

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Đoàn Tiến Đạt

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CẤU TRÚC
NANO ỨNG DỤNG TRONG LINH KIỆN PIN MẶT
TRÒI HỮU CƠ VÀ CẢM BIẾN ĐIỆN HOÁ**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

HÀ NỘI - 2025

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn: PGS.TS. Hoàng Mai Hà.
2. Người hướng dẫn: TS. Phạm Thị Hải Yến.

Phản biện 1:.....

Phản biện 2:.....

Phản biện 3:.....

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp
Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm
Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi giờ,
ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh toàn cầu ngày càng chú trọng đến các giải pháp năng lượng bền vững và một môi trường sống xanh, công nghệ chế tạo pin mặt trời hữu cơ (OPV) và cảm biến điện hóa đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu nhờ tiềm năng phát triển mạnh mẽ. OPV, với ưu điểm mỏng nhẹ, linh hoạt và chi phí sản xuất thấp, được kỳ vọng sẽ thay thế các công nghệ pin silicon truyền thống. Hiệu suất và độ bền của linh kiện OPV phụ thuộc nhiều vào chất lượng của điện cực, trong đó điện cực ITO (indium tin oxide) thường được sử dụng. Tuy nhiên, điện cực ITO có nhược điểm là giòn về mặt cơ học và nguồn cung indium đang trở nên khan hiếm. Do đó, các nhà khoa học đang nghiên cứu phát triển các loại điện cực mềm dẻo, giá rẻ và dễ gia công từ các vật liệu như graphene, cacbon nanotube, sợi nano bạc, và polyme dẫn. Những nỗ lực ban đầu đã cho thấy khả năng chế tạo điện cực có độ truyền qua cao và độ dẫn tốt. Tuy nhiên, do hạn chế về độ bền và độ gồ ghề bề mặt, các điện cực này vẫn còn nhiều thách thức khi ứng dụng trong linh kiện quang điện tử.

Bên cạnh đó, nhu cầu cấp thiết về việc giám sát chất lượng môi trường đòi hỏi sự phát triển của các cảm biến điện hóa có độ nhạy cao và khả năng chọn lọc tốt. Cảm biến điện hóa, với khả năng phát hiện đa dạng các chất ô nhiễm ở nồng độ thấp, tính cơ động cao và chi phí vận hành hợp lý đóng vai trò quan trọng trong việc xây dựng một hệ thống giám sát môi trường hiệu quả. Hiệu suất của các cảm biến điện hóa phụ thuộc nhiều vào chất lượng của điện cực làm việc. Điện cực không chỉ đóng vai trò là một chất xúc tác cho các phản ứng điện hóa mà còn là nơi xảy ra quá trình tích lũy chất phân tích và truyền tải electron. Do đó, việc thiết kế và chế tạo các điện cực có cấu trúc nano, với diện tích bề mặt lớn và độ dẫn điện cao, là một trong những hướng nghiên cứu trọng tâm nhằm nâng cao độ nhạy và chọn lọc của cảm biến.

Nhằm mục đích tạo ra các điện cực có cấu trúc nano từ các vật liệu tiên tiến, đáp ứng các yêu cầu về độ truyền qua, độ dẫn điện, diện tích hoạt động bề mặt và khả năng ứng dụng trong linh kiện quang điện tử cũng như cảm biến điện hóa, Luận án với tiêu đề ***“Nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong linh kiện pin mặt trời hữu cơ và cảm biến điện hoá”*** đã được lựa chọn.

Mục tiêu nghiên cứu của luận án:

Luận án hướng tới mục tiêu:

- ❖ Chế tạo được điện cực cấu trúc nano dẻo, trong suốt, có độ dẫn điện và độ truyền qua cao ứng dụng trong linh kiện quang điện tử.
- ❖ Chế tạo được điện cực cấu trúc nano có diện tích hoạt động bề mặt lớn, khả năng truyền tải điện tích cao ứng dụng trong cảm biến điện hóa phát hiện chất ô nhiễm trong nước với độ nhạy cao.

