoặc saponin) và kim loại sử dụng (Ag hoặc Au), cùng với khả năng tương tác giữa các pha cấu trúc (carbon spheres, kim loại và graphene oxide).

Trước hết, xét về đặc điểm hình thái của nền carbon spheres, cả hai loại vật liệu có nguồn gốc từ TA hoặc SA đều hình thành dạng cầu tương đối đồng đều, tuy nhiên có sự khác biệt đáng kể về kích thước và cấu trúc bề mặt. Các hạt Cs-TA có đường kính trung bình nhỏ hơn (khoảng 0,56 μm) và bề mặt mịn, trong khi Cs-SA có kích thước lớn hơn (0,63 μm) với nhiều nếp gấp. Sự khác biệt này có thể được giải thích bởi cơ chế carbon hóa: TA, với hàm lượng cao các nhóm phenolic và liên kết π–π, dễ dàng

tạo khung carbon có độ đặc khít cao, trong khi SA chứa nhiều nhóm glycoside và cấu trúc mạch dài dễ tạo ra mạng carbon spheres rỗng hơn. Chính yếu tố này ảnh hưởng mạnh đến khả năng neo giữ và phân bố hạt AgNPs, AuNPs ở giai đoạn sau.

Khi AgNPs hoặc AuNPs được tải lên bề mặt carbon spheres đều duy trì hình dạng gần cầu và kích thước nhỏ (<20 nm), nhưng cách phân bố và mật độ lại khác nhau đáng kể. Trong hai vật liệu chứa bạc (AgNPs@Cs-TA@GO và AgNPs@Cs-SA@GO), các hạt AgNPs phân bố khá đồng đều và dễ nhận biết hơn trong ảnh TEM do độ tương phản cao của bạc. Kích thước trung bình của AgNPs trong hai hệ lần lượt khoảng 21 ± 0,22 nm (với TA) và 17,9 ± 0,15 nm (với SA), cho thấy môi trường khử từ saponin cho hiệu quả kiểm soát kích thước tốt hơn. Điều này có thể được lý giải bởi các nhóm hydroxyl và carboxyl của saponin có khả năng tạo phức bền hơn với ion Ag^+, dẫn đến quá trình khử chậm và kiểm soát kích thước tinh thể hiệu quả hơn.

Ngược lại, trong hai vật liệu chứa AuNPs (AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO), các hạt AuNPs có kích thước nhỏ hơn đáng kể (5-17 nm) và khó quan sát trong ảnh SEM do độ tương phản thấp. Tuy nhiên, hình ảnh HR-TEM cho thấy các hạt vàng phân bố rất đồng đều bên trong và trên bề mặt carbon spheres, chứng tỏ khả năng neo giữ mạnh của nền carbon có nguồn gốc tự nhiên. Sự khác biệt giữa hai hệ này nằm ở mức độ kết dính và đồng nhất: AuNPs@Cs-TA@GO có xu hướng phân tán mịn hơn, phản ánh vai trò của các nhóm phenolic trong TA như tác nhân khử ổn định tự nhiên, trong khi AuNPs@Cs-SA@GO cho thấy mật độ hạt cao nhưng phân bố hơi cụm cục bộ, có thể do các nhóm đường trong saponin tạo ra môi trường keo dày cản trở sự lan truyền của hạt vàng trong quá trình khử.

Về mức độ kết tinh, phân tích HR-TEM và SAED cho thấy cả bốn vật liệu đều có cấu trúc lập phương tâm diện đặc trưng của kim loại quý. Tuy nhiên, sự khác biệt về khoảng cách mạng tinh thể đã phản ánh kích thước tinh thể và mức độ ứng suất mạng khác nhau. Cụ thể, các hạt AuNPs thể hiện các mặt (111), (200) và (220) với khoảng cách 0,273 nm, 0,236 nm và 0,143 nm; trong khi AgNPs cho các giá trị lần lượt là 0,235 nm (111) và 0,144 nm (220). Mặt (111) chiếm ưu thế trong cả bốn hệ vật liệu,

cho thấy hướng kết tinh ổn định năng lượng, song cường độ và độ sắc nét của vòng SAED ở các hệ AuNPs cao hơn, phản ánh mức độ kết tinh tốt hơn và năng lượng bề mặt thấp hơn của Au^o so với Ag^o. Điều này đặc biệt quan trọng trong các ứng dụng xúc tác, khi bề mặt ổn định giúp hạn chế sự oxy hóa hoặc kết tụ hạt nano.

Về tác động của GO, tất cả các vật liệu sau khi tích hợp GO đều thể hiện cấu trúc đa pha bền vững, trong đó GO đóng vai trò khung dẫn điện và nền đỡ cơ học. Các ảnh SEM và TEM cho thấy GO tạo thành mạng gấp nếp ba chiều. Tuy nhiên, hệ chứa TA (AuNPs@Cs-TA@GO và AgNPs@Cs-TA@GO) cho thấy mức độ liên kết giữa GO và carbon tốt hơn so với hệ SA, thể hiện qua sự gắn kết đồng nhất và độ phân tán cao hơn. Điều này bắt nguồn từ khả năng hình thành liên kết hydro và tương tác π–π mạnh giữa các nhóm phenolic của TA và bề mặt sp^2 của GO, trong khi các chuỗi đường trong SA khó tạo tương tác bền tương tự.

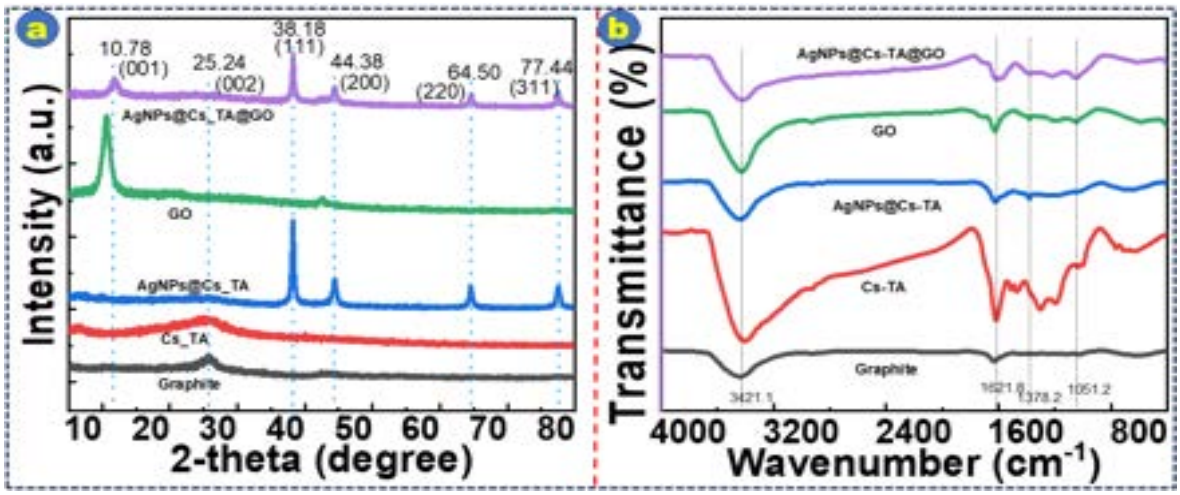
Từ các phân tích hình thái và cấu trúc trên, có thể nhận thấy mối tương quan rõ rệt giữa kích thước hạt nano kim loại, mức độ phân tán và khả năng dẫn điện của nền composite đối với hiệu năng điện hóa tổng thể. Cụ thể, các hệ chứa AuNPs có hạt nano nhỏ và kết tinh tốt hơn so với AgNPs, giúp tăng mật độ tâm hoạt động và cải thiện sự chuyển electron trong quá trình oxy hóa-khử. Bên cạnh đó, TA tạo mạng carbon đậm đặc và gắn kết mạnh với GO, hình thành đường dẫn điện tử liên tục, trong khi SA giúp khuếch tán ion nhanh hơn. Sự khác biệt này khiến các vật liệu có xu hướng bổ sung lẫn nhau: hệ TA cho độ ổn định và tín hiệu nền thấp, còn hệ SA tăng độ nhạy nhờ diện tích bề mặt lớn.

Đặc biệt, vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO hội tụ các đặc tính tối ưu - kích thước hạt nhỏ, phân tán đồng đều, cấu trúc bền vững và liên kết mạnh với GO - nên được kỳ vọng đạt hiệu năng điện hóa vượt trội, phù hợp cho các ứng dụng cảm biến phân tích có độ chính xác cao. Ngược lại, các hệ chứa AgNPs, nhờ diện tích bề mặt lớn và tính kháng khuẩn cao, có tiềm năng ứng dụng trong xúc tác và phân hủy hydrogen peroxide. Những nhận định này là cơ sở cho phần thảo luận tiếp theo về hoạt tính điện hóa và khả năng ứng dụng cảm biến của các vật liệu nanocomposite tổng hợp.

3.3.2 Đặc trưng về cấu trúc

❖ Vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO

Giản đồ XRD và FT-IR thu được cho thấy sự tồn tại đồng thời và tương tác có ý nghĩa giữa các pha cấu thành. Cụ thể, sự xuất hiện đỉnh rộng ở 2θ ≈ 10,78° ở AgNPs@Cs-TA@GO (hình 3.16a) phản ánh rõ cấu trúc lớp bị oxy hóa đặc trưng của graphene oxide - một thay đổi mong đợi so với đỉnh (2θ ≈ 25,24°) đỉnh đặc trưng của graphite ban đầu - điều này khớp với các kết quả nghiên cứu mô tả quá trình oxy hóa graphite thành GO trong nghiên cứu được công bố gần đây [176], [177], [178], [179]. Đồng thời, các đỉnh kim loại tại 2θ ≈ 38,18°, 44,38°, 64,50° và 77,44° tương ứng với các mặt phẳng (111), (200), (220) và (311) của AgNPs vẫn được bảo toàn trong phổ của AgNPs@Cs-TA@GO, chỉ ra rằng các hạt cầu carbon (Cs-TA) vẫn giữ cấu trúc tinh thể nano AgNPs khi phân tán lên nền GO. Việc cùng xuất hiện các tín hiệu XRD đặc trưng cho cả Ag và GO trong vật liệu tổ hợp được nhiều nghiên cứu về composite Ag-GO coi là bằng chứng trực tiếp cho sự "tích hợp" hai pha mà không làm mất bản chất tinh thể của từng thành phần [180].



Hình 3.16 Giản đồ XRD và phổ FT-IR của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO và các vật liệu thành phần

Phổ FT-IR trong hình 3.16b của graphite, Cs-TA, GO, AgNPs@Cs-TA và AgNPs@Cs-TA@GO phản ánh rõ sự khác biệt về thành phần hóa học của từng vật liệu. Đỉnh hấp thụ tại 3421,1 cm^{-1} được quy cho dao động kéo giãn của các nhóm

hydroxyl (O–H), xuất hiện ở tất cả các mẫu, cho thấy sự hiện diện phổ biến của các nhóm chức chứa oxy. Các dải hấp thụ tại 1621,8 cm^{-1}, 1378,2 cm^{-1} và 1051,2 cm^{-1} lần lượt tương ứng với liên kết C=C, các nhóm epoxy C–O và các liên kết alkoxy C–O. So với GO, cường độ các đỉnh đặc trưng của GO trong các mẫu GO biến tính và composite AgNPs@Cs-TA@GO giảm đáng kể, cho thấy sự suy giảm số lượng các nhóm chức trên bề mặt GO khi tương tác với AgNPs@Cs-TA. Sự suy giảm cường độ đỉnh phản ánh sự thay đổi môi trường hóa học xung quanh các tấm GO, nhiều khả năng bắt nguồn từ các tương tác giữa AgNPs@Cs-TA và các nhóm chức oxy hóa của GO, cũng như khả năng hình thành liên kết phối trí Ag–O [168]. Những thay đổi như vậy (giảm cường độ, dịch chuyển nhẹ và làm rộng dải FT-IR) đã được nhiều báo cáo về hệ GO-AgNPs và các hệ dựa trên TA mô tả như dấu hiệu của tương tác bề mặt và cố định hạt nano lên nền carbon [181], [182]. Các tương tác này góp phần ổn định cấu trúc composite và đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao hiệu quả kháng khuẩn và xúc tác của vật liệu, đặc biệt trong điều kiện tái sử dụng qua nhiều chu kỳ.

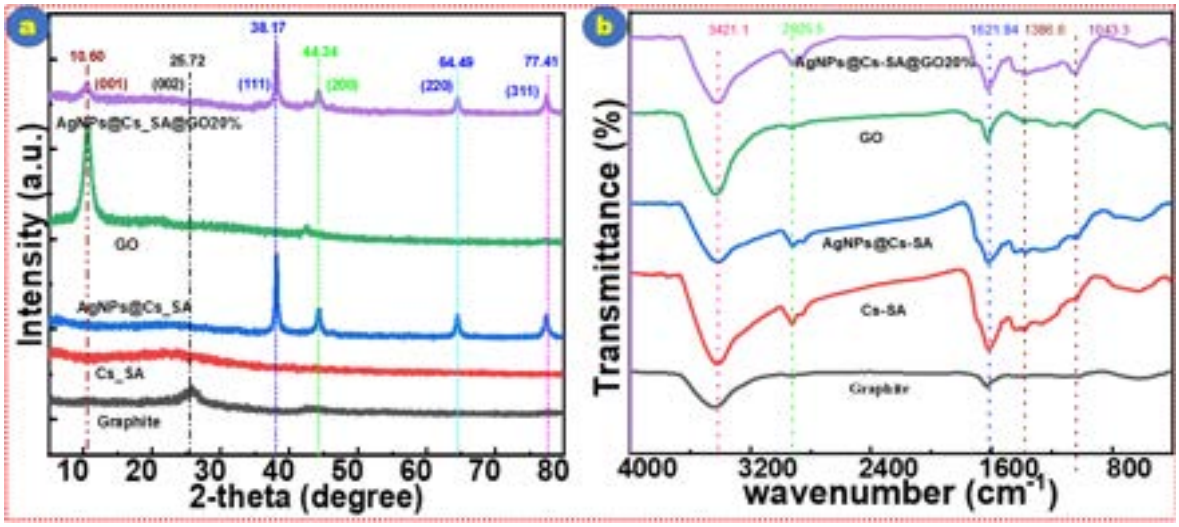
Các kết quả thể hiện ở hình 3.16 phù hợp với hai đặc điểm thường thấy trong các nghiên cứu về Ag-GO composites: (1) khả năng tannic acid (hoặc các polyphenol tương tự) vừa làm tiền chất tạo carbon spheres (Cs-TA) vừa đóng vai trò chất khử/ổn định cho AgNPs, cho phép tạo hạt bạc có phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt carbon trước khi lắng đọng lên GO; (2) khi phân tán AgNPs@Cs-TA lên GO, các tín hiệu đặc trưng của cả hai pha xuất hiện đồng thời trong XRD trong khi FT-IR cho thấy tương tác bề mặt (phối trí Ag-O) chứ không phải sự hợp nhất hóa học toàn phần dẫn tới mất vết tích của một pha nào đó. Những kết quả kiểu này đã được ghi nhận trong các nghiên cứu gần đây về tổng hợp AgNPs bằng tannic acid và sự hợp thành GO-Ag composites, nơi tác giả báo cáo rằng: (i) tannic acid hỗ trợ tạo hạt Ag ổn định và có thể gắn trực tiếp lên nền carbon/phenylic; (ii) sự cố định hạt Ag lên GO thường biểu hiện bằng sự đồng tồn tại của tín hiệu XRD và các dịch chuyển/giảm cường độ FT-IR do tương tác bề mặt. Do đó, dữ liệu hiện tại không chỉ chứng minh sự có mặt của từng thành phần trong vật liệu cuối cùng mà còn cho thấy cơ chế cố định hóa học

- vật lý hợp lý giữa chúng, tương thích với các nghiên cứu được công bố trong thời gian gần đây [183], [184].

❖ Vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO

Giản đồ XRD và phổ FT-IR thể hiện trong hình 3.17 cung cấp các bằng chứng thuyết phục cho việc tổng hợp thành công vật liệu nanocomposite AgNPs@Cs-SA@GO từ ba cấu phần:, Cs-SA, AgNPs và GO. Trong giản đồ XRD (hình 3.17a), mẫu graphite thể hiện đỉnh (002) ở 26,3°, đặc trưng cho cấu trúc tinh thể lớp của graphit. Sau quá trình oxy hóa, đỉnh này biến mất và thay bằng một đỉnh rộng tại khoảng 10,8°, tương ứng với mặt phẳng (001) của GO, cho thấy sự hình thành các nhóm chức chứa oxy và quá trình tách lớp đã diễn ra thành công. Đối với mẫu AgNPs@Cs-SA, các đỉnh đặc trưng tại 38,2°, 44,3°, 64,6° và 77,6° lần lượt tương ứng với các mặt phẳng (111), (200), (220) và (311) của Ag^0 thuộc mạng tinh thể lập phương tâm mặt, phù hợp với dữ liệu chuẩn của JCPDS No. 04-0783. Khi các quả cầu AgNPs@Cs-SA được gắn kết với nền GO, phổ của AgNPs@Cs-SA@GO thể hiện đồng thời các tín hiệu nhiễu xạ của cả AgNPs và GO, cho thấy sự đồng tồn tại của hai pha vật liệu và khẳng định rằng GO đóng vai trò như giá đỡ giúp cố định và phân tán các hạt AgNPs trên bề mặt carbon spheres. Kết quả này phù hợp với công bố của Arul và cộng sự, trong đó việc sử dụng hợp chất sinh học đã giúp ổn định kích thước hạt và ngăn ngừa hiện tượng kết tụ của các nanoparticle kim loại quý [185].

Phổ FT-IR (hình 3.17b) của composite AgNPs@Cs-SA@GO cùng với các vật liệu thành phần cho thấy sự hiện diện rõ ràng của các nhóm chức hữu cơ trên vật liệu. Theo đó, đỉnh hấp thụ mạnh tại 3421,1 cm^{-1}, xuất hiện trong tất cả các mẫu, được cho là dao động kéo giãn của nhóm hydroxyl (O–H). Các dải đặc trưng tại 2925,6 cm^{-1}, 1621,8 cm^{-1}, 1378,2 cm^{-1} và 1051,2 cm^{-1} lần lượt tương ứng với dao động kéo giãn C–H thơm, liên kết C–C, các nhóm epoxy C–O và các liên kết alkoxy C–O [186].



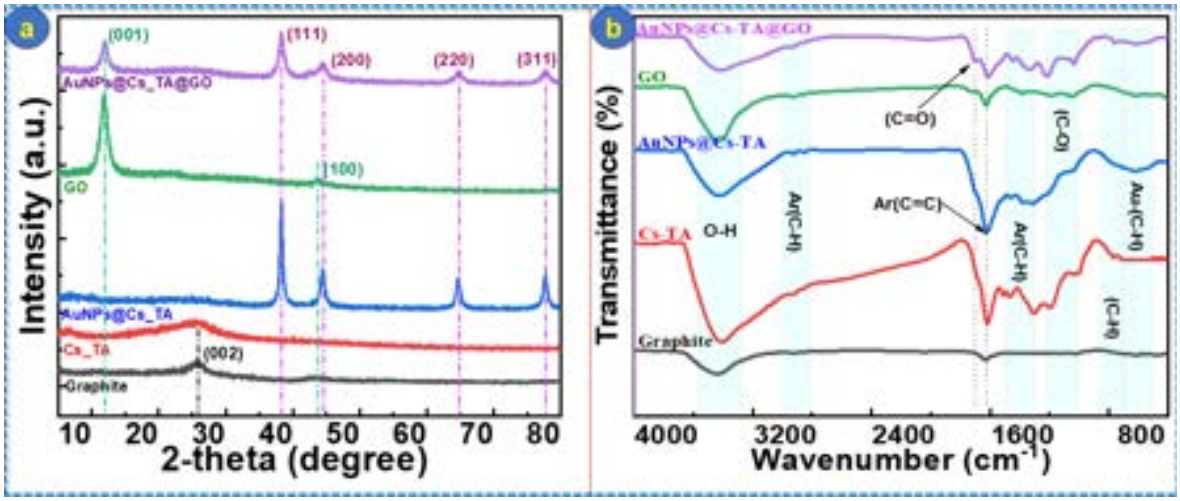
Hình 3.17 Giản đồ XRD và phổ FT-IR của vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO và các vật liệu thành phần

CS-SA cũng thể hiện các đỉnh đặc trưng tương tự, khẳng định sự tồn tại của các nhóm chức hữu cơ trên bề mặt vật liệu. Sự hiện diện của các nhóm hydroxyl và các nhóm chức chứa oxy đóng vai trò quan trọng trong việc ổn định các ion bạc trong quá trình tổng hợp AgNPs. Các nhóm chức này tạo điều kiện cho sự phối trí và liên kết của ion Ag^+, từ đó thúc đẩy quá trình tạo mầm có kiểm soát và sự phát triển đồng đều của các hạt nano bạc trên bề mặt hạt cầu carbon. Nhờ đó, các AgNPs hình thành có mức độ phân tán tốt, hạn chế hiện tượng kết tụ và cải thiện đáng kể độ ổn định của hệ. Điều này phù hợp với cơ chế tạo phức Ag–O được báo cáo bởi Jayaraman và cộng sự. Tác giả cho rằng, các nhóm hydroxyl và carbonyl của hợp chất sinh học tham gia khử Ag^+ và đồng thời đóng vai trò phối trí ổn định hạt nano [187]. So với GO tinh khiết, cường độ các đỉnh đặc trưng của GO trong composite AgNPs@Cs-SA@GO giảm rõ rệt, cho thấy sự suy giảm số lượng các nhóm chức trên bề mặt GO. Hiện tượng này được quy cho sự tương tác giữa AgNPs@Cs-SA và các nhóm chức oxy hóa trên các tấm GO. Đáng chú ý, sự dịch chuyển vị trí dao động của băng C=O từ 1620 cm^{-1} xuống khoảng 1600 cm^{-1} cho thấy sự hình thành tương tác hydro hoặc liên kết cộng hóa trị yếu giữa các nhóm chức oxy của GO và bề mặt carbon spheres [188]. Các tương tác này không chỉ góp phần ổn định cấu trúc composite mà còn được cho là có vai trò tăng cường các tính chất kháng khuẩn và xúc tác của vật liệu.

Như vậy, các kết quả XRD và FT-IR đồng thuận xác nhận rằng vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO đã được tổng hợp thành công, với cấu trúc gồm GO đóng vai trò khung mang, Cs-SA làm nền sinh học cung cấp nhóm chức khử để tạo AgNPs, AgNPs được phân bố đều trên các Cs-SA, AsNPs@Cs-SA gắn bền vững trên bề mặt GO. Cấu trúc composite này được kỳ vọng mang đến hiệu năng điện hóa và kháng khuẩn vượt trội, nhờ sự cộng hưởng giữa độ dẫn điện của GO, tính hoạt hóa bề mặt của AgNPs và tính thân thiện sinh học của Cs-SA.

❖ Vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO

Phân tích nhiễu xạ tia X (hình 3.18a) và phổ hồng ngoại FT-IR (hình 3.18b) đã cung cấp các bằng chứng rõ ràng cho thấy vật liệu nanocomposite AuNPs@Cs-TA@GO đã được tổng hợp thành công từ các cấu phần cơ bản là graphene oxide, Cs-TA và AuNPs và GO. Theo đó, Ở kết quả phân tích XRD, mẫu graphite ban đầu thể hiện đỉnh (002) đặc trưng tại $2\theta \approx 26°$, song đỉnh này biến mất và được thay bằng tín hiệu rộng ở khoảng 10.7°, đặc trưng cho mặt phẳng (001) của GO, chứng tỏ sự hình thành cấu trúc lớp giàu nhóm chức chứa oxy sau quá trình oxy hóa graphite. Trong khi đó, mẫu AuNPs@Cs-TA thể hiện các đỉnh nhiễu xạ tại 38,1°, 44,3°, 64,5° và 77,4°, lần lượt tương ứng với các mặt phẳng (111), (200), (220) và (311) của AuNPs có cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc). Khi kết hợp lên nền GO, mẫu AuNPs@Cs-TA@GO đồng thời xuất hiện cả các đỉnh của AuNPs và GO, khẳng định rằng hai pha này cùng tồn tại mà không bị biến đổi cấu trúc. Điều này chỉ ra rằng các hạt AuNPs được hình thành và phân tán đồng nhất trên bề mặt GO thông qua sự tương tác vật lý-hóa học với các quả cầu carbon Cs-TA.



Hình 3.18 Giản đồ XRD và phổ FT-IR của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO và các vật liệu thành phần

Phân tích phổ FT-IR (3.18b) của các thành phần ban đầu và vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO cho thấy sự hiện diện rõ ràng của các nhóm chức hữu cơ, đồng thời cung cấp cơ sở quan trọng để làm sáng tỏ sự hình thành vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO. Kết quả cho thấy, phổ FT-IR của AuNPs@Cs-TA@GO thể hiện đầy đủ các dải hấp thụ đặc trưng của acid tannic và graphene oxide, bao gồm các dải tại 3766–3420 cm^{-1} (dao động kéo giãn O–H), 2927–2841 cm^{-1} (dao động kéo giãn C–H thơm), 1752 cm^{-1} (dao động kéo giãn C=O), 1624 cm^{-1} (dao động C=C thơm), 1362–1254 cm^{-1} (dao động C–O) và các vùng 1140–1032 cm^{-1} cùng 995–815 cm^{-1} (dao động uốn C–H). Sự đồng thời xuất hiện của các nhóm hydroxyl, carbonyl và ether trên bề mặt hệ vật liệu cho thấy vai trò đa chức của acid tannic và GO trong quá trình tổng hợp. Các nhóm hydroxyl và carbonyl có khả năng vừa đóng vai trò là tác nhân khử ion Au^{3+}, vừa là các tâm phối trí, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tạo mầm và phát triển có kiểm soát của các hạt nano vàng. Trong khi đó, các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt GO góp phần neo giữ các AuNPs hình thành, hạn chế sự kết tụ và thúc đẩy sự phân bố đồng đều của các hạt nano trên nền vật liệu.

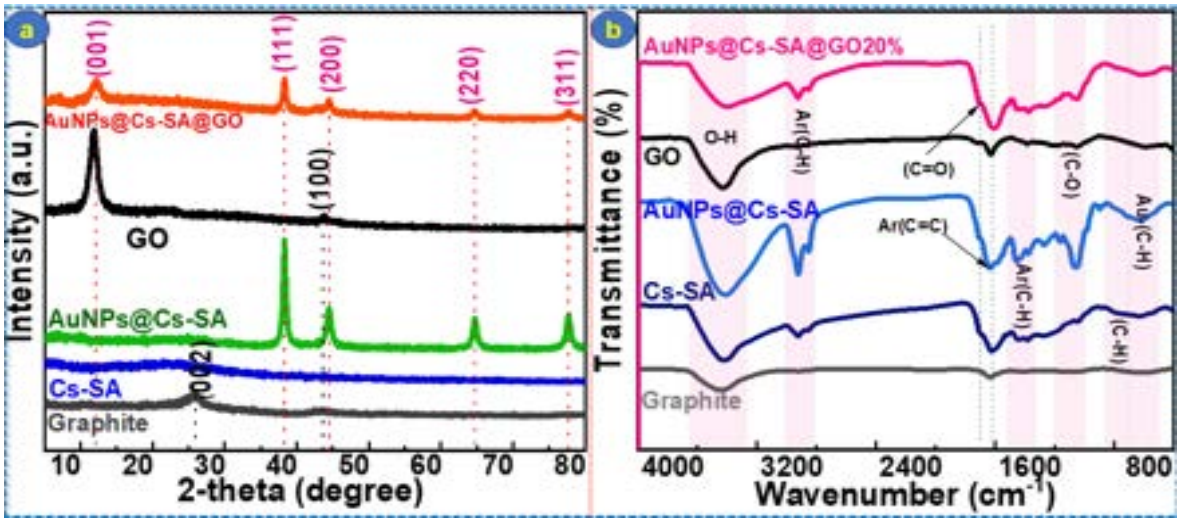
Mặc dù FT-IR không phải là kỹ thuật đặc trưng để xác định các liên kết kim loại, sự xuất hiện của các dao động Au–(C–H) trong vùng 800–500 cm^{-1} đã gián tiếp xác nhận sự hình thành của AuNPs trong hệ composite. Kết hợp với sự suy giảm hoặc biến đổi cường độ của một số đỉnh đặc trưng của GO và tannic acid, các kết quả FT-IR cho

thấy đã xảy ra tương tác mạnh giữa AuNPs, các phân tử acid tannic và các tấm GO. Những tương tác này đóng vai trò then chốt trong việc ổn định cấu trúc AuNPs@Cs-TA@GO, đồng thời là cơ sở để giải thích sự cải thiện về độ bền, cũng như hiệu quả kháng khuẩn và xúc tác của vật liệu trong các nghiên cứu.

Như vậy, sự đồng thời tồn tại của các tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng cho Au^0 và GO trong giản đồ XRD, cùng với những biến đổi có hệ thống của các băng hấp thu trong phổ FT-IR, đã chứng minh một cách thuyết phục rằng vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO được hình thành thành công. Ở đó, GO đóng vai trò khung dẫn điện và nền phân tán, Cs-TA vừa đóng vai trò phân tán các AuNPs vừa là tác nhân khử, trong khi các hạt AuNPs đảm nhiệm chức năng hoạt hóa xúc tác. Cấu trúc tích hợp này phù hợp với xu hướng tổng hợp các vật liệu Au-GO sử dụng polyphenol tự nhiên được công bố trong thời gian gần đây, qua đó khẳng định tính hiệu quả và bền vững của phương pháp tổng hợp được đề xuất trong nghiên cứu này.

❖ Vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO

Kết quả nhiễu xạ tia X (hình 3.19a) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (hình 3.19b) khẳng định rõ ràng rằng vật liệu nanocomposite AuNPs@Cs-SA@GO đã được tổng hợp thành công từ các cấu phần riêng lẻ gồm Cs-SA, AuNPs@Cs-SA và GO. Trong giản đồ XRD, mẫu graphite ban đầu thể hiện đỉnh (002) ở khoảng 26°, nhưng sau quá trình oxy hóa, đỉnh này biến mất và thay thế bởi một tín hiệu rộng tại 10.7°, đặc trưng cho mặt phẳng (001) của GO, biểu hiện cho sự tách lớp và hình thành các nhóm chức oxy trên bề mặt. Mẫu AuNPs@Cs-SA thể hiện các đỉnh nhiễu xạ tại 38.1°, 44.3°, 64.5° và 77.4°, tương ứng với các mặt phẳng (111), (200), (220) và (311) của AuNPs (Au^0, cấu trúc lập phương tâm mặt), khớp với mẫu chuẩn JCPDS No. 04-0784. Khi các hạt AuNPs@Cs-SA được gắn lên nền GO, giản đồ XRD của AuNPs@Cs-SA@GO vẫn giữ nguyên các đỉnh của AuNPs và đồng thời xuất hiện tín hiệu của GO tại 10,7°, chứng tỏ cấu trúc tinh thể của từng cấu phần được bảo toàn, đồng thời xác nhận sự đồng tồn tại và tương tác giữa các cấu phần.



Hình 3.19 Giản đồ XRD và phổ FT-IR của vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO và các vật liệu thành phần

Phổ FT-IR củng cố thêm cho lập luận trên thông qua sự thay đổi đặc trưng về nhóm chức. Mẫu Cs-SA cho thấy các dải hấp thu mạnh tại 3418 cm^{-1} (dao động kéo dài O–H), 1618 cm^{-1} (dao động C=O/C=C), và vùng 1050 - 1100 cm^{-1} (dao động C–O và C–O–C), phản ánh sự tồn tại của các nhóm hydroxyl, carboxyl và glycosidic có nguồn gốc từ saponin tự nhiên. Sau khi gắn AuNPs, các vùng O–H và C=O giảm cường độ rõ rệt, cho thấy các nhóm chức này đã tham gia quá trình khử $Au^{3+} \rightarrow Au^0$ và tạo liên kết phối trí Au–O trên bề mặt carbon spheres. Khi kết hợp với GO để tạo AuNPs@Cs-SA@GO, phổ FT-IR xuất hiện đồng thời các nhóm chức đặc trưng của GO (O–H, C=O, C–O) nhưng có sự dịch chuyển vị trí dao động, đặc biệt ở vùng 1600–1700 cm^{-1}, chứng tỏ sự hình thành liên kết hydro và tương tác hóa học giữa các nhóm oxy của GO và bề mặt Cs-SA. Các biến đổi này hoàn toàn tương đồng với những quan sát trong công bố của Guangwei Geng (2017), Mohd Adnan (2023), nơi saponin được sử dụng như một chất khử sinh học ổn định trong tổng hợp AuNPs, với cơ chế tương tác tương tự thông qua các nhóm hydroxyl và carbonyl [189].

Sự phối hợp chặt chẽ giữa GO, quả cầu carbon từ saponin và AuNPs tạo nên một cấu trúc composite bền vững, trong đó GO đóng vai trò khung dẫn điện và hấp phụ, Cs-SA cung cấp môi trường carbon sinh học giàu nhóm chức, còn AuNPs là pha hoạt tính kim loại phân tán tinh thể đều đặn. Dạng kết cấu này không chỉ chứng minh sự

hình thành vật liệu mong muốn, mà còn hứa hẹn mang lại hiệu năng xúc tác và cảm biến cao nhờ sự cộng hưởng giữa độ dẫn điện của GO và hoạt tính bề mặt của AuNPs.

3.3.3 Phân tích thành phần hóa học và phân bố nguyên tố

❖ Vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO

Thành phần hóa học và sự phân bố nguyên tố trong vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO được xác định bằng phương pháp EDS (hình 3.20). Phổ EDS cho thấy ba nguyên tố chính xuất hiện trong mẫu gồm carbon, oxygen và bạc, trong đó phần trăm khối lượng của C, O và Ag lần lượt là 49,52%, 5,02% và 45,46%. Sự hiện diện của ba nguyên tố này xác nhận sự kết hợp hiệu quả giữa khung carbon cầu có nguồn gốc từ tannic acid, các hạt AgNPs và lớp nền graphene oxide trong cấu trúc nanocomposite tổng hợp. Hàm lượng AgNPs cao chứng tỏ khả năng khử ion Ag^+ của hệ carbon-tannic acid rất hiệu quả, đồng thời đảm bảo mật độ phân bố các hạt AgNPs đủ lớn để tăng cường hoạt tính xúc tác và kháng khuẩn của vật liệu.

Ảnh phân bố nguyên tố, thể hiện sự phân bố đồng đều của Ag, C và O trên toàn bề mặt mẫu. Tín hiệu màu xanh (Ag), đỏ (C) và lục (O) chồng lấn khá đồng nhất, chứng tỏ các hạt AgNPs được phân tán đều trên cả bề mặt cầu carbon và tấm GO. Điều này phản ánh khả năng neo giữ tốt của khung carbon-GO đối với các hạt Ag, hạn chế hiện tượng kết thường gặp khi tổng hợp AgNPs ở nồng độ cao. Cấu trúc tổ hợp này mang lại sự cộng hưởng giữa các pha vật liệu: GO đóng vai trò chất mang dẫn điện và tạo nền phân tán rộng; các quả cầu carbon giúp ổn định cấu trúc, hạn chế quá trình oxy hóa và cung cấp các nhóm chức phenolic từ tannic acid; trong khi AgNPs là tâm hoạt động chính, đảm nhiệm vai trò xúc tác và kháng khuẩn.

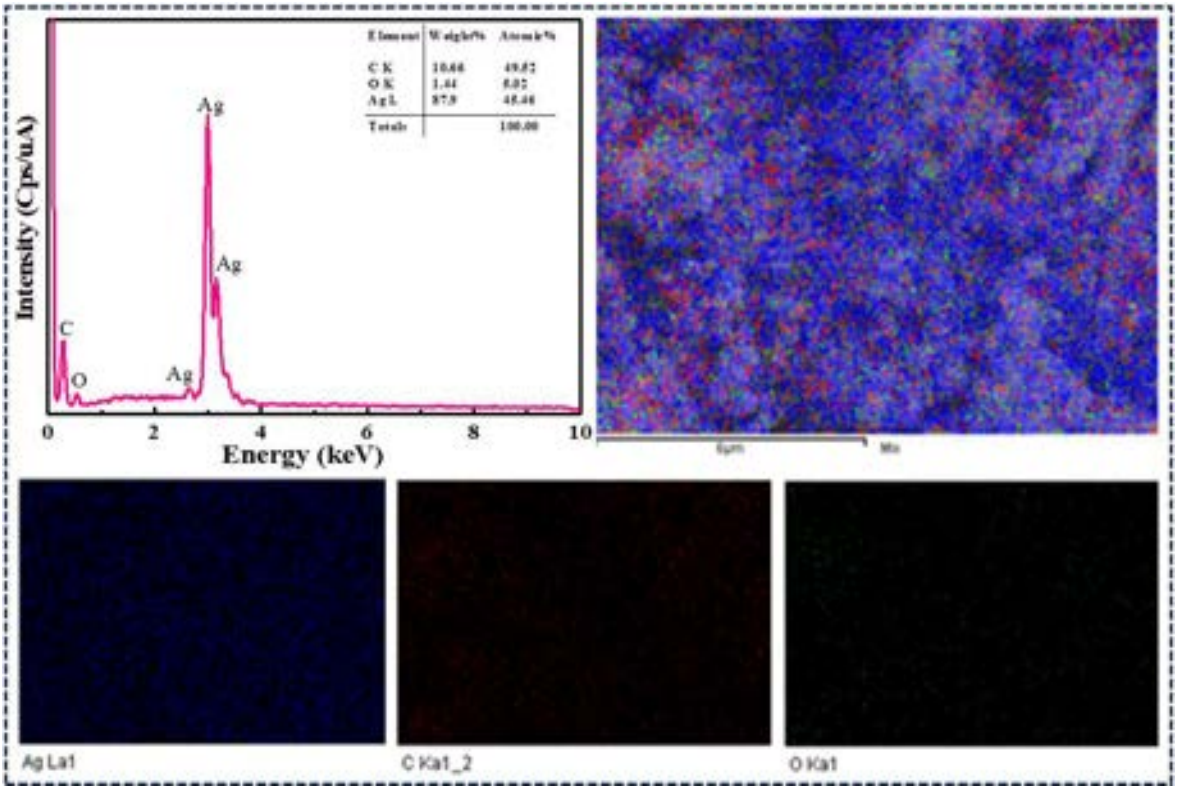
Cơ chế hình thành cấu trúc AgNPs@Cs-TA@GO có thể được giải thích dựa trên quá trình khử hóa học nội tại của tannic acid. Trong môi trường kiềm nhẹ, các nhóm hydroxyl phenolic của tannic acid bị oxy hóa thành quinon, đồng thời khử ion Ag^+ thành Ag^0. Các hạt AgNPs được hình thành và gắn kết lên bề mặt cầu carbon, sau đó liên kết với tấm GO thông qua tương tác tĩnh điện, liên kết hydrogen và tương tác chuyển electron. GO có các nhóm chức như –COOH, –OH và –C=O, tạo điều kiện

thuận lợi cho sự gắn kết bền giữa AgNPs và nền composite. Nhờ đó, vật liệu thu được có cấu trúc ba chiều liên hợp, giúp mở rộng diện tích bề mặt riêng và cải thiện khả năng dẫn điện. Sự phân bố đồng đều của các nguyên tố trong element mapping cũng cho thấy quá trình tổng hợp diễn ra đồng nhất, không xuất hiện vùng tập trung cục bộ của bạc hay carbon. Điều này là yếu tố quan trọng đảm bảo tính ổn định hóa học và cơ học của vật liệu.

Đặc trưng hóa lý này có ý nghĩa đặc biệt đối với ứng dụng cảm biến điện hóa. Sự tồn tại của hệ composite ba thành phần AgNPs@Cs-TA@GO tạo ra các đường dẫn electron liên tục, đồng thời gia tăng số lượng tâm phản ứng điện hóa trên bề mặt. Ngoài ra, các nhóm chức phenolic còn lại của tannic acid giúp tăng cường khả năng hấp phụ phân tử mục tiêu thông qua tương tác hydrogen hoặc π–π, từ đó cải thiện độ nhạy và độ chọn lọc trong phân tích.

Về mặt hóa học, sự kết hợp giữa AgNPs và GO cũng giúp ổn định hạt nano, ngăn cản sự kết tụ do lực Van der Waals. Đồng thời, tương tác giữa Ag và nhóm oxy trên GO có thể tạo ra hiệu ứng chuyển electron cục bộ, giúp điều chỉnh mức năng lượng của hệ vật liệu. Hiện tượng này có thể nâng cao khả năng truyền dẫn điện tử, đóng vai trò quan trọng trong phản ứng điện hóa liên quan đến quá trình khử - oxy hóa các hợp chất hữu cơ hoặc hydrogen peroxide.

Như vậy, các kết quả EDS và element mapping khẳng định rằng vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO có cấu trúc đồng nhất, giàu AgNPs, đồng thời duy trì được nền carbon-GO ổn định và dẫn điện. Cấu trúc phân tán tốt của AgNPs trong các quả cầu Cs-TA@GO không chỉ giúp vật liệu có tính bền hóa cao mà còn mở rộng khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực xúc tác, kháng khuẩn và đặc biệt là cảm biến điện hóa phân tích hóa học.



