



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003962

(51) **C01B 31/00; C01G 5/00**
2006.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00142

(22) 14/04/2020

(45) 25/02/2025 443

(43) 25/10/2021 403

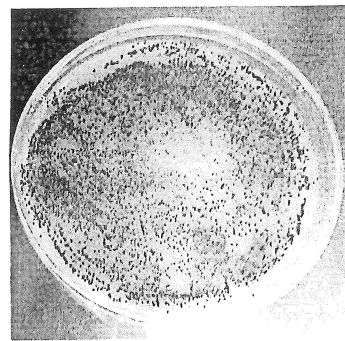
(73) Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh (VN)
244 Điện Biên Phủ, Phường 7, Quận 3, Thành phố Hồ Chí Minh

(72) Nguyễn Hữu Hiếu (VN); Hoàng Minh Nam (VN).

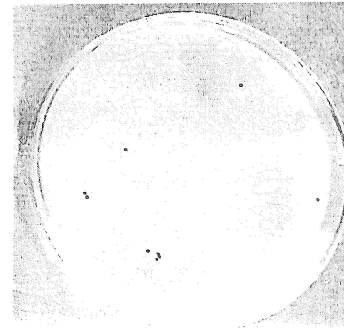
(54) **QUY TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO BẠC/GRAPHEN OXIT (AG/GO)
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG LÀM CHẤT DIỆT KHUẨN**

(21) 2-2020-00142

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu, cụ thể là quy trình tổng hợp vật liệu Ag/GO (nano bạc/graphen oxit) định hướng ứng dụng làm chất diệt khuẩn, quy trình này bao gồm các bước: chuẩn bị các chất làm nguyên liệu đầu vào bao gồm graphen oxit và dung dịch $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$; tổng hợp Ag/GO bằng phương pháp đồng kết tủa, tỉ lệ khối lượng là 1:1, bổ sung thêm chất khử vào hỗn hợp vừa trộn, và gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng 50°C trong 45 phút; cấp đông và sấy thăng hoa Ag/GO thu được ở bước nêu trên để thu được vật liệu Ag/GO ở dạng bột mịn.

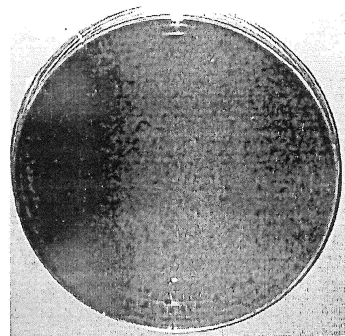


Chứng âm

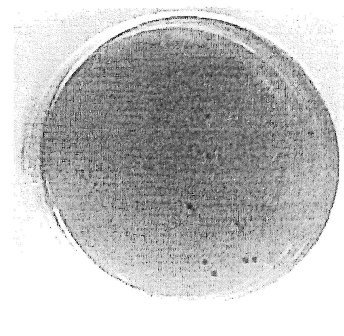


Ag/GO

(a)



Chứng âm



Ag/GO

(b)

Hình 6: Kết quả thử nghiệm kháng khuẩn bằng phương pháp đếm khuẩn lạc đối với vi khuẩn (a) *S. aureus* và (b) *S. Enterica*

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực nghiên cứu tổng hợp vật liệu, và cụ thể là đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu Ag/GO (nano bạc/graphen oxit) làm chất diệt khuẩn định hướng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau đặc biệt là lĩnh vực y tế.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Khoa học công nghệ ngày càng phát triển nên điều kiện sống cuộc sống của con người ngày càng được nâng cao. Những thành tựu nổi bật trong lĩnh vực hóa học, công nghệ sinh học, và y dược đã giúp giảm thiểu bệnh tật. Tuy nhiên, hàng năm, vẫn có hàng triệu người chết do tình trạng nhiễm khuẩn. Việc sử dụng chất kháng sinh là giải pháp phổ biến để đẩy lùi các bệnh do vi khuẩn gây ra. Tuy nhiên, phương pháp điều trị bằng các kháng sinh thông thường đã trở nên kém hiệu quả, do việc lạm dụng kháng sinh và sự xuất hiện các chủng vi khuẩn kháng kháng sinh, tiêu diệt các vi khuẩn có lợi, gây suy nhược cơ thể, và gia tăng nguy cơ kháng thuốc dẫn đến hiệu quả điều trị kém, tăng chi phí chăm sóc sức khỏe. Quá trình nghiên cứu các phương pháp điều trị mới tiêu tốn nhiều thời gian, tiền bạc, và công sức nên đang có xu hướng hạn chế, khiến cho công tác phòng và chữa bệnh thêm nhiều khó khăn. Vì vậy, xu hướng chế tạo các vật liệu kháng khuẩn có hiệu quả đang được quan tâm nghiên cứu và ưu tiên phát triển hàng đầu.