Các nội dung nghiên cứu chính:

- ❖ Nội dung 1: Tổng hợp và biến tính một số vật liệu nano phù hợp chế tạo điện cực ứng dụng trong linh kiện pin mặt trời hữu cơ và cảm biến điện hoá.
- ❖ Nội dung 2: Chế tạo điện cực quang khắc cấu trúc nano dẻo, trong suốt ứng dụng trong linh kiện pin mặt trời hữu cơ.
- ❖ Nội dung 3: Chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong cảm biến điện hóa phát hiện ion kim loại nặng và dư lượng thuốc kháng sinh trong nước.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

Trong mục Tổng quan, luận án đã

- Trình bày tổng quát về về một số loại vật liệu cấu trúc nano ứng dụng trong chế tạo linh kiện quang điện tử và cảm biến điện hoá.
- Tổng quan về phương pháp chế tạo và tình hình nghiên cứu sử dụng điện cực cấu trúc nano trong linh kiện quang điện tử và cảm biến điện hoá. Tình hình nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano trên thế giới và trong nước.
- Bên cạnh đó trong mục tổng quan, NCS cũng đã đưa ra được các vấn đề còn hạn chế của các nghiên cứu đã được công bố trước đây và nêu ra được các ưu điểm của các nghiên cứu được thực hiện trong luận án.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

Trong phần thực nghiệm, Luận án đã:

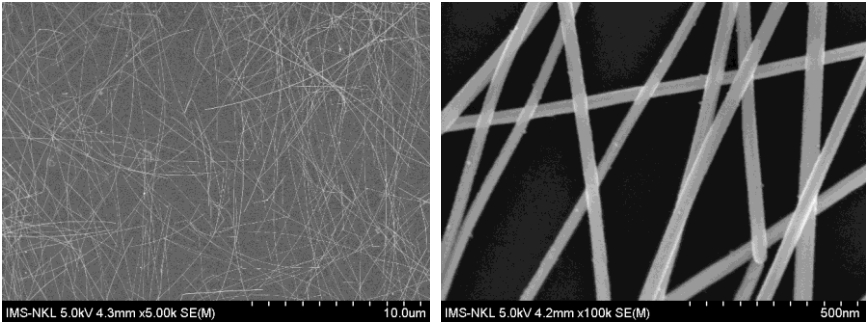
- Trình bày các phương pháp tổng hợp các loại vật liệu cấu trúc nano như AgNW, GO, PEDOT:PSS, CNT dạng oxi hoá, MOF CuBTC và MOF lưỡng kim FeMg-BDC.
- Trình bày phương pháp chế tạo điện cực quang khắc và chế tạo linh kiện pin mặt trời hữu cơ
- Trình bày phương pháp chế tạo và biến tính điện cực trong cảm biến điện hoá
- Nêu ra những phương pháp đặc trưng tính chất của vật liệu, điện cực cũng như tính chất của linh kiện pin mặt trời hữu cơ hay cảm biến điện hoá sau khi chế tạo.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ THẢO LUẬN

3.1. KẾT QUẢ TỔNG HỢP VẬT LIỆU

3.1.1. Kết quả tổng hợp sợi nano bạc

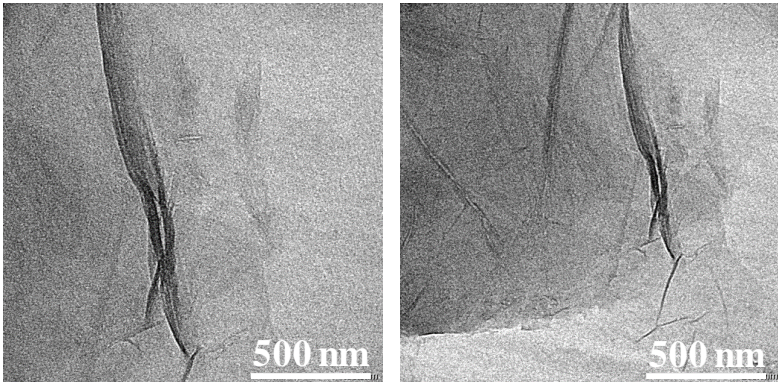
Sợi nano bạc (AgNW) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp polyol. AgNW sau khi tổng hợp có chiều dài từ 10-15 μm và đường kính trung bình khoảng 30-40 nm (Hình 3.1).