Hình 3.20 Phổ EDS và sự phân bố nguyên tố của AgNPs@Cs-TA@GO

❖ Vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO

Phân tích EDS được tiến hành nhằm xác định thành phần nguyên tố và kiểm chứng sự hình thành của cấu trúc nanocomposite AgNPs@Cs-SA@GO (hình 3.21). Phổ năng lượng cho thấy ba nguyên tố đặc trưng là carbon, oxygen và bạc, với tỷ lệ phần trăm khối lượng lần lượt là 49,9%, 31,55% và 18,55%. Kết quả này phản ánh sự tồn tại đồng thời của ba pha cấu thành: graphene oxide, carbon spheres có nguồn gốc từ saponin, và các hạt AgNPs được phân bố trong khung nền này. Việc hàm lượng carbon chiếm tỷ lệ cao nhất cho thấy khung nền GO chiếm ưu thế trong cấu trúc, đóng vai trò chính trong việc cố định và ổn định các hạt AgNPs.

Tỷ lệ bạc khoảng 18,55% cho thấy sự hình thành và gắn kết hiệu quả của các hạt AgNPs trong vật liệu. Giá trị này phản ánh sự tối ưu giữa mật độ phân bố và khả năng neo giữ AgNPs, giúp duy trì các hạt AgNPs ở trạng thái phân tán mịn, hạn chế hiện tượng kết tụ thường gặp khi hàm lượng AgNPs cao. Đồng thời, lượng oxy đáng kể (31,55%) cho thấy sự hiện diện của nhiều nhóm chức oxy hóa (-OH, -COOH,-C=O)

từ GO và carbon spheres có nguồn gốc tự nhiên. Những nhóm chức này không chỉ đóng vai trò là tâm hấp phụ ion Ag^+ trong quá trình tổng hợp mà còn tạo các tương tác liên kết hydro và tĩnh điện, giúp cố định AgNPs bền vững hơn trên bề mặt nền.

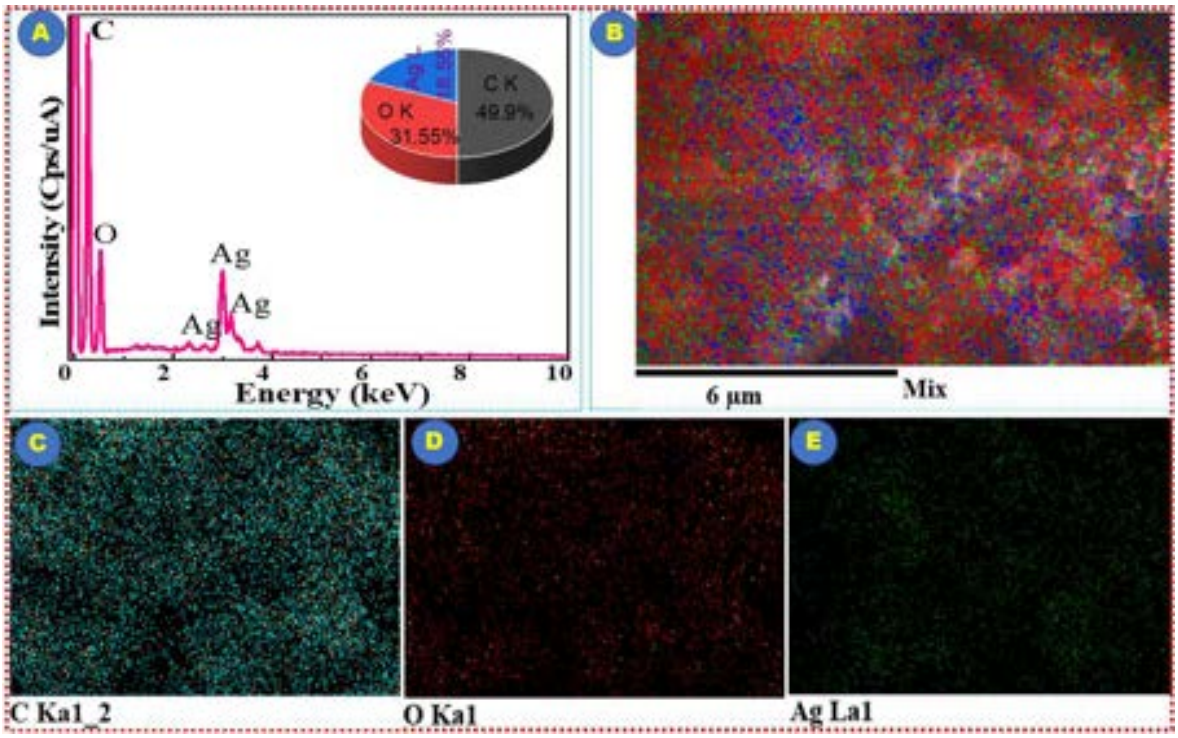
Ảnh element mapping (hình 3.21B-3.21E) minh họa rõ sự phân bố đồng đều của ba nguyên tố C, O và Ag trên toàn bộ bề mặt vật liệu. Các tín hiệu nguyên tố chồng lấn mạnh, chứng minh rằng các hạt AgNPs được neo giữ đồng đều cả trên bề mặt carbon sphere lẫn mạng graphene oxide. Sự phân bố này không tạo ra các vùng tập trung AgNPs cục bộ, thể hiện khả năng điều khiển tốt của phương pháp tổng hợp. Đặc biệt, các carbon spheres có nguồn gốc từ saponin đóng vai trò quan trọng trong quá trình khử và định vị AgNPs: nhờ chứa nhiều nhóm hydroxyl và glycosid, saponin có khả năng khử Ag^+ thành Ag^0 tại chỗ, đồng thời tạo ra các vị trí hấp phụ thuận lợi để các hạt nano hình thành và bám vững chắc.

Điểm đáng chú ý là saponin, với đặc tính hoạt động bề mặt tự nhiên, tạo ra môi trường khử nhẹ nhàng nhưng hiệu quả, giúp hình thành AgNPs kích thước nhỏ và đồng đều. Cơ chế này đồng thời hạn chế hiện tượng oxi hóa hoặc kết tụ hạt sau khi hình thành. Khi kết hợp với graphene oxide, mạng GO mở rộng diện tích bề mặt và cung cấp các vùng hoạt hóa giàu nhóm chức oxy, giúp phân tán các carbon spheres và AgNPs đều hơn trong toàn hệ vật liệu. Sự kết hợp ba thành phần này dẫn đến cấu trúc composite có tính liên kết cao, vừa duy trì độ bền cơ học vừa tăng khả năng dẫn truyền electron.

Sự hiện diện đồng đều của AgNPs@Cs-SA trên nền GO không chỉ xác nhận tính hiệu quả của phương pháp tổng hợp mà còn là yếu tố quan trọng quyết định đến tính chất ứng dụng của vật liệu. Bạc ở trạng thái phân tán nano sẽ làm tăng đáng kể diện tích bề mặt hoạt động, từ đó nâng cao khả năng xúc tác và kháng khuẩn. Bên cạnh đó, mạng GO đóng vai trò như một "đường dẫn electron", hỗ trợ quá trình truyền điện tích giữa các hạt AgNPs và môi trường phản ứng - một yếu tố quan trọng trong các ứng dụng cảm biến điện hóa hoặc xúc tác điện hóa.

Ngoài ra, việc duy trì tỷ lệ carbon/oxy/bạc ở mức hợp lý giúp vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO có được sự cân bằng giữa tính ổn định cấu trúc và hoạt tính bề mặt. Cụ thể,

lượng oxy dồi dào giúp vật liệu có tính ưa nước và phân tán tốt trong dung môi, trong khi khung carbon tạo độ bền cơ học cao, chống rã hoặc kết tụ. Sự cộng hưởng này giúp vật liệu duy trì được đặc tính cấu trúc ổn định trong thời gian dài mà vẫn đảm bảo hiệu quả xúc tác cao.



Hình 3.21 Phổ EDS và sự phân bố nguyên tố của AgNPs@Cs-SA@GO

Tóm lại, kết quả EDS và sự phân bố nguyên tố khẳng định rằng vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO được tổng hợp thành công với cấu trúc ba pha kết hợp chặt chẽ: GO đóng vai trò nền dẫn điện, Cs-SA từ tiền chất saponin đóng vai trò chất mang kiêm tác nhân khử sinh học, và AgNPs đóng vai trò là tâm hoạt tính. Cấu trúc đồng nhất và phân tán tốt của AgNPs là nền tảng vững chắc để vật liệu thể hiện hiệu năng cao trong các ứng dụng phân tích điện hóa, xúc tác hoặc kháng khuẩn trong các nghiên cứu tiếp theo.

❖ Vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO

Phân tích phổ tán xạ năng lượng được tiến hành nhằm xác định sự hiện diện của các nguyên tố cấu thành và đánh giá mức độ phân bố của chúng trong vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO (hình 3.22). Kết quả EDS cho thấy vật liệu bao gồm chủ yếu ba nguyên tố: C, O và Au, với hàm lượng khối lượng tương ứng là 66,28%; 32,18%

và 1,54%. Sự có mặt của các đỉnh đặc trưng cho C, O và Au cùng với việc không xuất hiện bất kỳ tạp chất đáng kể nào khẳng định quá trình tổng hợp đã diễn ra sạch, ổn định và hiệu quả.

Hàm lượng carbon cao phản ánh rõ rệt vai trò chủ đạo của khung nền carbon composite, được hình thành từ sự kết hợp giữa các hạt cầu carbon và graphene oxide. Cả hai thành phần này đều đóng vai trò quan trọng trong việc cung cấp diện tích bề mặt lớn và nhiều nhóm chức oxy hóa bề mặt (–OH, –COOH, –C=O), tạo điều kiện cho sự gắn kết hóa học bền vững với các hạt vàng nano. Mặt khác, tỷ lệ oxy ở mức 32,18% chỉ ra rằng các nhóm chức chứa oxy vẫn được bảo toàn sau quá trình khử in-situ, cho phép chúng tham gia vào việc neo giữ các hạt AuNPs thông qua tương tác hóa học và vật lý.

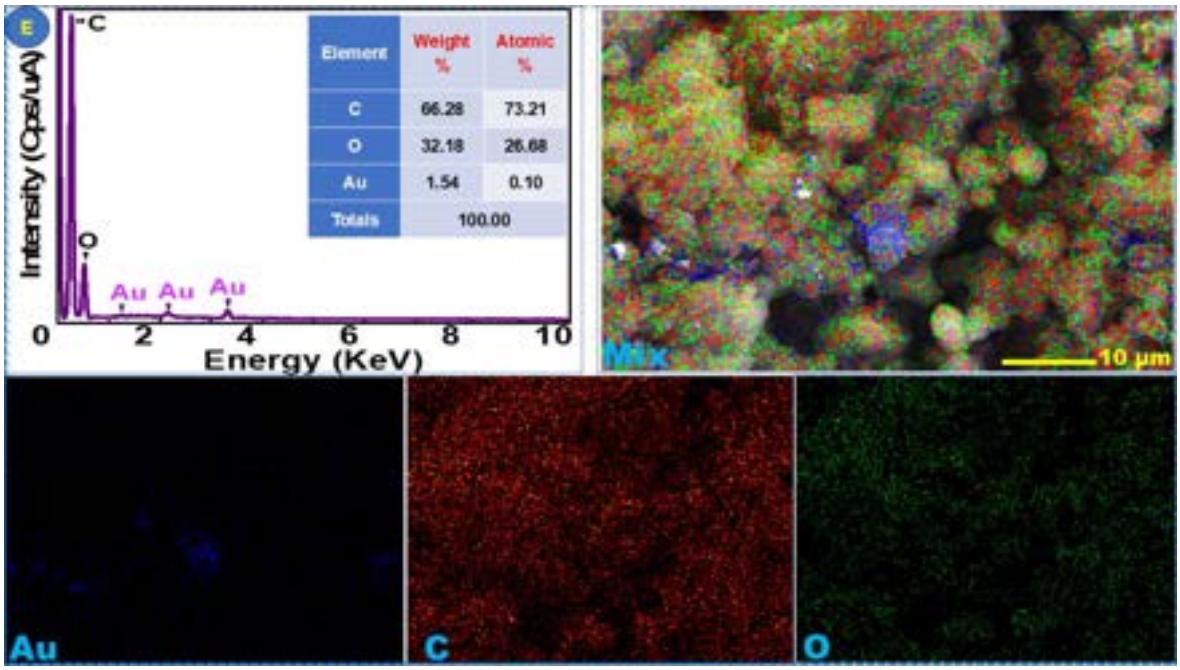
Hàm lượng vàng 1,54% tuy thấp nhưng có ý nghĩa lớn trong cấu trúc vật liệu. Điều này cho thấy quá trình khử ion Au^{3+} bởi tannic acid đã diễn ra hiệu quả, tạo thành các hạt AuNPs được phân tán đều trong nền carbon. Việc duy trì hàm lượng vàng ở mức vừa phải giúp đảm bảo kích thước hạt nano nhỏ và ổn định, đồng thời hạn chế hiện tượng kết tụ. Điều này phù hợp với mục tiêu tổng hợp vật liệu composite có mật độ tâm hoạt tính lớn, phục vụ tốt cho các ứng dụng xúc tác dị thể và cảm biến điện hóa.

Các ảnh element mapping cung cấp cái nhìn trực quan về sự phân bố của các nguyên tố trong vật liệu. Cụ thể, tín hiệu phân bố nguyên tố C và O bao phủ toàn bộ bề mặt mẫu, trong khi tín hiệu Au xuất hiện đồng nhất và không tập trung tại các vùng cục bộ. Mức độ phân bố đồng đều này phản ánh khả năng kiểm soát vượt trội của phương pháp tổng hợp in-situ liên tục, vốn cho phép quá trình khử và cố định các hạt AuNPs diễn ra đồng thời ngay trên bề mặt carbon spheres và mạng graphene oxide.

Khác với các phương pháp trộn cơ học truyền thống, quá trình *in-situ* tạo điều kiện cho ion vàng được khử ngay tại các tâm hoạt hóa của nền vật liệu, giúp hạt Au hình thành tại chỗ và gắn kết bền vững thông qua tương tác π–π hoặc liên kết phối trí giữa nhóm oxy của GO/TA và Au^0. Cơ chế này không chỉ giúp kiểm soát tốt kích thước hạt vàng mà còn đảm bảo sự phân bố đồng nhất, hạn chế sự hình thành cụm hạt.

Vai trò của tannic acid trong hệ tổng hợp này đặc biệt quan trọng. Là một polyphenol tự nhiên, TA vừa hoạt động như chất khử sinh học, chuyển ion Au^{3+} thành Au^0, vừa đóng vai trò chất ổn định thông qua mạng lưới liên kết hydrogen và π–π tương tác với nền carbon. Quá trình này tạo ra màng che chắn hữu cơ bao quanh hạt AuNPs, làm giảm năng lượng bề mặt và ngăn chặn sự kết tụ trong dung dịch. Đồng thời, sự có mặt của TA cũng làm tăng mật độ nhóm oxy trên bề mặt composite, góp phần cải thiện độ ưa nước và khả năng tương tác hóa học của vật liệu.

Một điểm đáng chú ý là cấu trúc ba pha liên kết chặt chẽ giữa AuNPs - Cs - GO tạo nên mạng lai hóa bền vững, trong đó GO đóng vai trò như tấm nền dẫn điện, Cs tăng diện tích bề mặt, còn các hạt AuNPs hoạt động như tâm xúc tác. Mối tương tác đồng nhất giữa ba pha này không chỉ đảm bảo sự ổn định hóa học mà còn tối ưu hóa khả năng truyền dẫn electron - một yếu tố quyết định đến hiệu năng điện hóa và xúc tác.



Hình 3.22 Phổ EDS và sự phân bố nguyên tố của AuNPs@Cs-TA@GO

Nhìn chung, kết quả EDS và bản đồ phân bố nguyên tố xác nhận rằng vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO đã được tổng hợp thành công với cấu trúc composite đồng nhất, tinh khiết và ổn định. Phương pháp khử sinh học in-situ bằng tannic acid không chỉ giúp tạo ra các hạt AuNPs kích thước nhỏ, phân bố đều mà còn nâng cao sự tương

tác giữa pha kim loại và nền carbon. Sự đồng nhất về thành phần và phân bố này tạo nền tảng quan trọng cho các nghiên cứu tiếp theo về khả năng xúc tác, phát hiện điện hóa hoặc kháng khuẩn của vật liệu.

❖ Vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO

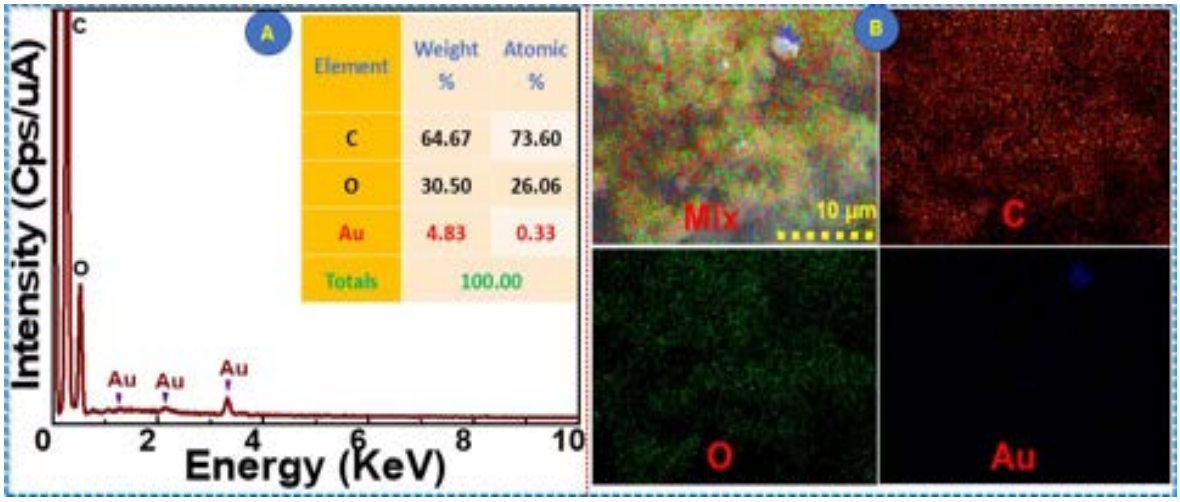
Phổ tán sắc năng lượng tia EDS và ảnh ánh xạ nguyên tố được sử dụng nhằm xác định sự có mặt và phân bố của các nguyên tố cấu thành trong vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO (hình 3.23). Kết quả EDS (hình 3.23A) cho thấy mẫu vật liệu bao gồm ba nguyên tố chính là carbon, oxygen và vàng, với tỷ lệ khối lượng lần lượt là 64,67%, 30,50% và 4,83%. Không phát hiện được các tạp chất hoặc nguyên tố ngoài mong đợi, chứng tỏ quy trình tổng hợp in-situ đã diễn ra hiệu quả và sạch, đảm bảo độ tinh khiết cao của vật liệu.

Tỷ lệ carbon cao nhất trong cấu trúc cho thấy vai trò chủ đạo của nền carbon, bao gồm các hạt cầu carbon và graphene oxide. Nền này không chỉ đóng vai trò làm khung đỡ mà còn tạo ra nhiều vị trí hoạt hóa giúp cố định các hạt AuNPs. Các nhóm chức oxy hóa như –OH, –COOH của GO, cùng với các nhóm amin và hydroxyl của carbon spheres tiền chất saponin, tạo điều kiện cho sự hình thành các liên kết hóa học hoặc tương tác điện tĩnh với ion Au^{3+} trong quá trình khử. Sự hiện diện của oxy với hàm lượng đáng kể (30,50%) chứng tỏ các nhóm chức này vẫn được duy trì tốt sau quá trình khử sinh học, giúp tăng cường khả năng neo giữ và ổn định các hạt AuNPs trong mạng composite. Hàm lượng vàng chiếm 4,83% cho thấy hiệu quả của quá trình khử ion Au^{3+} thành Au^{0} nhờ sự có mặt của SA. SA giúp tạo ra các hạt vàng có phân bố đồng nhất và bám chặt trên bề mặt nền carbon, góp phần quan trọng trong việc cải thiện độ bền và hoạt tính của vật liệu.

Ảnh ánh xạ nguyên tố (hình 3.23B) thể hiện rõ sự phân bố đồng đều của các nguyên tố C, O và Au trên toàn bề mặt composite. Tín hiệu carbon bao phủ rộng cho thấy sự hiện diện của mạng lưới carbon spheres và tấm GO, trong khi tín hiệu oxy thể hiện sự đồng nhất trên cùng vùng khảo sát, minh chứng cho sự phân bố của các nhóm chức

oxy hóa. Đặc biệt, tín hiệu Au xuất hiện đều, không tập trung tại các vùng cục bộ, chứng tỏ các hạt AuNPs đã được cố định hiệu quả và không xảy ra hiện tượng kết tụ.

Một điểm nổi bật khác của vật liệu là mối tương tác cộng hưởng giữa ba thành phần cấu trúc AuNPs, carbon spheres và GO. Trong đó, GO đóng vai trò tăng cường dẫn điện và tạo khung hai chiều, carbon spheres làm tăng diện tích bề mặt, còn các hạt AuNPs đảm nhận vai trò tâm xúc tác chính. Mạng cấu trúc lai hóa này không chỉ làm tăng khả năng truyền dẫn điện tử mà còn đảm bảo độ ổn định cơ học và hóa học cao cho vật liệu.



Hình 3.23 Phổ EDS và sự phân bố nguyên tố của AuNPs@Cs-SA@GO

So với vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO, mẫu AuNPs@Cs-SA@GO có hàm lượng vàng cao hơn rõ rệt (4,83% so với 1,54%), điều này phản ánh khả năng khử mạnh hơn của acid sinapic so với tannic acid trong điều kiện tổng hợp tương tự. Ngoài ra, tỷ lệ oxy thấp hơn một chút có thể do một phần nhóm chức oxy trên GO và SA đã tham gia vào quá trình khử hoặc tạo liên kết với các hạt AuNPs, làm giảm mật độ oxy tự do. Kết quả này gợi ý rằng vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO có thể mang lại mật độ tâm kim loại hoạt tính cao hơn, từ đó cải thiện hiệu suất xúc tác hoặc hoạt tính điện hóa trong các ứng dụng phân tích và cảm biến.

Nhìn chung, kết quả EDS và element mapping chứng minh rằng vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO đã được tổng hợp thành công với cấu trúc đồng nhất, tinh khiết và phân bố

nguyên tố đều. Phương pháp khử in-situ sử dụng saponin làm tiền chất cho phép cố định hiệu quả các hạt vàng nano trên nền carbon lai hóa, hạn chế sự kết tụ và tăng cường tương tác giữa pha kim loại - nền carbon. Cấu trúc đồng nhất và bền vững này hứa hẹn đem lại hiệu năng vượt trội cho vật liệu trong các ứng dụng xúc tác dị thể, phân tích hóa học hiện đại và kháng khuẩn.

3.3.4 Đánh giá độ bền nhiệt

Phân tích nhiệt trọng lượng được tiến hành nhằm đánh giá độ bền nhiệt, thành phần khối lượng hữu cơ, vô cơ và mức độ tương tác giữa các pha cấu thành trong các vật liệu composite tổng hợp bao gồm AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO, AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO, đại diện cho hai yếu tố ảnh hưởng chính: loại kim loại quý (Ag, Au) và loại hợp chất thiên nhiên (tannic acid, saponin). Các đường cong TGA thể hiện ba vùng mất khối lượng đặc trưng, tương ứng với (i) sự bay hơi nước và dung môi, (ii) sự phân hủy của các nhóm chức hữu cơ và carbon bán ngưng tụ, và (iii) sự oxy hóa hoàn toàn của carbon còn lại cùng sự hình thành phần cặn vô cơ kim loại quý (hình 3.24).

Giai đoạn thứ nhất - bay hơi nước và dung môi (ở vùng nhiệt độ dưới 150°C): Kết quả cho thấy, cả bốn mẫu đều ghi nhận sự sụt giảm khối lượng nhẹ, dao động từ 2 đến 5%, phản ánh sự bay hơi của nước hấp phụ vật lý và các dung môi còn tồn dư trong cấu trúc của các quả cầu carbon. Mẫu AgNPs@Cs-SA@GO cho thấy mức giảm khối lượng cao nhất (~5%), trong khi AuNPs@Cs-TA@GO giảm thấp nhất (~2,5%). Sự khác biệt này liên quan trực tiếp đến tính ưa nước và khả năng hấp phụ bề mặt của từng vật liệu. Cụ thể, saponin có cấu trúc glycosid chứa nhiều nhóm hydroxyl (-OH) và liên kết ether, do đó hấp phụ hơi ẩm mạnh hơn so với tannic acid - hợp chất polyphenolic giàu nhân thơm, có xu hướng tạo mạng liên kết chặt hơn và kém hút nước hơn. Bên cạnh đó, GO đóng vai trò quan trọng trong khả năng giữ nước của hệ vật liệu, do chứa nhiều nhóm chức oxy hóa (–OH, –COOH, –C=O). Những khác biệt này gợi ý rằng các composite có nguồn SA hấp phụ nước mạnh hơn, có thể thuận lợi cho các phản ứng xúc tác trong môi trường nước, nhưng cũng đồng nghĩa với độ ổn định nhiệt thấp hơn.

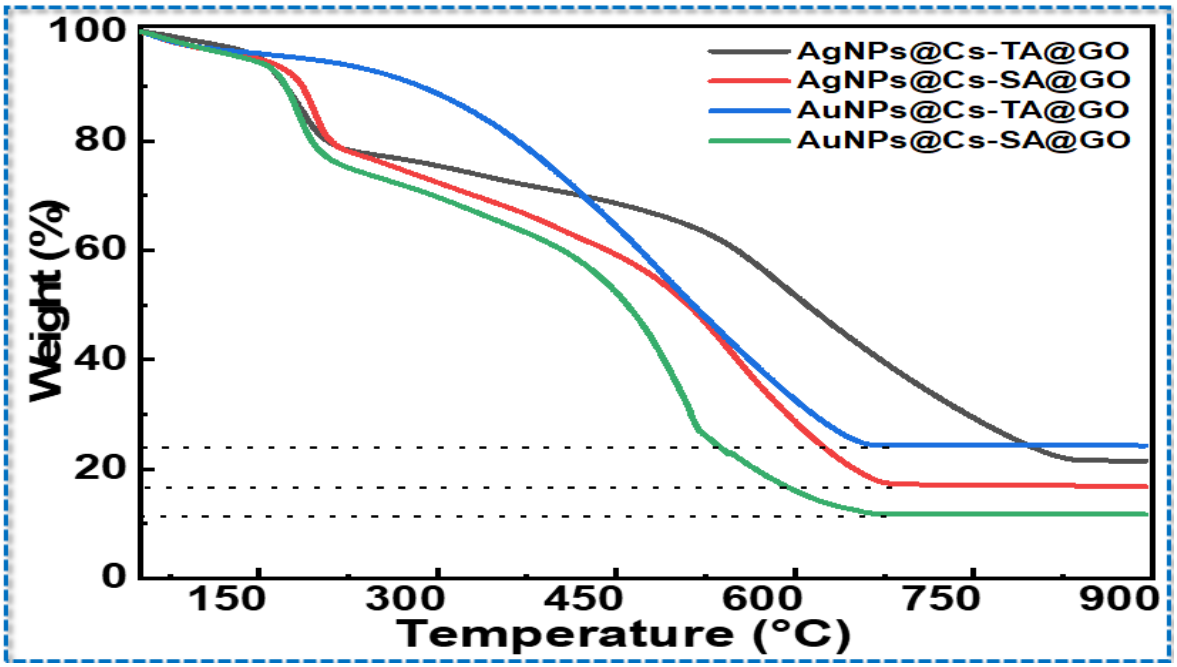
Giai đoạn thứ hai - giai đoạn phân hủy hữu cơ và khung carbon bán bền (vùng nhiệt độ 150÷400°C): biểu thị quá trình phân hủy các nhóm chức hữu cơ, polymer bán carbon hóa và phần cấu trúc Cs kém bền. Đây là giai đoạn chiếm mức mất khối lượng lớn nhất (30÷40%), phản ánh tỷ lệ hữu cơ cao trong composite. Kết quả cho thấy, các mẫu tổng hợp từ tannic acid (AgNPs@Cs-TA@GO, AuNPs@Cs-TA@GO) có nhiệt độ bắt đầu phân hủy cao hơn (~280°C) so với các mẫu từ saponin (~250°C). Điều này cho thấy Cs-TA có cấu trúc carbon ngưng tụ tốt hơn, hình thành nhiều liên kết π–π giữa các nhân thơm của TA, nhờ đó nâng cao khả năng chịu nhiệt. Ngược lại, Cs-SA được hình thành từ tiền chất saponin có nhiều mạch alkyl và nhóm hydroxyl, dễ bị phá vỡ khi gia nhiệt, dẫn đến quá trình phân hủy sớm hơn. Ảnh hưởng của kim loại quý cũng được thể hiện rõ rệt trong giai đoạn này. Các mẫu vật liệu chứa AuNPs (AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO) bắt đầu phân hủy muộn hơn khoảng 10÷15°C so với các mẫu chứa AgNPs, cho thấy AuNPs tương tác mạnh hơn với mạng carbon và các nhóm oxy trên GO. Liên kết Au–O và Au–C hình thành trong quá trình khử giúp ổn định cấu trúc và làm chậm sự phân rã của carbon khi gia nhiệt. Ngược lại, AgNPs có thể xúc tác nhẹ cho phản ứng oxy hóa các nhóm chức hữu cơ, khiến nhiệt độ phân hủy bắt đầu thấp hơn.

Giai đoạn thứ ba - oxy hóa hoàn toàn phần carbon còn lại (400÷600°C): đây là giai đoạn diễn ra quá trình cháy hoàn toàn phần carbon bền và khử oxy của graphene oxide, dẫn đến sự hình thành cặn kim loại quý. Nhiệt độ phân hủy mạnh nhất (T_{max}) và phần cặn còn lại sau 600°C là hai chỉ tiêu chính phản ánh độ bền nhiệt tổng thể và hàm lượng kim loại trong composite. Kết quả cho thấy AgNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-TA@GO có T_{max} cao hơn (~580÷590°C) so với các mẫu có nguồn gốc từ SA (~520÷540°C), chứng tỏ vật liệu dựa trên TA có mạng carbon ổn định hơn và khả năng chịu nhiệt tốt hơn.

Phần cặn vô cơ sau TGA ở 700°C của AgNPs@Cs-TA@GO (~22%) cao hơn AuNPs@Cs-TA@GO (~20%), phản ánh hiệu suất khử Ag^+ cao hơn so với Au^{3+} trong điều kiện tổng hợp. Trong khi đó, AuNPs@Cs-TA@GO có T_{max} cao nhất, cho thấy

mặc dù hàm lượng kim loại thấp hơn, nhưng liên kết Au–C và Au–O bền vững hơn, giúp composite duy trì cấu trúc tốt hơn ở nhiệt độ cao.

Khi so sánh tổng thể, mức mất khối lượng toàn phần của các mẫu giảm theo thứ tự: AgNPs@Cs-TA@GO > AuNPs@Cs-TA@GO > AgNPs@Cs-SA@GO > AuNPs@Cs-SA@GO. Xu hướng này chứng minh rằng tannic acid và vàng là hai yếu tố chính nâng cao độ bền nhiệt. TA tạo khung carbon chặt chẽ hơn, trong khi Au hình thành liên kết hóa học bền hơn với nền Cs và GO. Hệ AuNPs@Cs-TA@GO là vật liệu ổn định nhất, trong khi AgNPs@Cs-SA@GO có độ bền nhiệt thấp nhất do cấu trúc carbon rời rạc và hàm lượng nhóm hydroxyl cao.



Hình 3.24 Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của các vật liệu

Ngoài ra, kết quả TGA còn cho thấy mối quan hệ chặt chẽ giữa thành phần hóa học, cấu trúc carbon và độ bền nhiệt của composite. Vật liệu Cs-TA có xu hướng carbon hóa hoàn toàn hơn nhờ phản ứng ngưng tụ của các nhóm phenolic, hình thành mạng carbon giàu liên kết C=C và C–O–C bền vững. Ngược lại, các vật liệu dựa trên SA có cấu trúc carbon ít ngưng tụ, dễ bị phá vỡ ở nhiệt độ trung bình. Sự kết hợp GO giúp gia cường khung carbon nhờ liên kết hydro và tương tác π–π, trong khi các hạt kim loại quý đóng vai trò xúc tác trong giai đoạn hình thành carbon, đồng thời tạo

tâm dẫn nhiệt, góp phần cải thiện ổn định cấu trúc. Sự khác biệt về đặc tính nhiệt này có ý nghĩa quan trọng đối với hiệu năng xúc tác và kháng khuẩn. Trong xúc tác dị thể, đặc biệt là các phản ứng enzyme peroxidase-like (TMB/H_2O_2), vật liệu cần có độ bền nhiệt cao, dẫn điện tốt và cấu trúc ổn định để đảm bảo sự truyền electron liên tục giữa kim loại và nền carbon. Vì vậy, AuNPs@Cs-TA@GO và AgNPs@Cs-TA@GO với độ bền nhiệt cao được đánh giá là phù hợp cho các ứng dụng xúc tác.

Như vậy, phân tích TGA không chỉ chứng minh độ bền nhiệt và tính ổn định của các composite, mà còn cung cấp cơ sở khoa học quan trọng để định hướng lựa chọn vật liệu phù hợp cho từng mục đích ứng dụng kép: xúc tác và kháng khuẩn.

3.3.5 Độ ổn định của vật liệu theo thời gian

Thế zeta không chỉ phản ánh đặc tính điện tích bề mặt ban đầu của các hệ vật liệu mà còn cho phép đánh giá độ ổn định keo của hệ theo thời gian, một tiêu chí quan trọng đối với các vật liệu nano hướng tới ứng dụng thực tiễn. Nhìn chung, tất cả các hệ đều thể hiện thế zeta âm, tuy nhiên độ lớn giá trị cũng như khả năng duy trì ổn định của thế zeta trong suốt thời gian lưu trữ phụ thuộc rất lớn vào bản chất kim loại (Ag hoặc Au), tác nhân ổn định bề mặt (Cs-TA hoặc Cs-SA) và đặc biệt là sự hiện diện của GO.

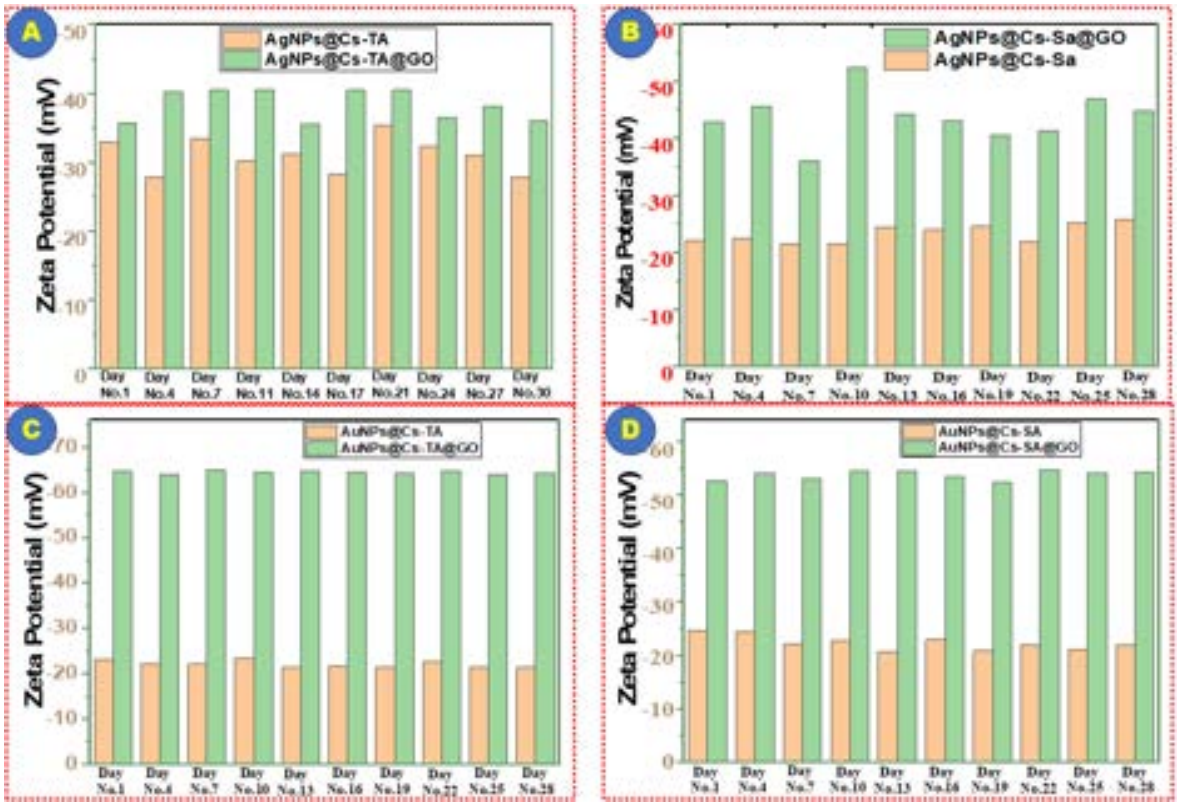
Đối với các hệ AgNPs@Cs-TA và AgNPs@Cs-TA@GO (hình 3.25A), giá trị thế zeta âm được duy trì tương đối ổn định trong suốt 30 ngày theo dõi, cho thấy cấu trúc bề mặt của các hệ này không xảy ra sự biến đổi đáng kể theo thời gian. Tuy nhiên, cần nhấn mạnh rằng nanocomposite AgNPs@Cs-TA@GO luôn duy trì giá trị thế zeta âm lớn hơn đáng kể so với hệ không chứa GO. Trong toàn bộ thời gian khảo sát, thế zeta của AgNPs@Cs-TA@GO dao động trong khoảng -37 đến -42 mV và hầu như không có xu hướng suy giảm, chứng tỏ lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt nano được bảo toàn ổn định. Ngược lại, hệ AgNPs@Cs-TA cho giá trị thế zeta thấp hơn và có biên độ dao động lớn hơn, cho thấy lớp bao bề mặt kém bền hơn khi không có sự hỗ trợ của GO.

Xu hướng tương tự nhưng rõ nét hơn được quan sát ở các hệ sử dụng SA (hình 3.25B). AgNPs@Cs-SA chỉ đạt thế zeta khoảng -22 đến -27 mV và mặc dù giá trị này không thay đổi mạnh theo thời gian, song luôn nằm sát ngưỡng ổn định keo. Điều này cho

thấy hệ vật liệu có thể duy trì trạng thái phân tán trong ngắn hạn nhưng tiềm ẩn nguy cơ kết tụ khi lưu trữ dài ngày hoặc khi điều kiện môi trường thay đổi. Khi có mặt GO, hệ AgNPs@Cs-SA@GO thể hiện giá trị thế zeta âm lớn hơn đáng kể (-38 đến -50 mV) và đặc biệt là duy trì gần như không đổi trong toàn bộ thời gian theo dõi (28 ngày). Sự ổn định theo thời gian này cho thấy GO không chỉ làm tăng điện tích bề mặt ban đầu mà còn đóng vai trò như một khung ổn định lâu dài, ngăn cản sự tái sắp xếp bề mặt và kết tụ thứ cấp của các hạt AgNPs.

Sự khác biệt về độ ổn định thế zeta theo thời gian thể hiện rõ rệt nhất trong các hệ chứa AuNPs (hình 3.25C và D). Đối với AuNPs@Cs-TA@GO (hình C), giá trị thế zeta âm rất cao, ổn định quanh -63 đến -65 mV trong suốt 28 ngày lưu trữ, với biên độ dao động không đáng kể. Việc thế zeta gần như không suy giảm theo thời gian là bằng chứng thuyết phục cho thấy cấu trúc bề mặt của nanocomposite này có độ bền vượt trội. Điều này cho thấy các AuNPs được neo giữ vững chắc trên carbon sphere và mạng GO, đồng thời lớp bao bề mặt giàu nhóm phenolic từ Cs-TA và nhóm carboxyl từ GO không bị mất hoạt tính hoặc tái cấu trúc trong quá trình lưu trữ. Ngược lại, hệ AuNPs@Cs-TA không chứa GO chỉ đạt thế zeta khoảng -21 đến -24 mV, phản ánh lớp ổn định bề mặt yếu và không đủ để đảm bảo độ bền keo dài hạn.

Kết quả ở hình D tiếp tục củng cố nhận định này. AuNPs@Cs-SA@GO thể hiện giá trị thế zeta ổn định trong khoảng -53 đến -56 mV trong toàn bộ thời gian theo dõi, trong khi hệ AuNPs@Cs-SA chỉ duy trì ở mức -21 đến -25 mV. Mặc dù GO giúp cải thiện rõ rệt giá trị thế zeta và độ ổn định theo thời gian, song so với hệ AuNPs@Cs-TA@GO, độ lớn thế zeta của hệ sử dụng SA vẫn thấp hơn, cho thấy khả năng tạo lớp bao bề mặt bền vững của SA kém hơn TA. Điều này phản ánh trực tiếp sự khác biệt về cấu trúc hóa học giữa TA (polyphenol đa chức) và SA (đơn vòng, ít nhóm chức ion hóa), ảnh hưởng đến khả năng duy trì điện tích bề mặt lâu dài.