Các hạt nano bạc có khả năng kháng khuẩn cao nhất trong số các nano kim loại và oxit kim loại vì vậy được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Tuy nhiên, hiệu quả kháng khuẩn của nano bạc có thể giảm do hiện tượng kết tụ.

Các vật liệu trên cơ sở graphen là vật liệu mới với những đặc tính ưu việt như: cấu trúc nano hai chiều, bề dày dưới 1 nm, và diện tích bề mặt riêng lớn. Các vật liệu này được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: vật liệu kháng khuẩn, chất hấp phụ xử lý môi trường, pin mặt trời, cảm biến,... đã và đang thu

hút rất nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu. Nhờ vào các cạnh sắc bén và diện tích bề mặt lớn, các tấm GO có thể dễ dàng bao lấy và cắt thành tế bào; ức chế sự phát triển và gây chết vi khuẩn. Chính vì vậy, GO có thể được sử dụng làm chất ổn định cho các hạt nano bạc (AgNPs). GO có vai trò là chất nền cố định giúp tăng cường tính ổn định, hạn chế sự kết tụ của các hạt nano. AgNPs làm tăng khoảng cách giữa các tấm GO, nâng cao diện tích bề mặt và khả năng kháng khuẩn của vật liệu. Vì vậy, sự kết hợp của AgNPs và GO tạo ra vật liệu nanocomposite trên cơ sở graphen với khả năng kháng khuẩn được tăng cường so với vật liệu tiền chất. Đồng thời, một số nghiên cứu cho thấy vật liệu nano bạc có khả năng tương thích sinh học cao, độc tính tế bào thấp, có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau đặc biệt là trong y tế.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu Ag/GO (nano bạc/graphen oxit) có thể ứng dụng làm chất diệt khuẩn, ngoài ra giải pháp còn đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu đơn giản, thân thiện với môi trường.

Để thực hiện được mục đích nêu trên, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu Ag/GO bao gồm các bước:

chuẩn bị các chất làm nguyên liệu đầu vào bao gồm graphen oxit (GO), dung dịch phức bạc nitrat trong môi trường ammoniac ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$) và chất khử là glucozơ;

tổng hợp Ag/GO bằng phương pháp đồng kết tủa, GO được thêm vào một lượng nước cất xác định và được phân tán bằng sóng siêu âm đến khi thu được hệ phân tán đồng nhất, tiếp đến $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ được thêm vào huyền phù GO thu được hỗn hợp A, tiếp tục cho hỗn hợp A vào bể siêu âm để thu được hỗn hợp đồng nhất;

glucozơ được thêm vào hỗn hợp A và thu được hỗn hợp B;

hỗn hợp B được khuấy từ và gia nhiệt liên tục ở 50°C , sau thời gian 45 phút, hỗn hợp B được để nguội và được ly tâm nhiều lần với nước cất để loại bỏ các tạp chất và thu được sản phẩm Ag/GO;

cấp đông và sấy thăng hoa Ag/GO thu được ở bước nêu trên để thu được vật liệu Ag/GO dạng bột mịn.

Tốt hơn là bước chuẩn bị các chất làm nguyên liệu đầu vào bao gồm graphen oxit và $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ nêu trên còn bao gồm bước:

tổng hợp graphen oxit bằng cách oxy hóa graphit bằng hỗn hợp axit đậm đặc H_2SO_4 , H_3PO_4 , và KMnO_4 , trong đó hỗn hợp các chất này được khuấy và gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng 50°C trong khoảng thời gian 12 giờ, sau đó, thêm nước và H_2O_2 vào hỗn hợp, sản phẩm thu được được tách ly tâm và rửa nhiều lần với dung dịch HCl, nước cất, etanol, và tiếp theo được sấy khô, sau đó tiến hành tách lớp graphit oxit bằng siêu âm để thu được graphen oxit;

chuẩn bị dung dịch $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ bằng cách thêm dung dịch NH_4OH vào dung dịch AgNO_3 với tỷ lệ khối lượng AgNO_3 và NH_4OH là 1:4, dung dịch thu được là dung dịch trong suốt không màu.

Theo đó có thể tạo ra quy trình tổng hợp vật liệu Ag/GO đơn giản, thời gian phản ứng ngắn, không sử dụng các hóa chất độc hại, đắt tiền, và sản phẩm Ag/GO có khả năng ứng dụng làm vật liệu diệt khuẩn.