Hình 3.1. Ảnh FESEM sợi nano bạc

3.1.2. Kết quả tổng hợp graphen oxit

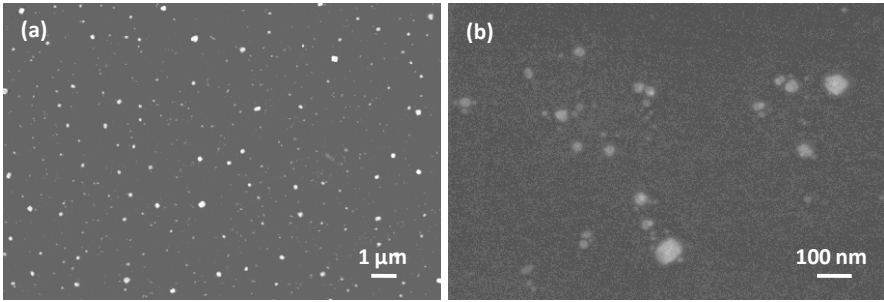
Graphen oxit đã được tổng hợp bằng phương pháp Hummer. Graphen oxit sau khi tổng hợp là những lớp rất mỏng, trong suốt, ở dạng gel, có khả năng phân tán tốt trong nước, phù hợp cho việc chế tạo điện cực cấu trúc nano (Hình 3.2).



Hình 3.2. Ảnh TEM của graphen oxit phân tán trong nước

3.1.3. Kết quả tổng hợp PEDOT:PSS

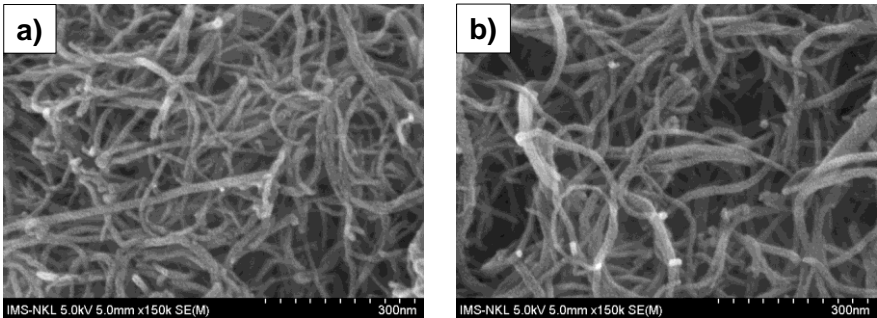
PEDOT:PSS sau khi tổng hợp được phân tán trong nước với nồng độ 2%. Dung dịch này có độ bền cao và được bảo quản ở 4 °C. Hình 3.3 thể hiện ảnh SEM của mẫu PEDOT:PSS đã tổng hợp được. Sự tạo thành các hạt có kích thước từ vài nanomet tới vài chục nanomet giúp PEDOT:PSS có khả năng phân tán bền trong nước.



Hình 3.3. Ảnh SEM của hạt nano PEDOT:PSS

3.1.4. Kết quả oxi hoá CNT

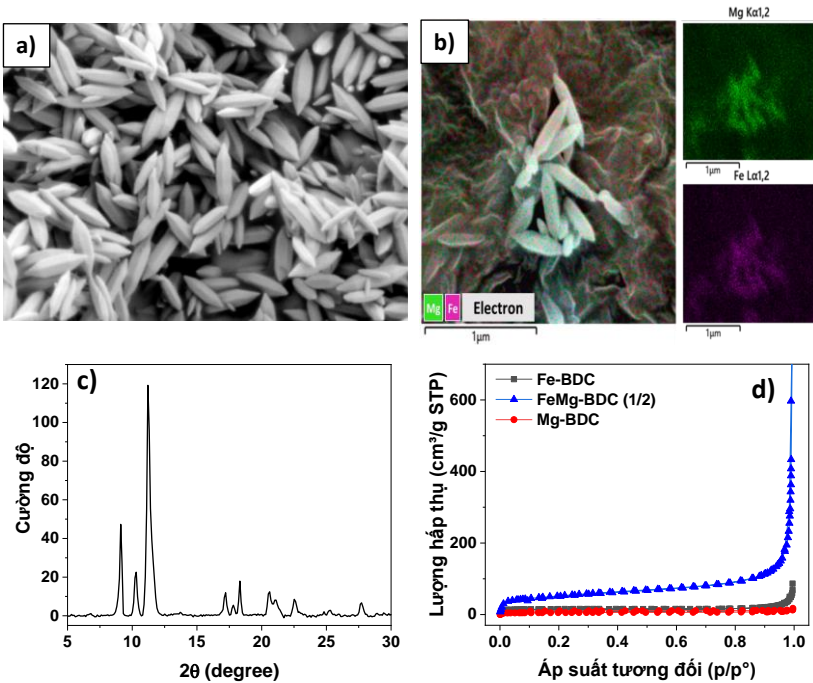
Dựa vào kết quả phân tích FT-IR, có thể thấy rằng các nhóm chức chứa oxi đã được gắn thành công lên bề mặt CNT. CNT sau khi oxi hoá vẫn giữ được cấu trúc ống (Hình 3.4) và có thể phân tán tốt trong nước.