Hình 3.25 Biểu đồ so sánh thế zeta của các hệ vật liệu sau 30 ngày

Như vậy, các hệ vật liệu MNPs@Cs@GO duy trì giá trị thế zeta âm lớn hơn so với vật liệu thành phần và gần như không đổi trong suốt thời gian 30 ngày chứng tỏ rằng sự kết hợp giữa GO và carbon spheres là một giải pháp ổn định bề mặt bền vững cả về điện tích lẫn cấu trúc cho nano kim loại. Ưu điểm này sẽ đóng vai trò nền tảng nhằm cải thiện hiệu suất trong các ứng dụng xúc tác, phân tích đinh lượng và kháng khuẩn của vật liệu.

❖ Tiểu kết

Kết quả đặc trưng hóa lý cho thấy các hệ composite AgNPs@Cs@GO và AuNPs@Cs@GO đã được tổng hợp thành công với cấu trúc phân tầng gồm nano kim loại, carbon spheres và graphene oxide. Các kết quả XRD, FT-IR, SEM, TEM, EDS mapping, thế zeta và TGA đều chứng minh sự hình thành và tương tác hiệu quả giữa các thành phần trong cấu trúc composite, đồng thời cho thấy vật liệu có độ ổn định và khả năng phân tán tốt.

Sự hiện diện của carbon spheres và graphene oxide đóng vai trò quan trọng trong việc tăng diện tích bề mặt, hỗ trợ neo giữ và hạn chế sự kết tụ của các hạt nano kim loại, qua đó góp phần cải thiện độ ổn định cấu trúc của vật liệu. Đồng thời, sự tương tác bổ trợ giữa các thành phần trong composite đã tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình vận chuyển electron và gia tăng số lượng tâm hoạt động bề mặt.

Kết quả so sánh cho thấy hệ AgNPs@Cs@GO có ưu thế về hoạt tính xúc tác và tiềm năng kháng khuẩn nhờ khả năng tạo các tâm hoạt động mạnh trên bề mặt vật liệu, trong khi hệ AuNPs@Cs@GO thể hiện độ ổn định cấu trúc và khả năng đáp ứng tín hiệu tốt hơn, phù hợp cho các ứng dụng cảm biến và phân tích. Nhìn chung, các kết quả này là cơ sở quan trọng cho việc định hướng ứng dụng các hệ composite MNPs@Cs@GO trong xúc tác nanozyme, phân tích hóa học và kháng khuẩn.

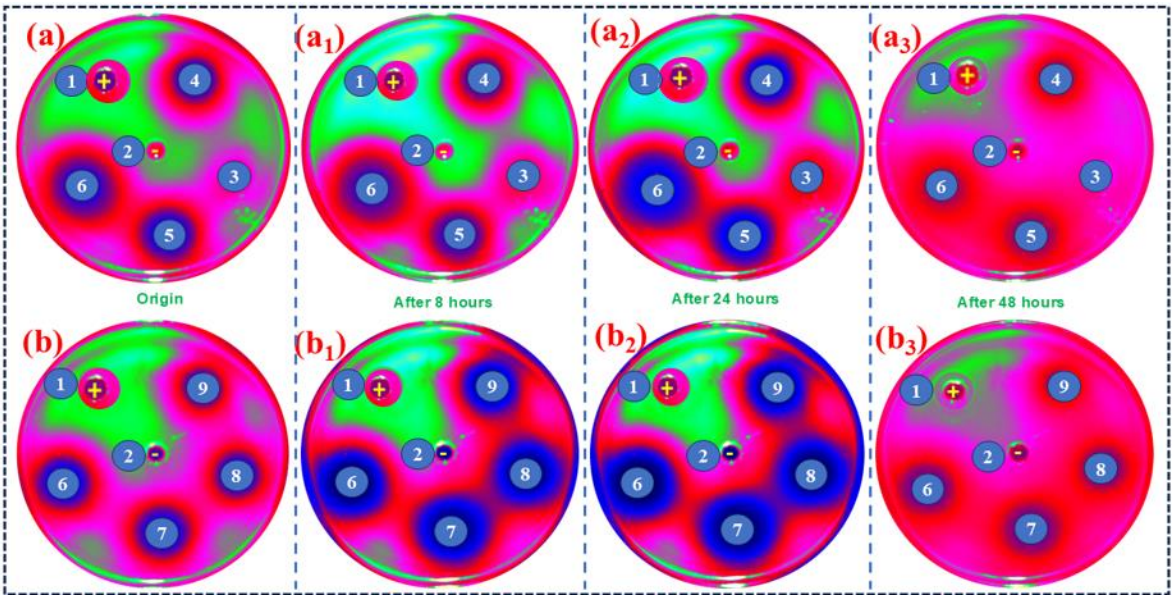
3.4 Hoạt tính kháng khuẩn

3.4.1 Khả năng kháng khuẩn của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO

Hoạt tính kháng khuẩn của nanocomposite AgNPs@Cs-TA@GO được đánh giá thông qua so sánh với các vật liệu Cs-TA, $AgNO_3$ và AgNPs@Cs-TA bằng phương pháp khuếch tán trên môi trường thạch.

Bảng 3.1 Kết quả kháng khuẩn của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO ở các nồng độ khác nhau và các vật liệu thành phần

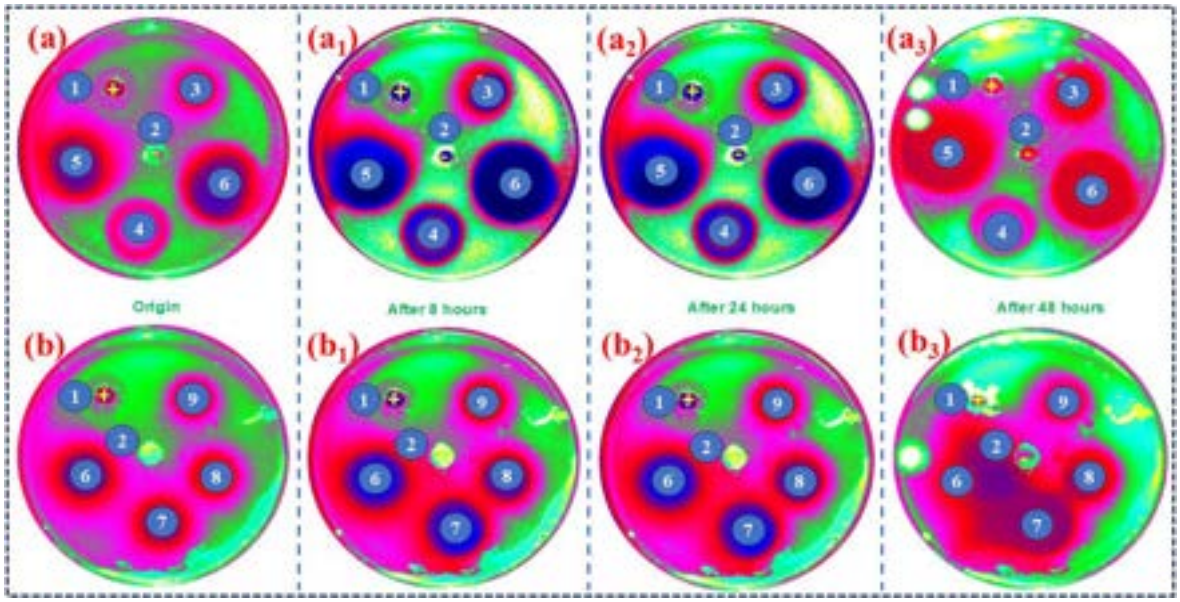
Vật liệu	**Đường kính kháng khuẩn (mm)**	
	S. aureus	***V. para***
Cs-TA (20%)	17,2 ± 0,17	18,4 ± 0,14
$AgNO_3$ (1%)	20,3 ± 0,21	22,3 ± 0,16
AgNPs@Cs-TA (50 ppm)	28,6 ± 0,16	27,4 ± 0,13
AgNPs@Cs-TA@GO (50 ppm)	49,3 ± 0,17	46,1 ± 0,11
AgNPs@Cs-TA@GO (25 ppm)	33,8 ± 0,18	33,4 ± 0,10
AgNPs@Cs-TA@GO (12,5 ppm)	26,6 ± 0,16	27,4 ± 0,19
AgNPs@Cs-TA@GO (6,25 ppm)	20,3 ± 0,19	21,5 ± 0,23
AgNPs@Cs-TA@GO (4,16 ppm)	16,3 ± 0,16	14,6 ± 0,18



Hình 3.26 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *S. aureus*: (a, $a_1 \div a_3$) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (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) 4,16 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

Kết quả mô tả ở bảng 3.1, hình 3.26 và hình 3.27 cho thấy cả composite và các thành phần cấu thành đều có khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn *V. para* và *S. aureus* ở nồng độ 10^8 CFU/mL. Trong đó, nanocomposite AgNPs@Cs-TA@GO biểu hiện khả năng ức chế mạnh nhất, với đường kính vòng kháng khuẩn trung bình đạt 49,3 ± 0,17 mm đối với *S. aureus* và 46,1 ± 0,11 mm đối với *V. para* ở nồng độ 50 ppm. Trong khi đó, AgNPs@Cs-TA (50 ppm) chỉ đạt 28,6 ± 0,16 mm và 27,4 ± 0,13 mm; $AgNO_3$ (1%) đạt 20,3 ± 0,21 mm và 22,3 ± 0,16 mm; còn Cs-TA (20%) chỉ đạt 17,2 ± 0,17 mm và 18,4 ± 0,14 mm. Đặc biệt, nanocomposite AgNPs@Cs-TA@GO cho thấy hiệu quả kháng khuẩn vượt trội đối với *S. aureus* so với *V. para* và duy trì khả năng ức chế sự phát triển của cả hai chủng vi khuẩn trong 48 giờ. Vai trò của tannic acid trong cấu trúc composite giúp các hạt AgNPs bám vững chắc trên bề mặt cầu carbon và tấm GO, đồng thời duy trì trạng thái phân tán đơn, nhờ đó gia tăng hiệu quả kháng khuẩn kéo dài và ổn định.

Hoạt tính kháng khuẩn của AgNPs@Cs-TA@GO bắt nguồn từ sự tác động bổ trợ giữa ba thành phần. AgNPs có khả năng phá vỡ màng tế bào, xâm nhập nội bào để gây tổn thương các thành phần thiết yếu, tạo ra ROS và cản trở quá trình truyền tín hiệu. Các quả cầu carbon giúp tăng khả năng phân tán và ổn định của AgNPs, thúc đẩy tiếp xúc hiệu quả với vi khuẩn và hỗ trợ tạo ROS [190]. GO góp phần gia tăng hiệu quả kháng khuẩn nhờ khả năng gây tổn thương cơ học màng tế bào, hấp phụ tế bào để cản trở trao đổi dinh dưỡng và làm tăng stress oxy hóa [191].

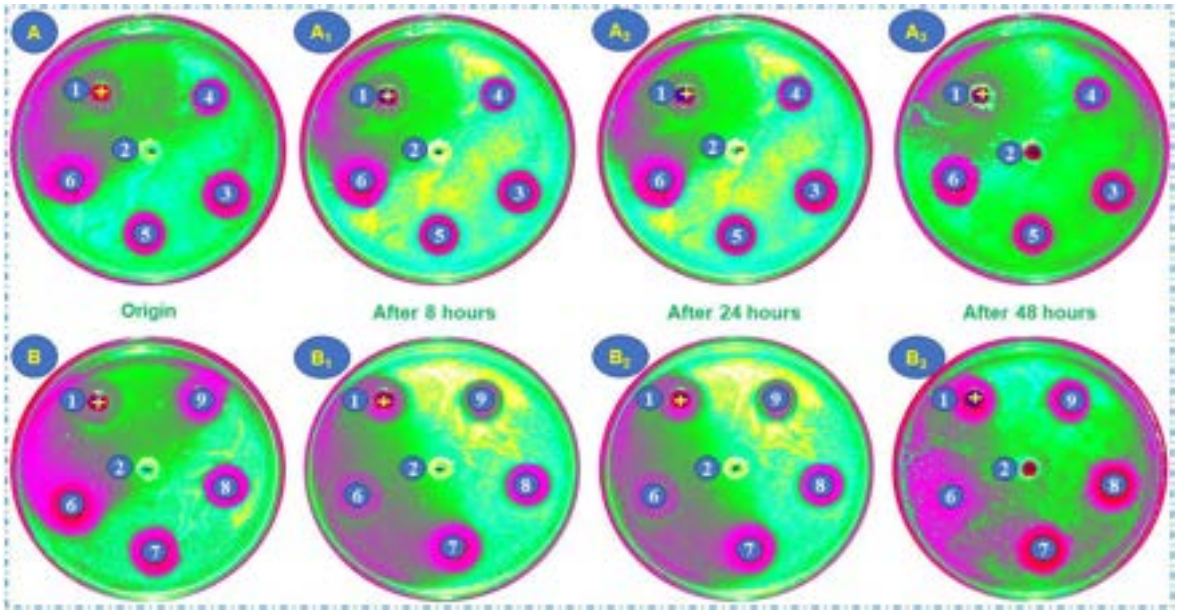


Hình 3.27 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *V. para*: (a, a_1-a_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) $AgNO_3$ 1%, (4) Cs-TA 20%, (5) AgNPs@Cs-TA 50 ppm, và (6) AgNPs@Cs-TA@GO 50 ppm; (b, b_1-b_3) vòng ức chế của AgNPs@Cs-TA@GO ở các nồng độ khác nhau: (6) 25 ppm, (7) 12,5 ppm, (8) 6,25 ppm, (9) 4,16 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

3.4.2 Khả năng kháng khuẩn của vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO

Hiệu quả kháng khuẩn của nanocomposite AgNPs@Cs-SA@GO và các thành phần cấu thành được đánh giá dựa trên khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn Gram âm *V. para* ATCC 17802 và Gram dương *S. aureus* ATCC 25923. Kết quả thể hiện trong hình 3.28, hình 3.29 và bảng 3.2 cho thấy Cs-SA, AgNPs@Cs-SA và AgNPs@Cs-SA@GO đều có khả năng ức chế sự sinh trưởng của cả hai chủng vi

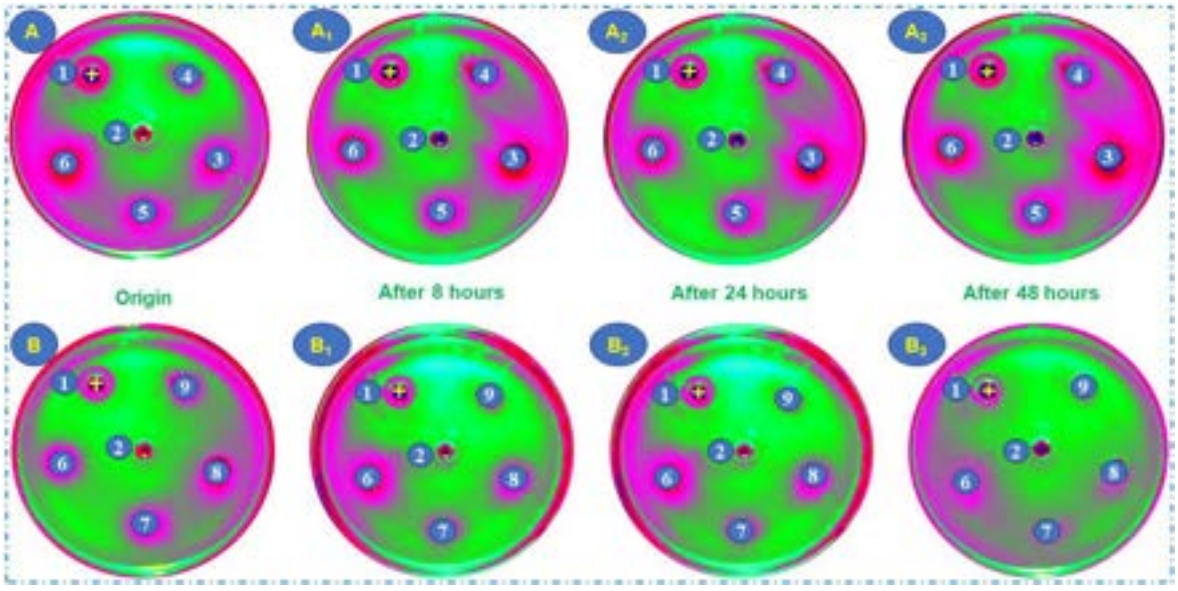
khuẩn. Trong đó, nanocomposite AgNPs@Cs-SA@GO thể hiện vùng ức chế lớn nhất, với đường kính trung bình 32,3 ± 0,19 mm đối với *V. para* và 28,7 ± 0,19 mm đối với *S. aureus*. So sánh cho thấy AgNPs@Cs-SA chỉ tạo ra vùng ức chế 19,6 ± 0,16 mm (*V. para*) và 20,4 ± 0,19 mm (*S. aureus*), trong khi $AgNO_3$ (1%) đạt 26,2 ± 0,21 mm và 26,4 ± 0,19 mm, còn Cs-SA (20%) cho vùng ức chế nhỏ nhất (12,3 ± 0,26 mm và 13,3 ± 0,16 mm). Hiệu quả kháng khuẩn tăng cường của AgNPs@Cs-SA@GO chủ yếu nhờ khả năng phân tán đồng đều AgNPs do Cs và GO hỗ trợ, qua đó mở rộng diện tích bề mặt và thúc đẩy sự tương tác giữa hạt nano và vi khuẩn. Hoạt tính kháng khuẩn được theo dõi theo thời gian, kết quả cho thấy composite duy trì hiệu quả diệt khuẩn ổn định sau 8, 24 và 48 giờ, khẳng định tiềm năng ứng dụng như một tác nhân kháng khuẩn hiệu quả trong thời gian dài.



Hình 3.28 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *S. aureus*: (A÷A_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) $AgNO_3$, (4) Cs-SA, (5) AgNPs@Cs-SA, và (6) AgNPs@Cs-SA@GO; (B÷B_3) vòng ức chế của AgNPs@Cs-SA@GO ở các nồng độ khác nhau: (6) 50 ppm, (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25 ppm). Các vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, trong khi các vùng xanh lá chỉ ra khu vực vi khuẩn phát triển mạnh

Tương tự vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO, hoạt tính kháng khuẩn của AgNPs@Cs-SA@GO được cho là bắt nguồn từ tác động hiệp đồng của ba thành phần chính.

AgNPs đóng vai trò chủ đạo thông qua việc giải phóng ion Ag^+, các ion này tương tác với màng tế bào vi khuẩn, phá vỡ cấu trúc màng và gây mất cân bằng ion [192]. Bên cạnh đó, Ag^+ có thể xâm nhập nội bào, ức chế các enzyme thiết yếu và gây tổn thương DNA, từ đó cản trở quá trình sinh trưởng và nhân đôi. Carbon spheres hỗ trợ phân bố đồng đều AgNPs trên bề mặt, giúp tăng cường tiếp xúc với tế bào vi khuẩn [193]. Graphene oxide tiếp tục gia tăng hiệu quả kháng khuẩn nhờ diện tích bề mặt lớn, cho phép hấp phụ và cô lập vi khuẩn, từ đó làm gián đoạn các quá trình trao đổi chất [161]. Tác động tổng hợp này đặc biệt hiệu quả với cả vi khuẩn Gram dương và Gram âm. Do lớp peptidoglycan mỏng hơn và màng ngoài thấm hơn của vi khuẩn Gram âm, AgNPs có thể dễ dàng xâm nhập và phát huy độc tính [194], [195]. Điều này lý giải vì sao vùng ức chế đối với *V. para* (32,3 ± 0,19 mm) lớn hơn so với *S. aureus* (28,7 ± 0,19 mm) ở cùng nồng độ AgNPs (50 ppm)



Hình 3.29 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *V. para*: (A÷A_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) $AgNO_3$, (4) Cs-SA, (5) AgNPs@Cs-SA, và (6) AgNPs@Cs-SA@GO; (B÷B_3) vòng ức chế của AgNPs@Cs-SA@GO ở các nồng độ khác nhau: (6) 50 ppm, (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25 ppm). Các vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, trong khi các vùng xanh lá chỉ ra khu vực vi khuẩn phát triển mạnh

Hiệu quả kháng khuẩn của AgNPs@Cs-SA@GO cũng được so sánh với các vật liệu chứa AgNPs đã được báo cáo trước đây dựa trên đường kính vòng ức chế đối với *S.*

aureus và *V. para*. Đối với *S. aureus*, AgNPs@Cs-SA@GO cho vùng ức chế lớn 28,7 ± 0,19 mm chỉ ở nồng độ AgNPs 50 ppm. Kết quả này vượt trội hơn hẳn so với nhiều hệ vật liệu khác vốn cần nồng độ bạc cao hơn nhiều. Cụ thể, BC-AgNPs và CDs/AgNPs cần tới 2000 ppm và 5000 ppm AgNPs mới đạt được vùng ức chế lần lượt 9,5 mm và 14 mm [196], [197]. Tương tự, AgNPs tổng hợp bằng *Bacillus subtilis* ở nồng độ 150 ppm chỉ tạo vùng ức chế 14,1 mm [198], cho thấy hiệu quả vượt trội của AgNPs@Cs-SA@GO ngay cả ở liều thấp.

Bảng 3.2 Kết quả kháng khuẩn của vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO ở các nồng độ khác nhau và các vật liệu thành phần.

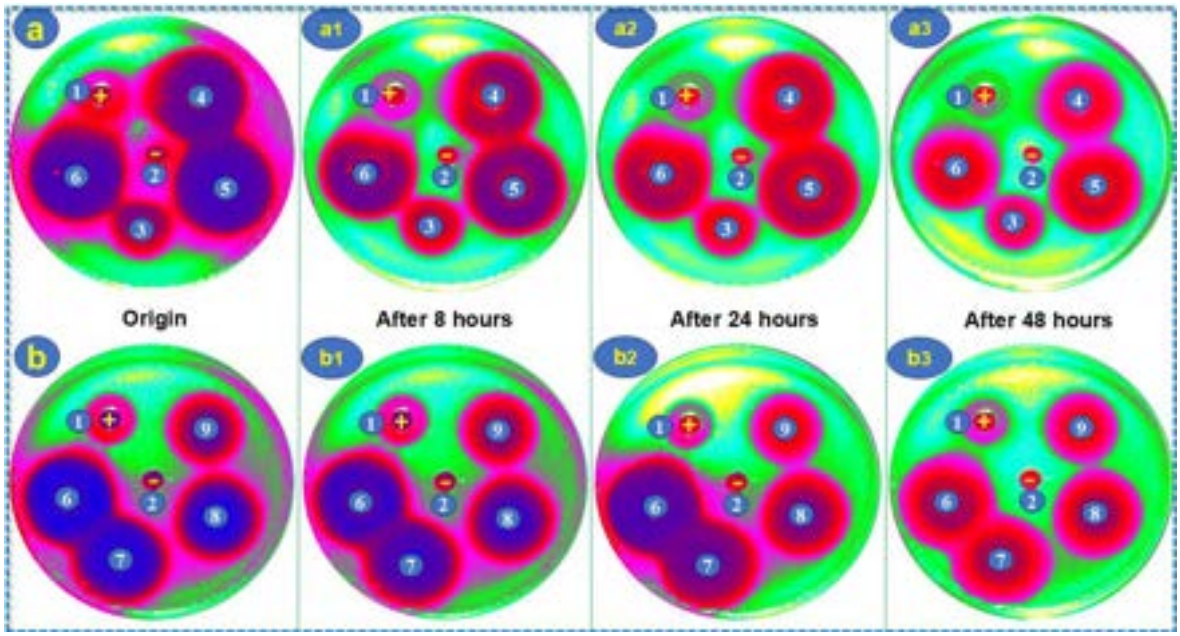
Vật liệu	**Đường kính kháng khuẩn (mm)**	
	V. para	***S. aureus***
$AgNO_3$ (1%)	26,2 ± 0,21	26,4 ± 0,19
Cs-SA (20%)	12, 3± 0,26	13,3 ± 0,16
AgNPs@Cs-SA (50 ppm)	19,6 ± 0,16	20,4 ± 0,19
AgNPs@Cs-SA@GO (50 ppm)	32,3 ± 0,19	28,7 ± 0,19
AgNPs@Cs-SA@GO (25 ppm)	27,8 ± 0,12	23,4 ± 0,20
AgNPs@Cs-SA@GO (12,5 ppm)	20,6 ± 0,11	18,1 ± 0,31
AgNPs@Cs-SA@GO (6,25 ppm)	16,3 ± 0,69	14,5 ± 0,28

So sánh tương tự cũng được ghi nhận đối với *V. para*. AgNPs@Cs-SA@GO đạt vùng ức chế lớn nhất 32,3 ±0,19 mm ở nồng độ chỉ 50 ppm, vượt trội hơn so với AgNPs có nguồn gốc từ *Spirulina* (28 mm ở 150 ppm) [199], AgNPs tổng hợp bằng *Lysinibacillus xylanilyticus* (19,5 mm ở 500 ppm) [200], và AgNPs gắn trên cellulose vi khuẩn TEMPO (19,0 mm) [201]. Các kết quả này chứng minh hiệu quả kháng khuẩn vượt trội của nanocomposite AgNPs@Cs-SA@GO, với khả năng đạt hiệu suất cao ngay cả khi sử dụng nồng độ bạc thấp.

3.4.3 Khả năng kháng khuẩn của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO

Hiệu quả kháng khuẩn của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO và các thành phần cấu thành của nó đối với *S. aureus* và *V. para* được xác định bằng phương pháp khuếch tán trên nền thạch, như thể hiện trong hình 3.30, hình 3.31 và bảng 3.3. Theo đó, kết quả hình 3.30a, hình 3.31a cho thấy tất cả các mẫu được thử nghiệm đều ức chế hiệu quả sự phát triển của vi khuẩn. Kết quả cũng cho thấy vật liệu composite này thể hiện hiệu

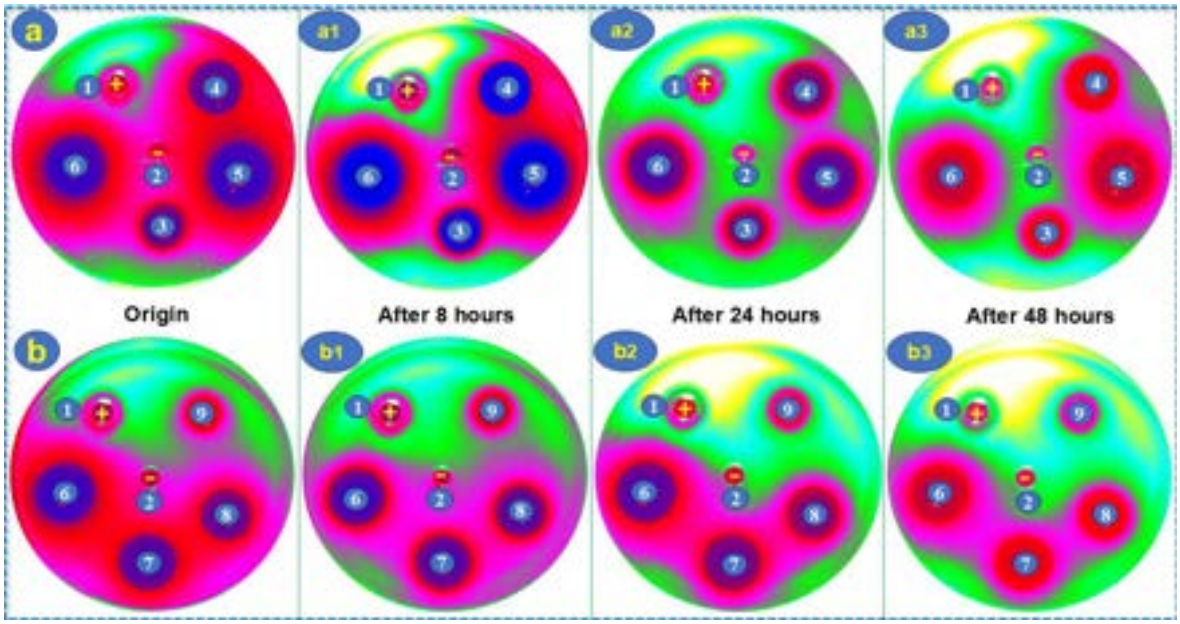
năng kháng khuẩn mạnh mẽ và ổn định, vượt trội hơn rõ rệt so với các vật liệu thành phần như Cs-TA (20%), Au^{3+} (50 ppm) và AuNPs@Cs-TA (50 ppm). Theo dữ liệu thực nghiệm, vùng ức chế khuẩn của AuNPs@Cs-TA@GO (50 ppm) cho vùng ức chế lớn nhất, đạt 46,3 ± 0,19 mm đối với *V. para* và 48,7 ± 0,23 mm đối với *S. aureus*, trong khi AuNPs@Cs-TA (50 ppm) chỉ đạt lần lượt 39,6 ± 0,24 mm và 40,4 ± 0,35 mm, còn Au^{3+} (50 ppm) đơn thuần cho vùng ức chế lần lượt là 23,2 ± 0,21 mm và 25,4 ± 0,34 mm; Cs-TA (20%) cho vùng ức chế chỉ đạt 13,3 ± 0,16 mm và 15,2 ± 0,11 mm. Hơn nữa, vật liệu composite AuNPs@Cs-TA@GO còn thể hiện hoạt tính kháng khuẩn mạnh ngay cả ở nồng độ thấp hơn (hình 3.30b, hình 3.31b). Vật liệu này đã ngăn chặn hoàn toàn sự phát triển của vi khuẩn trong 48 giờ ở điều kiện môi trường bình thường (hình 3.30a_1÷a_3, b_1÷b_3; hình 3.31a_1÷a_3, b_1÷b_3).



Hình 3.30 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *S. aureus*: (a÷a_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) Au^{3+}, (4) Cs-TA (20%), (5) AuNPs@Cs-TA (50 ppm), và (6) AuNPs@Cs-TA@GO (50 ppm); (b÷b_3) vòng ức chế của AuNPs@Cs-TA@GO ở các nồng độ khác nhau: (6) 50 ppm, (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25 ppm). Các vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, trong khi các vùng xanh lá chỉ ra khu vực vi khuẩn phát triển mạnh.

Kết quả này khẳng định rõ ràng hiệu ứng cộng hưởng giữa hạt AuNPs, hạt cầu carbon và graphene oxide, giúp tối ưu hóa hiệu năng kháng khuẩn tổng thể của composite.

Sự vượt trội về hoạt tính kháng khuẩn của AuNPs@Cs-TA@GO có thể lý giải bởi sự phối hợp đa hướng giữa các cơ chế vật lý và hóa học. Trước hết, AuNPs được phân tán đồng đều trên bề mặt các hạt carbon spheres và GO đóng vai trò trung tâm xúc tác, gây phá hủy màng tế bào, biến tính protein và DNA. Thứ hai, GO với diện tích bề mặt lớn và nhiều nhóm chức oxy đóng vai trò giá đỡ dẫn điện, phân tán AuNPs đồng đều, đồng thời gia tăng tương tác tĩnh điện với màng tế bào tích điện dương, giúp tăng cường khả năng tiếp xúc và hấp phụ tế bào. Ngoài ra, GO còn có thể gây tổn thương cơ học trực tiếp cho màng tế bào thông qua các mép sắc của cấu trúc lớp, tạo điều kiện để AuNPs xâm nhập sâu hơn vào tế bào vi khuẩn. Thứ ba, nền carbon Cs-TA, được hình thành từ quá trình carbon hóa tannic acid, mang cấu trúc rỗng và dẫn điện tốt, giúp hấp phụ và giữ lại AuNPs bền vững, đồng thời điều hòa quá trình phát sinh ROS và bảo vệ hạt kim loại khỏi kết tụ hoặc mất hoạt tính. Sự phối hợp cộng hưởng của ba pha này giúp tăng cường cả mật độ vị trí hoạt động và khả năng tương tác hóa lý giữa vật liệu và tế bào vi khuẩn.



Hình 3.31 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *V. para*: (a÷a_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) Au^{3+} (50 ppm), (4) Cs-TA (20%), (5) AuNPs@Cs-TA (50 ppm), và (6) AuNPs@Cs-TA@GO (50 ppm); (b÷b_3) vòng ức chế của AuNPs@Cs-TA@GO ở các nồng độ khác nhau: (6) 50 ppm, (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25

ppm). Vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, trong khi các vùng xanh lá chỉ ra khu vực vi khuẩn phát triển mạnh

Hoạt tính kháng khuẩn của AuNPs@Cs-TA@GO quan sát được trong nghiên cứu này vượt trội hơn nhiều so với các vật liệu được báo cáo gần đây. Cụ thể, vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO tạo ra vùng ức chế lớn hơn đối với *S. aureus*, vượt trội hơn các vật liệu khác như ScAu-NPs (17,87 mm [202])), AuNPs-CC (18 mm [203]), DioAuNPs (21 ± 0,6 mm [204]), và BC-AgNPs (9,50 ± 0,50 mm [196]). Tương tự, đối với *V. para*, vật liệu tổng hợp này cũng tạo vùng ức chế lớn hơn đáng kể so với AuNPs thông thường (17,10 ± 0,17 mm [205]), AgNPs tổng hợp bằng *Bacillus subtilis* (16,2 mm [198]), và AgNPs chiết xuất từ tảo *Spirulina* (28 mm [206]). Ngay cả khi so sánh với các AgNPs vốn nổi tiếng với khả năng kháng khuẩn mạnh, vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO tổng hợp được vẫn thể hiện hiệu quả cao hơn ở nồng độ thấp hoặc tương đương.

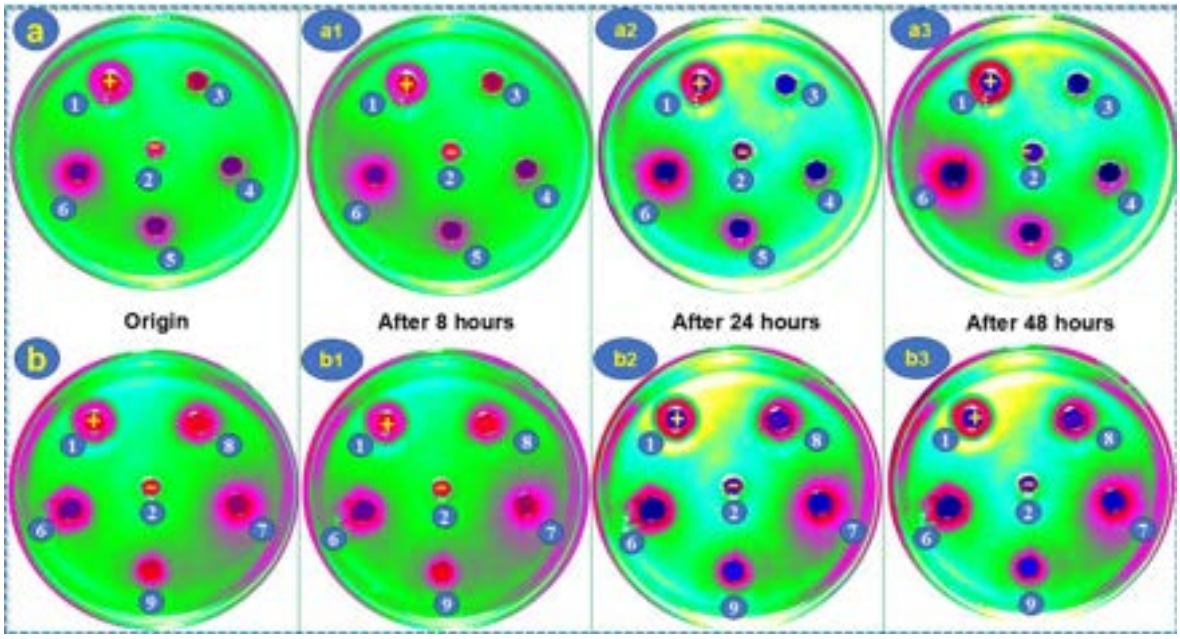
Bảng 3.3 So sánh hoạt tính kháng khuẩn của AuNPs@Cs-TA@GO với nồng độ và thành phần khác nhau.

Vật liệu	**Đường kính kháng khuẩn (mm)**	
	S. aureus	***V. para***
Cs-TA (20%)	15,2 ± 0,11	13,3 ± 0,16
Au^{3+} (50 ppm)	25,4 ± 0,34	23,2 ± 0,21
AuNPs@Cs-TA (50 ppm)	40,4 ± 0,35	39,6 ± 0,24
AuNPs@Cs-TA@GO (50 ppm)	48,7 ± 0,23	46,3 ± 0,19
AuNPs@Cs-TA@GO (25 ppm)	36,8 ± 0,11	39,6 ± 0,22
AuNPs@Cs-TA@GO (12,5 ppm)	32,6 ± 0,19	34,4 ± 0,11
AuNPs@Cs-TA@GO (6,25 ppm)	24,3 ± 0,12	15,5 ± 0,21

3.4.4 Khả năng kháng khuẩn của vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO

Dựa trên kết quả thể hiện trong hai hình ảnh thí nghiệm (hình 3.32, hình 3.33 và bảng 3.4) cho khả năng kháng khuẩn của vật liệu composite đối với hai chủng vi khuẩn *Staphylococcus aureus* và *Vibrio parahaemolyticus*, có thể nhận thấy rõ ràng rằng vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO (50 ppm) thể hiện hiệu quả ức chế vi khuẩn vượt trội so với các mẫu đối chứng dương (ClO_2 50 ppm) và các vật liệu thành phần riêng lẻ. Các hình ảnh ghi nhận tại các thời điểm 8, 24 và 48 giờ cho thấy sự thay đổi rõ rệt của

vùng ức chế, trong đó vùng hồng-đỏ đại diện cho khu vực vi khuẩn bị tiêu diệt hoặc không phát triển, còn vùng xanh lá biểu thị khu vực vi khuẩn phát triển mạnh. Trong cả hai thí nghiệm, tại vị trí số (6) tương ứng với mẫu AuNPs@Cs-SA@GO, vùng ức chế có kích thước lớn và màu sắc đậm hơn đáng kể so với các mẫu khác, đồng thời duy trì ổn định trong suốt quá trình theo dõi, chứng minh khả năng kháng khuẩn mạnh và bền theo thời gian của vật liệu này.



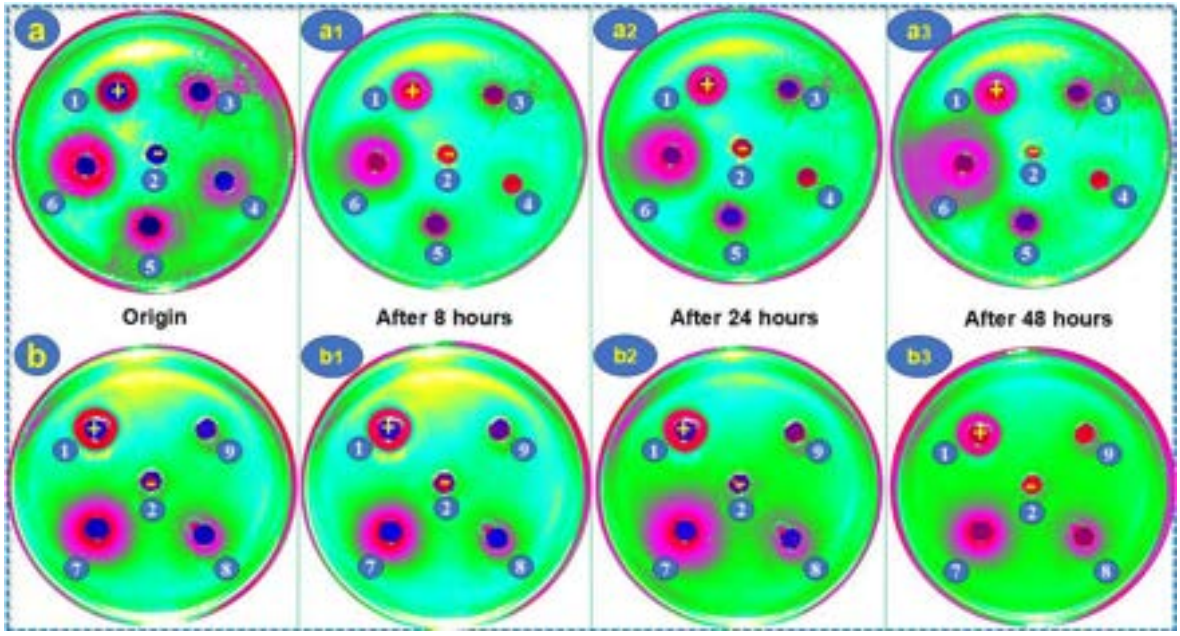
Hình 3.32 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *S. aureus*: (a÷a_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) Au^{3+} (50 ppm), (4) Cs-SA (20%), (5) AuNPs@Cs-SA (50 ppm), và (6) AuNPs@Cs-SA@GO (50 ppm); (b÷b_3) vòng ức chế của AuNPs@Cs-SA@GO ở các nồng độ khác nhau: (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25 ppm). Các vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, trong khi các vùng xanh lá chỉ ra khu vực vi khuẩn phát triển mạnh

Đối với vi khuẩn *S. aureus* (hình 3.32), một chủng Gram dương điển hình với cấu trúc vách tế bào dày chứa nhiều peptidoglycan, khả năng kháng khuẩn của AuNPs@Cs-SA@GO thể hiện rất rõ ràng. Vùng ức chế có kích thước lớn (23,3 ± 0,14 mm) và sắc nét, chứng tỏ sự tương tác nhanh giữa vật liệu và tế bào vi khuẩn. Vùng ức chế này duy trì hình dạng ổn định trong 8, 24 và 48 giờ tiếp theo. So sánh với mẫu AuNPs@Cs-SA (50 ppm) (vị trí 5), có thể thấy rằng mặc dù mẫu này cũng thể hiện khả năng kháng khuẩn đáng kể, song vùng ức chế nhỏ hơn (14,2 ± 0,16 mm)

và độ bền màu hồng-đỏ kém hơn, chứng tỏ sự hiện diện của GO trong cấu trúc composite đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường hiệu quả diệt khuẩn. So sánh với các mẫu AuNPs@Cs-SA@GO ở các nồng độ khác nhau (25, 12,5 và 6,25 ppm, tương ứng với các vị trí 7, 8, 9 (hình 3.32 b÷b_3), có thể thấy rằng hiệu quả ức chế giảm dần theo nồng độ, tuy vậy đường kính vùng ức chế vẫn được duy trì sau 48 giờ (bảng 3.4). Trong khi đó, các mẫu khác như Au^{3+} (50 ppm), Cs-SA (20%) gần như không xuất hiện vùng ức chế đáng kể, cho thấy sự hạn chế về hiệu quả kháng khuẩn của từng thành phần riêng biệt, điều này cho thấy hiệu quả kháng khuẩn của vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO đạt được nhờ cơ chế cộng hưởng giữa các cấu phần.