Tốt hơn nữa là, bước tổng hợp Ag/GO bằng phương pháp đồng kết tủa, tức là các hạt nano bạc hình thành trực tiếp trong môi trường GO và gắn trực tiếp trên bề mặt GO ở nhiệt độ khoảng thấp khoảng 50°C trong khoảng thời gian 45 phút sau khi đã bổ sung thêm chất khử.

Ngoài ra, chất khử được bổ sung thêm trong bước tổng hợp Ag/GO bằng phương pháp đồng kết tủa nêu trên có thể là chất khử glucozo, đây là chất khử rất rẻ tiền và không độc hại.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình thể hiện phổ FTIR của GO và Ag/GO được tạo ra theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích;

hình 2 là hình thể hiện giản đồ XRD của GO và Ag/GO được tạo ra theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích;

hình 3 là hình thể hiện ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt nano bạc của vật liệu Ag/GO được tạo ra theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích;

hình 4 là hình thể hiện ảnh XPS của GO và Ag/GO được tạo ra theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích;

hình 5 là hình thể hiện phổ EDS của vật liệu Ag/GO được tạo ra theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích;

hình 6 là hình thể hiện khả năng kháng khuẩn của vật liệu Ag/GO được tạo ra theo một ví dụ cụ thể của quy trình tổng hợp vật liệu theo giải pháp hữu ích.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Dưới đây, giải pháp hữu ích sẽ được mô tả chi tiết thông qua các phương án thực hiện ưu tiên, cần hiểu rằng các phương án này chỉ được mô tả với mục đích làm ví dụ minh họa cho việc hiểu rõ hơn về bản chất kỹ thuật và các ưu điểm của giải pháp hữu ích mà không giới hạn phạm vi của giải pháp hữu ích theo các phương án được mô tả này.

Theo một phương án thực hiện ưu tiên, quy trình tổng hợp vật liệu Ag/GO được thực hiện thông qua các bước dưới đây.

Bước 1, tổng hợp graphen oxit bằng cách oxy hóa và tách lớp graphit, trong đó graphit được cho vào với hỗn hợp axit đậm đặc $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ và KMnO_4 , và sau đó tiến hành khuấy và gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng $50\text{ }^\circ\text{C}$ trong khoảng thời gian 12 giờ, tiếp theo bổ sung thêm nước và H_2O_2 vào hỗn hợp, sản phẩm thu được được tách ly tâm và rửa nhiều lần với dung dịch HCl, nước cất, và etanol tới khi đạt pH 6, sau đó sấy khô ở nhiệt độ khoảng $50\text{ }^\circ\text{C}$ trong khoảng thời gian 12 giờ, và cuối cùng, tiến hành siêu âm tách lớp graphit oxit thu graphen oxit.

Bước 2, AgNO_3 được thêm vào một lượng nước xác định, sau đó dung dịch NH_4OH được thêm vào với tỷ lệ khối lượng AgNO_3 và NH_4OH là 1:4, cuối cùng thu được dung dịch $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$.

Bước 3, tổng hợp Ag/GO bằng phương pháp đồng kết tủa, $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ được thêm vào huyền phù GO sao cho tỷ lệ khối lượng GO và AgNO_3 là 1:1, sau

đó, bổ sung thêm chất khử glucosơ vào hỗn hợp và gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng 50 °C trong khoảng thời gian 45 phút, sau quá trình khử, các hạt nano bạc được hình thành và liên kết với bề mặt các tấm GO, và sản phẩm Ag/GO được rửa nhiều lần bằng cách ly tâm với nước cất đến khi pH của nước rửa đạt giá trị 7, phần rắn được cấp đông và sấy thăng hoa để thu được vật liệu Ag/GO.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Dưới đây, một ví dụ cụ thể để thực hiện giải pháp hữu ích sẽ được mô tả, trong đó lượng cụ thể các nguyên liệu đầu vào được sử dụng và thực hiện lần lượt theo các bước của quy trình tổng hợp vật liệu Ag/GO được mô tả trên đây.