Hình 3.4. Ảnh SEM của (a) CNT ban đầu và (b) CNT đã được oxi hoá

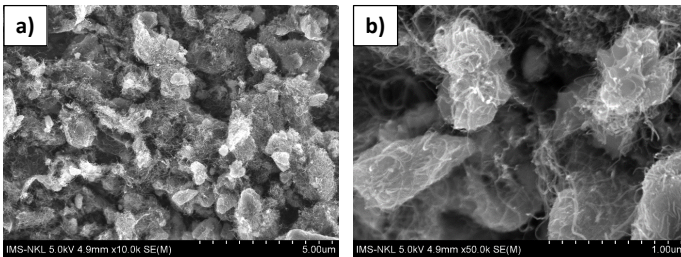
3.1.5. Kết quả tổng hợp MOF lưỡng kim FeMg-BDC

Ảnh SEM, phổ EDS và giản đồ XRD xác nhận khung hữu cơ kim loại lưỡng kim FeMg-BDC đã được tổng hợp thành công. Tinh thể MOF lưỡng kim FeMg-BDC có hình giống hạt gạo với các tâm kim loại Fe và Mg phân bố đồng đều trong cấu trúc. Bên cạnh đó kết quả đo diện tích hoạt động bề mặt BET còn cho thấy MOF lưỡng kim FeMg-BDC còn có diện tích hoạt động bề mặt BET vượt trội so với các MOF đơn kim loại FeBDC và MgBDC.



Hình 3.5. Ảnh SEM, phổ EDS mapping, giản đồ XRD của MOF lưỡng kim FeMg-BDC (1/2) và Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp của các mẫu vật liệu MOF

3.1.6. Kết quả tổng hợp MOF CuBTC



Hình 3.6. Ảnh SEM vật liệu CuBTC-CNT

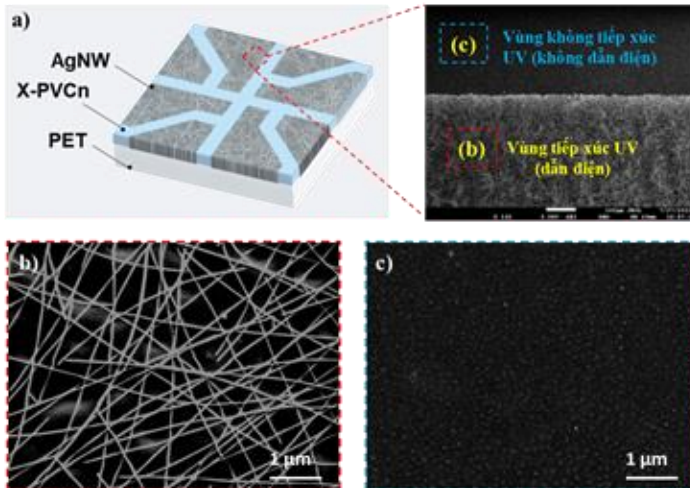
Ảnh SEM, giản đồ XRD và phổ XPS xác nhận MOF CuBTC đã

được tổng hợp thành công. CuBTC sau khi tổng hợp đã được trộn đồng đều với CNT để hình thành vật liệu tổ hợp CuBTC-CNT