Đối với vi khuẩn *V. para* (hình 3.33), vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO thể hiện hiệu quả ức chế mạnh (25,6 ± 0,17 mm). Ở các thời điểm 8, 24 và 48 giờ, vùng ức chế của mẫu vẫn duy trì màu sắc hồng-đỏ đậm, chứng minh rằng vật liệu có khả năng kháng khuẩn kéo dài và ổn định.

Tương tự như các vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO và AuNPs@Cs-TA@GO, hiệu quả kháng khuẩn của AuNPs@Cs-SA@GO có thể được giải thích dựa trên sự hiệp đồng giữa ba thành phần cấu trúc chính. Trước hết, AuNPs có khả năng tương tác với màng tế bào vi khuẩn, gây phá vỡ cấu trúc lipid kép và làm rò rỉ các thành phần bên trong tế bào, đồng thời tạo ra các gốc tự do có khả năng oxy hóa cao, dẫn đến biến tính protein và acid nucleic. Thứ hai, Cs-SA đóng vai trò tương tác với bề mặt âm của tế bào vi khuẩn, làm thay đổi tính thấm màng và ức chế quá trình trao đổi chất, ức chế enzyme và làm mất ổn định cấu trúc protein vi khuẩn. Cuối cùng, graphene oxide với diện tích bề mặt lớn và nhiều nhóm chức oxy (hydroxyl, carboxyl, epoxy) giúp phân tán đồng đều các hạt AuNPs trong nền vật liệu, đồng thời đóng vai trò như một "lưỡi dao" nano có thể cắt rách màng tế bào vi khuẩn khi tiếp xúc. Ngoài ra, GO còn làm tăng khả năng hấp phụ và lưu giữ AuNPs trên bề mặt tế bào, kéo dài thời gian tiếp xúc và do đó nâng cao hiệu quả diệt khuẩn.



Hình 3.33 Hiệu quả kháng khuẩn theo thời gian đối với *V. para*: (a÷a_3) sử dụng vật liệu composite và các thành phần cấu thành của nó: (1) ClO_2 (đối chứng dương), (2) H_2O (đối chứng âm), (3) Au^{3+} (50 ppm), (4) Cs-SA (20%), (5) AuNPs@Cs-SA (50 ppm), và (6) AuNPs@Cs-SA@GO (50 ppm); (b÷b_3) vòng ức chế của AuNPs@Cs-SA@GO ở các nồng độ khác nhau: (7) 25 ppm, (8) 12,5 ppm, (9) 6,25 ppm). Các vùng hồng-đỏ biểu thị khu vực ức chế vi khuẩn, trong khi các vùng xanh lá chỉ ra khu vực vi khuẩn phát triển mạnh

Như vậy, có thể khẳng định rằng vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO thể hiện hoạt tính kháng khuẩn mạnh, bền và ổn định đối với cả vi khuẩn Gram dương (*S. aureus*) và Gram âm (*V. para*). Hiệu quả này đến từ sự tương tác hiệp đồng, giúp tối ưu hóa khả năng tiêu diệt vi khuẩn thông qua nhiều cơ chế khác nhau (vật lý, hóa học và sinh học). Hơn nữa, khả năng duy trì vùng ức chế ổn định qua thời gian cho thấy vật liệu này có tiềm năng ứng dụng lâu dài trong các lĩnh vực yêu cầu kháng khuẩn bền vững, như bao bì thực phẩm, màng lọc nước, vật liệu y sinh và hệ dẫn thuốc kháng khuẩn. Với khả năng kháng khuẩn vượt trội, AuNPs@Cs-SA@GO là một vật liệu đầy triển vọng trong nghiên cứu và ứng dụng vật liệu nanocomposite thân thiện với môi trường và hiệu quả cao trong kiểm soát vi sinh vật gây hại.

Bảng 3.4 So sánh hoạt tính kháng khuẩn của AuNPs@Cs-SA@GO với nồng độ và thành phần khác nhau

Vật liệu	**Đường kính kháng khuẩn (mm)**	
	S. aureus	***V. para***
Cs-SA (20%)	0	0
Au^{3+} (50 ppm)	0	0
AuNPs@Cs-SA (50 ppm)	14,2 ± 0,16	9,6 ± 0,24
AuNPs@Cs-SA@GO (50 ppm)	23,3 ± 0,14	25,6 ± 0,17
AuNPs@Cs-SA@GO (25 ppm)	16,8 ± 0,14	22,6 ± 0,12
AuNPs@Cs-SA@GO (12,5 ppm)	12,6 ± 0,13	0
AuNPs@Cs-SA@GO (6,25 ppm)	9,5 ± 0,11	0

❖ Nhận xét chung về khả năng kháng khuẩn của các vật liệu

Kết quả khảo sát hoạt tính kháng khuẩn bằng phương pháp khuếch tán giếng thạch cho thấy cả bốn vật liệu composite gồm AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO, AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO đều có khả năng ức chế hiệu quả sự phát triển của hai chủng vi khuẩn đại diện là *Vibrio parahaemolyticus* và *Staphylococcus aureus*. Tuy nhiên, mức độ hoạt tính kháng khuẩn giữa các hệ có sự khác biệt rõ rệt, phản ánh ảnh hưởng đồng thời của bản chất kim loại quý (Ag hoặc Au), loại tác nhân khử sinh học (TA hoặc SA) hay graphene oxide lên cấu trúc, diện tích bề mặt và cơ chế tác động của vật liệu.

Trong nhóm vật liệu chứa AgNPs, AgNPs@Cs-TA@GO cho thấy hiệu quả kháng khuẩn mạnh nhất, thể hiện qua vùng ức chế khuẩn rộng và rõ rệt đối với cả hai chủng vi sinh. Hoạt tính diệt khuẩn cao của hệ này được lý giải bởi sự phân bố đồng đều của các hạt AgNPs trên nền carbon giàu liên kết π–π và graphene oxide, cho phép diện tích tiếp xúc lớn và khả năng giải phóng ion Ag^+ ổn định. Các ion Ag^+ tương tác với nhóm –SH của protein màng tế bào, phá hủy cấu trúc lipid kép, đồng thời xúc tác hình thành các gốc oxy hóa mạnh (ROS) làm tổn thương màng và rối loạn chức năng nội bào. Sự kết hợp của ba cơ chế hóa học - xúc tác - vật lý này giúp vật liệu thể hiện hiệu quả diệt khuẩn vượt trội, đặc biệt đối với *V. para*, vốn có màng tế bào mỏng và nhạy cảm hơn với ROS và ion Ag^+. AgNPs@Cs-SA@GO cũng thể hiện hoạt tính kháng khuẩn đáng kể, song cường độ thấp hơn so với hệ dùng tannic acid. Nguyên

nhân chính là do saponin tạo mạng carbon kém ngưng tụ và có khả năng ổn định hạt kim loại thấp hơn so với tannic acid, khiến hạt AgNPs dễ kết tụ và phân bố không đều trên nền GO. Mặc dù các nhóm hydroxyl và glycosid trong SA góp phần tăng khả năng bám dính của vật liệu lên bề mặt tế bào, hiệu ứng cộng hưởng về dẫn điện và phát sinh ROS lại yếu hơn, vùng ức chế nhỏ hơn so với hệ TA tương ứng.

Tương tự, trong nhóm vật liệu chứa AuNPs, AuNPs@Cs-TA@GO thể hiện khả năng kháng khuẩn tốt hơn rõ rệt so với AuNPs@Cs-SA@GO. Kết quả này phù hợp với sự khác biệt về hình thái và độ phân tán của hạt AuNPs: ở hệ dùng tannic acid, hạt AuNPs phân bố đồng đều, kích thước nhỏ, mật độ cao, trong khi ở hệ saponin, AuNPs có xu hướng kết tụ thành cụm, làm giảm diện tích bề mặt hoạt tính. Cơ chế kháng khuẩn của vật liệu chứa vàng chủ yếu dựa vào hoạt tính xúc tác bề mặt tạo ROS và tương tác điện tử với màng tế bào, chứ không phải giải phóng ion kim loại như AgNPs. Do đó, độ dẫn điện và mức độ phân tán của hạt AuNPs trong mạng carbon đóng vai trò then chốt quyết định hiệu quả diệt khuẩn. Nhờ cấu trúc carbon bền và dẫn điện tốt hơn, hệ AuNPs@Cs-TA@GO cho vùng ức chế lớn hơn và ổn định hơn so với hệ AuNPs@Cs-SA@GO.

Khi so sánh giữa hai kim loại, các vật liệu chứa AgNPs nhìn chung cho hiệu quả kháng khuẩn mạnh hơn vật liệu chứa AuNPs, do khả năng sinh ion Ag^+ có hoạt tính sinh học cao hơn. Tuy nhiên, cả hai loại vật liệu đều thể hiện ưu thế về độ ổn định, và duy trì hoạt tính trong thời gian dài. Mặt khác, sự có mặt của graphene oxide trong cả bốn hệ vật liệu đều góp phần quan trọng trong việc tăng cường hiệu quả kháng khuẩn nhờ gia tăng diện tích hấp phụ vi sinh vật, giúp khuếch đại hiệu ứng kháng khuẩn của các hạt kim loại.

Mức độ ức chế vi khuẩn cao hơn đối với *V. para* (Gram âm) so với *S. aureus* (Gram dương), do cấu trúc thành tế bào Gram âm mỏng và linh động hơn, dễ bị xâm nhập bởi hạt nano và ROS. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu đã công bố trước đây về xu hướng nhạy cảm cao hơn của vi khuẩn Gram âm khi tiếp xúc với vật liệu nano kim loại quý [97].

3.5 Hoạt tính xúc tác

3.5.1 Đánh giá hoạt tính peroxidase - like của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO và AgNPs@Cs-SA@GO

Hoạt tính xúc tác peroxidase-like của các vật liệu composite được đánh giá thông qua phản ứng oxy hóa 3,3′,5,5′-tetramethylbenzidine bằng hydrogen peroxide. Phản ứng này được sử dụng như một phép thử tiêu chuẩn nhằm mô phỏng hoạt tính xúc tác của enzyme peroxidase tự nhiên. Trong quá trình phản ứng, TMB bị oxy hóa tạo thành sản phẩm có màu xanh lam đặc trưng, với cực đại hấp thụ tại bước sóng 658 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.

❖ Vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO

Ảnh hưởng của pH (2÷13), thời gian phản ứng (0÷60 phút) và lượng chất xúc tác (0,1÷1,0 mg) đến hoạt tính peroxidase-like của AgNPs@Cs-TA@GO đã được khảo sát. Hiệu suất xúc tác được đánh giá thông qua giá trị hấp thụ tại bước sóng 657 nm, tương ứng với quá trình oxi hóa TMB trong sự có mặt của H_2O_2. Các thông số tối ưu được lựa chọn dựa trên giá trị hấp thu cao nhất, phản ánh khả năng tạo thành TMB_{ox} hiệu quả nhất. Kết quả khảo sát (hình 3.34 a, b, c) cho thấy, hoạt tính xúc tác cao nhất của AgNPs@Cs-TA@GO đạt được tại pH = 7,0, lượng chất xúc tác 0,2 mg và thời gian phản ứng 5 phút.

Hình 3.34d thể hiện các hệ phản ứng riêng biệt gồm: TMB + H_2O_2, TMB + AgNPs@Cs-TA, TMB + AgNPs@Cs-TA@GO, H_2O_2 + AgNPs@Cs-TA và H_2O_2 + AgNPs@Cs-TA@GO, tất cả đều cho tín hiệu hấp thụ thấp và không đáng kể. Hai hệ H_2O_2 + TMB + AgNPs@Cs-TA và H_2O_2 + TMB + AgNPs@Cs-TA@GO xuất hiện dải hấp thu rõ rệt tại bước sóng 657 nm, chứng tỏ khả năng xúc tác hiệu quả cho quá trình oxi hóa TMB và tạo thành sản phẩm oxi hóa TMB có màu xanh lam do H_2O_2 sinh ra. Hệ H_2O_2 + TMB + AgNPs@Cs-TA@GO chuyển sang màu xanh đậm trong vòng 40 giây, trong khi các hệ khác vẫn không màu hoặc chỉ có màu rất nhạt. Quan sát này cho thấy hoạt tính xúc tác vượt trội của vật liệu so với từng thành phần riêng

lẻ. Hoạt tính xúc tác tăng cường của nanocomposite AgNPs@Cs-TA@GO trong sự có mặt của H_2O_2 được cho là nhờ vào cấu trúc phân cấp được thiết kế hợp lý. Cụ thể, các hạt AgNPs được phân bố lên các hạt cầu carbon tạo ra sự giới hạn vật lý ban đầu giúp hạn chế chuyển động và sự kết tụ của chúng. Các quả cầu Cs này sau đó được neo lên các tấm GO, tạo nên lớp ổn định thứ cấp. Graphene oxide, với diện tích bề mặt lớn và nhiều nhóm chức chứa oxy [59], giúp tăng cường khả năng phân tán của các Cs mang AgNPs bằng cách ngăn ngừa sự kết tụ. Hơn nữa, sự tích hợp hiệp đồng giữa AgNPs, Cs và các tấm GO hình thành các kênh dẫn truyền electron hiệu quả hơn trong cấu trúc composite [59], yếu tố then chốt giúp nâng cao hoạt tính xúc tác peroxidase-like của vật liệu.

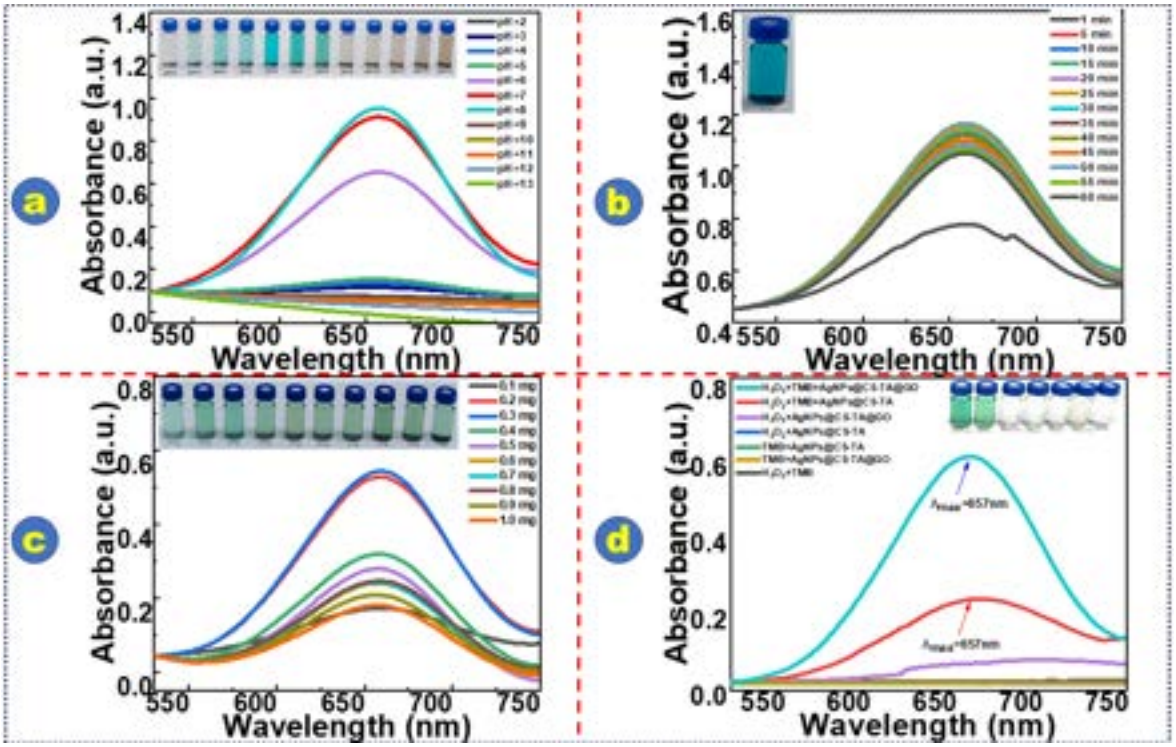
Phản ứng giữa TMB và H_2O_2 khi có mặt AgNPs@Cs-TA@GO diễn ra qua hai bước chính. Trước hết, các hạt AgNPs trong vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO bị oxi hóa bởi hydrogen peroxide ở pH = 7, dẫn đến sự hình thành ion bạc và ion hydroxyl [207], như được thể hiện trong phương trình (3.1):

$$H_2O_2 + Ag^o \rightarrow OH^- + Ag^+ \quad (3.1)$$

Ở bước thứ hai, các ion Ag^+ được tạo ra sẽ tiếp tục oxi hóa dạng khử của TMB (TMB_{red}) thành dạng oxi hóa của nó (TMB_{ox}). Phản ứng này xảy ra do thế oxi hóa-khử chuẩn của cặp Ag^+/Ag^0 (0,80 V) cao hơn đáng kể so với cặp TMB_{red}/TMB_{ox} (0,22 V), như được mô tả trong phương trình (3.2):

$$Ag^+ + TMB_{red} \rightarrow Ag^o + TMB_{ox} \quad (3.2)$$

Đáng chú ý, vật liệu nanocomposite AgNPs@Cs-TA@GO thể hiện hiệu suất xúc tác vượt trội so với AgNPs@Cs-TA, điều này có thể được giải thích bởi vai trò tiềm năng của graphene oxide như một chất trung gian vận chuyển electron [208] giữa chất cho electron (TMB_{red}) và chất nhận electron (Ag^+).



Hình 3.34 Phổ hấp thụ UV-vis của TMB bị oxy hóa: (a) ảnh hưởng của pH, (b) thời gian phản ứng, (c) hàm lượng xúc tác, (d) tính đặc hiệu của hệ phản ứng.

❖ Vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO

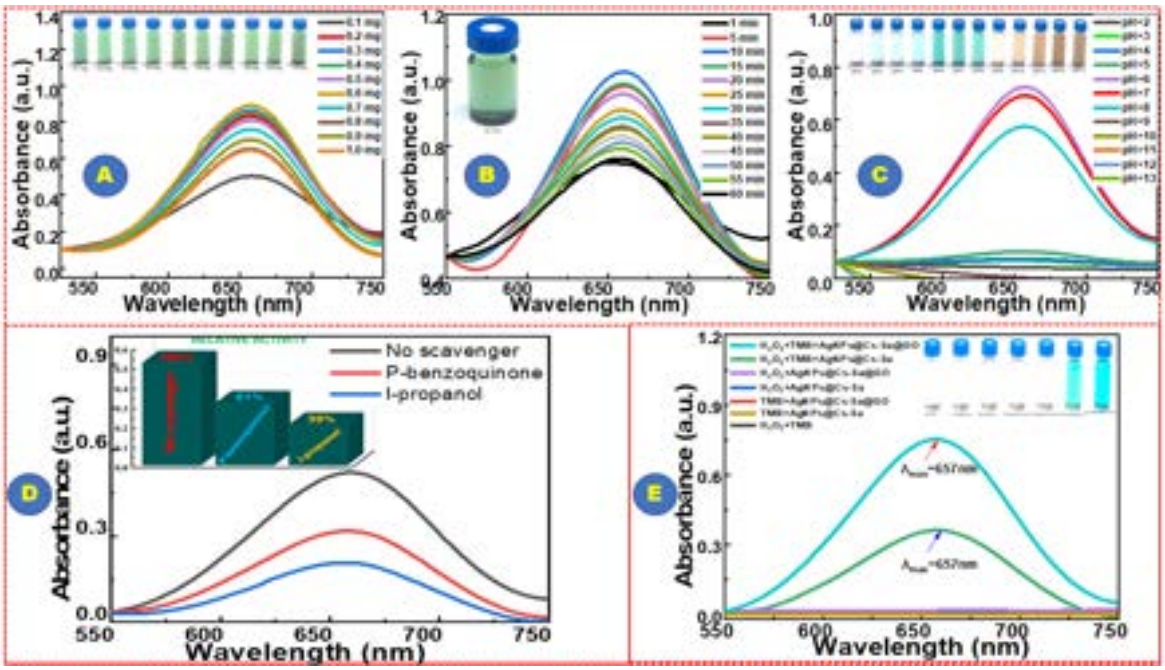
Tương tự, hoạt tính xúc tác của vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO đạt được cao nhất ở các điều kiện sau: hàm lượng vật liệu 0,6 mg (hình 3.35A), thời gian phản ứng 10 phút (hình 3.35B) và pH = 7,0 (hình 3.35C).

Trong nghiên cứu này, thí nghiệm bắt gốc tự do cũng được thực hiện bằng cách sử dụng *p-benzoquinone* và *isopropanol* làm chất bắt gốc cho $O_2^{\bullet-}$ và •OH tương ứng, nhằm làm rõ cơ chế xúc tác của AgNPs@Cs-SA@GO. Kết quả cho thấy quá trình xúc tác tạo ra đồng thời cả hai loại gốc tự do, trong đó gốc •OH đóng vai trò chiếm ưu thế (hình 3.36D). Chất bắt gốc •OH làm giảm đáng kể màu của dung dịch TMB (khoảng 61%), trong khi chất bắt gốc $O_2^{\bullet-}$ chỉ giảm tương đối nhẹ (khoảng 39%) [209], [210].

Một nghiên cứu so sánh được thực hiện nhằm đánh giá tính đặc hiệu của các thành phần khác nhau trong hệ phản ứng đối với hiệu suất xúc tác, với kết quả được minh họa trong hình 3.35E. Kết quả cho thấy AgNPs đóng vai trò là tác nhân xúc tác chính

trong vật liệu composite, vì các hệ phản ứng không chứa AgNPs hoàn toàn không thể xúc tác cho quá trình chuyển hóa TMB. Trong số các vật liệu được khảo sát, chỉ có AgNPs@Cs-SA và AgNPs@Cs-Sa@GO thể hiện hoạt tính xúc tác, trong đó AgNPs@Cs-Sa@GO cho hiệu suất cao hơn rõ rệt.

Sự gia tăng hiệu quả này được cho là do tác động của graphene oxide, giúp cải thiện quá trình chuyển electron và ổn định các hạt AgNPs, từ đó nâng cao hiệu suất xúc tác tổng thể. Hiệu năng vượt trội của AgNPs@Cs-SA@GO bắt nguồn từ sự tương tác hiệp đồng giữa graphene oxide, carbon spheres và các hạt AgNPs. GO cung cấp diện tích bề mặt lớn và chứa nhiều nhóm chức oxy, giúp tăng khả năng phân tán của các quả cầu carbon mang AgNPs, đồng thời duy trì các vị trí hoạt động trên bề mặt vật liệu. Ngoài ra, GO còn thúc đẩy quá trình vận chuyển electron trong phản ứng xúc tác, qua đó làm tăng hoạt tính mô phỏng peroxidase của vật liệu composite.



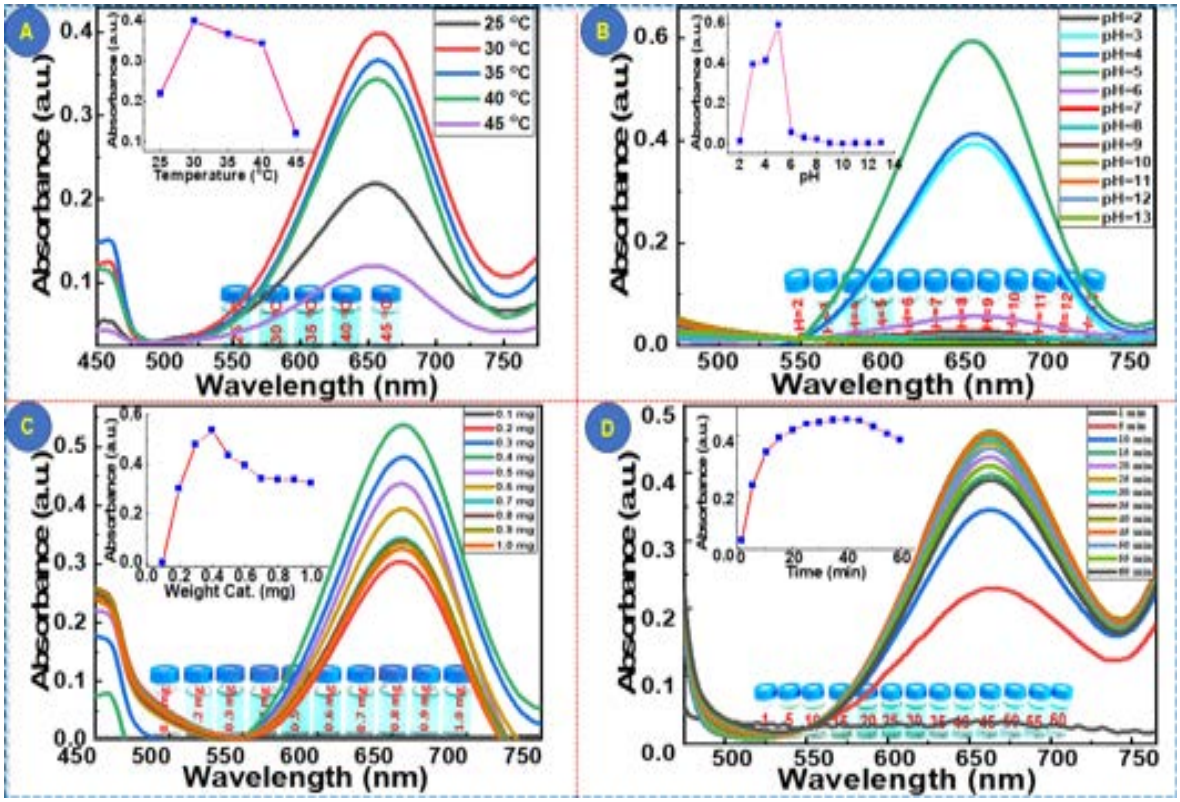
Hình 3.35 Phổ hấp thụ UV-vis của dung dịch TMB bị oxy hóa: (A) ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác, (B) thời gian phản ứng, (C) pH dung dịch, (D) vai trò của chất loại bỏ gốc tự do, (E) tính đặc hiệu của hệ phản ứng

3.5.2 Đánh giá hoạt tính peroxidase - like của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO

❖ Vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO

Kết quả khảo sát cho thấy hiệu suất xúc tác của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO phụ thuộc rõ rệt vào nhiệt độ và pH của môi trường phản ứng. Cụ thể, hiệu suất xúc tác cao nhất đạt được ở nhiệt độ 30 °C và pH = 5, như thể hiện trong hình 3.36A và 3.36B. Khi nhiệt độ tăng cao hoặc trong môi trường kiềm, H_2O_2 trở nên kém ổn định và dễ bị phân hủy nhanh, dẫn đến sự suy giảm quá trình tạo các gốc oxy hoạt tính. Ngược lại, trong môi trường acid mạnh (pH < 3), phức màu xanh của TMB_{ox} không ổn định và nhanh chóng bị oxi hóa thành hợp chất diimine màu vàng [210], hiện tượng này được minh họa rõ trong hình chèn của hình 3.36B.

Trong thí nghiệm khảo sát thời gian phản ứng, sau 25 phút, giá trị hấp thu UV-Vis tại 658 nm của dung dịch đạt cực đại và ổn định trong ít nhất 35 phút tiếp theo (hình 3.36D). Bên cạnh các điều kiện môi trường, nồng độ các chất phản ứng và khối lượng của AuNPs@Cs-TA@GO cũng ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả của quá trình xúc tác (hình 3.36C, hình 3.37A & B). Thông thường, việc tăng nồng độ chất phản ứng sẽ làm tăng tốc độ phản ứng, đặc biệt đối với H_2O_2 - chất đóng vai trò là tác nhân oxi hóa. Tuy nhiên, khi nồng độ TMB vượt quá 0,6 mM, màu xanh của dung dịch hầu như không thay đổi, cho thấy phản ứng đã đạt trạng thái bão hòa. Hiện tượng này có thể được giải thích do độ tan hạn chế của TMB trong dung dịch đệm và sự kết tụ của các hạt xúc tác khi sử dụng dư, như đã được ghi nhận trong các nghiên cứu trước đây [211]. Kết quả thí nghiệm cho thấy, màu xanh đậm nhất của dung dịch được quan sát ở khối lượng vật liệu 0,4 mg. Việc tăng nồng độ H_2O_2 có thể thúc đẩy quá trình phản ứng; tuy nhiên, kết quả cho thấy tại nồng độ TMB tối ưu là 0,6 mM, hiệu suất xúc tác đạt giá trị cao nhất. Do đó, quá trình oxi hóa TMB xúc tác bởi AuNPs@Cs-TA@GO nên được tiến hành trong thời gian tối thiểu 25 phút trong môi trường có pH = 5, ở nhiệt độ 30 °C, với các nồng độ tương ứng: chất xúc tác 0,4 mg, TMB 0,6 mM và H_2O_2 200 μM.

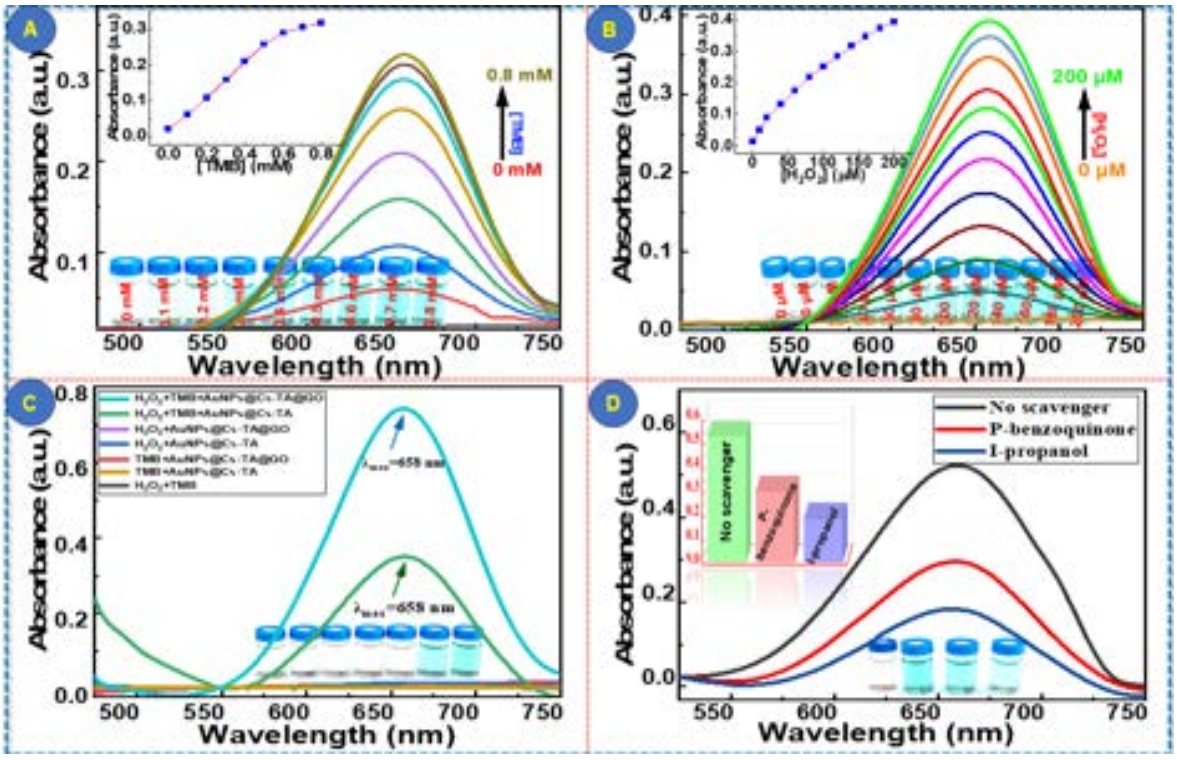


Hình 3.36 Phổ UV-Vis của phản ứng giữa TMB và H_2O_2 bị ảnh hưởng bởi các yếu tố khác nhau: ảnh hưởng của nhiệt độ (A), pH của dung dịch đệm (B), khối lượng chất xúc tác (C), và thời gian phản ứng (D). Hình nhỏ bên trong: biểu diễn trực quan phản ứng so màu trong các hệ khác nhau

Kết quả trình bày trong hình 3.37C cho thấy tại bước sóng λ = 658 nm, vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO thể hiện hoạt tính xúc tác peroxidase-like vượt trội. So sánh độ hấp thu của AuNPs@Cs-TA@GO với hệ hai thành phần AuNPs@Cs-TA cho thấy graphene oxide đóng vai trò then chốt trong việc tăng cường hoạt tính xúc tác. Hiệu ứng này được cho là xuất phát từ khả năng của GO trong việc cải thiện độ phân tán của các cầu carbon mang AuNPs, đồng thời tạo ra các tương tác và hiệu ứng điện tử thuận lợi cho quá trình chuyển electron [212], [213]. Bên cạnh đó, thí nghiệm đối chứng (TMB + H_2O_2, không bổ sung chất xúc tác) không xuất hiện đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 658 nm, qua đó khẳng định phản ứng oxi hóa TMB không xảy ra khi thiếu hệ xúc tác.

Thí nghiệm bắt gốc tự do được thực hiện bằng cách sử dụng *p-benzoquinone* và *isopropanol* làm các chất bắt gốc cho $O_2^{\bullet-}$ và •OH tương ứng (hình 3.37D) cho thấy

sự hình thành đồng thời của cả hai loại gốc tự do trong quá trình xúc tác, trong đó cơ chế liên quan đến sự khử của •OH đóng vai trò chủ đạo (hình chèn trong hình 3.37D). Quan sát thực nghiệm chứng minh rằng chất bắt gốc •OH làm giảm mạnh cường độ màu của dung dịch TMB tới 60%, trong khi chất bắt gốc $O_2^{\bullet -}$ chỉ gây giảm 40%.

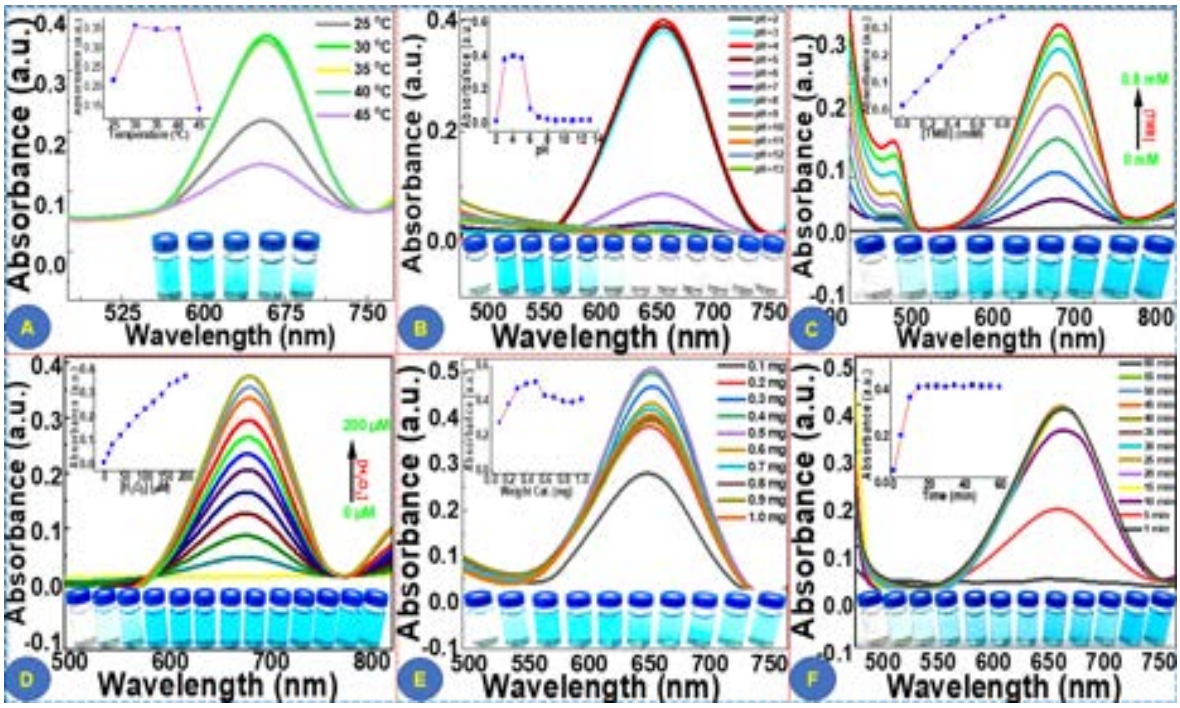


Hình 3.37 Phổ UV-Vis của dung dịch TMB bị oxi hóa và các vật liệu thành phần khác nhau: (A) hàm lượng TMB, (B) hàm lượng H_2O_2 (C) các thành phần phản ứng khác nhau; (D) các chất bắt gốc tự do ảnh hưởng đến hoạt tính bắt chước peroxidase của vật liệu AuNPs@Cs- TA@GO

❖ Vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO

Hoạt tính xúc tác peroxidase-like của AuNPs@Cs-SA@GO phụ thuộc mạnh vào các yếu tố môi trường như nhiệt độ, pH, nồng độ TMB, nồng độ H_2O_2, lượng chất xúc tác và thời gian ủ (hình 3.38). Theo đó, hiệu suất cao nhất đạt được tại 30 °C và pH = 4 (hình 3.38A và 3.38B). Ở nhiệt độ cao hơn và môi trường kiềm, H_2O_2 trở nên kém bền và phân hủy nhanh. Trong khi đó, ở môi trường có tính acid mạnh (pH ≤ 3), phức màu xanh của TMB_{ox} bị khử cũng không bền và nhanh chóng mất màu (hình nhỏ trong hình 3.38B).

Hiệu quả xúc tác của AuNPs@Cs-SA@GO không chỉ phụ thuộc vào điều kiện môi trường mà còn vào nồng độ các chất phản ứng và lượng chất xúc tác sử dụng (hình 3.39 C, D và E). Việc tăng nồng độ chất phản ứng nhìn chung làm tăng tốc độ phản ứng, đặc biệt là đối với H_2O_2 - chất đóng vai trò tác nhân oxy hóa. Tuy nhiên, khi nồng độ TMB vượt quá 0,6 mM, cường độ màu không thay đổi, cho thấy phản ứng đã đạt trạng thái bão hòa. Điều này có thể do độ tan hạn chế của TMB trong dung dịch đệm và sự kết tụ quá mức của các hạt xúc tác. Màu xanh đậm nhất được ghi nhận tại lượng chất xúc tác 0,5 mg. Việc tăng nồng độ H_2O_2 có thể tiếp tục thúc đẩy phản ứng, nhưng nồng độ TMB tối ưu cho hiệu quả cao nhất là 0,6 mM.

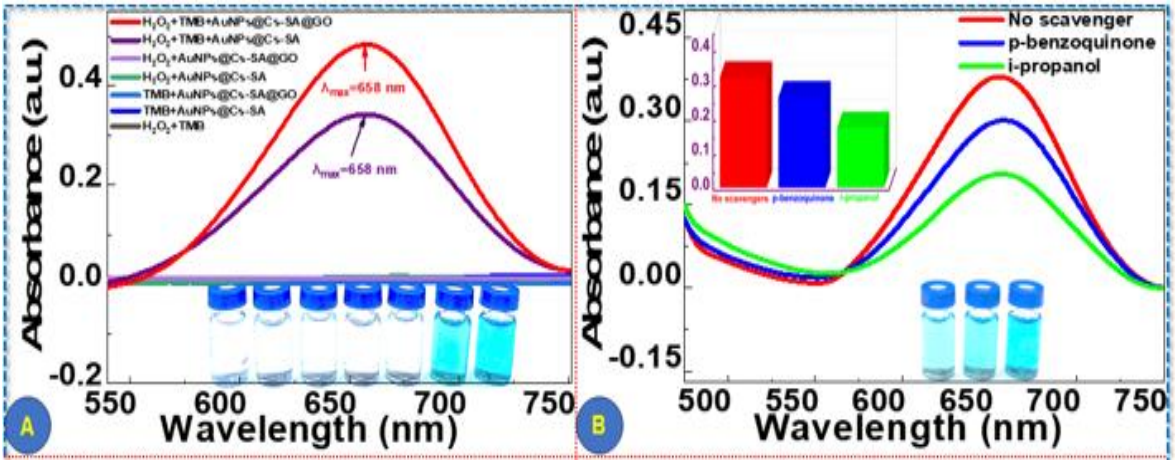


Hình 3.38 Phổ UV-Vis của phản ứng giữa TMB và H_2O_2 bị ảnh hưởng bởi các yếu tố khác nhau: Ảnh hưởng của nhiệt độ (A), pH (B), nồng độ red-TMB (C), nồng độ H_2O_2 (D), lượng chất xúc tác (E), và thời gian phản ứng (F). Hình nhỏ: biểu diễn trực quan của các phản ứng so màu trong các phản ứng khác nhau

Phản ứng yêu cầu thời gian phản ứng ngắn để đảm bảo độ chính xác và tránh hiện tượng kết tụ không đồng nhất của chất xúc tác. AuNPs@Cs-SA@GO thể hiện tính chất xúc tác vượt trội, đạt cường độ đỉnh UV-Vis tối đa tại 658 nm trong vòng 15 phút và duy trì ổn định trong ít nhất 45 phút tiếp theo (hình 3.38F). Các điều kiện tối ưu cho phản ứng oxy hóa TMB sử dụng AuNPs@Cs-SA@GO được xác định gồm: thời

gian phản ứng 15 phút, pH = 4, nhiệt độ phản ứng 30 °C, và lượng chất xúc tác, TMB, H_2O_2 lần lượt là 0,5 mg, 0,6 mM và 200 µM.