Trước tiên, bước tổng hợp graphen oxit được thực hiện sử dụng 3g graphit được cho vào với hỗn hợp axit đậm đặc $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (360:40 mL) và 18 g KMnO_4 , và sau đó tiến hành khuấy và gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng 50 °C trong khoảng thời gian 12 giờ, tiếp theo bổ sung thêm 500 mL nước và 15 mL H_2O_2 vào hỗn hợp, sản phẩm thu được được tách ly tâm và rửa nhiều lần với dung dịch HCl, nước cất, và etanol tới khi đạt pH 6, sấy khô ở nhiệt độ khoảng 50 °C trong khoảng thời gian 12 giờ, tiến hành siêu âm tách lớp graphit oxit để thu được GO. 0,1 g bột GO được phân tán vào 20 mL nước cất để thu được huyền phù GO với nồng độ 5 mg/mL kí hiệu là dung dịch X;

tiếp theo, 0,1 g AgNO_3 được thêm vào 20 mL nước cất, sau đó NH_4OH được thêm vào đến khi dung dịch AgNO_3 từ màu đen chuyển sang không màu thì thu được dung dịch $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ kí hiệu là dung dịch Y;

bước tổng hợp vật liệu Ag/GO được thực hiện bằng phương pháp đồng kết tủa. Theo đó, dung dịch Y được thêm vào huyền phù X để thu được hỗn hợp A. A được siêu âm ở công suất 1200 W trong 10 phút để thu được hỗn hợp đồng nhất;

cuối cùng, glucosơ được thêm vào hỗn hợp A để thu được hỗn hợp B. Hỗn hợp B được khuấy từ gia nhiệt ở 50 °C. Sau 45 phút, ngừng gia nhiệt khuấy từ, hỗn hợp được để nguội đến nhiệt độ phòng và được rửa 5 lần với nước cất, phần rắn được sấy thăng hoa để thu được bột Ag/GO.

Vật liệu Ag/GO và các sản phẩm trung gian được tổng hợp theo ví dụ cụ thể nêu trên được tiến hành đo đạc, thử nghiệm và phân tích để đánh giá các tính chất của nó, các kết quả sẽ được trình bày dưới đây:

Trên hình 1 thể hiện phổ FTIR của GO và Ag/GO có sự xuất hiện các dao động ở vị trí 3415, 1735, 1365, 1215 và 1080 cm^{-1} lần lượt tương ứng với dao động của nhóm có chứa oxy như OH, C=O, C-OH, C-O-C, và C-O. Phổ FTIR của GO còn có dao động của liên kết C=C tại đỉnh 1627 cm^{-1} , do sự xem phủ π - π của các nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 trong cấu trúc của các vật liệu trên cơ sở graphen. Phổ FTIR của Ag/GO giống với GO, tuy nhiên, cường độ các đỉnh của nhóm có chứa oxy giảm do các hạt AgNPs liên kết với GO thông qua các nhóm chức chứa oxy và tương tác π - π .

Trên hình 2 thể hiện giản đồ XRD của Ag/GO xuất hiện các đỉnh tại 38, 44, 65, và 78 °, tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200), (220), và (311). Đây là các đỉnh đặc trưng của AgNPs. Kết quả cho thấy sự hình thành của AgNPs trên cấu trúc bề mặt của GO. Phổ XRD của GO có đỉnh nhiễu xạ cực đại tại $2\theta = 9,5^\circ$ tương ứng với mặt tinh thể (002) là đỉnh đặc trưng của GO. Trong khi đó, Ag/GO không có xuất hiện đỉnh tại $2\theta = 9,5^\circ$, do AgNPs đã làm tăng khoảng cách giữa các tấm GO với nhau giúp cho GO phân tách lớp tốt và không bị kết dính với nhau. Ngoài ra, kết quả này cũng có thể giải thích là do cường độ nhiễu xạ của AgNPs cao hơn nhiều so với GO.

Hình 3 thể hiện sự phân bố của các hạt nano bạc trong cấu trúc của Ag/GO trên bề mặt GO. Như được thể hiện trên ảnh chụp, các hạt Ag phân bố trên bề mặt GO với kích thước trung bình $17,68 \pm 4,48$ nm. Điều này cho thấy sự tương tác hiệu quả giữa các hạt nano và GO giúp ngăn cản sự kết tụ của các hạt Ag giúp ổn định kích thước của các hạt Ag.

Như thể hiện trên hình 4, phổ XPS của cả các vật liệu GO và Ag/GO có các thành phần chính là C và O đối với GO và có thêm Ag đối với mẫu Ag/GO như thể hiện ở hình 4a. Phổ C1s của GO ở hình 4b cho thấy sự hiện diện của các liên kết C-C/C=C (285,1 eV), C-O-C (286,9 eV), C=O (287,9 eV), và -COOH (288,9 eV). Kết quả cho thấy GO đã được tổng hợp thành công bởi trong cấu trúc có

chứa đồng thời liên kết C=C là liên kết đặc trưng của các vật liệu trên cơ sở graphen và các liên kết đặc trưng cho các nhóm chức chứa oxy. Phổ XPS của vật liệu Ag/GO (hình 4a) cho thấy cường độ đỉnh C1s và O1s giảm đáng kể so với GO, thêm vào đó là sự xuất hiện của hai đỉnh mới tại 368,2 và 374,2 eV tương ứng với Ag 3d_{5/2} và Ag 3d_{3/2}. Đồng thời, phân tích phổ C1s của Ag/GO cho thấy các cường độ đỉnh của các liên kết giữa C với C và giữa C với O đều giảm. Trong đó, cường độ liên kết C=C và C–O là giảm đáng kể nhất.