3.2. KẾT QUẢ CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CỰC DẸO TRONG SUỐT VÀ LINH KIẾN PIN MẶT TRỜI HỮU CƠ

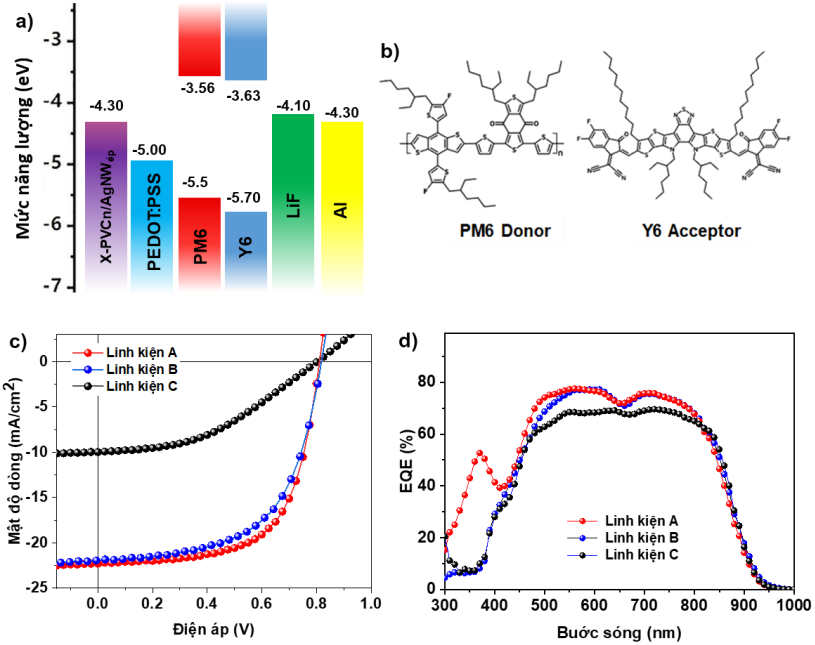
3.2.1. Hình thái bề mặt của điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW_{ép}

Hình ảnh SEM cho thấy điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW_{ép} đã được chế tạo thành công. Các điện cực sau khi chế tạo có độ phân giải cao, thể hiện ranh giới rõ ràng giữa vùng được chiếu tia UV và vùng không được chiếu (Hình 3.7a). Tại vùng được chiếu tia UV, lớp PVCn được đóng rắn, bảo vệ AgNW không bị rửa trôi bởi THF (Hình 3.7b). Trong khi đó, tại vùng không được tiếp xúc với tia UV, lớp PVCn không được đóng rắn sẽ bị rửa trôi kéo theo lớp AgNW bên trên và vùng này không dẫn điện (Hình 3.7c).



Hình 3.7. Cấu trúc điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW_{ép} sau khi chế tạo và ảnh SEM vùng được chiếu xạ, không được chiếu xạ UV trên bề mặt điện cực

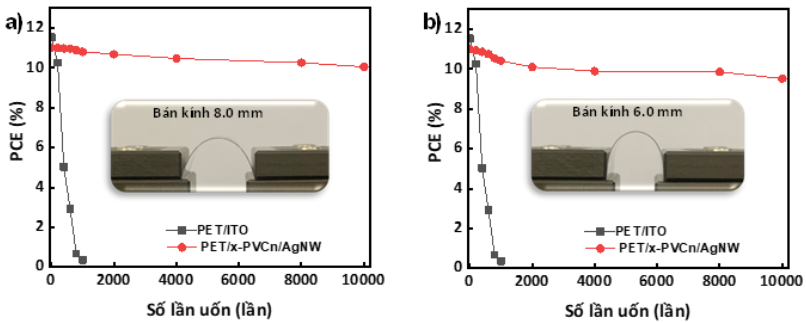
3.2.2. Tính chất của linh kiện OPV sử dụng điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW_{ép}



Hình 3.8. a) Cấu trúc các phân tử PM6 và Y6 sử dụng làm lớp hoạt động trong linh kiện, b) Cấu trúc vùng năng lượng của các lớp trong linh kiện OPV, c) Đường đặc tuyến J-V và d) Phổ hiệu suất lượng tử EQE của các linh kiện