Hoạt tính xúc tác peroxidase-like được quan sát khi có mặt vật liệu composite chứa AuNPs. Hình 3.39A minh họa bằng chứng về hoạt tính của AuNPs@Cs-SA và vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO, làm chất xúc tác phản ứng oxy hóa khử giữa TMB trong sự hiện diện của H_2O_2. Hình nhỏ trong hình 3.39A cho thấy sự hình thành màu xanh khi có 0,6 mM TMB và 200 µM H_2O_2, xuất phát từ hoạt tính peroxidase-like của composite chứa AuNPs. Khi không có chất xúc tác - chỉ TMB hoặc TMB với H_2O_2 - dung dịch không thể chuyển thành dạng TMB_{ox} [214]. Đường màu đỏ trong hình 3.39A cho thấy vai trò của GO trong composite làm tăng đáng kể hiệu quả xúc tác.



Hình 3.39 Phổ UV-Vis của dung dịch với sự hiện diện của chất xúc tác với các thành phần phản ứng khác nhau(A), các chất bắt giữ gốc tự do (B) đối với hoạt tính peroxidase like của AuNPs@Cs-SA@GO

Thí nghiệm bắt giữ gốc tự do cho thấy cả hai loại gốc tự do được tạo ra đồng thời trong quá trình xúc tác. Sự ức chế •OH gây ảnh hưởng mạnh hơn, làm giảm quá trình oxy hóa TMB khoảng 60%, trong khi việc loại bỏ $O_2^{\bullet-}$ làm giảm khoảng 40%.

❖ Nhận xét chung về hoạt tính xúc tác peroxidase-like

Kết quả cho thấy cả bốn vật liệu composite đều biểu hiện hoạt tính peroxidase-like rõ rệt, với cường độ màu và tốc độ phản ứng cao hơn đáng kể so với các vật liệu thành phần riêng lẻ như GO, Cs, AgNPs hoặc AuNPs đơn thuần. Trong đó, AgNPs@Cs-

TA@GO thể hiện hoạt tính xúc tác mạnh nhất, thể hiện qua cường độ hấp thụ cực đại cao và thời gian đạt cân bằng ngắn hơn, tiếp đến là AuNPs@Cs-TA@GO, trong khi hai hệ sử dụng saponin (AgNPs@Cs-SA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO) cho tín hiệu yếu hơn. Điều này cho thấy tác nhân khử sinh học (TA, SA) có ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc, mật độ tâm hoạt động và khả năng truyền electron của vật liệu, từ đó chi phối hiệu suất xúc tác.

Cơ chế phản ứng peroxidase-like của các vật liệu MNPs@Cs@GO được đề xuất dựa trên quá trình phân rã xúc tác của H_2O_2 thành gốc hydroxyl (•OH) dưới tác dụng của AuNPs hoặc AgNPs. Các gốc •OH này sau đó oxy hóa cơ chất TMB thành oxTMB. Trong cấu trúc composite, các hạt nano kim loại đóng vai trò trung tâm xúc tác, trong khi nền carbon spheres và GO tạo mạng dẫn điện liên tục giúp truyền electron nhanh, đồng thời hấp phụ cơ chất nhờ diện tích bề mặt lớn và các nhóm chức phân cực. Đặc biệt, graphene oxide hoạt động như "bộ khuếch đại điện tử", giúp tăng tốc quá trình trao đổi electron giữa kim loại và H_2O_2, qua đó làm tăng tốc độ tạo các gốc oxy hoá.

So sánh giữa các vật liệu chứa AgNPs và AuNPs cho thấy AgNPs@Cs-TA@GO có hoạt tính xúc tác cao hơn đáng kể so với AuNPs@Cs-TA@GO, phản ánh sự khác biệt trong năng lượng bề mặt và khả năng tham gia phản ứng oxy hóa-khử. Các hạt AgNPs có khả năng xúc tác phân rã H_2O_2 mạnh hơn do hiệu ứng bề mặt cao và năng lượng tự do Gibbs thấp hơn cho quá trình hấp phụ O_2, dẫn đến tốc độ sinh ROS lớn hơn. Tuy nhiên, AuNPs@Cs-TA@GO lại thể hiện tính ổn định cao hơn trong các chu kỳ xúc tác lặp lại, nhờ tương tác mạnh giữa hạt vàng và nền carbon, giúp hạn chế quá trình oxy hóa bề mặt và kết tụ hạt.

3.6 Ứng dụng phân tích dựa trên hoạt tính xúc tác

3.6.1 Định lượng hydrogen peroxide

Hai vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO và AgNPs@Cs-SA@GO được sử dụng làm chất xúc tác để định lượng hàm lượng dư lượng hydroperoxide trong nước nuôi thuỷ sản. Các yếu tố ảnh hưởng đến phương pháp phân tích như: khoảng tuyến tính của đường

chuẩn làm việc, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng và hiệu suất thu hồi (H%) của phương pháp đã được khảo sát.

Theo đó, bảng 3.5, 3.6 thể hiện kết quả khảo sát LOD và LOQ cho phương pháp định lượng dư lượng H_2O_2 trong mẫu nước nuôi thuỷ sản. các thí nghiệm được thực hiện tuân thủa theo yêu cầu của EPA method 2016 *(Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2)* với 7 thí nghiệm đã được thực hiện ở các thời gian khác nhau khi thêm cùng một nồng độ dung dịch chuẩn H_2O_2 = 1,2 mg/L vào mỗi thí nghiệm. Kết quả khảo sát cho thấy: LOD là 0,2 ppm (5,9 µM) và LOQ là 0,6 ppm (17,7 µM).

Bảng 3.5 Kết quả xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp định lượng H_2O_2 khi sử dụng AgNPs@Cs-TA@GO làm chất xúc tác.

Thứ tự	**Thông tin**		
1	Vật liệu xúc tác	AgNPs@Cs-TA@GO	
2	Chất phản ứng	TMB + H_2O_2	
3	Chất phân tích	H_2O_2	
4	Ngày phân tích	ngày 22, 23, 24 tháng 10 năm 2024	
5	Hàm lượng thêm vào	Spike	1,2
6	Đơn vị tính		(mg/L)
Kết quả			
Thí nghiệm	Ngày phân tích	độ hấp thu	kết quả
Thí nghiệm 1	22/10/2024	0,0158	1,1610
Thí nghiệm 2	22/10/2024	0,0148	1,1023
Thí nghiệm 3	23/10/2024	0,0167	1,2163
Thí nghiệm 4	23/10/2024	0,0150	1,1186
Thí nghiệm 5	24/10/2024	0,0140	1,0593
Thí nghiệm 6	24/10/2024	0,0137	1,0442
Thí nghiệm 7	24/10/2024	0,0142	1,0709
Tính toán			
1	Kết quả trung bình	average(thí nghiệm 1: thí nghiệm 7)	1,1104
2	độ lệch chuẩn (SD)	stdev(thí nghiệm 1: thí nghiệm 7)	0,0612
3	**LOD**	3,143*SD	**0,2**
4	**LOQ**	10*SD	**0,6**
5	High Spike Check	*(LOD*10 > Spike)*	OK
6	Low Spike Check	*(LOD < Spike)*	OK
7	S/N	*(5< kết quả trung bình/SD <20)*	18,2

Bảng 3.6 Kết quả xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp định lượng H_2O_2 khi sử dụng AgNPs@Cs-SA@GO làm chất xúc tác.

Thứ tự	**Thông tin**		
1	Vật liệu xúc tác	AgNPs@Cs-SA@GO	
2	Chất phản ứng	TMB + H_2O_2	
3	Chất phân tích	H_2O_2	
4	Ngày phân tích	ngày 12, 14, 15 tháng 11 năm 2024	
5	Hàm lượng thêm vào	Spike	1.2
6	Đơn vị tính		(mg/L)
Kết quả			
Thí nghiệm	Ngày phân tích	Độ hấp thu	Kết quả
Thí nghiệm 1	12/11/2024	0,0153	1,1084
Thí nghiệm 2	12/11/2024	0,0141	1,0482
Thí nghiệm 3	12/11/2024	0,0167	1,1843
Thí nghiệm 4	14/11/2024	0,0150	1,0942
Thí nghiệm 5	14/11/2024	0,0130	0.9906
Thí nghiệm 6	15/11/2024	0,0137	1,0262
Thí nghiệm 7	15/11/2024	0,0140	1,0419
Tính toán			
1	Kết quả trung bình	average(thí nghiệm 1: thí nghiệm 7)	1,0705
2	độ lệch chuẩn (SD)	stdev(thí nghiệm 1: thí nghiệm 7)	0,0641
3	**LOD**	3,143*SD	**0,2**
4	**LOQ**	10*SD	**0,6**
5	High Spike Check	*(LOD*10 > Spike)*	OK
6	Low Spike Check	*(LOD < Spike)*	OK
7	S/N	*(5< kết quả trung bình/SD <20)*	16,71

Bên cạnh đó, kết quả thể hiện trong hình 3.40, đường chuẩn dùng để định hydrogen peroxide khi sử dụng vật liệu composite AgNPs@Cs-TA@GO và AgNPs@Cs-SA@GO cho thấy khoảng tuyến tính của đường chuẩn từ 0,6 ÷ 9 ppm (17,7 ÷ 265,5 µM). Kết quả nghiên cứu này thể hiện độ nhạy được cải thiện đáng kể so với nhiều phương pháp so màu và điện hóa khi có sự tham gia của một số vật liệu composite đã được báo cáo trước đây, như được tóm tắt trong bảng 3.7. Trong số các cảm biến điện hóa, vật liệu $Ag@Ag_2WO_4$ [215] cho thấy LOD thấp nhất (0,2 ppm), theo sau là Ag-Pt core-shell NWs (0,4 ppm) [216] và Crod@Ag-Ps (2,2 ppm) [217]. Mặc dù các kỹ thuật điện hóa thường cung cấp giới hạn phát hiện thấp, nhưng chúng lại đòi hỏi thiết bị phức tạp và công đoạn chuẩn bị mẫu tốn thời gian. Ngược lại, hầu hết các

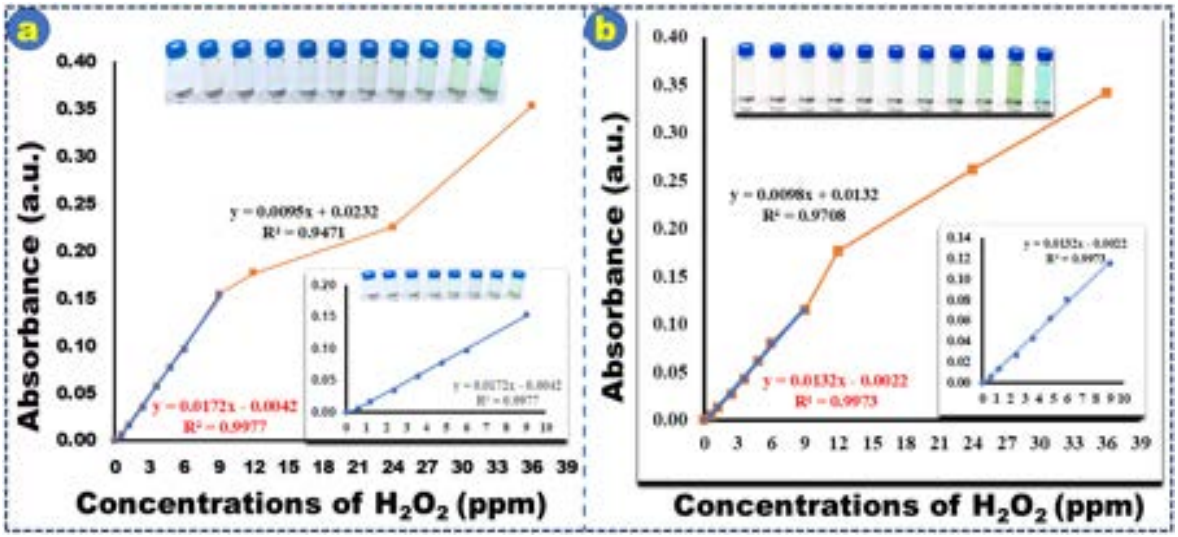
cảm biến so màu lại thể hiện LOD cao hơn. Ví dụ, AgNPs@rGO [208] và Sericin-AgNPs [218] đạt LOD lần lượt là 0,7 ppm và 1,5 ppm, trong khi các hệ khác như Ag@CuO@$Cu(OH)_2$ [219], Coll-AgNPs [220], và P-AgNPs-100 [221] còn thể hiện độ nhạy thấp hơn nữa, với LOD dao động từ 5,6 ppm đến hơn 1000 ppm. Đáng chú ý, composite AgNPs@Cs-SA@GO được phát triển trong nghiên cứu này đạt LOD 0,2 ppm, tương đương với vật liệu điện hóa có hiệu suất tốt nhất (Ag@Ag_2WO_4 NRs [222]).

Bảng 3.7 So sánh LOD trong phương pháp định lượng H_2O_2 của 2 vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO với một số vật liệu khác

Vật liệu	Phương pháp	Khoảng tuyến tính (ppm)	LOD (ppm)	Ref.
Crod@Ag-Ps	Electrochemical	17-170	2,2	[217]
Ag–Pt core–shell NWs	Electrochemical	0,6 - 34	0,4	[216]
Ag@Ag_2WO_4NRs	Electrochemical	2,0- 80	0,2	[222]
AgNPs@rGO	Colorimetric	3,5-35	0,7	[208]
Ag@Ag_2WO_4NRs	Colorimetric	1,5-81	0,2	[222]
Sericin-AgNPs	Colorimetric	5-2400	1,5	[218]
Ag@CuO@$Cu(OH)_2$	Colorimetric	17-102	5,6	[219]
Coll-AgNPs	Colorimetric	1020-6802 (30-200 mM)	1020 (30 mM)	[220]
P-AgNPs-100	Colorimetric	50-1500 1500-6000	42,9 (1,26 mM)	[221]
AgNPs@Cs-TA@GO AgNPs@Cs-SA@GO	**Colorimetric**	**0,6-9**	**0,2**	**Nghiên cứu này**

AgNPs@Cs-TA@GO đã được sử dụng làm chất xúc tác cho phản ứng giữa TMB + H_2O_2 để định lượng H_2O_2 dư trong nước nuôi thủy sản trong các điều kiện thực tế. Dữ liệu trình bày trong bảng 3.8 thể hiện kết quả của các phép thử được tiến hành như sau: bốn mẫu nước nuôi trồng thủy sản, được ký hiệu là mẫu 1, mẫu 2, mẫu 3 và mẫu 4, được hút bằng micropipette. Theo đó, 200 µL của mỗi mẫu 1, 2 và 3, và 20 mL của mẫu 4, được cho vào các bình định mức 100 mL riêng biệt. Mỗi mẫu được tiến hành với bốn lần lặp thí nghiệm. Các đường chuẩn được xây dựng sử dụng các nồng độ H_2O_2 trong khoảng từ 0,6 đến 9,0 ppm. Các nồng độ này được pha loãng từ dung dịch H_2O_2 chuẩn 30% (Merck, mã code: 1.07209.1000, lô: K52021409 003)

trong các bình định mức 100 mL. Sau đó, lần lượt thêm 2 mL dung dịch đệm có pH = 7 vào mỗi bình định mức. Tiếp theo, thêm 2 mL dung dịch TMB với nồng độ 0,5 mM và 0,2 mg vật liệu composite AgNPs@Cs-TA@GO. Các dung dịch sau đó được thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều và để yên trong 5 phút. Phổ hấp thụ của các dung dịch mẫu được đo bằng máy quang phổ UV-Vis tại bước sóng λ = 657 nm.



Hình 3.40 Kết quả khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn làm việc định lượng H_2O_2 đối khi sử dụng 2 vật liệu làm chất xúc tác (a) vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO, (b) vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO

Bảng 3.8 Kết quả ứng dụng vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO để định lượng hàm lượng H_2O_2 trong mẫu nước nuôi thuỷ sản.

Mẫu	**Hàm lượng H_2O_2 trong mẫu (ppm)**	**Dung dịch chuẩn H_2O_2 thêm vào mẫu (ppm)**	**Hàm lượng chuẩn H_2O_2 thu hồi (ppm)**	**Hiệu suất thu hồi %**	**Độ lệch chuẩn RSD %**	**Kết quả H_2O_2 bằng phương pháp chuẩn độ với $KMnO_4$ (ppm)**
Mẫu 1	782,1	500	482,6	96,5	1,68	790,5
Mẫu 2	1064,3	1000	963,4	96,3	1,05	1002,1
Mẫu 3	378,2	500	501,6	100,3	1,34	383,6
Mẫu 4	Not detected	5	5,16	103,2	1,92	Not detected

Các thí nghiệm thêm dung dịch chuẩn H_2O_2 để kiểm tra hiệu suất thu hồi và độ lặp lại của phương pháp được thực hiện như sau: thêm 500 ppm H_2O_2 vào mẫu 1 và mẫu 3, thêm 1000 ppm H_2O_2 vào mẫu 2, và thêm 5 ppm H_2O_2 vào mẫu 4. Sau đó, các quy

trình giống hệt như mẫu thực đã mô tả ở trên được tiến hành. Kết quả phân tích cho thấy, bốn mẫu có hàm lượng H_2O_2 từ không phát hiện được đến 1064,3 ppm. Hiệu suất thu hồi dao động từ 96,3 đến 103,2% với độ lệch chuẩn tương đối trong khoảng 1,05 đến 1,92%. Các kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ phương pháp chuẩn độ bằng $KMnO_4$ (bảng 3.8).

Ở một loạt thí nghiệm khác, vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO được sử dụng để phân tích ba mẫu nước nuôi thủy sản khác nhau, Kết quả (bảng 3.9) giá trị H_2O_2 dao động từ mức không thể phát hiện (LOD = 0,2 ppm) đến 1253,8 ppm. Hiệu suất thu hồi nằm trong khoảng 89,6% ÷ 99,7%, với độ lệch chuẩn tương đối từ 1,04% ÷ 2,20%. Những phát hiện này phù hợp với dữ liệu thu được bằng phương pháp chuẩn độ H_2O_2 sử dụng thuốc thử $KMnO_4$.

Bảng 3.9 Kết quả ứng dụng vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO để định lượng hàm lượng H_2O_2 trong mẫu nước nuôi thuỷ sản.

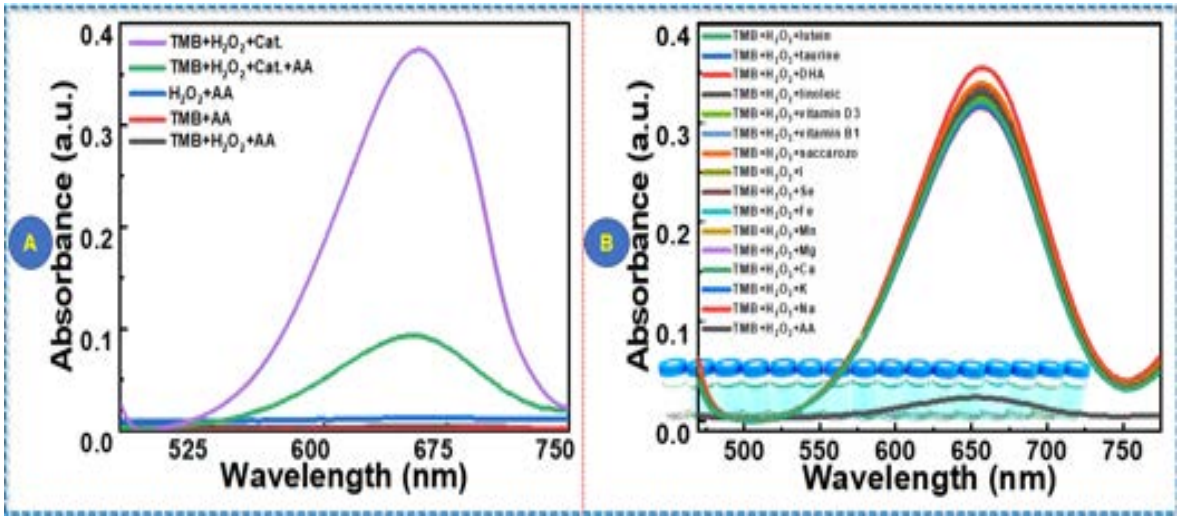
Mẫu	**Hàm lượng H_2O_2 trong mẫu (ppm)**	**Dung dịch chuẩn H_2O_2 thêm vào mẫu (ppm)**	**Hàm lượng chuẩn H_2O_2 thu hồi (ppm)**	**Hiệu suất thu hồi %**	**Độ lệch chuẩn RSD %**	**Kết quả H_2O_2 bằng phương pháp chuẩn độ với $KMnO_4$ (ppm)**
Mẫu 1	Not detected	5	4,48	89,6	1,58	Not detected
Mẫu 2	677,4	500	498,4	99,7	2,20	670,2
Mẫu 3	1253,8	1000	966,8	96,7	1,04	1250,4

Từ các kết quả ứng dụng thực tế như trên, có thể khẳng định hai vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO và AgNPs@Cs-SA@GO có độ ổn định và độ tin cậy cao khi sử dụng để định lượng H_2O_2 trong nước nuôi thủy sản bằng phương pháp UV-Vis.

3.6.2 Định lượng ascorbic acid

Hai vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO được sử dụng để định lượng hàm lượng ascorbic acid trong mẫu sữa bột và thức ăn chăn nuôi. Các yếu tố ảnh hưởng đến phương pháp phân tích như: độ đặc hiệu, độ chọn lọc, khoảng tuyến tính của đường chuẩn làm việc, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng và hiệu suất thu hồi của phương pháp đã được khảo sát.

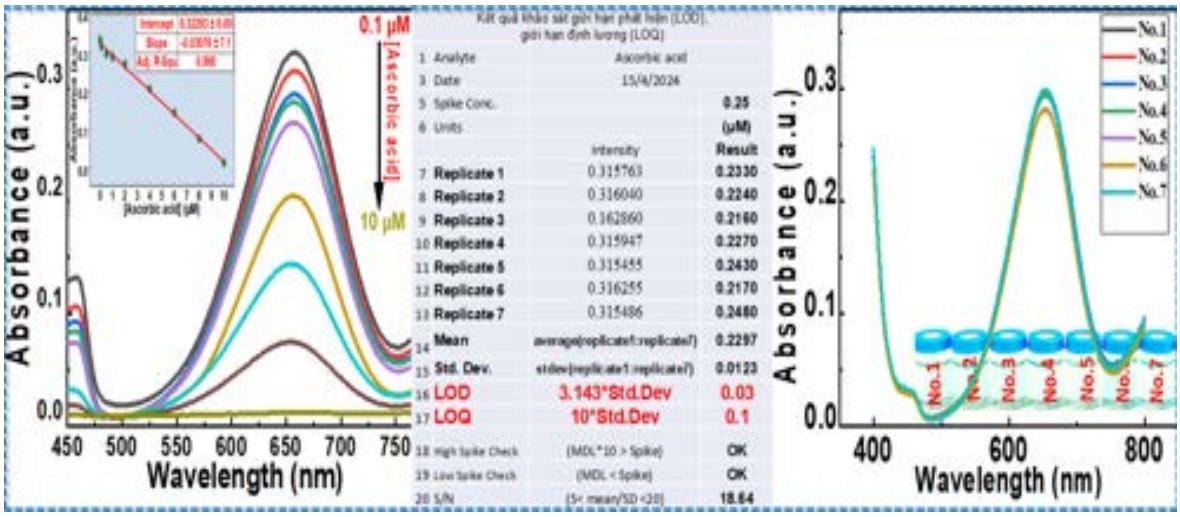
Theo đó, vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO được sử dụng để định lượng ascorbic acid trong mẫu sữa bột. Kết quả khảo sát cho thấy hiệu năng xúc tác vượt trội nhờ hoạt tính xúc tác peroxidase mạnh và khả năng chuyển tín hiệu màu rõ rệt (hình 3.41A). Để đánh giá độ chọn lọc của kỹ thuật so màu trong việc định lượng AA, các phép đo hấp thu đã được thực hiện trong sự có mặt của nhiều hợp chất có khả năng gây nhiễu tiềm ẩn như lutein, taurine, DHA, vitamin nhóm B, các ion kim loại.… Kết quả cho thấy chỉ AA mới tạo ra sự suy giảm hấp thu rõ rệt, trong khi các chất khác gần như không ảnh hưởng đến tín hiệu màu (hình 3.41B). Điều này khẳng định của hệ phản ứng có tính chọn lọc cao, yếu tố quan trọng trong phân tích các mẫu thực phẩm phức tạp như sữa bột. Một đường chuẩn cho phép phát hiện AA đã được thiết lập bằng cách thêm AA ở các nồng độ đã biết trong khoảng từ 0,1 đến 10 µM tại các điều kiện phản ứng phù hợp đã được xác định trong nghiên cứu hoạt tính peroxidase like (hình 3.41).



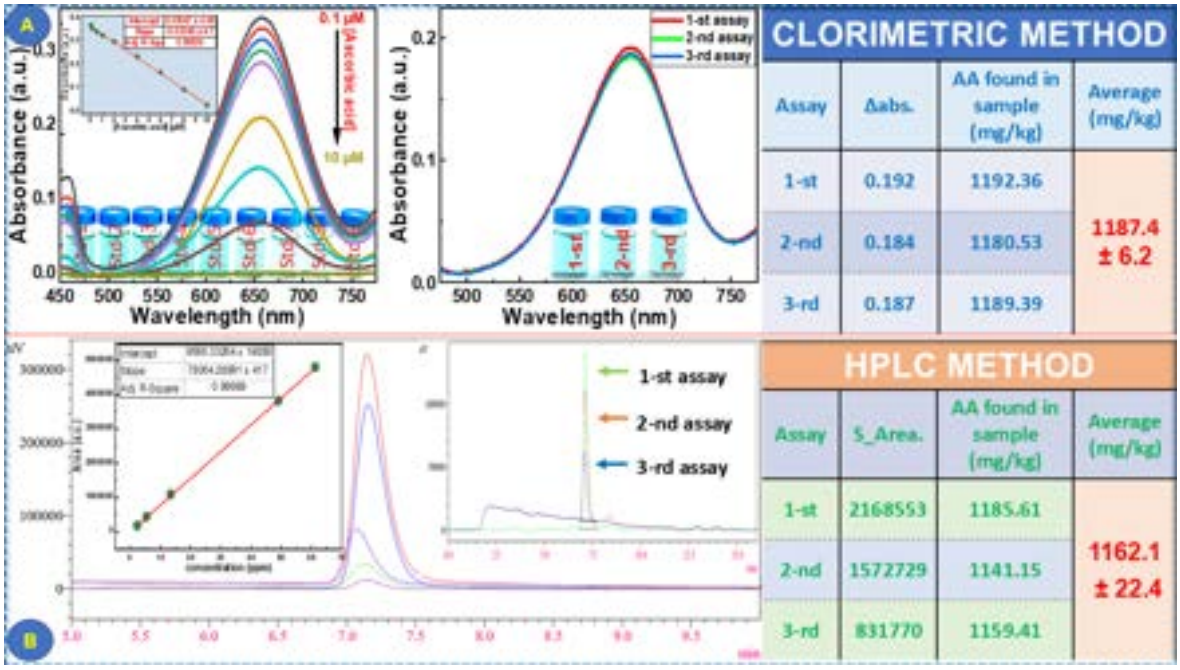
Hình 3.41 Phổ UV-Vis của dung dịch TMB bị oxi hóa: (A) độ đặc hiệu của phương pháp; (B) Ảnh hưởng các chất gây nhiễu tiềm tàng khác nhau đối với hoạt tính xúc tác peroxidase của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO

Phương trình hồi quy $\Delta Abs = -0{,}03076 * C_{AA} + 0{,}32293$, với hệ số tương quan $R^2 = 0{,}998$, đã được xây dựng. Giới hạn phát hiện được tính là 0,03 µM (hình 3.42), giới hạn phát hiện này được xem là giá trị nhạy nhất so với các LOD được báo cáo cho định lượng ascorbic acid bằng phương pháp so màu so với một số chất xúc tác dựa trên hạt nano kim loại khác (bảng 3.10). Cụ thể, LOD này tương đương với của Autipped Pt NRs [223] và thấp hơn đáng kể so với một số hệ so màu khác, chẳng hạn

như AuNPs (0,406 µM [224]) và các đầu dò huỳnh quang như MnO_2-AuNCs-VB1 (0,45 µM [225]). Mặc dù một số cảm biến huỳnh quang như Polyallylamine-AuNCs-MnO_2 đạt giới hạn phát hiện thấp hơn (ví dụ: 3,2 nM [226]), phương pháp được đề xuất mang lại lợi thế thực tiễn nhờ quy trình chuẩn bị đơn giản và yêu cầu thiết bị tối thiểu. Kết quả này cho thấy độ nhạy và độ chọn lọc vượt trội của vật liệu tổng hợp AuNPs@Cs-TA@GO, khẳng định hiệu quả của nó trong việc định lượng ascorbic acid bằng phương pháp so màu.



Hình 3.42 Kết quả khảo sát giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng để định lượng ascorbic acid khi sử dụng AuNPs@Cs-TA@GO làm chất xúc tác



CLORIMETRIC METHOD			
Assay	Δabs.	AA found in sample (mg/kg)	Average (mg/kg)
1-st	0.192	1192.36	1187.4 ± 6.2
2-nd	0.184	1180.53	
3-rd	0.187	1189.39	

HPLC METHOD			
Assay	S_Area.	AA found in sample (mg/kg)	Average (mg/kg)
1-st	2168553	1185.61	1162.1 ± 22.4
2-nd	1572729	1141.15	
3-rd	831770	1159.41	

Hình 3.43 So sánh kết quả định lượng AA trong sữa bột bằng kỹ thuật đo màu sử dụng hệ AuNPs@Cs-TA@GO-TMB-H_2O_2 và bằng phương pháp HPLC

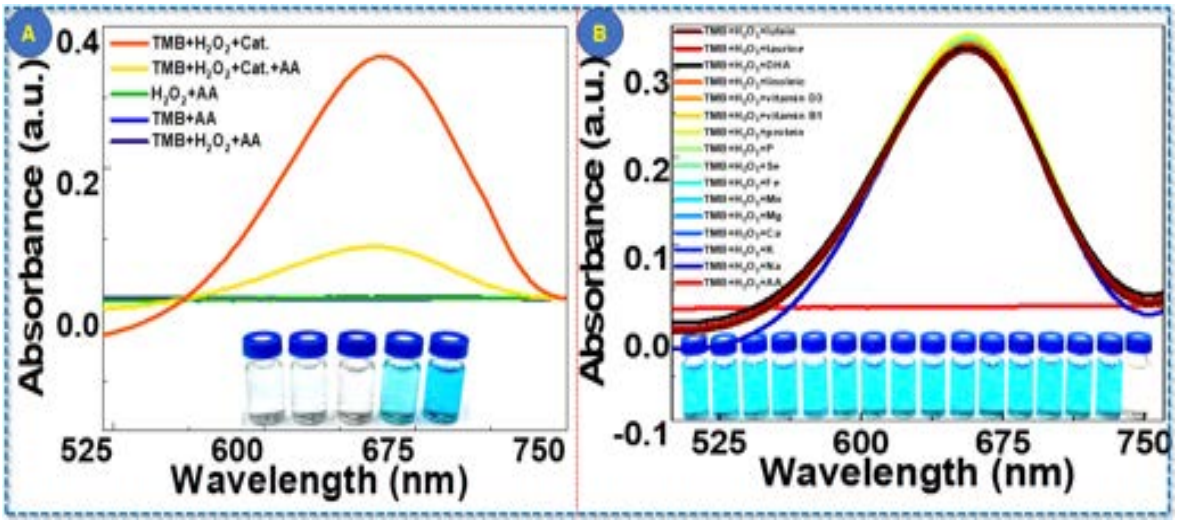
Kết luận ban đầu này được củng cố thêm bằng cách so sánh kết quả thực nghiệm phát hiện AA trong mẫu sữa bột với kết quả thu được từ phân tích HPLC. Một đường chuẩn cho phân tích HPLC cũng đã được thiết lập với dải nồng độ AA từ 2,33 đến 61,3 ppm, tạo ra phương trình hồi quy S_area = 78064,29 * CAA + 9566,33, với R^2 = 0,999 (hình 3.43). Các kết quả thu được (hình 3.43) cho thấy sự phù hợp giữa hàm lượng AA được đo bằng phương pháp so màu (1187,4 ± 6,2 mg/kg) và phân tích HPLC (1162,1 ± 22,4 mg/kg), với độ sai lệch tương đối khoảng 1,52 %. Kết quả này xác nhận độ chính xác của phương pháp định lượng AA bằng so màu sử dụng AuNPs@Cs-TA@GO, đồng thời nhấn mạnh tính phù hợp của nó đối với các ứng dụng thực tiễn.

Như vậy, AuNPs@Cs-TA@GO không chỉ có độ nhạy và chọn lọc vượt trội mà còn đảm bảo độ chính xác cao khi áp dụng vào việc định lượng mẫu ascorbic acid thực tế. Với ưu điểm thao tác đơn giản, chi phí thấp và không yêu cầu thiết bị chuyên dụng phức tạp, phương pháp so màu dựa trên hai vật liệu này là một công cụ đầy hứa hẹn cho kiểm nghiệm hàm lượng AA trong sữa bột và các sản phẩm thực phẩm khác

Bảng 3.10 So sánh hiệu quả định lượng AA của AuNPs@Cs-TA@GO với một số công trình nghiên cứu đã được công bố.

Vật liệu	Phương pháp	Khoảng tuyến tính	LOD	Ref.
AuNPs@Cs-TA@GO	**Colorimetric**	**0,1-10 µM**	**0,03 µM**	**Nghiên cứu này**
Au-tipped Pt NRs	Colorimetric	0,1-2 µM	0,03 µM	[223]
AuNPs	Colorimetric sensor	----------	0,406 µM	[224]
MnO_2-AuNCs-VB1	Fluorescent probe	1,5-100 µM	0,45 µM	[225]
Polyallylamine-AuNCs- MnO_2	Fluorescent probe	0,01-200 µM	3,2 nM	[226]
AuNCs	Fluorometric and colorimetric	1-200 µM	0,15 µM 0,22 µM	[227]
AuNPs@GO/PPy/CFP	Electrochemical	10-1600 µM	2,43 µM	[228]
Au-MoS_2/NiO	Electrochemical	2-50 µM	0,13 µM	[229]
GCE/PANI/ AuNPs	Electrochemical	20-100 mM	16 µM	[230]

Một ứng dụng tương tự khi sử dụng vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO để định lượng hàm lượng ascorbic acid trong mẫu thức ăn chăn nuôi. Theo đó, kết quả khảo sát độ đặc hiệu của phương pháp được thể hiện ở hình 3.44A cho thấy việc bổ sung ascorbic acid làm giảm màu xanh của dung dịch TMB_{ox}, dẫn đến sự suy giảm đáng kể cường độ hấp thu tại 658 nm. Để khảo sát độ chọn lọc của phương pháp được đề xuất, ảnh hưởng của một số chất gây nhiễu thường có trong các mẫu thức ăn chăn nuôi đã được xem xét, bao gồm lutein, taurine, DHA, linoleic acid, vitamin D_3, vitamin B_1, protein, P, Se, Fe, Mn, Mg, Ca, K và Na. Kết quả trong hình 3.44B cho thấy chỉ riêng AA gây ra sự thay đổi đáng kể về độ hấp thu. Trong khi đó, các biến thiên quan sát được biến mất khi loại bỏ các chất gây nhiễu tiềm năng khác, chứng minh rằng phép thử so màu được đề xuất thể hiện độ chọn lọc cao trong định lượng ascorbic acid.



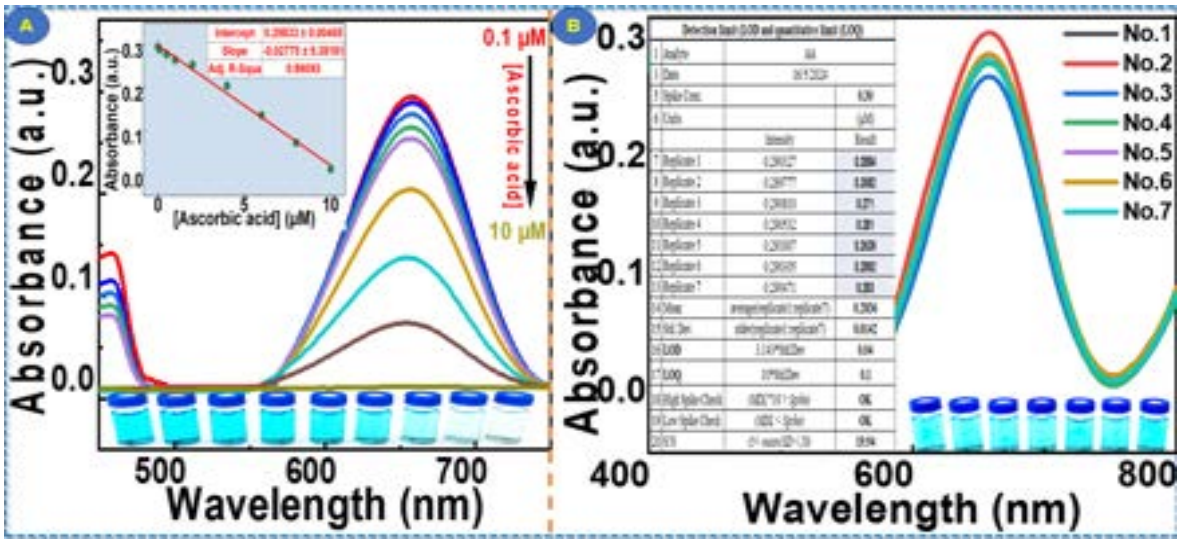
Hình 3.44 Kết quả khảo sát: (A) độ đặc hiệu của phương pháp; (B) Ảnh hưởng các chất gây nhiễu tiềm tàng khác nhau đối với hoạt tính peroxidase-like của vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO

Bảng 3.11 So sánh giới hạn phát hiện AA của AuNPs@Cs-SA@GO với một số nghiên cứu đã công bố.