Trên hình 5 thể hiện phổ EDS của vật liệu Ag/GO, kết quả cho thấy vật liệu Ag/GO tinh khiết không lẫn tạp chất, chỉ chứa ba nguyên tố chính C, O, và Ag với % khối lượng lần lượt là 23,2; 26,01; và 50,79%.

Hình 6 thể hiện khả năng kháng khuẩn của vật liệu Ag/GO đối với cả hai vi khuẩn. Kết quả cho thấy vật liệu có khả năng diệt khuẩn tốt với hơn 99 % vi khuẩn *S. aureus* và *S. enterica* bị tiêu diệt.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Như trình bày trên đây, quy trình tổng hợp vật liệu Ag/GO theo giải pháp hữu ích có thể ứng dụng làm chất diệt khuẩn, trong đó quy trình này có thể được thực hiện một cách đơn giản, dựa vào kết quả phân tích thử nghiệm cho thấy vật liệu khá tinh khiết và có khả năng kháng khuẩn cao vì vậy vật liệu này rất có tiềm năng ứng dụng trong y tế.

Bên cạnh đó, quy trình tổng hợp vật liệu Ag/GO theo giải pháp hữu ích có thể tạo ra vật liệu Ag/GO có khả năng diệt khuẩn hiệu quả hiệu đối với cả khuẩn Gram âm và khuẩn Gram dương.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình tổng hợp vật liệu nano bạc/graphen oxit (Ag/GO) định hướng ứng dụng làm chất diệt khuẩn, quy trình này bao gồm các bước:

chuẩn bị các chất làm nguyên liệu đầu vào bao gồm graphene oxit, dung dịch $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$, và glucozơ;

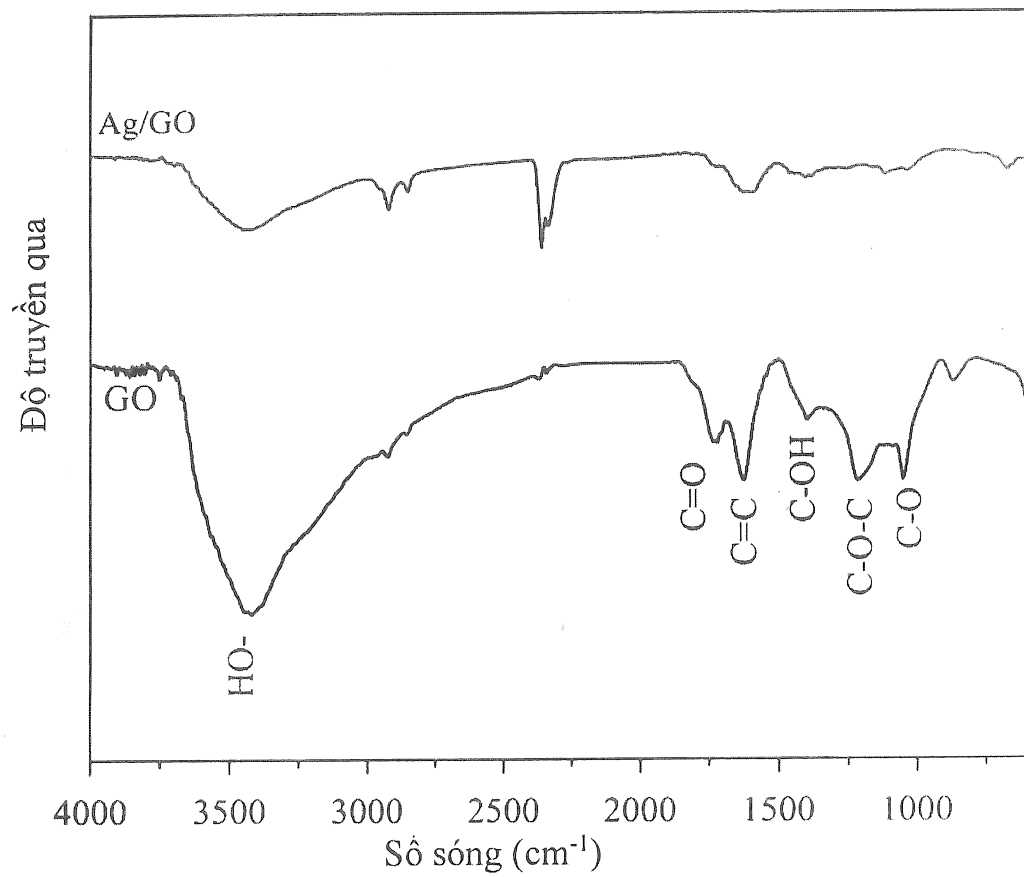
tổng hợp Ag/GO (nano bạc/graphen oxit) bằng phương pháp đồng kết tủa: GO được thêm vào một lượng nước cất xác định và được phân tán bằng sóng siêu âm đến khi thu được hệ phân tán đồng nhất tạo dung dịch huyền phù GO, tiếp theo $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ được thêm vào dung dịch huyền phù GO với tỷ lệ khối lượng GO: AgNO_3 là 1:1, bổ sung thêm chất khử glucozơ vào hỗn hợp và khuấy trộn, gia nhiệt ở nhiệt độ nhỏ hơn 50°C thu được các hạt nano Ag liên kết với GO, tiếp tục rửa bằng cách ly tâm với nước cất thu được vật liệu Ag/GO,