Linh kiện pin mặt trời hữu cơ (OPV) sử dụng điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW_{ép} (Linh kiện B) đã được chế tạo theo cấu trúc trong Hình 3.8a với PM6 và Y6 được sử dụng làm vật liệu lớp hoạt động (Hình 3.8b). Linh kiện OPV sử dụng điện cực PET/ITO (linh kiện A) và sử dụng điện cực điện cực PET/AgNW (Linh kiện C) cũng được chế tạo song song để làm linh kiện tham chiếu. Đường đặc tuyến J-V của các linh kiện được

thể hiện trong hình 3.8c. Linh kiện C sử dụng điện cực AgNW cho hiệu suất quang điện thấp nhất đạt 3,46%. Kết quả này được giải thích là do điện cực AgNW có độ dẫn điện và độ truyền qua kém nhất. Đồng thời, điện cực này có giá trị độ gồ ghề bề mặt lớn khiến cho sự tiếp xúc giữa điện cực và lớp hoạt động kém. Linh kiện sử dụng điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNWép (Linh kiện B) có hệ số chuyển đổi năng lượng PCE là 11,24%. Các giá trị này tương đương so hiệu suất chuyển đổi năng lượng của linh kiện sử dụng điện cực ITO trên đế PET (11,54%). Kết quả đo phổ hiệu suất lượng tử EQE cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả xác định hiệu suất chuyển hóa năng lượng của các linh kiện (Hình 3.8d).



Hình 3.9. Sự thay đổi trong giá trị PCE của các linh kiện OPV khi bị uốn cong

Bên cạnh đó, linh kiện sử dụng điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNWép cũng cho thấy độ bền uốn vượt trội so với linh kiện sử dụng điện cực ITO (Hình 3.9). Linh kiện A cho thấy giá trị PCE giảm mạnh khi bị uốn cong và bị hỏng hoàn toàn qua 1000 lần uốn với bán kính 8 mm. Với linh kiện B, giá trị PCE của linh kiện chỉ suy giảm 8,9% sau 10000 lần uốn tại bán kính 8 mm (Hình 3.9a). Khi uốn với đường cong bán kính 6 mm, linh kiện A bị hỏng sau khoảng 500 lần uốn. Linh kiện B sau 10000 lần uốn vẫn giữ được giá trị PCE bằng 86,3% so với giá trị ban đầu. Kết quả này cho thấy

linh kiện OPV sử dụng điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW đều có độ bền uốn cao.

3.3. KẾT QUẢ CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC LÀM VIỆC ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN ĐIỆN HOÁ

3.3.1. Điện cực trong cảm biến điện hoá phát hiện thuốc kháng sinh

3.3.1.1. Điện cực rCNT/GCE ứng dụng trong phân tích thuốc kháng sinh enrofloxacin

+ Đặc tính điện hóa của điện cực rCNT/GCE

Đặc tính điện hóa của các điện cực được nghiên cứu bằng phương pháp phổ tổng trở (EIS) và phương pháp Volt-Ampere quét thế vòng (CV) từ 0,8 đến -0,4 V. Kết quả cho thấy điện cực rCNT/GCE có khả năng truyền tải điện tích cũng như điện tích hoạt động bề mặt vượt trội so với điện cực GCE trần cũng như các điện cực biến tính khác (Bảng 3.1). Do đó, điện cực rCNT/GCE được kỳ vọng sẽ phù hợp cho các cảm biến điện hóa để phát hiện ENR với hiệu quả tốt.

Bảng 3.1. Tổng trở điện hoá và diện tích hoạt động bề mặt điện hoá của các điện cực

Electrode	R_{ct} (Ω)	EASA (cm^2)
GCE	350	0,07
CNT/GCE	27	0,075
oCNT/GCE	50,3	0,08
rCNT/GCE	23,7	0,131

+ Tính chất điện hóa của ENR trên điện cực rCNT/GCE

Tính chất điện hóa của ENR trên các điện cực được đánh giá qua đường đo CV trong dung dịch PBS (pH=7) chứa 10 μ M ENR với tốc độ quét cố định 0,3 V/s. Dữ liệu thu được cho thấy phản ứng ENR là một quá

trình oxy hóa không thuận nghịch, vì chỉ thu được tín hiệu oxy hóa của ENR (tại vị trí 0,85 V) mà không có bất kỳ đỉnh khử nào theo hướng quét ngược lại. Kết quả này chỉ ra rằng điện cực được chế tạo có khả năng áp dụng để xác định ENR. Đối với các nghiên cứu tiếp theo, phương pháp Volt–Ampere quét thế tuyến tính (LSV) với dải điện thế quét từ 0,3 đến 1,3 V đã được sử dụng để ghi đo tín hiệu điện hóa của ENR.