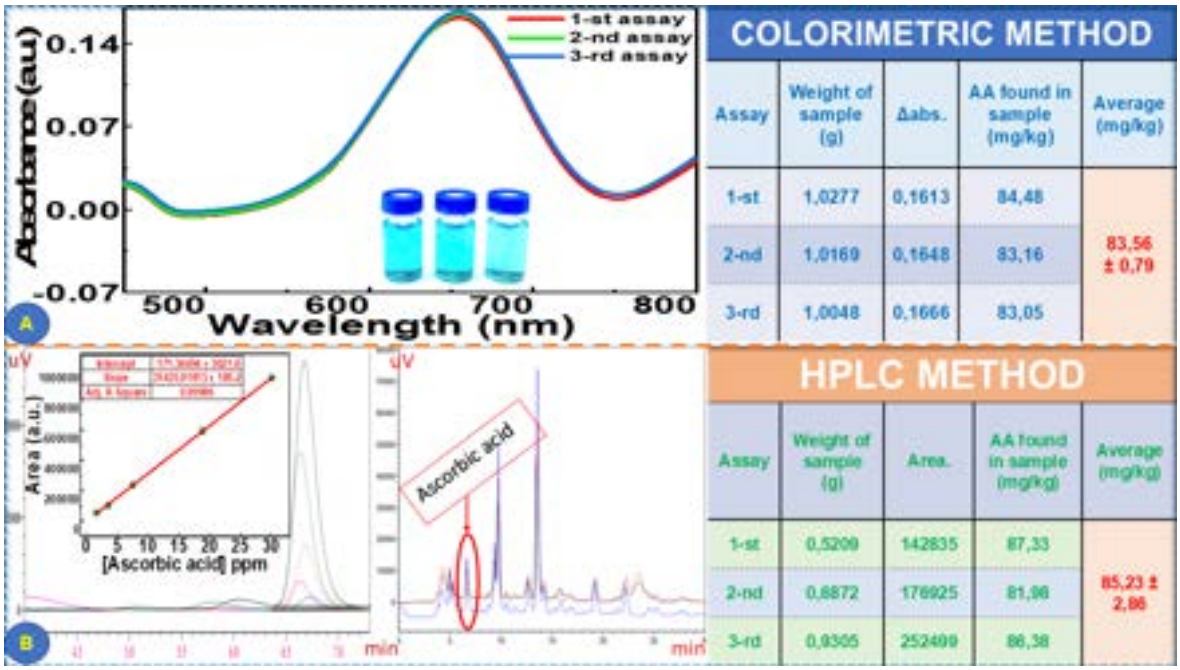
Vật liệu	**Phương pháp**	**Khoảng tuyến tính (µM)**	**LOD (µM)**	**Ref.**
AuNPs@Cs-SA@GO	Colorimetric	**0,1-10 µM**	**0,04 µM**	**Nghiên cứu này**
Au@Pt NPs	Colorimetric	5-345 µM	0,213 µM	[231]
Pt-Au DNPs	Colorimetric	1-15 µM	0,078 µM	[232]
CQDs	Colorimetric	1,0-105 µM	0,14 µM	[233]
Cu-BDC-NH_2 NPs	Colorimetric	0,5-60 µM	0,15 µM	[234]
Au-Pd/MXene/LSG	Electrochemical	10-1600	3 µM	[235]
GCE/N-rGO-Au	Electrochemical	550-1500 µM	58 µM	[236]
Au-gr/CVE	Electrochemical	1-5,75 mM	0,05	[237]
SPCE/AuND	Electrochemical	180-2700 µM	16,8 µM	[238]

Một đường chuẩn sử dụng để định lượng ascorbic acid được xây dựng trên cơ sở các nồng độ AA đã biết (trong khoảng 0,1÷10 µM) (hình 3.44A). Phương trình hồi quy thu được là ΔAbs = - 0,02775 CAA + 0,29833, với hệ số tương quan R^2 = 0,991. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng lần lượt được tính là 0,04 µM và 0,10 µM (hình 3.46B), khiến đây trở thành một trong những giá trị nhạy nhất được báo cáo đối với

phương pháp so màu định lượng ascorbic acid so với một số chất xúc tác dựa trên AuNPs khác được công bố trong thời gian gần đây (bảng 3.11).



Hình 3.45 Kết quả khảo sát đường chuẩn (A), LOD, LOQ (B) cho phương pháp định lượng AA trong mẫu thức ăn chăn nuôi bằng vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO



COLORIMETRIC METHOD

Assay	Weight of sample (g)	Δabs.	AA found in sample (mg/kg)	Average (mg/kg)
1-st	1,0277	0,1613	84,48	83,56 ± 0,79
2-nd	1,0169	0,1648	83,16	
3-rd	1,0048	0,1666	83,05	

HPLC METHOD

Assay	Weight of sample (g)	Area.	AA found in sample (mg/kg)	Average (mg/kg)
1-st	0,5209	142835	87,33	85,23 ± 2,86
2-nd	0,8872	176925	81,96	
3-rd	0,9305	252409	86,38	

Hình 3.46 So sánh kết quả định lượng AA trong mẫu thức ăn chăn nuôi bằng kỹ thuật so màu sử dụng AuNPs@Cs-SA@GO và bằng phương pháp HPLC

Những phát hiện này nhấn mạnh độ nhạy và độ chọn lọc vượt trội của vật liệu AuNPs@Cs-SA@GO, qua đó khẳng định hiệu quả của nó trong định lượng ascorbic acid bằng phương pháp so màu. Kết luận này được củng cố thêm thông qua phân tích

so sánh kết quả phát hiện ascorbic acid trong mẫu thức ăn chăn nuôi bằng cả phương pháp so màu và phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao. Theo đó, để phục vụ cho phân tích HPLC, một đường chuẩn đã được thiết lập với dải nồng độ ascorbic acid từ 1,59 đến 30,1 ppm, thu được phương trình hồi quy $S_area = 31435{,}92\ C_{AA} - 171{,}345$, với hệ số tương quan $R^2 = 0{,}999$. Kết quả thực nghiệm cho thấy sự phù hợp giữa hàm lượng ascorbic acid thu được từ phương pháp so màu (83,56 ± 0,79 mg/kg, hình 3.46A) và phân tích HPLC (85,23 ± 2.86 mg/kg, hình 3.46B), với độ sai lệch tương đối khoảng 1,40%. Những kết quả này xác nhận độ chính xác của phương pháp định lượng ascorbic acid bằng kỹ thuật so màu dựa trên AuNPs@Cs-SA@GO, đồng thời chứng minh tính ưu việt của nó đối với các ứng dụng thực tiễn.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Luận án đã nghiên cứu một cách hệ thống quá trình tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng các hệ vật liệu nanocomposite ba thành phần dựa trên nano kim loại quý (AuNPs, AgNPs), hạt cầu carbon và graphene oxide. Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm và phân tích thu được, luận án rút ra các kết luận chính sau:

Thứ nhất, luận án đã xây dựng thành công quy trình tổng hợp bốn hệ nanocomposite AgNPs@Cs-TA@GO, AgNPs@Cs-SA@GO, AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO bằng phương pháp vi sóng kết hợp khuấy siêu âm, sử dụng tannic acid và saponin vừa làm tác nhân khử ion kim loại, vừa làm tiền chất tạo hạt cầu carbon. Quy trình tổng hợp cho phép tạo ra các hệ vật liệu phân bố đồng đều và có độ ổn định keo cao (giá trị thế zeta âm lớn hơn -30 mV).

Thứ hai, các kết quả đặc trưng hóa lý bằng XRD, FT-IR, SEM, TEM/HR-TEM, EDS, DLS và TGA đã chứng minh rõ ràng sự hình thành cấu trúc nanocomposite ba thành phần. Trong các hệ vật liệu, các hạt AgNPs và AuNPs được neo giữ đồng nhất trên bề mặt hạt cầu carbon và phân tán hiệu quả trên nền graphene oxide. Hình ảnh HR-TEM cho thấy khoảng cách mạng tinh thể đặc trưng của mặt (111) của AgNPs và AuNPs, trong khi phân tích EDS và mapping nguyên tố xác nhận sự phân bố đồng đều của các nguyên tố Ag/Au, C và O. Các kết quả TGA cho thấy các vật liệu có độ bền nhiệt tốt, phù hợp cho các ứng dụng xúc tác và kháng khuẩn.

Thứ ba, luận án đã chứng minh được hiệu quả kháng khuẩn mạnh của các hệ nanocomposite ba thành phần đối với cả vi khuẩn Gram dương *S. aureus* và Gram âm *V. para*. Các vật liệu MNPs@Cs@GO thể hiện vùng ức chế vi khuẩn lớn, đạt 23,3 ÷ 49,3 mm tùy theo vật liệu và chủng vi khuẩn, với hiệu lực kháng khuẩn duy trì đến 48 giờ. So sánh với các vật liệu thành phần (AgNPs/AuNPs riêng lẻ, hạt Cs hoặc GO), các nanocomposite ba thành phần cho hiệu quả kháng khuẩn vượt trội, khẳng định rõ vai trò cộng hưởng giữa nano kim loại quý, carbon spheres và graphene oxide.

Thứ tư, các nanocomposite tổng hợp được thể hiện hoạt tính xúc tác peroxidase-like mạnh trong phản ứng oxy hóa 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine bởi hydrogen peroxide. Trên cơ sở này, luận án đã phát triển thành công các phương pháp phân tích so màu UV-Vis. Đối với ứng dụng định lượng hydrogen peroxide, hai vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO và AgNPs@Cs-SA@GO cho LOD đạt khoảng 0,2 ppm, khoảng tuyến tính rộng (0,6 ÷ 9,0 ppm) và độ lặp lại tốt (RSD ≤ 2,3%); kết quả phân tích hydrogen peroxide trong mẫu nước nuôi trồng thủy sản phù hợp với phương pháp chuẩn độ. Đối với ứng dụng định lượng ascorbic acid, các hệ AuNPs@Cs-TA@GO và AuNPs@Cs-SA@GO cho thấy độ nhạy cao, với giới hạn phát hiện lần lượt đạt 0,03 μM và 0,04 μM. Kết quả phân tích ascorbic acid trong sữa bột và thức ăn chăn nuôi cho sai số nhỏ và phù hợp với với kết quả phân tích bằng phương pháp HPLC, chứng minh độ tin cậy và khả năng ứng dụng thực tiễn của phương pháp đề xuất.

Tổng hợp các kết quả đạt được cho thấy luận án đã làm sáng tỏ mối quan hệ giữa cấu trúc - tính chất - hiệu năng ứng dụng của vật liệu nanocomposite MNPs@Cs@GO. Các kết quả nghiên cứu không chỉ đóng góp về mặt khoa học trong lĩnh vực vật liệu nano xúc tác và kháng khuẩn, mà còn mở ra tiềm năng ứng dụng trong phân tích môi trường, kiểm soát chất lượng thực phẩm và bảo vệ sức khỏe trong nuôi trồng thủy sản theo hướng bền vững.

2. Kiến nghị

Từ các kết quả đạt được, luận án kiến nghị tiếp tục mở rộng nghiên cứu theo hướng tối ưu hóa cấu trúc nanocomposite thông qua điều chỉnh tỷ lệ các pha và kiểm soát hình thái hạt nano. Bên cạnh đó, cần đánh giá hoạt tính của vật liệu composite trong các phản ứng xúc tác khác nhằm mở rộng phạm vi ứng dụng trong cảm biến và xử lý môi trường. Việc tích hợp vật liệu vào các nền tảng phân tích tiên tiến, như cảm biến giấy, vi lỏng hay điện cực nano, hứa hẹn tạo ra được các thiết bị phân tích nhanh và thân thiện người dùng. Ngoài ra, cần tiến hành các nghiên cứu về độc tính tế bào và độ bền của vật liệu trong điều kiện thực tế để chuẩn bị cho các bước triển khai pilot và ứng dụng quy mô lớn. Những hướng phát triển này sẽ góp phần hoàn thiện hơn nữa giá trị khoa học và tiềm năng ứng dụng của hệ vật liệu nanocomposite được nghiên cứu trong luận án.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA NGHIÊN CỨU SINH

I. Tạp chí

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

[2] **Thanh Long Phan**, Thanh Tho Le, Van-Dat Doan, Huynh Anh Vu Truong and Le Van Tan, "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.

[3] **Thanh Long Phan**, Thanh Tho Le, Van Dat Doan, Huynh Anh Vu Truong and Le Van Tan, "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.

[4] **Thanh Long Phan**, Thanh Tho Le, Van Dat Doan, Huynh Anh Vu Truong and Le Van Tan, "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.

II. 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 24-26/7/2025, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] R. L. Priya, B. S. Hariprasad, and S. G. Babu, “Shape dependency in catalysis : A comprehensive review on synthesis and design of facet-engineered metal oxide catalysts for efficient organic transformation,” *Mol. Catal.*, vol. 588, no. August 2025, pp. 115552, 2026, doi: 10.1016/j.mcat.2025.115552.

[2] A. L. Campaña, A. Saragliadis, P. Mikheenko, and D. Linke, “Insights into the bacterial synthesis of metal nanoparticles,” *Frontiers in Nanotechnology*, no. August, pp. 1-20, 2023, doi: 10.3389/fnano.2023.1216921.

[3] M. Obayedullah, S. Islam, and A. Khair, “A review on multifunctional applications of nanoparticles : Analyzing their multi-physical properties,” *Results in Surfaces and Interfaces*, vol. 21, no. August, pp. 100635, 2025, doi: 10.1016/j.rsurfi.2025.100635.

[4] H. T. Draviana, I. Fitriannisa, M. Khafid, and D. I. Krisnawati, “Size and charge effects of metal nanoclusters on antibacterial mechanisms,” *J. Nanobiotechnology*, vol. 3, pp. 1-34, 2023, doi: 10.1186/s12951-023-02208-3.

[5] X. Wang *et al.*, “Recent progress of noble metal-based nanozymes: structural engineering and biomedical applications,” *Nanoscale*, pp. 10557-10580, 2025, doi: 10.1039/d4nr05514d.

[6] R. Zhao, J. Xiang, B. Wang, L. Chen, and S. Tan, “Recent Advances in the Development of Noble Metal NPs for Cancer Therapy,” *Bioinorg Chem Appl*, vol. 2022, 2022, https://doi.org/10.1155/2022/2444516

[7] A. Badoni and J. Prakash, “Micro and Nano Engineering Noble metal nanoparticles and graphene oxide based hybrid nanostructures for antibacterial applications : Recent advances, synergistic antibacterial activities, and mechanistic approaches,” *Micro Nano Eng.*, vol. 22, no. January, pp. 100239, 2024, doi: 10.1016/j.mne.2024.100239.

[8] S. M. S. Bhakya and V. Ramalingam, “Metal nanoparticles synthesis : an

overview of different synthesis methods , mode of action and their biomedical application," *Discov Appl Sci,* vol. 7, no. 1079, 2025, https://doi.org/10.1007/s42452-025-07210-y.

[9] A. F. Burlec *et al.*, "Current Overview of Metal Nanoparticles ' Synthesis , Characterization , and Biomedical Applications , with a Focus on Silver and Gold Nanoparticles," *Pharmaceuticals*, vol. 16(10), no. 1410, 2024, https://doi.org/10.3390/ph16101410.

[10] J. Georgeous, N. Alsawaftah, and W. H. Abuwatfa, "Review of Gold Nanoparticles : Synthesis , Properties , Shapes , Cellular Uptake , Targeting , Release Mechanisms and Applications in Drug Delivery and Therapy," *Pharmaceutics*, vol. 16(10), no. 1332, 2024, https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16101332.

[11] N. H. Anh *et al.*, "Gold nanoparticle-based optical nanosensors for food and health safety monitoring: recent advances and future perspectives," *RSC Adv*, vol 12, pp. 10950-10988, 2022, doi: 10.1039/d1ra08311b.

[12] P. Dong, G. U. N. Lee, O. Id, B. Lee, and D. Gun, "Synergistic antibacterial activity of gold nanoparticles caused by apoptosis-like death," *J Appl Microbiol*, vol. 127, pp. 701-712, 2019, doi: 10.1111/jam.14357

[13] X. Zhan, J. Yan, H. Tang, and D. Xia, "Antibacterial Properties of Gold Nanoparticles in the Modification of Medical Implants : A Systematic Review," *Pharmaceutics*, vol. 14(12), no. 2654, 2022, https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14122654

[14] H. O. Khalifa and H. Alkhoori, "Beyond the glitter : gold nanoparticles as powerful weapons against multi-drug resistant pathogens," *Mol. Biosci.* no. August, pp. 1-16, 2025, doi: 10.3389/fmolb.2025.1612526.

[15] C. Umamaheswari, A. Lakshmanan, and N. S. Nagarajan, "Green synthesis, characterization and catalytic degradation studies of gold nanoparticles against

Congo Red and Methyl Orange," *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, 2017, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2017.10.017.

[16] R. H. Adnan, J. M. L. Madridejos, A. S. Alotabi, G. F. Metha, and G. G. Andersson, "A Review of State of the Art in Phosphine Ligated Gold Clusters and Application in Catalysis," *Advanced Science*, vol. 2105692, pp. 1-48, 2022, doi: 10.1002/advs.202105692.

[17] H. R. Ghorbani, "Green synthesis of gold nanoparticles," *Orient. J. Chem.*, vol. 31, no. 1, pp. 303-305, 2022, doi: 10.13005/ojc/310134.

[18] O. Co, I. J. Lithi, I. Ahmed, and A. M. Sarwaruddin, "A review on the green synthesis of metal (Ag, Cu, and Au) and metal oxide (ZnO, MgO, Co_3O_4, and TiO_2) nanoparticles using plant extracts for developing antimicrobial properties," *Nanoscale Adv*., pp. 2446-2473, 2025, doi: 10.1039/d5na00037h.

[19] K. K. Bharadwaj *et al.*, "Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Plant Extracts as Beneficial Prospect for Cancer Theranostics," *Molecules,* vol 26(21), no. 6389, 2021. doi: 10.3390/molecules26216389.

[20] H. Liu, M. Zhang, F. Meng, C. Su, and J. Li, "Polysaccharide-based gold nanomaterials : Synthesis mechanism , polysaccharide structure-effect , and anticancer activity," *Carbohydr. Polym.*, vol. 321, no. June, pp. 121284, 2023, doi: 10.1016/j.carbpol.2023.121284.

[21] C. E. A. Botteon *et al.*, "Biosynthesis and characterization of gold nanoparticles using Brazilian red propolis and evaluation of its antimicrobial and anticancer activities," *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1-16, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-81281-w.

[22] E. La Greca *et al.*, "Influence of Ni Addition on Au/CeO_2 Photocatalysts for Solar Photocatalytic H_2 Production by Glycerol Photoreforming," *Catalysts*, vol. 15(6), no. 555, 2025, https://doi.org/10.3390/catal15060555

[23] S. A. C. Carabineiro, "Special issue: Gold nanoparticles for catalytic

applications," *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 14, pp. 10-12, 2019, doi: 10.3390/app9142890.

[24] A. S. Alshammari, P. O. Box, and S. Alshammari, "Heterogeneous Gold Catalysis : From Discovery to Heterogeneous Applications Gold Catalysis : From Discovery to Applications," *Catalysts,* vol. 9(5), no. 402, 2019, doi: 10.3390/catal9050402.

[25] J. Guo, Y. Wang, D. Liu, R. Wan, and G. Han, "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Decorated by Fe_3O_4/GO with Enhanced Catalytic Activity," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 5, pp. 3505-3510, 2017, doi: 10.1166/jnn.2018.14640.

[26] A. Parmar, G. Kaur, S. Kapil, V. Sharma, and S. Sharma, "Novel biogenic silver nanoparticles as invigorated catalytic and antibacterial tool: A cleaner approach towards environmental remediation and combating bacterial invasion," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 238, pp. 121861, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121861.

[27] D. Version, "The mechanism of ethylene epoxidation," *Advances in Catalysis*, vol. 0564, no. 1987, pp. 265-321, 2022, doi: 10.1016/S0360-0564(08)60095-4.

[28] X. Liu, K. Gan, H. Liu, X. Song, and T. Chen, "Antibacterial properties of nano-silver coated PEEK prepared through magnetron sputtering," *Dent. Mater.*, pp. 1-13, 2017, doi: 10.1016/j.dental.2017.06.014.

[29] J. Joy, A. Krishnamoorthy, A. Tanna, V. Kamathe, R. Nagar, and S. Srinivasan, "Recent Developments on the Synthesis of Nanocomposite Materials via Ball Milling Approach for Energy Storage Applications," *Appl. Sci.*, vol. 12(18), no. 9312, 2022, https://doi.org/10.3390/app12189312.

[30] N. Tarasenka, "Laser ablation in liquids for shape-tailored synthesis of nanomaterials : status and challenges," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 16, pp. 1963-1997, 2025, https://doi.org/10.3762/bjnano.16.137.

[31] A. Al Otaify, “Review on Continuous-Wave Laser Ablation for Nanoparticle Production in Liquids,” *Plasmonics*, no. 0123456789, 2025, doi: 10.1007/s11468-025-03192-0.

[32] B. Freeland *et al.*, “Digitised Optimisation of Nanoparticle Synthesis via Laser Ablation: An Industry 4.0 Multivariate Approach for Enhanced Production,” *Processes*, vol. 13(2), no.388, 2025, https://doi.org/10.3390/pr13020388.

[33] S. Dawadi *et al.*, “Review Article Current Research on Silver Nanoparticles : Synthesis, Characterization, and Applications,” *Nanomaterials*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/6687290.

[34] E. G. Wrigglesworth, “The use of dual reductants in gold nanoparticle syntheses,” *RSC Advances*, pp. 45757-45762, 2017, doi: 10.1039/c7ra07724f.

[35] I. Ielo *et al.*, “Synthesis, Chemical–Physical Characterization, and Biomedical Applications of Functional Gold Nanoparticles: A Review,” *Molecules,* vol. 26(19), pp. 5823, 2021, https://doi.org/10.3390/molecules26195823.

[36] M. Gul, M. Kashif, S. Muhammad, S. Azizi, and H. Sun, “Various Methods of Synthesis and Applications of Gold-Based Nanomaterials : A Detailed Review,” *Crystal Growth & Design*, vol. 25(7), 2025, doi: 10.1021/acs.cgd.4c01687.

[37] M. A. El Bendary *et al.*, “Optimization of Bacillus subtilis NRC1 growth conditions using response surface methodology for sustainable biosynthesis of gold nanoparticles,” *Sci. Rep.*, pp. 1-14, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-25324-w.

[38] E. A. Loshchinina *et al.*, “Diversity of Biogenic Nanoparticles Obtained by the Fungi-Mediated Synthesis : A Review,” *Biomimetics*, vol. 8(1), pp. 1, 2023, https://doi.org/10.3390/biomimetics8010001.

[39] M. G. S. S. Al, B. A. Al Ofiry, F. A. A. Saad, A. Alnehia, and M. Q. A. Al Gunaid, “Silver nanoparticles biosynthesis using mixture of *Lactobacillus sp*.

and *Bacillus sp*. growth and their antibacterial activity," *Sci. Rep.*, pp. 1-12, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-59936-1.

[40] E. B. El Fadly *et al.*, "Mapping a sustainable approach : biosynthesis of lactobacilli-silver nanocomposites using whey-based medium for antimicrobial and bioactivity applications," *Microb. Cell Fact.*, pp. 1-23, 2024, doi: 10.1186/s12934-024-02428-8.

[41] L. M. Anaya-esparza *et al.*, "Plant-Based Extracts as Reducing , Capping , and Stabilizing Agents for the Green Synthesis of Inorganic Nanoparticles," *Resources*, vol. 13, pp. 70, 2024, https://doi.org/10.3390/resources13060070.

[42] M. Leng, H. Jiang, S. Zhang, and Y. Bao, "Green Synthesis of Gold Nanoparticles from Polygahatous Polysaccharides and Their Anticancer Effect on Hepatic Carcinoma through Immunoregulation," *ACS Omega*, vol. 9(19), pp. 0-7, 2024, doi: 10.1021/acsomega.4c01025.

[43] A. A. Jalil, "Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles as a colorimetric sensor for hydrogen peroxide †," *RSC Adv.,* pp. 6815-6822, vol. 14, 2024, doi: 10.1039/d3ra07775f.

[44] M. N. Rashed, E. Abdelrady, and T. M. Ghabrial, "Microwave assisted green synthesis of silver nanoparticles using *Trigonella Hamosa L* . plant extract for the photodegradation of some water pollutants," *Sci Rep,* vol. 15, pp. 37344, 2025, https://doi.org/10.1038/s41598-025-21112-4.

[45] Y. Tangjaideborisut, P. Shanmugam, A. Lim, T. Zheng, P. N. Nakorn, and S. Boonyuen, "Microwave-Assisted Biosynthesis of Quercetin-Stabilized Gold Nanoparticles with Enhanced Antibacterial and Catalytic Properties," *ACS omega*, vol. 10(17), 2025, doi: 10.1021/acsomega.4c10323.

[46] H. Wang, H. Wang, T. Li, J. Ma, K. Li, and X. Zuo, "Silver nanoparticles selectively deposited on graphene-colloidal carbon sphere composites and their application for hydrogen peroxide sensing," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol.

239, pp. 1205-1212, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.143.

[47] H. Tian, J. Liang, and J. Liu, “Nanoengineering Carbon Spheres as Nanoreactors for Sustainable Energy Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 50, pp. 1-30, 2019, doi: 10.1002/adma.201903886.

[48] H. Ren *et al.*, “Ocean green tide derived hierarchical porous carbon with bi-enzyme mimic activities and their application for sensitive colorimetric and fluorescent biosensing,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 312, no. January, p. 127979, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.127979.

[49] S. B. Sengel, H. Deveci, H. Bas, and V. Butun, “Carbon spheres as an efficient green catalysts for dehydrogenation of sodium borohydride in methanol,” *Catal. Commun.*, vol. 177, no. January, pP. 106650, 2023, doi: 10.1016/j.catcom.2023.106650.

[50] Z. Lou *et al.*, “Carbon Sphere Template Derived Hollow Nanostructure for Photocatalysis and Gas Sensing,” *Nanomaterials*, vol. 10(2), pp. 378, 2020, https://doi.org/10.3390/nano10020378.

[51] N. Abdulwali, J. Van Der Zalm, A. R. Thiruppathi, A. Khaleel, and A. Chen, “Applied Surface Science Microwave-assisted green synthesis of monodispersed carbon micro-spheres and their antibacterial activity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 642, no. July 2023, p. 158579, 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.158579.

[52] D. L. Oliveira *et al.*, “Synergistic Antibacterial Activity of Green Gold Nanoparticles and Tannin-Based Derivatives,” *BioChem*, vol. 2(4), pp. 269-279, 2022, https://doi.org/10.3390/biochem2040019.

[53] N. Akmal, C. Lah, and A. Kamaruzaman, “The physico-chemical and antimicrobial properties of nano ZnO functionalised tannic acid,” *Sci. Rep.*, pp. 1-18, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-69632-9.

[54] N. Photo, “A Comprehensive Review of Bimetallic Nanoparticle - Graphene

Oxide and Bimetallic Nanoparticle-Metal-Organic Framework," *Energies*, vol. 17(7), pp. 1646, 2024, https://doi.org/10.3390/en17071646.

[55] G. Sriram *et al.*, "Recent Progress Using Graphene Oxide and Its Composites for Supercapacitor Applications : A Review," I*norganics*, vol. 12(6), pp. 145, 2024, https://doi.org/10.3390/inorganics12060145.

[56] A. A. Menazea and M. K. Ahmed, "Synthesis and antibacterial activity of graphene oxide decorated by silver and copper oxide nanoparticles," *J. Mol. Struct.*, vol. 1218, p. 128536, 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128536.

[57] M. Cobos, I. De-La-Pinta, G. Quindós, M. J. Fernández, and M. D. Fernández, "One-step eco-friendly synthesized silver-graphene oxide/poly(vinyl alcohol) antibacterial nanocomposites," *Carbon N. Y.*, vol. 150, pp. 101-116, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.05.011.

[58] X. Zhang, Q. Sheng, and J. Zheng, "Preparation of Ag nanoparticles-Decorated Polydopamine-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites at a Gas-Liquid Interface for the Eletrochemical Sensing of H_2O_2," *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 21, pp. 5927-5933, 2018, doi: 10.1002/slct.201800882.

[59] N. M. Dat *et al.*, "Synthesis of silver/reduced graphene oxide for antibacterial activity and catalytic reduction of organic dyes," *Synth. Met.*, vol. 260, no. November 2019, pp. 116260, 2020, doi: 10.1016/j.synthmet.2019.116260.

[60] K. Pupel and M. Palys, "The Graphene Oxide/Gold Nanoparticles Hybrid Layers for Hydrogen Peroxide Sensing - Effect of the Nanoparticles Shape and Importance of the Graphene Oxide Defects for the Sensitivity," *Molecules*, vol. 30(3), pp. 533, 2025, https://doi.org/10.3390/molecules30030533.

[61] H. Chandra Joshi *et al*, "Silver-doped active carbon spheres and their application for microbial decontamination of water," *Heliyon*, vol. 8, no. 4, pp. e09209, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09209.

[62] M. P. M. K. T. M. M. S. P. Mthunzi-kufa, "Developments in Localized Surface

Plasmon Resonance," *Plasmonics*, vol. 20, pp. 5481-55202025, doi: 10.1007/s11468-024-02620-x.

[63] S. C. Shin *et al.*, "Optically tunable catalytic cancer therapy using enzyme-like chiral plasmonic nanoparticles," *Nat. Commun.*, 2025, doi: 10.1038/s41467-025-57716-7.

[64] A. Manuscript, "Prompting peroxidase-like activity of gold nanorod composites by localized surface plasmon resonance for fast colorimetric detection of prostate specific antigen,†" *Analyst*, 2018, doi: 10.1039/C8AN00664D.

[65] Y. Zhang *et al.*, "Materials Science in Semiconductor Processing AgNPs as efficient co-catalysts significantly improve the photocatalytic and antibacterial activities of $NaTaO_3$ nanofilms," *Mater. Sci. Semicond. Process*, vol. 166, no. July, pp. 107738, 2023, doi: 10.1016/j.mssp.2023.107738.

[66] C. Serafinelli, A. Fantoni, and E. C. B. A. Alegria, "Hybrid Nanocomposites of Plasmonic Metal Nanostructures and 2D Nanomaterials for Improved Colorimetric Detection," *Chemosensors*, vol. 10(7), pp. 237, 2022; https://doi.org/10.3390/chemosensors10070237.

[67] S. Wang *et al.*, "Disentangling the 'tip-effects' enhanced antibacterial mechanism of Ag nanoparticles," *Dalton Trans*, vol. 53, pp. 12281-12290, 2024, doi: 10.1039/d4dt01173b.

[68] T. P. Rafael, M. V Petri, E. Y. Valencia, P. H. C. Camargo, S. I. C. De Torresi, and B. Spira, "Photodiagnosis and Photodynamic Therapy Visible light plasmon excitation of silver nanoparticles against antibiotic-resistant *Pseudomonas aeruginosa*," *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, vol. 31, no. July, pp. 101908, 2020, doi: 10.1016/j.pdpdt.2020.101908.

[69] M. Saed, R. D. Ayivi, J. Wei, and S. O. Obare, "Gold nanoparticles antibacterial activity : Does the surface matter ?," *Colloid Interface Sci.*

Commun., vol. 62, no. March, pp. 100804, 2024, doi: 10.1016/j.colcom.2024.100804.

[70] S. Shahzadi, S. Fatima, Z. Shafiq, M. Ramzan, and S. Ashraf, "RSC Advances A review on green synthesis of silver nanoparticles (SNPs) using plant extracts : a multifaceted approach in photocatalysis, environmental," *RSC Adv.*, vol. 15, pp. 3858-3903, 2025, doi: 10.1039/d4ra07519f.

[71] E. Biehler and T. M. Abdel-fattah, "Glucose-Mediated Synthesis of Spherical Carbon Decorated with Gold Nanoparticles as Catalyst in a Hydrogen Generation Reaction," *Catalysts*, vol. 15(12), pp. 1141, 2025, https://doi.org/10.3390/catal15121141.

[72] S. Data *et al.*, "Traditional Applications of Tannin Rich Extracts Supported by Scientific Data: Chemical Composition, Bioavailability and Bioaccessibility," *Foods*, vol. 10(2), pp. 251, 2021; https://doi.org/10.3390/foods10020251.

[73] K. Sun, C. Chueh, M. Wu, T. Wu, and Y. Lin, "Facile Preparation of Tannic Acid-Gold Nanoparticles for Catalytic and Selective Detection of Mercury (II) and Iron (II) Ions in the Environmental Water Samples and Commercial Iron Supplement," *ACS omega*, no. Ii, 2024, doi: 10.1021/acsomega.4c05167.

[74] C. Gangwar, B. Yaseen, I. Kumar, N. K. Singh, and R. M. Naik, "Growth Kinetic Study of Tannic Acid Mediated Monodispersed Silver Nanoparticles Synthesized by Chemical Reduction Method and Its Characterization," *ACS omega*, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c03100.

[75] Mühlpfordt, H., "The preparation of colloidal gold particles using tannic acid as an additional reducing agent," *Experientia*, vol. 38, pp. 1127-1128, 1982, https://doi.org/10.1007/BF01955405.

[76] K. Ranoszek-soliwoda, E. Tomaszewska, and E. Socha, "The role of tannic acid and sodium citrate in the synthesis of silver nanoparticles," *J Nanopart Res,* vol. 19, pp. 273, 2017, https://doi.org/10.1007/s11051-017-3973-9.

[77] M. Xia *et al.*, “Tannin-Assisted Synthesis of Nanocomposites Loaded with Silver Nanoparticles and Their Multifunctional Applications,” *Biomacromolecules*, vol. 24(11), 2023, doi: 10.1021/acs.biomac.3c00737.

[78] N. H. Ibrahim *et al.*, “Green synthesis of silver nanoparticles and its environmental sensor ability to some heavy metals,” *BMC Chem.*, pp. 1-34, 2024, doi: 10.1186/s13065-023-01105-y.

[79] M. Adnan *et al.*, “Saponin-Derived Silver Nanoparticles from Phoenix dactylifera (Ajwa Dates) Exhibit Broad-Spectrum Bioactivities Combating Bacterial Infections,” *Antibiotics*, vol. 12, no. 9, 2023, doi: 10.3390/antibiotics12091415.

[80] L. R. Morales-juarez, M. D. L. G. Duran-casco, and M. A. Meraz-melo, “Easy synthesis of Au nanoparticles at low temperature using Saponin quillaja sp . and its photocatalytic activity,” *Materials Letters*, vol. 363, no. March, pp. 1-4, 2024, doi: 10.1016/j.matlet.2024.136237.

[81] X. Yuan *et al.*, “activity for biosensing and disease therapy applications,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 13, pp. 1599-1618, 2025, doi: 10.1039/d4tb02315c.

[82] A. Tripathi, S. S. Rautela, and P. Kumari, “biomedical research,” *RSC Adv.,* vol. 15, pp. 39092-39122, 2025, doi: 10.1039/d5ra04765j.

[83] D. Franco *et al.,* “Metal-Based Nanoparticles : Antibacterial Mechanisms and Biomedical Application,” *Microorganisms*, vol. 10(9), pp. 17782022, https://doi.org/10.3390/microorganisms10091778.

[84] Y. Cao *et al.*, “A review of advances & potential of applying nanomaterials for bio fi lm inhibition,” *npj Clean Water*, 2024, doi: 10.1038/s41545-024-00423-5.

[85] D. Press, “Surface ligand controls silver ion release of nanosilver and its antibacterial activity against *Escherichia coli*,” *Int J Nanomedicine*, 2017, doi: 10.2147/IJN.S132327. eCollection 2017.

[86] T. Thi *et al.*, “Synergistic Antibacterial Activity of Silver-Loaded Graphene Oxide towards *Staphylococcus Aureus* and *Escherichia Coli,*” *Nanomaterials,* vol. 10(2), pp. 366, 2020, https://doi.org/10.3390/nano10020366.

[87] D. Wang, “Carbon-based nanomaterials with higher specific surface area: more expensive but more effective,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 13, pp. 7118-7128, 2025, doi: 10.1039/d4tb02778g.

[88] N. Sher *et al.*, “Comparative Study of Antimicrobial Activity of Silver, Gold, and Silver/Gold Bimetallic Nanoparticles Synthesized by Green Approach,” *Molecules*, vol. 27, no. 22, pp. 1-24, 2022, doi: 10.3390/molecules27227895.

[89] P. Roja, M. Eswarudu, P. Ravishankar, and P. Srinivasu, “Asian Journal of Pharmaceutical Research and Development,” *Asian J. Pharm. Res. Dev.*, vol. 10, no. 2, pp. 59-76, 2022.

[90] A. S. Rodrigues *et al.*, “Advances in silver nanoparticles: a comprehensive review on their potential as antimicrobial agents and their mechanisms of action elucidated by proteomics,” *Front. Microbiol.*, vol. 15, no. July, 2024, doi: 10.3389/fmicb.2024.1440065.

[91] N. Heine *et al.*, “Anti-biofilm properties of laser-synthesized, ultrapure silver-gold-alloy nanoparticles against *Staphylococcus aureus*,” *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, pp. 1-15, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-53782-x.

[92] M. Hajfathalian *et al.*, “Theranostic gold-in-gold cage nanoparticles enable photothermal ablation and photoacoustic imaging in biofilm-associated infection models,” *J. Clin. Invest.*, vol. 133, no. 21, pp. 1-15, 2023, doi: 10.1172/JCI168485.

[93] L. Hochvaldová *et al.*, “*E. coli* and *S. aureus* resist silver nanoparticles via an identical mechanism, but through different pathways,” *Commun. Biol.*, vol. 7, no. 1, pp. 1-10, 2024, doi: 10.1038/s42003-024-07266-3.

[94] R. Factors, “Risk Factors and Effects of Climate Lag on *Vibrio*

Parahaemolyticus Infection in Eastern Coastal Cities of China: A Study Based on Hangzhou City," *Foods*, vol. 13(13), pp. 2116, 2024; https://doi.org/10.3390/foods13132116.

[95] C. Vanlalveni *et al.*, "A review of microbes mediated biosynthesis of silver nanoparticles and their enhanced antimicrobial activities," *Heliyon*, vol. 10, no. 11, pp. e32333, 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e32333.

[96] M. F. Saad, M. M. Elsayed, M. Khder, A. S. Abdelaziz, and A. S. El-Demerdash, "Biocontrol of multidrug resistant pathogens isolated from fish farms using silver nanoparticles combined with hydrogen peroxide insight to its modulatory effect," *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, pp. 1-13, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-58349-4.

[97] P. He, W. Wang, and W. Jian, "Antibacterial activity against pathogenic Vibrio and cytotoxicity on human hepatocyte of nano-silver prepared by polysaccharide-protein complexes," *Front. Microbiol.*, vol. 15, no. October, pp. 1-8, 2024, doi: 10.3389/fmicb.2024.1416844.

[98] V. Sadsri, T. Trakulsujaritchok, M. Tangwattanachuleeporn, V. P. Hoven, and P. Na Nongkhai, "Simple Colorimetric Assay for *Vibrio parahaemolyticus* Detection Using Aptamer-Functionalized Nanoparticles," *ACS Omega*, vol. 5, no. 34, pp. 21437-21442, 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01795.

[99] D. Desmieta *et al.*, "Characterization of Gold Nanoparticle (NP-Au) Biosynthesis with Bioreductor Chaetoceros calcitrans as a Disease Inhibitory Power of AHPND in Vannamei Shrimp (Litopenaeus vannamei)," *J. Aquac. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 142-150, 2024, doi: 10.20473/joas.v9i2.61961.

[100] M. T. Kamble *et al.*, "Bimetallic nanoparticles with sulfated galactan eliminate *Vibrio parahaemolyticus* in shrimp Penaeus vannamei," *Fish Shellfish Immunol.*, vol. 151, no. May, p. 109753, 2024, doi: 10.1016/j.fsi.2024.109753.

[101] R. Lavecchia, J. B. García-Martínez, J. E. Contreras-Ropero, A. F. Barajas-

Solano, and A. Zuorro, “Antibacterial and Photocatalytic Applications of Silver Nanoparticles Synthesized from Lacticaseibacillus rhamnosus,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 25, no. 21, 2024, doi: 10.3390/ijms252111809.

[102] P. H. Ng *et al.*, “Hydrogen peroxide as a mitigation against Microcystis sp . bloom,” *Aquaculture*, vol. 577, no. March, pp. 739932, 2023, doi: 10.1016/j.aquaculture.2023.739932.

[103] D. Hou, Z. Lin, J. Zhou, Y. Xue, and C. Sun, “Germicidal effect of hydrogen peroxide nano-silver ion composite disinfectant and its effect on the microbial community of shrimp intestine and rearing water,” *Mar. Sci.* no. June, pp. 1-13, 2023, doi: 10.3389/fmars.2023.1189013.

[104] C. Li, X. Zhang, L. Zhao, and S. Liu, “Multi-omics profiling reveals the molecular mechanisms of - H_2O_2 -induced detrimental effects on Thamnaconus septentrionalis,” *BMC Genomics*, 2024, doi: 10.1186/s12864-024-10903-0.

[105] Y. Ren *et al.*, “Research progress and applications of iron-based nanozymes in colorimetric sensing of agricultural pollutants,” *Biosensors and Bioelectronics* vol. 271, no. July 2024, 2025, https://doi.org/10.1016/j.bios.2024.116999.

[106] H.Xiuqing *et al.*, “Iron-Coordinated L-Lysine–Based Nanozymes with High Peroxidase-like Activity for Sensitive Hydrogen Peroxide and Glucose Detection,” *Polymers*, vol. 15(14), pp. 3002, 2023, https://doi.org/10.3390/polym15143002.

[107] Y. Huang, J. Ren, and X. Qu, “Nanozymes : Classi fi cation , Catalytic Mechanisms , Activity Regulation , and Applications,” *Chemical Reviews*, vol. 19(6), 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00672.

[108] X. Ma *et al.*, “Talanta Nanozyme biosensors: Catalytic mechanism , activity regulation , signal amplification and application in food analysis,” *Talanta*, vol. 296, no. May 2025, pp. 128398, 2026, doi: 10.1016/j.talanta.2025.128398.

[109] A. Hasnat, S. Hasan, S. Bano, and S. Sultana, “Development of nanozyme

based sensors as diagnostic tools in clinic applications : a review," *J. Mater. Chem. B*, vol. 11, 2023, doi: 10.1039/d3tb00451a.

[110] Y. Zhai, Y. Li, X. Huang, J. Hou, H. Li, and S. Ai, "Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Colorimetric and ratiometric fluorescent dual-mode sensitive detection," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 275, p. 121187, 2022, doi: 10.1016/j.saa.2022.121187.

[111] J. Lykkesfeldt and A. C. Carr, "Vitamin C," *Adv Nutr*, vol. 15, no. November 2023, pp. 2023-2025, 2024, doi: 10.1016/j.advnut.2023.100155.

[112] A. Alberts, E. Moldoveanu, A. Niculescu, and A. M. Grumezescu, "Vitamin C : A Comprehensive Review of Its Role in Health , Disease Prevention , and Therapeutic Potential," *Molecules*, vol. 30(3), pp. 748, 2025. doi: 10.3390/molecules30030748.