cấp đông và sấy thăng hoa Ag/GO thu được ở bước nêu trên để thu được vật liệu Ag/GO thành phẩm ở dạng bột mịn,

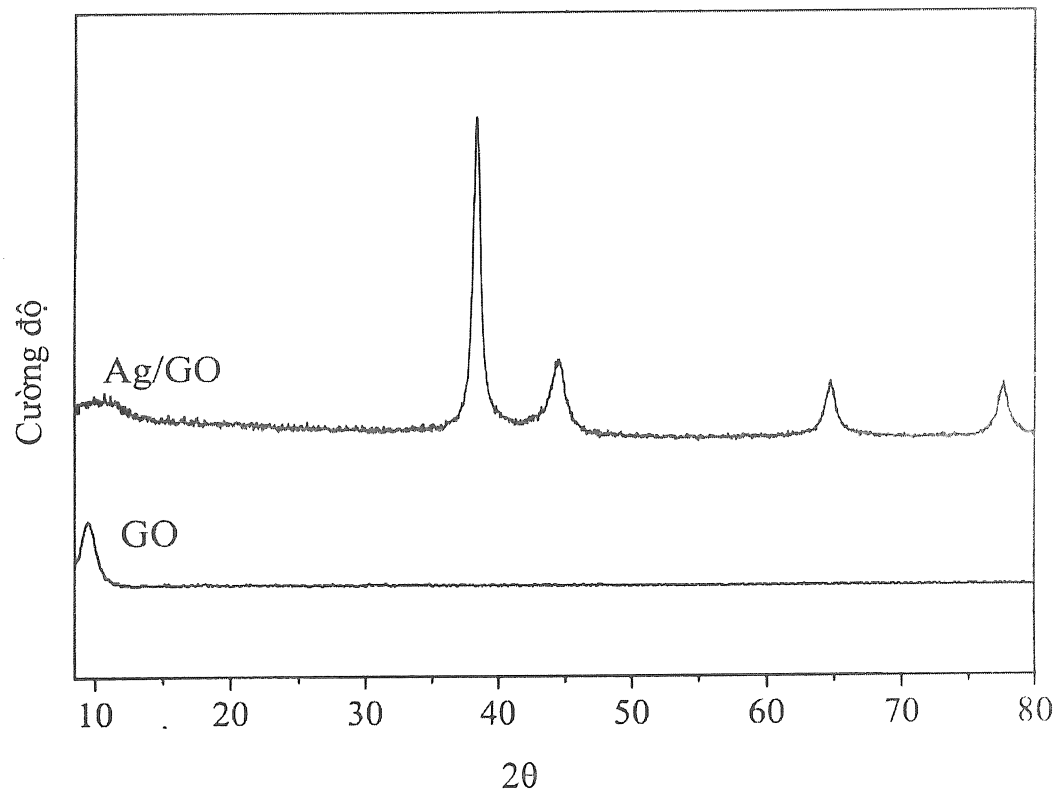
trong đó, trong bước chuẩn bị,

nguyên liệu graphene oxit được tổng hợp bằng cách oxy hóa graphit với hỗn hợp axit đậm đặc H_2SO_4 , H_3PO_4 , và KMnO_4 , trong đó hỗn hợp các chất này được khuấy và gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng 50°C trong khoảng thời gian 12 giờ, sau đó, thêm nước và H_2O_2 vào hỗn hợp, sản phẩm thu được được tách ly tâm và rửa nhiều lần với dung dịch HCl, nước cất, và etanol, và tiếp theo được sấy khô, và tiến hành tách lớp graphit oxit bằng siêu âm trong thời gian 24 giờ để thu được graphene oxit,