+ Ảnh hưởng của nồng độ oCNT đến tín hiệu điện hoá của ENR

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ oCNT đến khả năng phân tích ENR của điện cực rCNT/GCE, các điện cực được chế tạo bằng cách sử dụng các dung dịch có nồng độ oCNT khác nhau (0,005%, 0,01%, 0,02%, 0,03% và 0,04%). Kết quả cho thấy điện cực rCNT/GCE được chế tạo với oCNT nồng độ 0,02% cho tín hiệu ENR rõ ràng nhất. Do đó, dung dịch oCNT có nồng độ 0,02% được lựa chọn để chế tạo các điện cực phục vụ các phân tích điện hóa tiếp theo.

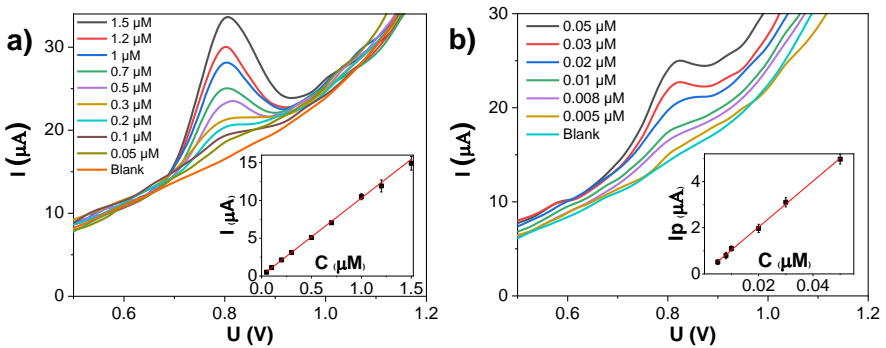
+ Tối ưu hóa các điều kiện phân tích ENR

Các yếu tố như dung dịch điện ly, độ pH của dung dịch điện ly và thời gian tích lũy đã được khảo sát. Kết quả cho thấy dung dịch điện ly thích hợp là dung dịch đệm PBS với pH = 8, thời gian tích lũy phù hợp là 120 s với mức nồng độ ENR cao và 600 s với mức nồng độ ENR thấp.

+ Đường chuẩn giữa tín hiệu điện hoá và nồng độ ENR

Đường chuẩn giữa tín hiệu điện hóa thu được với các nồng độ ENR khác nhau (trong khoảng từ 0,05 đến 1,5 μM) được xây dựng bằng phương pháp LSV trong dung dịch PBS 0,1 M (pH=8) (Hình 3.10). Các điều kiện phân tích bao gồm tốc độ quét 0,3 V/s và thời gian tích lũy là 120 giây. Các kết quả thu được cho thấy dòng điện cực đại tăng tuyến tính với nồng độ ENR. Hình 3.10 hiển thị mối quan hệ tuyến tính giữa các giá trị dòng điện cực đại và nồng độ ENR khác nhau, thể hiện qua phương trình hồi quy tuyến tính $I_p(\mu\text{A}) = 10,269(\mu\text{M}) + 0,0493$ với hệ số $R^2 = 0,9994$.

Ngoài ra, đường chuẩn cũng được xây dựng ở nồng độ ENR thấp hơn, từ 0,005 đến 0,05 μM , sử dụng thời gian tích lũy là 600 giây (Hình 3.29b). Mối quan hệ giữa dòng điện cực đại và nồng độ ENR được mô tả bằng phương trình hồi quy tuyến tính $I_p (\mu\text{A}) = 99,423 (\mu\text{M}) + 0,0412$ với hệ số xác định $R^2 = 0,9991$. Giới hạn phát hiện (LOD) được tính toán là 0,002 μM trong khoảng nồng độ 0,005 – 0,05 μM . Đáng chú ý, giá trị LOD này thấp hơn đáng kể so với nồng độ ENR cho phép trong sữa và mô cơ theo quy định của Liên minh Châu Âu (100 ppb \sim 0,27 μM).



Hình 3.10. Tín hiệu điện hoá của ENR tại các nồng độ khác nhau với thời gian tích lũy 120s (a) và 600s (b).