[113] L. Vinícius *et al.*, "Direct analysis of ascorbic acid in food beverage samples by flow injection analysis using reduced graphene oxide sensor," *Food Chem.*, vol. 319, no. March, p. 126509, 2020, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.126509.

[114] D. Njus, P. M. Kelley, Y. Tu, and H. B. Schlegel, "Free Radical Biology and Medicine Ascorbic acid : The chemistry underlying its antioxidant properties," *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 159, no. July, pp. 37-43, 2020, doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2020.07.013.

[115] T. Li *et al.*, "Mechanism of vitamin C alleviating the immunotoxicity of 17α-methyltestosterone in Carassius auratus," *BMC Genomics*, vol. 25(1), pp. 1068, 2024. doi: 10.1186/s12864-024-10967-y.

[116] F. Susa and R. Pisano, "Advances in Ascorbic Acid (Vitamin C) Manufacturing : Green Extraction Techniques from Natural Sources," *Processes*, vol. 11(11), pp. 3167, 2023; https://doi.org/10.3390/pr11113167.

[117] R. M. Muhiebes, F. Fazeli, I. Amini, and V. Azizkhani, "An overview of recent advances in the detection of ascorbic acid by electrochemical techniques," *J.*

Electrochem. Sci. Eng, vol. 12, no. 6, pp. 1081-1098, 2022, http://dx.doi.org/10.5599/jese.1561.

[118] C. Maxima, "New analytical methods for the determination of ascorbic acid content in aqueous extracts of flesh, peel and seeds of pumpkin (Cucurbita maxima)," *Bull. Chem. Soc. Ethiop*, vol. 36, no. 2, pp. 277-290, 2022, https://dx.doi.org/10.4314/bcse.v36i2.3.

[119] X. Li *et al.*, "Recent advances in detection techniques for vitamin analysis: A comprehensive review," *Food Chemistry: X*, vol. 26, no. January, 2025, https://doi.org/10.1016/j.fochx.2025.102226.

[120] Z. Chi, "nanozymes with peroxidase-like activity," *Analysts*, pp. 487-506, vol. 148, 2023, doi: 10.1039/d2an01850k.

[121] L. Kang and M. Zhu, "An efficient Au catalyst supported on hollow carbon spheres for acetylene hydrochlorination," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 55, pp. 31812-31818, 2019, doi: 10.1039/c9ra06989e.

[122] S. O. Pereira, T. Trindade, and A. Barros-Timmons, "Biofunctional polymer coated Au nanoparticles prepared via RAFT-assisted encapsulating emulsion polymerization and click chemistry," *Polymers (Basel).*, vol. 12, no. 7, pp. 1-18, 2020, doi: 10.3390/polym12071442.

[123] E. O. Kazancioglu, M. Aydin, and N. Arsu, "Photochemical synthesis of nanocomposite thin films containing silver and gold nanoparticles with 2-thioxanthone thioacetic acid-dioxide and their role in photocatalytic degradation of methylene blue," *Surfaces and Interfaces*, vol. 22, p. 100793, 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100793.

[124] J. Peng and D. Tang, "Fabrication of Au-polymer hybrid colloids via a pH-modulated *in situ* reduction process for improved catalytic activity," *SN Appl. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 0-6, 2023, doi: 10.1007/s42452-022-05252-0.

[125] Q. Zhang *et al.*, "Differential insulin response characteristics of graphene

oxide-gold nanoparticle composites under varied synthesis conditions," *PLoS One*, vol. 20, no. 1, pp. 1-10, 2025, doi: 10.1371/journal.pone.0317126.

[126] X. Fan, Y. Bao, Y. Chen, X. Wang, S. L. W. On, and J. Wang, "Synthesis of β-Cyclodextrin@gold Nanoparticles and Its Application on Colorimetric Assays for Ascorbic Acid and *Salmonella* Based on Peroxidase-like Activities," *Biosensors*, vol. 14, no. 4, 2024, doi: 10.3390/bios14040169.

[127] L. Zhu, Q. Q. Xu, J. Guo, S. L. Niu, B. N. Lu, and J. Z. Yin, "*In situ* growth of Ag nanoparticles on pristine graphene and their applications in conductive ink," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 25, no. 5, pp. 1-14, 2023, doi: 10.1007/s11051-023-05751-0.

[128] M. Palomba, G. Carotenuto, M. G. Raucci, A. Ruotolo, and A. Longo, "Sustainable Eco-Friendly Synthesis of Gold Nanoparticles Anchored on Graphene Oxide: Influence of Reductant Concentration on Nanoparticle Morphology," *Materials (Basel).*, vol. 18, no. 13, pp. 1-12, 2025, doi: 10.3390/ma18133003.

[129] S. Hosny, G. A. Gaber, M. S. Ragab, M. A. Ragheb, M. Anter, and L. Z. Mohamed, "A Comprehensive Review of Silver Nanoparticles (AgNPs): Synthesis Strategies, Toxicity Concerns, Biomedical Applications, AI-Driven Advancements, Challenges, and Future Perspectives," *Arab. J. Sci. Eng.*, 2025, doi: 10.1007/s13369-025-10612-0.

[130] T. Chopra and R. Parkesh, "Microwave-Assisted Synthesis of Functionalized Carbon Nanospheres Using Banana Peels : pH-Dependent Synthesis, Characterization , and Selective Sensing Applications," *ACS omega,* 2024, doi: 10.1021/acsomega.3c07544.

[131] W. Cao, D. Li, S. Zhang, J. Ren, X. Liu, and X. Qi, "Synthesis of hierarchical porous carbon sphere via crosslinking of tannic acid with Zn^{2+} for efficient adsorption of methylene blue," *Arab. J. Chem.*, vol. 16, no. 10, pp. 105122, 2023, doi: 10.1016/j.arabjc.2023.105122.

[132] J. J. Seong *et al*, "Microwave-assisted solvothermal synthesis of nanostructured Ga-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte with enhanced densification and Li-ion conductivity," *Heliyon*, vol. 10(16), pp. 1-16, 30 August 2024, e36206, 2022, https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36206.

[133] K. Y. Lim and K. Y. Foo, "One-step synthesis of carbonaceous adsorbent from soybean bio-residue by microwave heating : Adsorptive , antimicrobial and antifungal behavior," *Environ. Res.*, vol. 204, no. August 2021, pp. 112044, 2022, doi: 10.1016/j.envres.2021.112044.

[134] M. Chen, B. Yang, J. Zhu, H. Liu, X. Zhang, and X. Zheng, "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.

[135] D. V Ratova *et al.*, "Green and Sustainable Ultrasound-Assisted Anodic and Their Antioxidant Properties," *Molecules,* vol. 28(7), 3238, 2023,; https://doi.org/10.3390/molecules28073238.

[136] Y. Bao, X. Hua, H. Ran, J. Zeng, and F. Wu, "Metal-doped carbon nanoparticles with intrinsic peroxidase-like activity for colorimetric detection of H_2O_2 and glucose," *J. Mater. Chem. B*, pp. 296-304, vol. 7, 2019, doi: 10.1039/c8tb02404a.

[137] H. Ullah, X. Zhang, W. Sun, I. Ahmad, and I. Rabbani, "Silver–zinc oxide-doped hydroxyapatite nanocomposite: an efficient peroxidase nanozyme for the colorimetric detection of ascorbic acid," *RSC Adv.*, pp. 30302-30311, vol. 15, 2025, doi: 10.1039/d5ra04709a.

[138] H. Ye *et al.*, "Colorimetric assay based on $NiCo_2S_4$@N,S-rGO nanozyme for sensitive detection of H_2O_2 and glucose in serum and urine samples†," *RSC Adv.*, pp. 20838-20849, vol 2, 2022, doi: 10.1039/d2ra03444a.

[139] S. Morteza *et al.*, "Iron pyrite nanocrystals as a sustainable nanozyme for

colorimetric detection of ceftriaxone sodium in environmental samples," *Sci Rep*, vol 15, 21243 , 2025. https://doi.org/10.1038/s41598-025-01998-w.

[140] 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 Nanobiotechnol,* vol. 21, pp. 185 2023, https://doi.org/10.1186/s12951-023-01946-8.

[141] Sharma, M. K., & Kumar, K., "To Perform Assay of Hydrogen Peroxide (Redox Titration) By Permanganatometry And Standardization Of Titrant," *Noble Science Press*, p. 85, 2022, doi: 10.52458/9789391842512.nsp2022.eb.asu.ch-16..

[142] Y. Zhang *et al.*, "Smartphone-assisted Ce-POM/CuBTC peroxidase-like colorimetric detection of H_2O_2 and ascorbic acid in food samples," *Food Chem.*, vol. 492, no. P1, p. 145351, 2025, doi: 10.1016/j.foodchem.2025.145351.

[143] F. Wu *et al.*, "A High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection Method Developed for the Sensitive Determination of Ascorbic Acid: Validation, Application, and Comparison with Titration, Spectrophotometric, and High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection Methods," *Foods*, vol. 12, no. 16, Aug. 2023, doi: 10.3390/foods12163100.

[144] M. M. S. M. Sabee, M. S. Awang, Y. Bustami, and Z. A. A. Hamid, "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.

[145] S. Vijayaram, H. Razafindralambo, Y. Zhang, and S. Seerangaraj, "Applications of Green Synthesized Metal Nanoparticles - a Review," *Biol. Trace Elem. Res.*, no. 0123456789, 2023, doi: 10.1007/s12011-023-03645-9.

[146] K. K. I. V. S. A. Kasthuri, “Green synthesis of metal nanoparticles from three medicinal plants : a review of environmental and health applications,” *Discov. Catal.*, 2025, doi: 10.1007/s44344-025-00007-6.

[147] Cynthia A. Gwada *et al.*, “Phytochemical-assisted synthesis, optimization, and characterization of silver nanoparticles for antimicrobial activity†,” *RSC Adv*., vol. 15, pp. 14170-14181, 2025, doi: 10.1039/d4ra08900f.

[148] S. Mazhar, S. Hyder, B. S. Khan, A. S. Gondal, and R. Ahmed, “Green synthesis of silver nanoparticles using guava leaves : an effective strategy to control chilli fruit rot disease,” *BMC Plant Biol,* vol. 25, pp. 499, 2025, https://doi.org/10.1186/s12870-025-06528-4.

[149] A. M. A. Hafeez, M. Abdel, and H. Abdel, “Green synthesis of Ag/AgCl nanoparticles using Jatropha seed extract for photocatalytic degradation and antibacterial treatment of petroleum industry wastewater,” *Discov Sustain,* vol. 6, pp. 906, 2025, https://doi.org/10.1007/s43621-025-01139-3.

[150] A. Jabbar, A. Abbas, N. Assad, and M. Naeem-ul-hassan, “A highly selective Hg^{2+} colorimetric sensor and antimicrobial agent based on green synthesized silver nanoparticles using *Equisetum diffusum* extract,” *RSC Adv*. pp. 28666-28675, vol 13, 2023, doi: 10.1039/d3ra05070j.

[151] B. R. Joshi, M. M. Hakim, and I. C. Patel, “The biological active compounds and biological activities of Desmodium species from Indian region : a review,” *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, pp. 1-12, 2023, doi: 10.1186/s43088-022-00339-4.

[152] S. Kaabipour and S. Hemmati, “Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Green , sustainable , and room-temperature synthesis of silver nanowires using tannic acid - Kinetic and parametric study,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 641, no. February, pp. 128495, 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128495.

[153] D. H. Nguyen *et al.*, “Evaluation of saponin - rich / poor leaf extract - mediated silver nanoparticles and their antifungal capacity,” *Green Processing and Synthesis*, pp. 429-439, vol. 9, no. 1, 2020, , https://doi.org/10.1515/gps-2020-0044.

[154] S. Dybkova *et al.*, “Aqueous dispersions of ‘ green ’ silver nanoparticles for eco-applications : Synthesis , structure and biosafety,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 415, no. October, 2024, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126319.

[155] J. Zhang, D. Zhang, H. Zhu, and Z. Xie, “In-situ TiB_2 reinforced Al-4Cu matrix composites synthesized through microwave and conventional heating methods : Thermodynamics , dynamics and mechanical properties,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 270, no. May, pp. 124843, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124843.

[156] S. Wang, Y. Han, Y. Luo, Y. Ma, J. Zhang, and B. Tian, “Au thorn-decorated TiO_2 hierarchical microspheres with superior photocatalytic bactericidal activity under red and NIR light irradiation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 910, pp. 164485, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164485.

[157] O. Magdalena, J. Szaleniec, A. Gibała, J. Stali, P. Zeliszewska, and J. Drukała, “Biocidal Activity of Tannic Acid-Prepared Silver Nanoparticles towards Pathogens Isolated from Patients with Exacerbations of Chronic Rhinosinusitis,” *Int. J. Mol. Sci*., vol. 23(23), pp. 15411, 2022, https://doi.org/10.3390/ijms232315411.

[158] E. Pump *et al.*, “Tannic Acid-Stabilized Silver Nanoparticles Used in Biomedical Application as an Effective Antimelioidosis and Prolonged,” *Molecules*, vol. 26(4), pp. 1004, 2021, https://doi.org/10.3390/molecules26041004.

[159] A. Ali *et al.*, “Single-Step Green Synthesis of Highly Concentrated and Stable Colloidal Dispersion of Core-Shell Silver Nanoparticles and Their

Antimicrobial and Ultra-High Catalytic Properties," *Nanomaterials*, vol. 11(4), pp. 1007, 2021, https://doi.org/10.3390/nano11041007.

[160] S. Jan, "Enhancing the antimicrobial activity of silver nanoparticles against eskape bacteria and emerging fungal pathogens by using *tea* extracts," *Nanoscale Adv.,* vol 5, 2023, doi: 10.1039/d3na00220a.

[161] A. Lange *et al.*, "Nanocomposites of Graphene Oxide-Silver Nanoparticles for Enhanced Antibacterial Activity: Mechanism of Action and Medical Textiles Coating," *Materials (Basel).*, vol. 15, no. 9, 2022, doi: 10.3390/ma15093122.

[162] H. Jin, M. Cai, and F. Deng, "Antioxidation Effect of Graphene Oxide on Silver Nanoparticles and Its Use in Antibacterial Applications," *Polymers (Basel).*, vol. 15, no. 14, 2023, doi: 10.3390/polym15143045.

[163] N. Ezzat, M. A. Hefnawy, S. S. Medany, R. M. El Sherif, and S. A. Fadlallah, "Green synthesis of Ag nanoparticle supported on graphene oxide for efficient nitrite sensing in a water sample," *Sci. Rep.*, pp. 1-12, 2023, doi: 10.1038/s41598-023-46409-0.

[164] M. Haris *et al.*, "Microwave-assisted green synthesis and antimicrobial activity of silver nanoparticles derived from a supercritical carbon dioxide extract of the fresh aerial parts of Phyllanthus niruri L," *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, vol. 16, no. December, pp. 2967-2976, 2017, doi:10.4314/tjpr.v16i12.22.

[165] N. L. Sheeba and S. M. Sundar, "Next Nanotechnology Critical evaluation of silver nanoparticles synthesized at room temperature / microwave irradiation : A green approach," *Next Nanotechnol.*, vol. 6, no. September 2023, pp. 100083, 2024, doi: 10.1016/j.nxnano.2024.100083.

[166] G. Ramezani, I. Stiharu, T. G. M. Van De Ven, and V. Nerguizian, "Optimizing Graphene Oxide Content in Cellulose Matrices : A Comprehensive Review on Enhancing the Structural and Functional Performance of Composites," pp.

1827-1856, 2024.

[167] S. Khorrami, Z. Abdollahi, G. Eshaghi, A. Khosravi, E. Bidram, and A. Zarrabi, “An Improved Method for Fabrication of Ag-GO Nanocomposite with Controlled Anti-Cancer and Anti-bacterial Behavior; A Comparative Study,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1-10, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-45332-7.

[168] S. Kumari *et al.*, “A Novel Synthesis of the Graphene Oxide-Silver (GO-Ag) Nanocomposite for Unique Physiochemical Applications,” *ACS omega*, 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03976.

[169] T. Tene *et al.*, “A Facile and Green Approach for the Preparation of Silver Nanoparticles on Graphene Oxide with Favorable Antibacterial Activity,” *Nanomaterials*, vol. 14(17), pp. 1455, 2024, https://doi.org/10.3390/nano14171455.

[170] T. Tuong *et al.*, “Prismatic Silver Nanoparticles Decorated on Graphene Oxide Sheets for Superior Antibacterial Activity,” *Pharmaceutics*, vol. 14(5), pp. 924, 2022, https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14050924.

[171] O. Srichaiyapol *et al.*, “TA-AgNPs/Alginate Hydrogel and Its Potential Application as a Promising Antibiofilm Material against Polymicrobial Wound Biofilms Using a Unique Biofilm Flow Model,” *Microorganisms*, vol. 10(11), pp. 2279, 2022, https://doi.org/10.3390/microorganisms10112279.

[172] N. Sharma, M. Kouser, B. Chowhan, J. Kour, and M. Gupta, “Ag and Ce nanoparticles supported on silane-modified nitrogen-doped mesoporous carbon (Ag, Ce@SNC/A1SCA) obtained through green approach as heterogeneous catalyst towards the synthesis of 3 , 4-disubsti - tuted isoxazol-5 (4H) -one and polyhydroquinoline derivatives,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 307, no. January, pp. 128126, 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.128126.

[173] K. Perveen *et al.*, “Microwave-assisted rapid green synthesis of gold nanoparticles using seed extract of *trachyspermum ammi*: Ros mediated

biofilm inhibition and anticancer activity," *Biomolecules*, vol. 11, no. 2, pp. 1-16, 2021, doi: 10.3390/biom11020197.

[174] S. Ayyanaar and M. Palsamy, "Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects One-pot biogenic synthesis of gold nanoparticles @ saponins niosomes : Sustainable nanomedicine for antibacterial, anti-inflammatory and anticancer therapeutics," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 676, no. PA, pp. 132229, 2023, doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.132229.

[175] L. Xu *et al.*, "Facile-prepared Fe / Mn co-doped biochar is an efficient catalyst for mediating the degradation of aqueous ibuprofen via catalytic ozonation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 461, no. January, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.142028.

[176] S. Islam, "A Review on Common Methods for Characterizing Graphene Oxide (GO)," *Asian Journal of Applied Chemistry Research*, vol. 4, no. 2, pp. 18, 2019, doi: 10.9734/AJACR/2019/v4i230109.

[177] P. Viprya and D. Kumar, "Study of Different Properties of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO)†," *Eng. Proc.*, vol. 59(1), pp. 84, 2023; https://doi.org/10.3390/engproc2023059084.

[178] N. A. Guliyeva, R. G. Abaszade, E. A. Khanmammadova, and E. M. Azizov, "Synthesis and analysis of nanostructured graphene oxide," *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, vol. 15, no. 1, pp. 23-30, 2023, https://doi.org/10.15251/JOBM.2023.151.23.

[179] H. Kaftelen-odabas, "Evaluation of morphological, structural, thermal, electrical, and chemical composition properties of graphene oxide, and reduced graphene oxide obtained by sequential reduction methods," *Carbon Trends*, vol. 17, no. November, 2024, doi: 10.1016/j.cartre.2024.100429.

[180] Y. Bao, C. Tian, H. Yu, J. He, K. Song, and J. Guo, "*In Situ* Green Synthesis

of Graphene Oxide-Silver Nanoparticles Composite with Using Gallic Acid," *Sec. Green and Sustainable Chemistry*, vol. 10, no. April, pp. 1-11, 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.905781.

[181] M. Milenkovi and M. Budimir, "Study of Graphene Oxide and Silver Nanowires Interactions and Its Association with Electromagnetic Shielding Effectiveness," *Int. J. Mol. Sci*., vol. 25(24), pp. 13401, 2024, https://doi.org/10.3390/ijms252413401.

[182] S. Pasieczna-patkowska and M. Cichy, "Application of Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy in Characterization of Green Synthesized Nanoparticles," *Molecules*, vol. 30(3), pp. 684, 2025, https://doi.org/10.3390/molecules30030684.

[183] Y. Hao, N. Zhang, J. Luo, and X. Liu, "Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Tannic Acid with Improved Catalytic Performance Towards the Reduction of Methylene Blue," *Nano*, vol. 13, no. 1, pp. 1-13, 2018, doi: 10.1142/S1793292018500030.

[184] Z. Algarni *et al.*, "Enhanced oily wastewater treatment : silver nanoparticles - coated graphene oxide / MXene nanocomposite membranes," *Appl. Water Sci.*, vol. 15, no. 6, pp. 1-18, 2025, doi: 10.1007/s13201-025-02459-5.

[185] V. B. Zala, R. S. Shukla, A. Bafekry, S. K. Gupta, and P. N. Gajjar, "Applied Surface Science In silico study of adsorption of oxide gases by MN 4 (M = Be , Mg) monolayers," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 605, no. August, p. 154711, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154711.

[186] J. C. Bhangoji, S. Sahoo, A. K. Satpati, and S. S. Shendage, "Facile and green synthesis of silver nanoparticle-reduced graphene oxide composite and its application as nonenzymatic electrochemical sensor for hydrogen peroxide," *Curr. Chem. Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 295-308, 2021, doi: 10.5267/J.CCL.2021.3.002.

[187] J. B. S. Hamm, A. Ambrosi, L. D. Pollo, N. R. Marcilio, and I. C. Tessaro, “Thin polymer layer-covered porous alumina tubular membranes prepared via a dip-coating / phase-inversion process,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 265, no. March, pp. 124511, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124511.

[188] B. Vimalanathan *et al.*, “Composites of Reduced Graphene Oxide Based on Silver Nanoparticles and Their Effect on Breast Cancer Stem Cells,” *Bioengineering*, vol. 12(5), pp. 508, 2025; https://doi.org/10.3390/bioengineering12050508.

[189] G. Geng and P. Chen, “RSC Advances protocol and their interesting two-stage catalytic,” *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 51838-51846, 2017, doi: 10.1039/C7RA11188F.

[190] A. A. Taha, A. D. Faisal, A. Shaimaa Yousif, and M. M. F. Al-Halbosiy, “Antimicrobial activity of locally synthesized carbon nanosphere on some pathogenic species of bacteria and parasites,” *Baghdad Sci. J.*, vol. 18, no. 1, pp. 1-6, 2021, doi: 10.21123/bsj.2021.18.1.0001.

[191] H. Mohammed *et al.*, “Antimicrobial Mechanisms and Effectiveness of Graphene and Graphene-Functionalized Biomaterials. A Scope Review,” *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 8, no. May, 2020, doi: 10.3389/fbioe.2020.00465.

[192] C. Scott, N. H. Wisdom, K. Coulter, S. Bardin, J. L. Strap, and L. Trevani, “Interdisciplinary Undergraduate Laboratory for an Integrated Chemistry/Biology Program: Synthesis of Silver Nanoparticles (AgNPs)-Cellulose Composite Materials with Antimicrobial Activity,” *J. Chem. Educ.*, vol. 100, no. 4, pp. 1446-1454, 2023, doi: 10.1021/acs.jchemed.2c00712.

[193] M. Galaburda *et al.*, “Ag-Containing Carbon Nanocomposites: Physico-Chemical Properties and Antimicrobial Activity,” *Sustain.*, vol. 15, no. 24, 2023, doi: 10.3390/su152416817.

[194] N. Srikhao, S. Theerakulpisut, P. Chindaprasirt, M. Okhawilai, R. Narain, and P. Kasemsiri, “Green synthesis of nano silver-embedded carboxymethyl starch waste/poly vinyl alcohol hydrogel with photothermal sterilization and pH-responsive behavior,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 242, no. P3, pp. 125118, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125118.

[195] R. Jittham *et al.*, “Injectable gelatin/modified starch waste hydrogels containing metal-phenolic network derived from phenol-rich spent coffee grounds for self-healing and pH-responsive drug release,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 307, no. P1, pp. 141774, 2025, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2025.141774.

[196] S. Audtarat *et al.*, “Green synthesis of silver nanoparticles loaded into bacterial cellulose for antimicrobial application,” *Nanocomposites*, vol. 8, no. 1, pp. 34-46, 2022, doi: 10.1080/20550324.2022.2055375.

[197] X. Wei *et al.*, “Facile synthesis of a carbon dots and silver nanoparticles (CDs/AgNPs) composite for antibacterial application,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 30, pp. 18417-18422, 2021, doi: 10.1039/d1ra02600c.

[198] X. Yu, J. Li, D. Mu, H. Zhang, Q. Liu, and G. Chen, “Green synthesis and characterizations of silver nanoparticles with enhanced antibacterial properties by secondary metabolites of *Bacillus subtilis* (SDUM301120),” *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 14, no. 2, pp. 189-202, 2021, doi: 10.1080/17518253.2021.1894244.

[199] S. Palanisamy, R. Anjali, P. Rajasekar, E. Kannapiran, B. Vaseeharan, and N. M. Prabhu, “Synthesis and distribution of bioinspired silver nanoparticles using *Spirulina* extract for control of *Vibrio parahaemolyticus* infection in aquaculture,” *Asian J. Chem.*, vol. 29, no. 4, pp. 857-863, 2017, doi: 10.14233/ajchem.2017.20335.

[200] M. A. Huq, “Biogenic Silver Nanoparticles Synthesized by Lysinibacillus xylanilyticus MAHUQ-40 to Control Antibiotic-Resistant Human Pathogens

Vibrio parahaemolyticus and *Salmonella Typhimurium*," *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 8, no. December, pp. 1-11, 2020, doi: 10.3389/fbioe.2020.597502.

[201] S. Elayaraja *et al.*, "TEMPO-oxidized biodegradable bacterial cellulose (BBC) membrane coated with biologically-synthesized silver nanoparticles (AgNPs) as a potential antimicrobial agent in aquaculture (In vitro)," *Aquaculture*, vol. 530, no. July 2020, pp. 735746, 2021, doi: 10.1016/j.aquaculture.2020.735746.

[202] D. Diksha, S. K. Gupta, P. Gupta, U. C. Banerjee, and D. Kalita, "Antibacterial Potential of Gold Nanoparticles Synthesized From Leaf Extract of *Syzygium cumini* Against Multidrug-Resistant Urinary Tract Pathogens," *Cureus*, Feb. 2023, doi: 10.7759/cureus.34830.

[203] Y. Anwar, I. Ullah, M. Ul-Islam, K. M. Alghamdi, A. Khalil, and T. Kamal, "Adopting a green method for the synthesis of gold nanoparticles on cotton cloth for antimicrobial and environmental applications," *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. 9, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103327.

[204] P. C. Huai, N. A. Harun, A. U. E. Pei, M. A. A. Masimen, W. I. W. Ismail, and I. Idris, "Biosynthesis of gold nanoparticles (AuNPs) by diopatra claparedii grube, 1878 (polychaeta: Onuphidae) and its antibacterial activity," *Sains Malaysiana*, vol. 50, no. 5, pp. 1309-1320, May 2021, doi: 10.17576/jsm-2021-5005-11.

[205] M. S. Abu Hassan, N. A. Elias, M. Hassan, S. Rahmah, W. I. Wan Ismail, and N. A. Harun, "Polychaeta-mediated synthesis of gold nanoparticles: A potential antibacterial agent against Acute Hepatopancreatic Necrosis Disease (AHPND)-causing bacteria, *Vibrio parahaemolyticus*.," *Heliyon*, vol. 9, no. 11, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e21663.

[206] S. Palanisamy, R. Anjali, P. Rajasekar, E. Kannapiran, B. Vaseeharan, and N. M. Prabhu, "Synthesis and distribution of bioinspired silver nanoparticles using *Spirulina* extract for control of *Vibrio parahaemolyticus* infection in

aquaculture," *Asian J. Chem.*, vol. 29, no. 4, pp. 857-863, 2017, doi: 10.14233/ajchem.2017.20335.

[207] N. D. Nguyen, T. Van Nguyen, A. D. Chu, H. V. Tran, L. T. Tran, and C. D. Huynh, "A label-free colorimetric sensor based on silver nanoparticles directed to hydrogen peroxide and glucose," *Arab. J. Chem.*, vol. 11, no. 7, pp. 1134-1143, 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.12.035.

[208] H. V. Tran *et al.*, "Silver nanoparticles-decorated reduced graphene oxide: A novel peroxidase-like activity nanomaterial for development of a colorimetric glucose biosensor," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 7, pp. 6084-6091, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.05.008.

[209] H. Y. Hoang *et al.*, "Investigation of 3,3′,5,5′-tetra-tert-butyl-4,4′-stilbenequinone-based catalyst in the reaction of liquid-phase oxidation of inorganic sulfides," *J. Sulfur Chem.*, vol. 39, no. 2, pp. 130-139, 2018, doi: 10.1080/17415993.2017.1397153.

[210] H. Y. Hoang, R. M. Akhmadullin, F. Y. Akhmadullina, R. K. Zakirov, A. G. Akhmadullina, and M. U. Dao, "Catalytic oxidation of aqueous sulfide in the presence of 3,3′,5,5′-tetra-tert-butyl-4,4′-stilbenequinone," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 206, no. 11, pp. 1354-1364, 2019, doi: 10.1080/00986445.2018.1533466.

[211] B. Seong, J. Kim, W. Kim, S. Lee, X. H. Pham, and B. H. Jun, "Synthesis of finely controllable sizes of au nanoparticles on a silica template and their nanozyme properties," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, no. 19, pp. 38-42, 2021, doi: 10.3390/ijms221910382.

[212] F. Mohanty and S. K. Swain, "Silver Nanoparticles Decorated Polyethylmethacrylate/Graphene Oxide Composite: As Packaging Material," *Polym. Compos.*, vol. 40, no. S2, pp. E1199-E1207, 2019, doi: 10.1002/pc.24944.

[213] P. Z. Fathurrohman, E. S. Kunarti, N. Wijayanti, and S. J. Santosa, "Straightforward microwave-assisted synthesis of ultrasmall gold nanoparticles acnhored on reduced graphene oxide for enhanced antibacterial application," *Discov. Appl. Sci.*, vol. 6, no. 6, Jun. 2024, doi: 10.1007/s42452-024-06002-0.

[214] B. Das *et al.*, "Peroxidase-Mimicking Activity of Biogenic Gold Nanoparticles Produced from Prunus nepalensis Fruit Extract: Characterizations and Application for the Detection of Mycobacterium bovis," *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 5, no. 6, pp. 2712-2725, 2022, doi: 10.1021/acsabm.2c00180.

[215] A. Koyappayil, S. Berchmans, and M. Lee, "Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Dual enzyme-like properties of silver nanoparticles decorated Ag_2WO_4 nanorods and its application for H_2O_2 and glucose sensing," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 189, no. January, pp. 110840, 2020, doi: 10.1016/j.colsurfb.2020.110840.

[216] S. Koylan *et al.*, "Highly stable silver-platinum core-shell nanowires for H_2O_2 detection," *Nanoscale*, vol. 13, no. 30, pp. 13129-13141, 2021, doi: 10.1039/d1nr01976g.

[217] A. Brudzisz, A. Jele, J. Wes, M. Iwaniec, and G. D. Sulka, "Materials Science & Engineering B A comparative study of electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at carbon rod electrodes decorated with silver particles," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 263, no. April 2020, 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114801.

[218] Y. Mirzaei, A. Gholami, A. Sheini, and M. M. Bordbar, "An origami-based colorimetric sensor for detection of hydrogen peroxide and glucose using sericin capped silver nanoparticles," *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 1, pp. 1-10, 2023, doi: 10.1038/s41598-023-34299-1.

[219] M. Muppidathi and P. Perumal, "Ag@CuO@$Cu(OH)_2$: A Synergistic Catalyst for H_2O_2 Detection with Peroxidase-Mimic Activity without Interference of

O_2," *ChemistrySelect*, vol. 6, no. 38, pp. 10253-10257, 2021, doi: 10.1002/slct.202103055.

[220] N. Srikhao, P. Kasemsiri, N. Lorwanishpaisarn, and M. Okhawilai, "Green synthesis of silver nanoparticles using sugarcane leaves extract for colorimetric detection of ammonia and hydrogen peroxide," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 47, no. 3, pp. 1269-1283, 2021, doi: 10.1007/s11164-020-04354-x.

[221] N. Srikhao, A. Ounkaew, P. Kasemsiri, S. Theerakulpisut, M. Okhawilai, and S. Hiziroglu, "Green synthesis of silver nanoparticles using the extract of spent coffee used for paper-based hydrogen peroxide sensing device," *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, pp. 1-12, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-22067-6.

[222] A. Koyappayil, S. Berchmans, and M. H. Lee, "Dual enzyme-like properties of silver nanoparticles decorated Ag_2WO_4 nanorods and its application for H_2O_2 and glucose sensing," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 189, pp. 110840, 2020, doi: 10.1016/j.colsurfb.2020.110840.

[223] H. Gan, W. Han, J. Liu, J. Qi, H. Li, and L. Wang, "The mimic enzyme properties of Au@ptnrs and the detection for ascorbic acid based on their catalytic properties," *Catalysts*, vol. 10, no. 11, pp. 1-10, Nov. 2020, doi: 10.3390/catal10111285.

[224] H. Guan, S. Du, B. Han, Q. Zhang, and D. Wang, "A rapid and sensitive smartphone colorimetric sensor for detection of ascorbic acid in food using the nanozyme paper-based microfluidic chip," *LWT*, vol. 184, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.lwt.2023.115043.

[225] J. Zhang, R. Chen, Q. Chen, Y. Hu, S. Pan, and X. Hu, "Ratiometric fluorescent probe for ascorbic acid detection based on MnO_2 nanosheets, gold nanoclusters and thiamine," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 622, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126605.

[226] Q. Tan, W. Kong, H. Sun, X. Qin, and F. Qu, "Fluorometric turn-on detection

of ascorbic acid based on controlled release of polyallylamine-capped gold nanoclusters from MnO_2 nanosheets," *Microchim. Acta*, vol. 186, no. 5, May 2019, doi: 10.1007/s00604-019-3399-4.

[227] A. Wu *et al.*, "A colorimetric and fluorescence turn-on probe for the detection of ascorbic acid in living cells and beverages," *Food Chem.*, vol. 363, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.130325.

[228] C. Tan, J. Zhao, P. Sun, W. Zheng, and G. Cui, "Gold nanoparticle decorated polypyrrole/graphene oxide nanosheets as a modified electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid," *New J. Chem.*, vol. 44, no. 12, pp. 4916-4926, 2020, doi: 10.1039/d0nj00166j.

[229] K. Atacan, N. Güy, and M. Özacar, "Preparation of gold decorated MoS_2/NiO nanocomposite in the production of a new electrochemical sensor for ascorbic acid detection," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 39, no. 8, pp. 2172-2181, Aug. 2022, doi: 10.1007/s11814-021-1039-2.

[230] S. Mahalakshmi and V. Sridevi, "*In Situ* Electrodeposited Gold Nanoparticles on Polyaniline-Modified Electrode Surface for the Detection of Dopamine in Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid," *Electrocatalysis*, vol. 12, no. 4, pp. 415-435, Jul. 2021, doi: 10.1007/s12678-021-00665-8.

[231] L. Gao and L. Li, "Smartphone-assisted Colorimetric Sensing Platform Based on Au@Pt Nanozyme Used for Visual Monitoring of Ascorbic Acid," *Sensors Mater.*, vol. 36, no. 4, pp. 1337-1347, 2024, doi: 10.18494/SAM5028.

[232] Q. Cheng, Y. Yang, and L. Yang, "Pt-Au Dendritic Nanoparticles with High Oxidase-like Activity for Detection of Ascorbic Acid," *Wuji Cailiao Xuebao/Journal Inorg. Mater.*, vol. 35, no. 10, pp. 1169-1176, 2020, doi: 10.15541/jim20200005.

[233] X. Shu, Y. Chang, H. Wen, X. Yao, and Y. Wang, "Colorimetric determination of ascorbic acid based on carbon quantum dots as peroxidase mimetic enzyme,"

RSC Adv., vol. 10, no. 25, pp. 14953-14957, 2020, doi: 10.1039/d0ra02105a.

[234] Z. Yao, Z. Li, H. Liu, Y. Liu, Y. Sun, and Z. Li, "A novel colorimetric assay based on the peroxidase-like properties of amino functionalized copper metal-organic framework nanoparticles for ascorbic acid sensing," *Anal. Methods*, vol. 11, no. 12, pp. 1697-1706, 2019, doi: 10.1039/c9ay00172g.

[235] Y. Wang *et al.*, "Self-reduction of bimetallic nanoparticles on flexible MXene-graphene electrodes for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid," *Microchem. J.*, vol. 185, pp. 1-12, 2023, doi: 10.1016/j.microc.2022.108177.

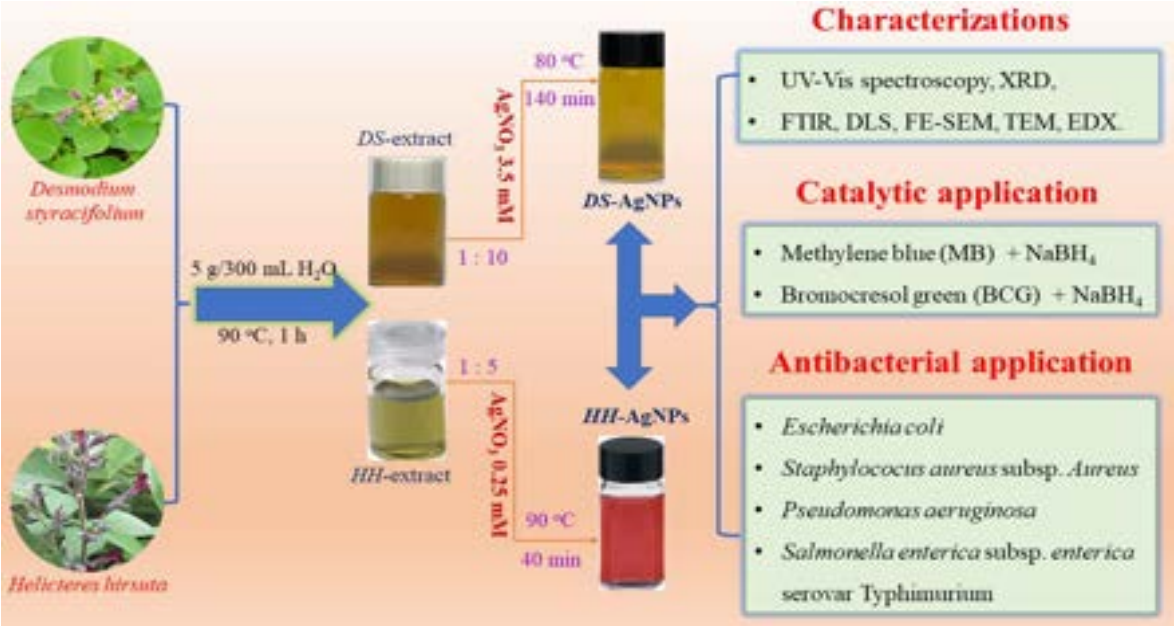
[236] D. Minta, Z. González, P. Wiench, S. Gryglewicz, and G. Gryglewicz, "N-doped reduced graphene oxide/gold nanoparticles composite as an improved sensing platform for simultaneous detection of dopamine, ascorbic acid, and uric acid," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 16, pp. 1-13, 2020, doi: 10.3390/s20164427.

[237] K. Z. Brainina, M. A. Bukharinova, N. Y. Stozhko, S. V. Sokolkov, A. V. Tarasov, and M. B. Vidrevich, "Electrochemical sensor based on a carbon veil modified by phytosynthesized gold nanoparticles for determination of ascorbic acid," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 6, 2020, doi: 10.3390/s20061800.

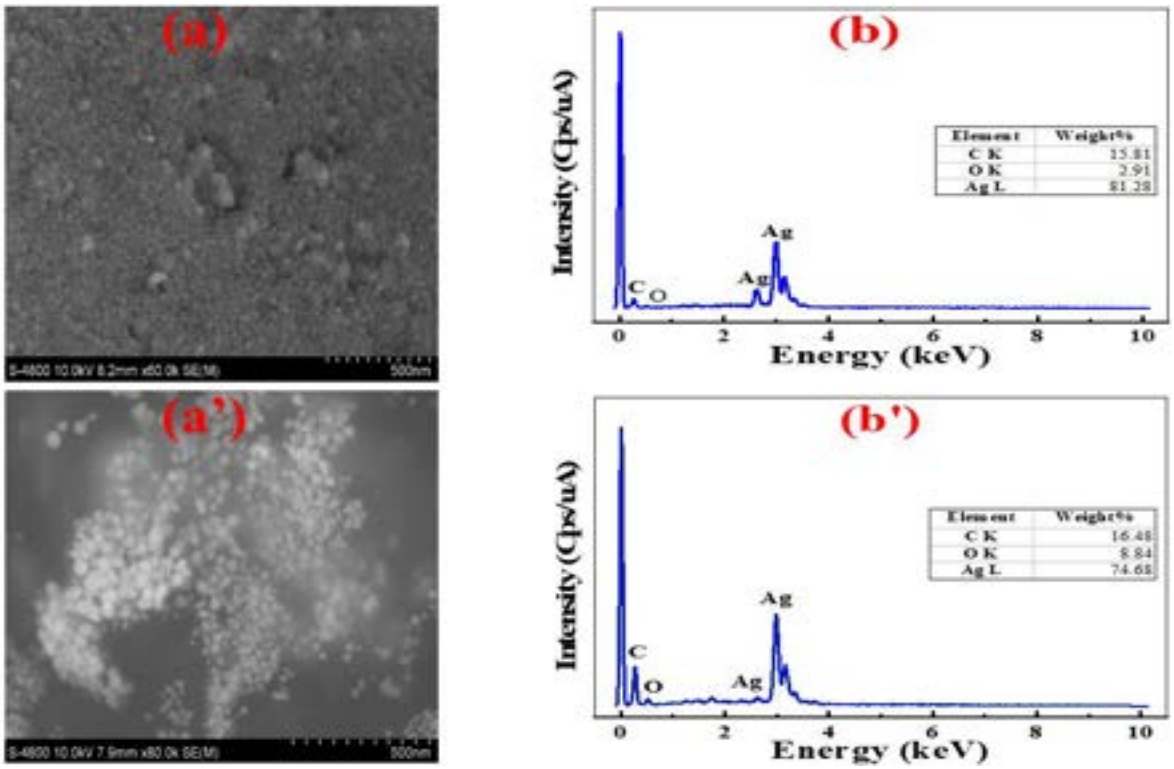
[238] E. Ariasena *et al.*, "Evaluation of electrodeposition synthesis of gold nanodendrite on screen-printed carbon electrode for nonenzymatic ascorbic acid sensor," *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, pp. 22854, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-69970-8.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Tổng hợp *DS*-AgNPs và *HH*-AgNPs từ dịch chiết cây kim tiền thảo và cây an xoa.