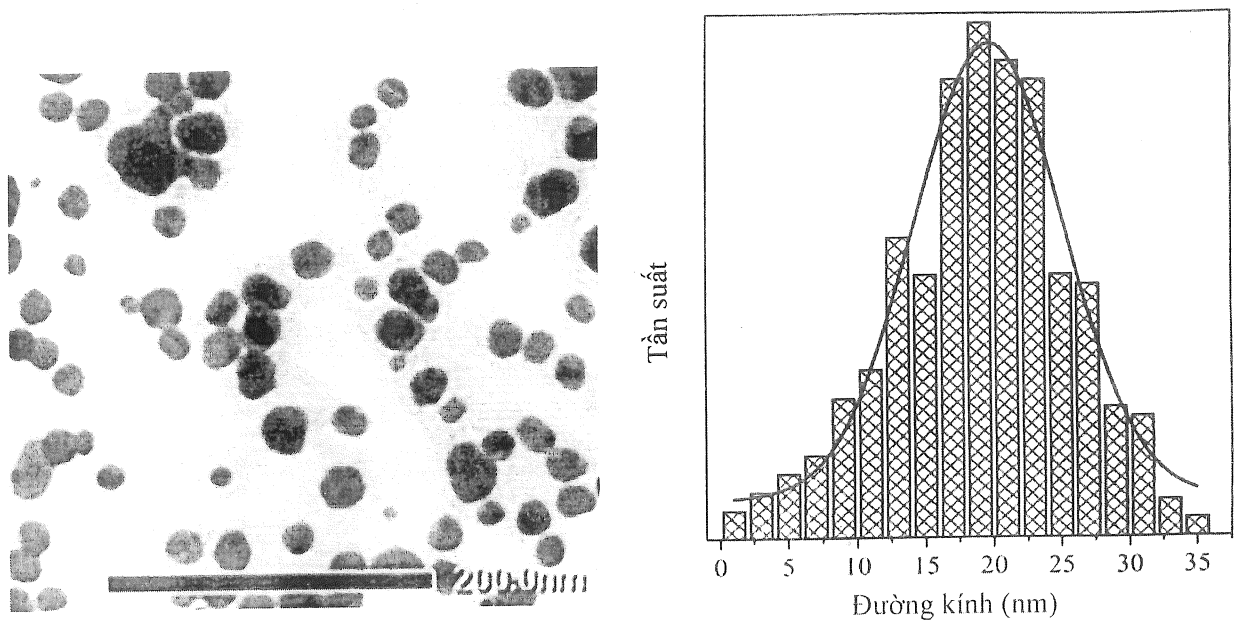
dung dịch $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ được chuẩn bị bằng cách hòa tan AgNO_3 vào nước cất, sau đó thêm từ từ NH_4OH vào với tỷ lệ khối lượng $\text{AgNO}_3:\text{NH}_4\text{OH}$ là 1:4, thu được dung dịch $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ trong suốt không màu.



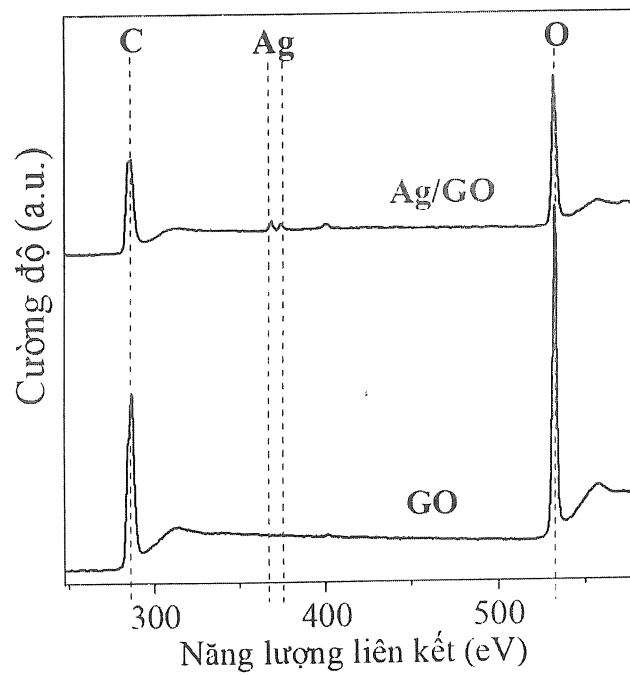
Hình 1: Phổ FTIR của GO và Ag/GO



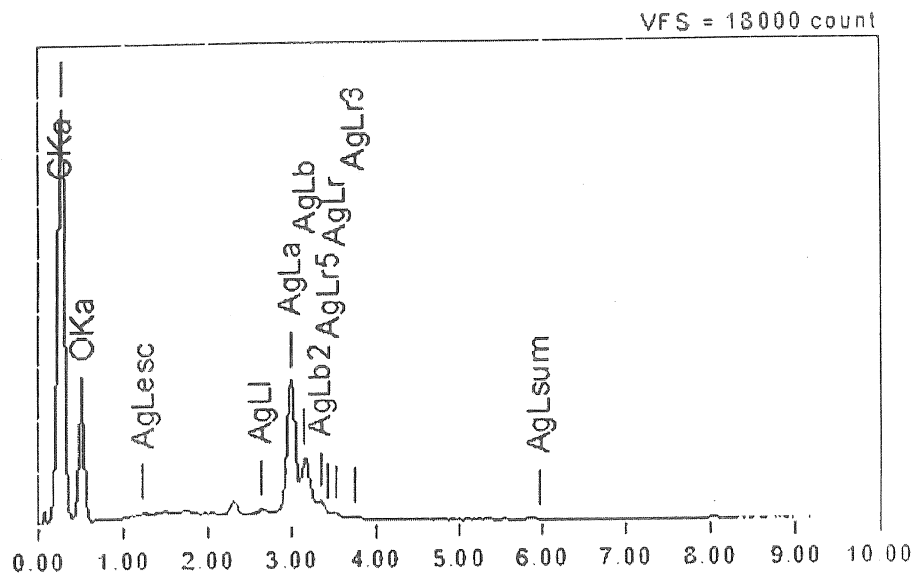
Hình 2: Giảm đồ XRD của GO và Ag/GO



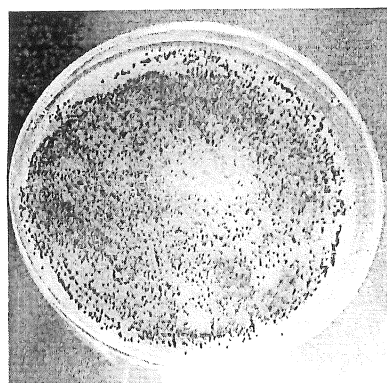
Hình 3: Ảnh TEM của Ag/GO và phân bố kích thước hạt



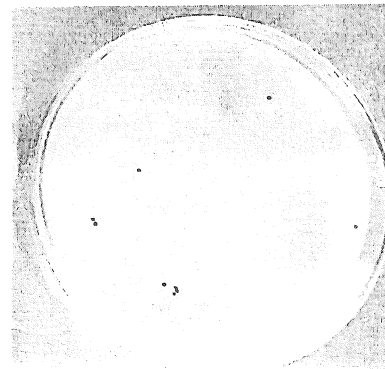
Hình 4: Phổ XPS của vật liệu GO và Ag/GO4



Hình 5: Phổ EDS của vật liệu Ag/GO

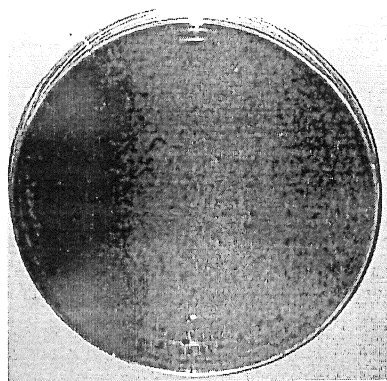


Chứng âm

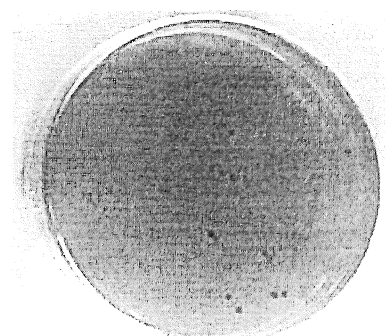


Ag/GO

(a)



Chứng âm



Ag/GO

(b)

Hình 6: Kết quả thử nghiệm kháng khuẩn bằng phương pháp đếm khuẩn lạc đối với vi khuẩn (a) *S. aureus* và (b) *S. Enterica*