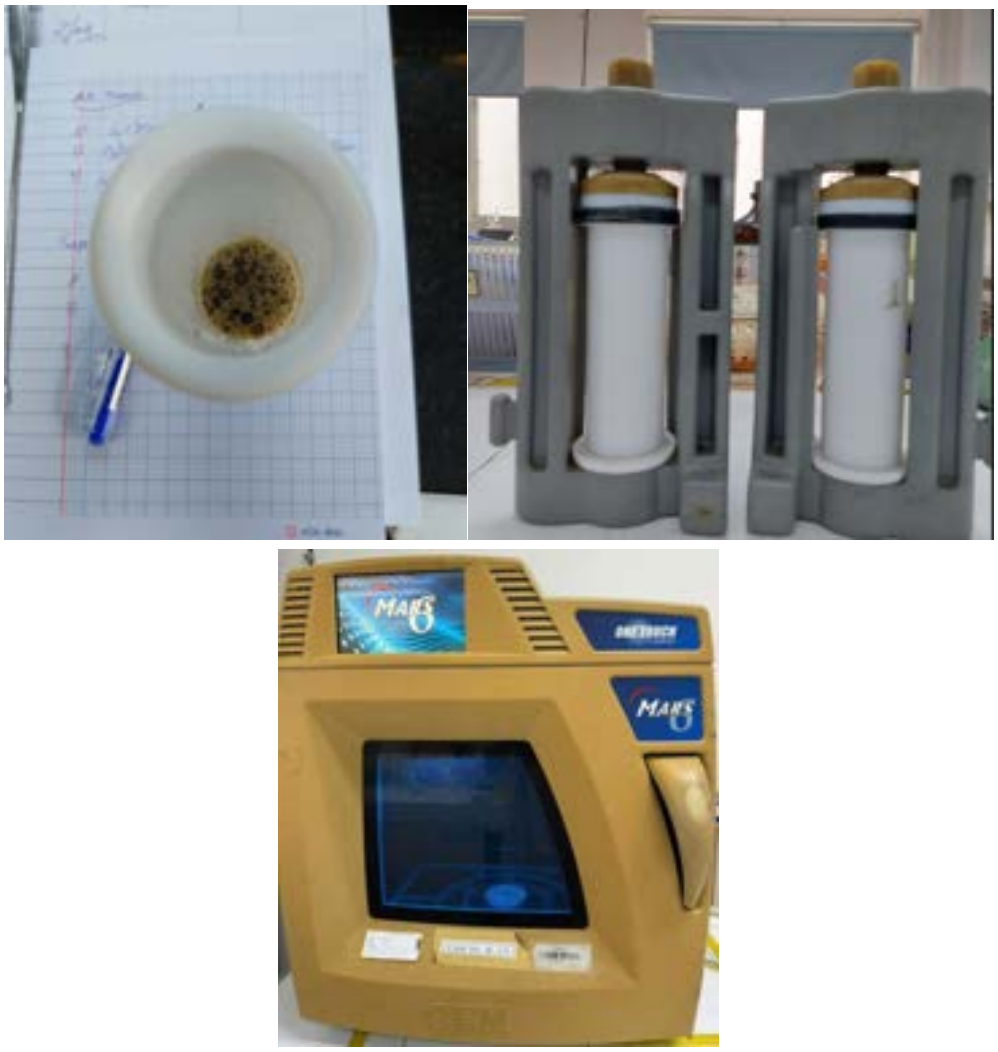


Hình S1.1 Hình minh hoạ quá trình tổng hợp *DS*-AgNPs và *HH*-AgNPs khi sử dụng dịch chiết từ cây an xoa và cây kim tiền thảo làm chất khử.



Hình S1.2 Ảnh SEM và phổ EDX của *DS*-AgNPs (a, b) và *HH*-AgNPs (a', b')

Phụ lục 2. Thực nghiệm tổng hợp và đặc trưng hoá ký của vật liệu



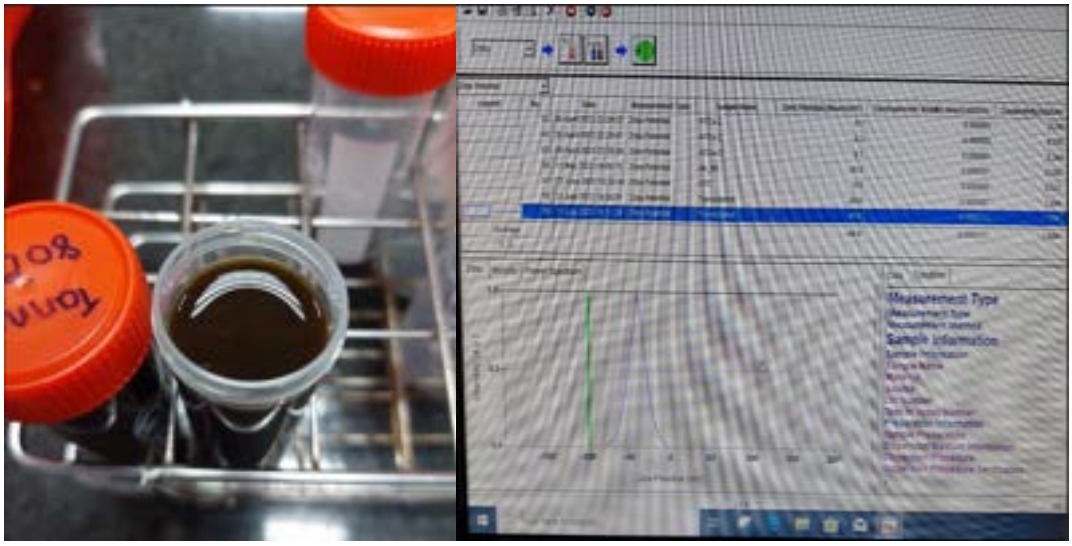
Hình S2.1 Tổng hợp vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO



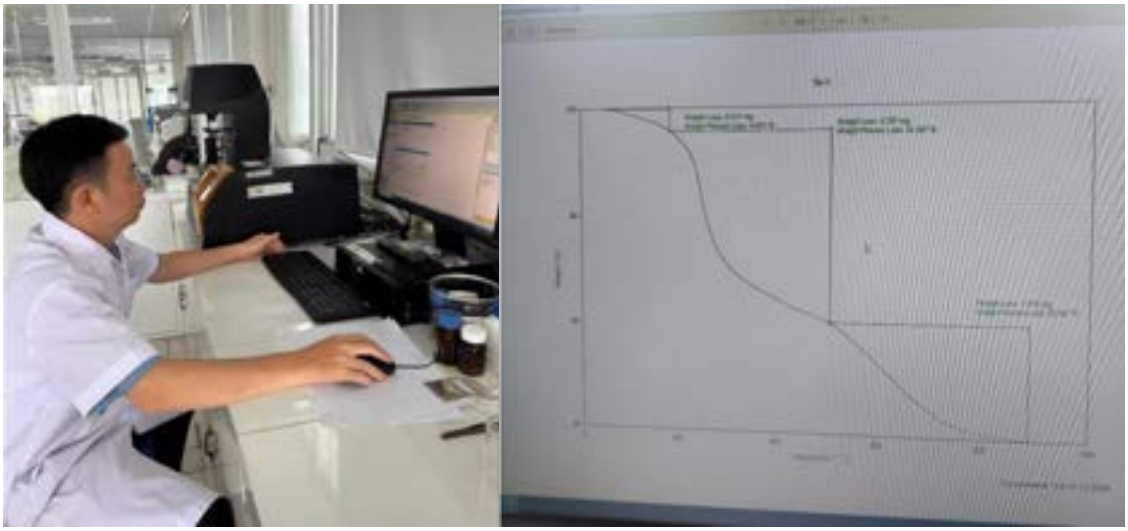
Hình S2.2 Vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO.



Hình S2.3 Phân tích đặc trưng hoá lý của vật liệu AuNPs@Cs-TA@GO bằng phương pháp XRD



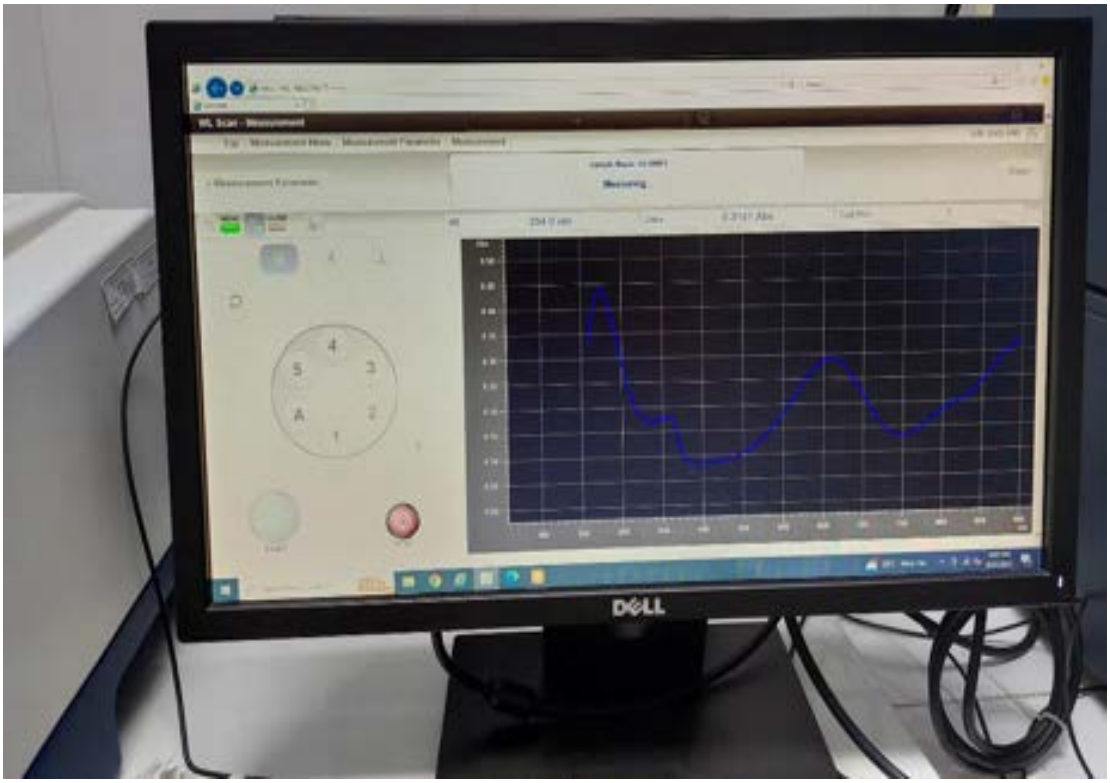
Hình S2.4 Phân tích đặc trưng hoá lý của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO bằng phương pháp DLS.

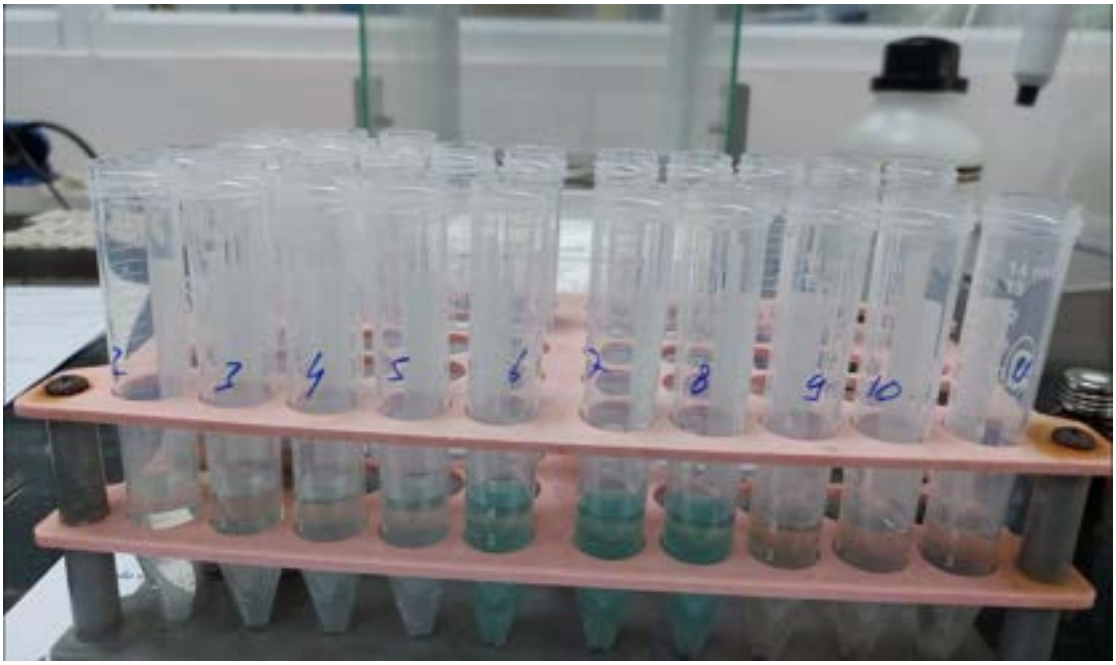


Hình S2.4 Phân tích đặc trưng hoá lý của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO bằng phương pháp TGA.



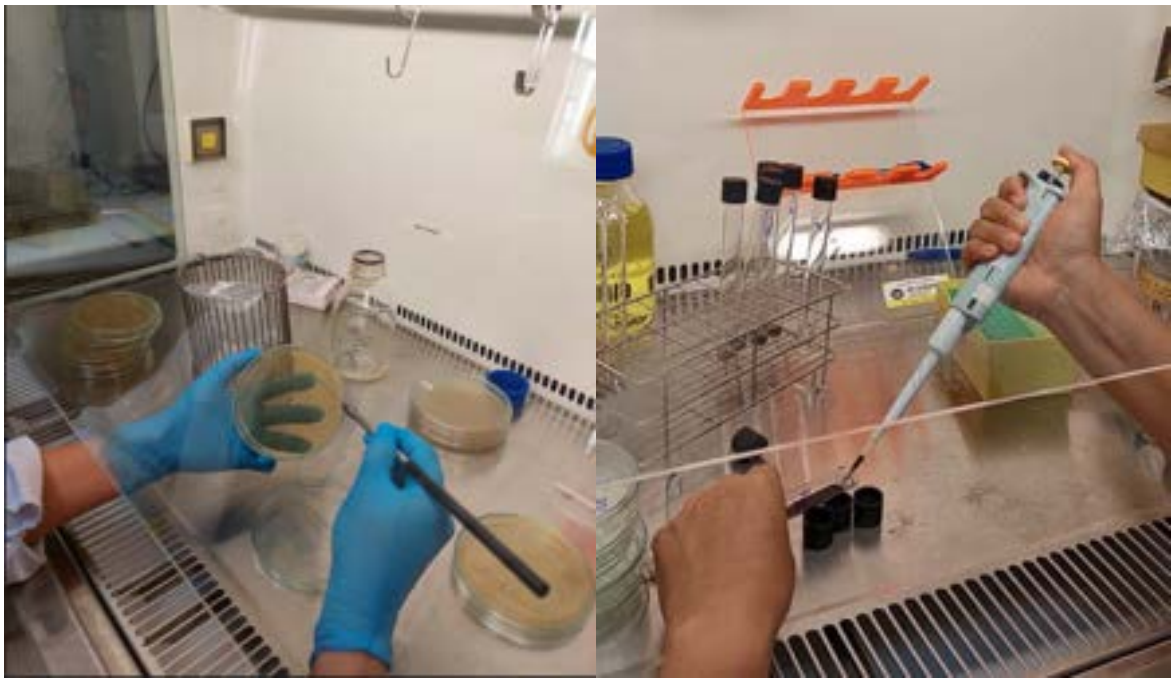
Hình S2.5 Phân tích đặc trưng hoá lý của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO bằng phương pháp FT-IR.



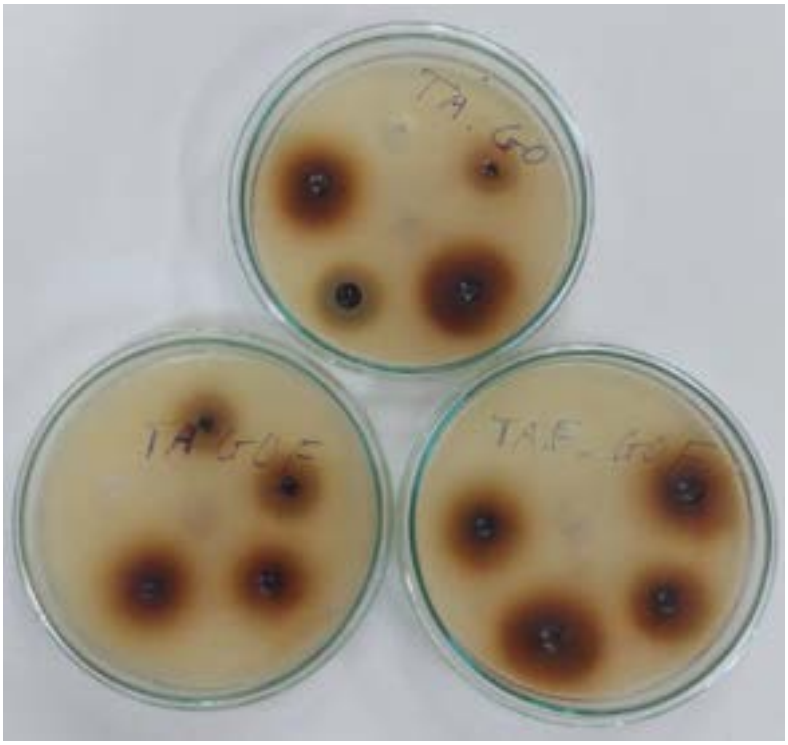


Hình S2.6 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng xúc tác của AuNPs@Cs-TA@GO trong phản ứng giữa TMB và H_2O_2

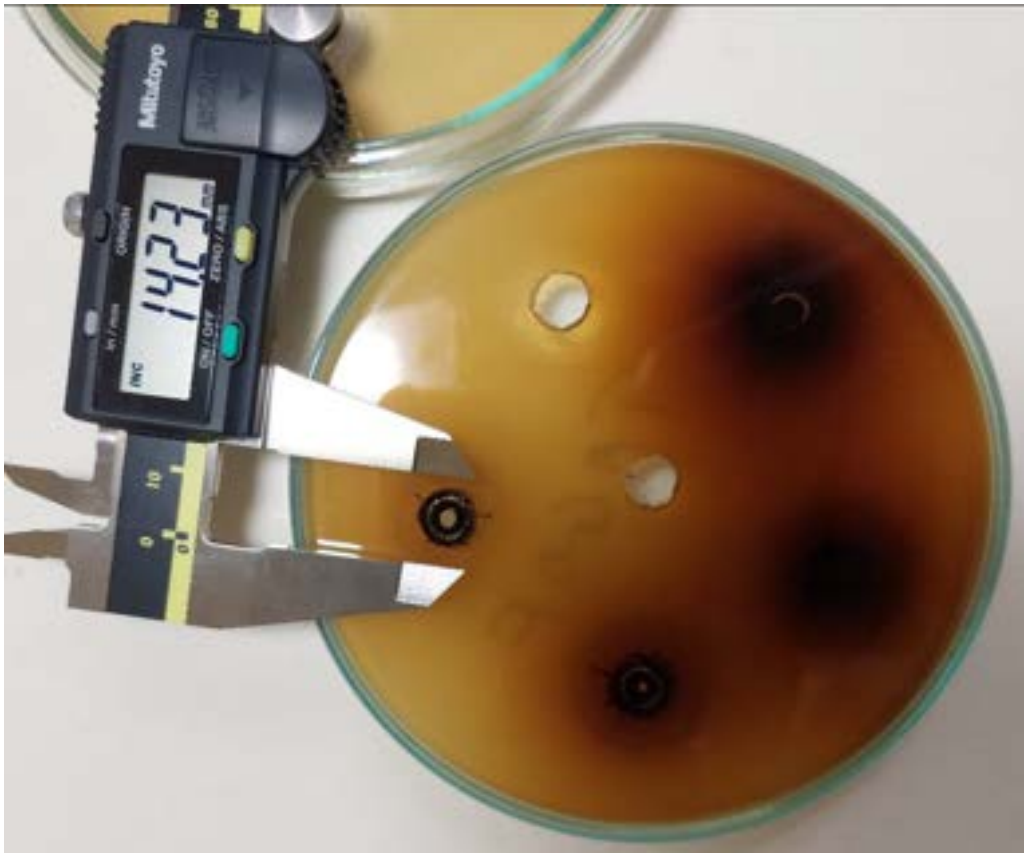
Phụ lục 3. Thực nghiệm khảo sát khả năng kháng khuẩn của vật liệu



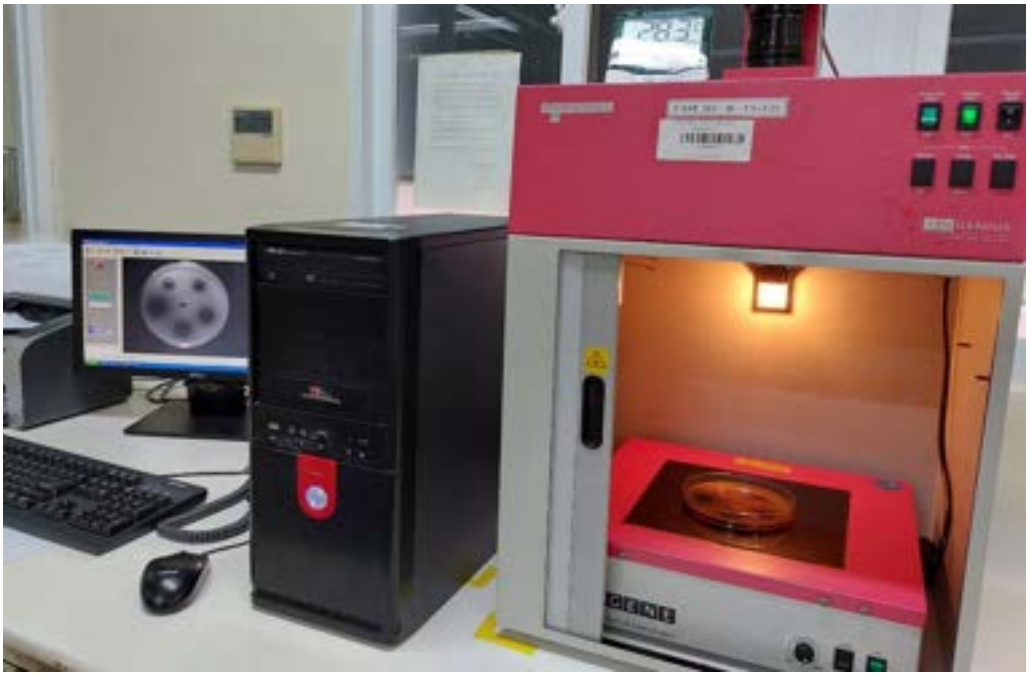
Hình S3.1 Chuẩn bị giếng thạch chứa vi khuẩn *S. aureus*, cho vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO vào giếng thạch.



Hình S3.2 khả năng kháng khuẩn *S. aureus* của vật liệu sau khi ủ ấm 16h.



Hình S3.3 Đo đường kính kháng khuẩn *S. aureus* của vật liệu bằng thước chuyên dụng Mitutoyo.



Hình S3.4 Đo đường kính kháng khuẩn *S. aureus* của vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO trên thiết bị chụp ảnh sinh học InGenius3.

Phụ lục 4. Ứng dụng để định lượng dư lượng hydrogen peroxide trong mẫu nước nuôi thuỷ sản.

Mẫu số 01 (mẫu nước có cặn)

Tên mẫu	H2O2							
	V mẫu (mL)	Vđm (ml)	f	Số đo (ppm)	KQ (mg/L)	Kqcuối (mg/L)	RSD (%)	Giới hạn-RSD(%)
Mẫu 1	0.2	100	1	1.570	785.00	782.1	0.92	7.3
	0.2	100	1	1.552	776.00			
	0.2	100	1	1.553	776.50			
	0.2	100	1	1.582	791.00			
chỉ tiêu H2O2 Spike tại giá trị:			500 mg/L		blank =	0.000		

MSM	V mẫu (mL)	Định mức (ml)	Pha loãng (lần)	KQĐ (ppm)	$HL_{mẫu}$ (mg/L)	$HL_{mẫu+chuẩn}$ (mg/L)	$HL_{thêm}$ (mg/L)	$HL_{thu hồi}$ (mg/L)	H (%)	HL_{TB} (mg/L)	H_{tb} (%)	SD (mg/L)	% RSD (%)
Mẫu 1	0.20	100	1	2.518	782.1	1259.0	500	476.9	95.4	482.6	96.5	8.13	1.68
	0.20	100	1	2.541		1270.5	500	488.4	97.7				
	thêm	0.2	mL chuẩn	500	ppm								

Mẫu số 02 (mẫu nước có cặn)

Tên mẫu	H2O2							
	V mẫu (mL)	Vđm (ml)	f	Số đo (ppm)	KQ (mg/L)	Kqcuối (mg/L)	RSD (%)	Giới hạn-RSD(%)
Mẫu 2	0.2	100	1	2.134	1067.0	1064.3	1.31	7.3
	0.2	100	1	2.088	1044.0			
	0.2	100	1	2.141	1070.5			
	0.2	100	1	2.151	1075.5			
chỉ tiêu H2O2 Spike tại giá trị:			1000 mg/L		blank =	0.000		

MSM	V mẫu (mL)	Định mức (ml)	Pha loãng (lần)	KQĐ (ppm)	$HL_{mẫu}$ (mg/L)	$HL_{mẫu+chuẩn}$ (mg/L)	$HL_{thêm}$ (mg/L)	$HL_{thu hồi}$ (mg/L)	H (%)	HL_{TB} (mg/L)	H_{tb} (%)	SD (mg/L)	% RSD (%)
Mẫu 2	0.20	100	1	4.041	1064.3	2020.50	1000	956.3	95.6	963.4	96.3	10.08	1.05
	0.20	100	1	4.070		2034.75	1000	970.5	97.1				
	thêm	0.4	mL chuẩn	500	ppm								

Mẫu số 03 (mẫu nước có cặn)

Tên mẫu	H2O2							
	V mẫu (mL)	Vđm (ml)	f	Số đo (ppm)	KQ (mg/L)	Kqcuối (mg/L)	RSD (%)	Giới hạn-RSD(%)
Mẫu 3	0.2	100	1	0.758	379.00	378.2	0.66	7.3
	0.2	100	1	0.750	375.00			
	0.2	100	1	0.762	381.00			
	0.2	100	1	0.756	377.75			
chỉ tiêu H2O2 Spike tại giá trị:			500 mg/L		blank =	0.000		

MSM	V mẫu (mL)	Định mức (ml)	Pha loãng (lần)	KQĐ (ppm)	$HL_{mẫu}$ (mg/L)	$HL_{mẫu+chuẩn}$ (mg/L)	$HL_{thêm}$ (mg/L)	$HL_{thu hồi}$ (mg/L)	H (%)	HL_{TB} (mg/L)	H_{tb} (%)	SD (mg/L)	% RSD (%)
Mẫu 3	0.20	100	1	1.750	378.2	875.0	500	496.8	99.4	501.6	100.3	6.72	1.34
	0.20	100	1	1.769		884.5	500	506.3	101.3				
	thêm	0.2	mL chuẩn	500	ppm								

Mẫu số 04 (mẫu nước có cặn)

Tên mẫu	H2O2							
	V mẫu (mL)	Vđm (ml)	f	Số đo (ppm)	KQ (mg/L)	Kqcuối (mg/L)	RSD (%)	Giới hạn-RSD(%)
Mẫu 4	20	100	1	0.027	0.14	0.16	29.48	7.3
	20	100	1	0.041	0.21			
	20	100	1	0.038	0.19	Không phát hiện, MDL = 1 (mg/L)		
	20	100	1	0.021	0.11			
chỉ tiêu H2O2 Spike tại giá trị:			5 mg/L		blank =	0.000		

MSM	V mẫu (mL)	Định mức (ml)	Pha loãng (lần)	KQĐ (ppm)	$HL_{mẫu}$ (mg/L)	$HL_{mẫu+chuẩn}$ (mg/L)	$HL_{thêm}$ (mg/L)	$HL_{thu hồi}$ (mg/L)	H (%)	HL_{TB} (mg/L)	H_{tb} (%)	SD (mg/L)	% RSD (%)
Mẫu 4	20	100	1	1.077	0.16	5.4	5	5.23	104.5	5.16	103.1	0.10	1.92
	20	100	1	1.049		5.2	5	5.09	101.7				
	thêm	0.2	mL chuẩn	500	ppm								

Hình S4.1 Kết quả phân tích dư lượng H_2O_2 trong 04 mẫu nước nuôi tôm khi sử dụng vật liệu AgNPs@Cs-TA@GO làm chất xúc tác cho phản ứng giữa TMB và H_2O_2



Mẫu số 02 (mẫu nước có cặn)

Tên mẫu	H2O2							
	V mẫu (mL)	Vđm (ml)	f	Số đo (ppm)	KQ (mg/L)	Kqcuối (mg/L)	RSD (%)	Giới hạn-RSD(%)
Mẫu 2	0.2	100	1	1.336	668.00	677.4	1.08	7.3
	0.2	100	1	1.359	679.50			
	0.2	100	1	1.353	676.50			
	0.2	100	1	1.371	685.50			
chỉ tiêu H2O2 Spike tại giá trị:		500 mg/L		blank =	0.000			

MSM	V mẫu (mL)	Định mức (ml)	Pha loãng (lần)	KQĐ (ppm)	$HI_{mẫu}$ (mg/L)	$HI_{mẫu-thêm}$ (mg/L)	$HI_{thêm}$ (mg/L)	$HI_{thu hồi}$ (mg/L)	H (%)	$HI_{tính}$ (mg/L)	H_{tb} (%)	SD (mg/L)	% RSD (%)
Mẫu 2	0.20	100	1	2.336	677.4	1168.0	500	490.6	98.1	498.4	99.7	10.96	2.20
	0.20	100	1	2.367		1183.5	500	506.1	101.2				
	thêm	0.2	mL chuẩn	500	ppm								

Mẫu số 03 (mẫu nước có cặn)

Tên mẫu	H2O2							
	V mẫu (mL)	Vđm (ml)	f	Số đo (ppm)	KQ (mg/L)	Kqcuối (mg/L)	RSD (%)	Giới hạn-RSD(%)
Mẫu 3	0.2	100	1	2.486	1243.0	1253.8	0.95	7.3
	0.2	100	1	2.507	1253.5			
	0.2	100	1	2.541	1270.5			
	0.2	100	1	2.497	1248.3			
chỉ tiêu H2O2 Spike tại giá trị:		1000 mg/L		blank =	0.000			

MSM	V mẫu (mL)	Định mức (ml)	Pha loãng (lần)	KQĐ (ppm)	$HI_{mẫu}$ (mg/L)	$HI_{mẫu-thêm}$ (mg/L)	$HI_{thêm}$ (mg/L)	$HI_{thu hồi}$ (mg/L)	H (%)	$HI_{tính}$ (mg/L)	H_{tb} (%)	SD (mg/L)	% RSD (%)
Mẫu 3	0.20	100	1	4.427	1253.8	2213.50	1000	959.7	96.0	966.8	96.7	10.08	1.04
	0.20	100	1	4.456		2227.75	1000	973.9	97.4				
	thêm	0.4	mL chuẩn	500	ppm								

Mẫu số 01 (mẫu nước có cặn)

Tên mẫu	H2O2							
	V mẫu (mL)	Vđm (ml)	f	Số đo (ppm)	KQ (mg/L)	Kqcuối (mg/L)	RSD (%)	Giới hạn-RSD(%)
Mẫu 1	20	100	1	0.007	0.04	0.058	41.70	7.3
	20	100	1	0.012	0.06			
	20	100	1	0.018	0.09	Không phát hiện, MDL = 1 (mg/L)		
	20	100	1	0.009	0.05			
chỉ tiêu H2O2 Spike tại giá trị:		5 mg/L		blank =	0.000			

MSM	V mẫu (mL)	Định mức (ml)	Pha loãng (lần)	KQĐ (ppm)	$HI_{mẫu}$ (mg/L)	$HI_{mẫu-thêm}$ (mg/L)	$HI_{thêm}$ (mg/L)	$HI_{thu hồi}$ (mg/L)	H (%)	$HI_{tính}$ (mg/L)	H_{tb} (%)	SD (mg/L)	% RSD (%)
Mẫu 1	20	100	1	0.917	0.06	4.6	5	4.53	90.6	4.48	89.6	0.07	1.58
	20	100	1	0.897		4.5	5	4.43	88.6				
	thêm	0.2	mL chuẩn	500	ppm								

Hình S4.2 Kết quả phân tích dư lượng H_2O_2 trong 03 mẫu nước nuôi tôm khi sử dụng vật liệu AgNPs@Cs-SA@GO làm chất xúc tác cho phản ứng giữa TMB và H_2O_2

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

-----***-----

LÝ LỊCH KHOA HỌC

(Dùng cho NCS)

I. LÝ LỊCH SƠ LƯỢC

Họ và tên: Phan Thanh Long Giới tính: Nam

Ngày, tháng, năm sinh: 10/10/1985 Nơi sinh: Quảng Ngãi

Quê quán: Xã Trường Giang, Tỉnh Quảng Ngãi Dân tộc: Kinh

MSNCS: 22733901 Lớp: NCSHO6B Khoá học: 2022-2025

Chức vụ, đơn vị công tác trước khi đi học tập, nghiên cứu: Kiểm nghiệm viên - Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm và Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng TP. Hồ Chí Minh.

Địa chỉ liên lạc: 261/60 Khu phố 43, Phường An Phú Đông, TP.HCM

Điện thoại cá nhân: 0902786226 Điện thoại cơ quan:

E-mail: longhoaphantich@gmail.com

II. QUÁ TRÌNH ĐÀO TẠO

1. Đại học

Hệ đào tạo: Đại học chính quy, Thời gian học: Từ 9/2007 đến 12/2009

Nơi học (trường, thành phố): Đại học Công Nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh, Thành Phố Hồ Chí Minh.

Ngành học: Kỹ thuật Hoá phân tích

Tên đồ án, luận án, hoặc các môn thi tốt nghiệp chủ yếu: Tối ưu hoá quy trình tổng hợp biodiesel từ mỡ cá basa.

Điểm trung bình tốt nghiệp: 6.52 xếp loại tốt nghiệp: Trung bình

2. Thạc sĩ

Hệ đào tạo: Chính quy, Thời gian đào tạo từ 09/2016 đến 10/2018.

Nơi học: Đại học Công Nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh, TP Hồ Chí Minh.

Ngành học: Kỹ thuật Hoá học

Tên luận văn: Nghiên cứu điều chế vật liệu magnesium silicate vô định hình để hấp phụ kim loại nặng trong nước thải công nghiệp.

Nơi bảo vệ luận văn: Đại học Công Nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh.

Điểm bảo vệ luận văn: 8.7 Điểm trung bình tốt nghiệp: 8.3 - 3.53

Người hướng dẫn: GS.TS. Lê Văn Tán

3. Trình độ ngoại ngữ (biết ngoại ngữ gì, mức độ): tiếng anh, tốt

III. QUÁ TRÌNH CÔNG TÁC CHUYÊN MÔN KỂ TỪ KHI TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC

Thời gian	Nơi công tác	Công việc đảm nhiệm
01/10/2007 đến nay	Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm và Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng TP.Hồ Chí Minh	Nhân viên kiểm nghiệm

IV. CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

TT	Tác giả	Tên công trình	Năm công bố	Tên tạp chí
01	Van-Dat Doan, Van-Tan Le, Thanh-Long Phan, Thi Lan-Huong Nguyen, Thanh-Danh Nguyen	Waste Banana Stem Utilized for Biosynthesis of Silver and Gold Nanoparticles and Their Antibacterial and Catalytic Properties	2021	*Journal of Cluster Science* https://doi.org/10.1007/s10876-020-01930-4

TT	Tác giả	Tên công trình	Năm công bố	Tên tạp chí
02	Đoàn Văn Đạt, Lê Huy Ngọc, Phan Thanh Long, Lê Văn Tán	Tổng hợp xanh nano Ag-ZnO bằng dịch chiết ngó sen ứng dụng làm vật liệu xúc tác quang hóa xử lý dư lượng kháng sinh *ciprofloxacin*	2021	*Tạp Chí Phân tích Hóa lý và Sinh học* ISSN - 0868 – 3224, T – 26 số 3A năm 2021
03	Thanh Long Phan, Van-Dat Doan, Van Tan Le	Modeling competitive adsorption of Pb, Cd and As on well-developed surface area amorphous magnesium silicate from aqueous solution	2021	*RASĀYAN Journal of Chemistry* http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2021.1415937
04	Van Thuan Le, Truong Giang Duong, Van Tan Le, Thanh Long Phan, Thi Lan Hương Nguyen, Tan Phat Chau, Van-Dat Doan.	Effective reduction of nitrophenols and colorimetric detection of Pb(II) ions by Siraitia grosvenorii fruit extract capped gold nanoparticles" (2021) RSC Advances	2021	*RSC Advances* https://doi.org/10.1039/D1RA01593A
05	Van-Dat Doan, Thanh Long Phan, Van Thuan Le, Yasser Vasseghian, Lebedeva Olga Evgenievna, Dai Lam Tran, Van Tan Le	Effcient and fast degradation of 4-nitrophenol and detection of Fe(III) ions by Poria cocos extract tabilized silver nanoparticles	2021	*Chemosphere* https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131894
06	Phan Thanh Long, Đoàn Văn Đạt, Lê Thành Thọ,	Tổng hợp xanh nano vàng và ứng dụng xúc tác	2023	*Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học* - Tập 29, số 04/2023

TT	Tác giả	Tên công trình	Năm công bố	Tên tạp chí
	Trương Huỳnh Anh Vũ, Lê Văn Tán	trong phản ứng khử hợp chất hữu cơ		
07	Phan Thanh Long, Đoàn Văn Đạt, Lê Thành Thọ, Lê Văn Tán	Nghiên cứu xúc tác chuyển hóa các chất hữu cơ độc hại sử dụng nano vàng tổng hợp bằng phoɪơng pháp tiếp cận xanh	2024	*Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học* - Tập 30, số 3A/2024
08	Thanh Long Phan, Thanh Tho Le, Van Dat Doan, Huynh Anh Vu Truong, and Van Tan Le	Size-dependent catalytic and antibacterial effects of phytogenically synthesized silver nanoparticles	2025	*Kuwait Journal of Science*, https://doi.org/10.1016/j.kjs.2025.100366
9	Thanh Long Phan, Thanh Tho Le, Van Dat Doan, Huynh Anh Vu Truong, and Van Tan Le	Microwave-assisted graphene oxide/carbon spheres with silver nanoparticles: dual catalyst for peroxide detection and antibacterial use	2025	*Royal society open science*, https://doi.org/10.1098/rsos.242263
10	Thanh Long Phan, Thanh Tho Le, Van Dat Doan, Huynh Anh Vu Truong, and Van Tan Le	Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticle-loaded carbon spheres and graphene oxide for antibacterial and hydrogen peroxide detection in aquaculture	2025	*Inorganic Chemistry Communications*, https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114934

TT	Tác giả	Tên công trình	Năm công bố	Tên tạp chí
11	Thanh Long Phan, Thanh Tho Le, Van Dat Doan, Huynh Anh Vu Truong, and Van Tan Le	Microwave-assisted synthesis of gold nanoparticle-integrated carbon spheres and graphene oxide: A multifunctional composite for ascorbic acid detection and antibacterial application	2025	*Microchemical Journal*, https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114006
12	Nguyen Thi Van Anh, Tran Viet Tai Duc, Nguyen Duc Chung, Doan Thi Thanh Thao, Nguyen Quoc Thang, Phan Thanh Long, Le Van Tan.	Spray-dried maltodextrin–γ-cyclodextrin microcapsules of garlic essential oil: Release kinetics and application in shelf-life extension of Nem Chua Hue.	2026	*Journal of Applied Biology & Biotechnology*, https://doi.org/10.7324/JABB.2026.304654

TP. Hồ Chí Minh, ngày tháng năm 2026

Người khai ký tên

Phan Thanh Long