+ Phát hiện và định lượng ENR trong mẫu thực

Nồng độ ENR trong mẫu thịt tôm được xác định bằng phương pháp thêm chuẩn. Độ thu hồi tính toán được là 96,3%, cho thấy độ chính xác cao của cảm biến. Kết quả này cho thấy tính hiệu quả của phương pháp phân tích ENR bằng cảm biến điện hóa sử dụng điện cực rCNT/GCE, từ đó chứng tỏ tiềm năng của phương pháp này trong phân tích mẫu thực.

3.3.1.2. Điện cực CuBTC-CNT@CPE phân tích thuốc kháng sinh ENR

+ Đặc tính điện hóa của điện cực CuBTC-CNT@CPE

Phổ tổng trở điện hóa được tiến hành trên các điện cực CPE trần và CNT@CPE, CuBTC@CPE và CuBTC-CNT@CPE. Dựa trên phân tích EIS, giá trị R_{ct} được tính cho CPE trần được tính là khoảng 1100 Ω , trong khi giá trị cho CPE được biến tính bằng CuBTC tăng lên gần 2000 Ω . Những dữ liệu này chỉ ra khả năng truyền electron trên bề mặt CuBTC@CPE thấp hơn so với điện cực CPE chưa sửa đổi. Tuy nhiên, khi kết hợp CuBTC với CNT, giá trị R_{ct} của CuBTC-CNT@CPE là khoảng 577 Ω . Giá trị này giảm đáng kể so với CPE trần. Điều này là do sự có mặt của CNT-một chất dẫn điện tốt giúp cải thiện khả năng truyền điện tích trên bề mặt điện cực. Như vậy, tác động tương hỗ của các vật liệu CuBTC với đặc tính xốp, sự tồn tại của các nhóm chức COOH và CNT với đặc tính dẫn điện tốt, điện cực CuBTC-CNT@CPE có tiềm năng lớn trong việc làm tăng hiệu quả phân tích ENR.

+ Tính chất điện hóa của ENR trên điện cực CuBTC-CNT@CPE

Để nghiên cứu các tính chất điện hóa của ENR trên các điện cực, phép đo CV được thực hiện trong dung dịch PBS (pH = 7) chứa 200 μM ENR với tốc độ quét cố định là 0,3 V/s từ 0,0 đến 1,2 V (Hình 3.35a). Dữ liệu thu được cho thấy quá trình oxy hóa của ENR trên các điện cực. Cụ thể, tín hiệu oxy hóa của ENR được quan sát thấy ở khoảng 0,9 V, trong khi không có đỉnh khử nào được thấy rõ theo hướng quét ngược. Đáng kể, tín hiệu oxy hóa ENR trên các điện cực được biến đổi bằng CuBTC tăng đáng kể và điện cực CuBTC-CNT@CPE cho tín hiệu cao nhất. Kết quả xác nhận khả năng của khung CuBTC trong việc làm giàu ENR thông qua quá trình hấp phụ và khả năng của CNT trong việc tăng cường tốc độ truyền điện tích trên bề mặt điện cực.

+ Ảnh hưởng của nồng độ CNT đến tín hiệu điện hoá của ENR

Tác động của hàm lượng CNT trong thành phần vật liệu lên tín hiệu oxy hóa ENR đã được đánh giá bằng cách thay đổi hàm lượng CNT trong thành phần điện cực từ 1 đến 4%. Các tín hiệu điện hóa cho thấy cường độ dòng điện cực đại tăng lên khi hàm lượng CNT tăng lên đến 3%. Dòng điện

cực đại giảm khi hàm lượng CNT tiếp tục tăng lên 4%. Do đó, vật liệu tổng hợp chứa 3% CNT đã được sử dụng để chế tạo điện cực cho các thí nghiệm tiếp theo.

+ Tối ưu hóa các điều kiện phân tích ENR

Các yếu tố như dung dịch điện ly, độ pH của dung dịch điện ly và thời gian tích lũy đã được khảo sát. Kết quả cho thấy dung dịch điện ly thích hợp là dung dịch đệm PBS với pH = 7, thời gian tích lũy thời gian tích lũy 0 giây và 90 giây được chọn cho nồng độ ENR cao hơn 1 μM và 0,1 μM , trong khi thời gian tích lũy 300 giây được sử dụng cho các dung dịch có nồng độ thấp hơn.

+ Đường chuẩn giữa tín hiệu điện hoá và nồng độ ENR

Khả năng ứng dụng của CuBTC-CNT@CPE để định lượng ENR đã được nghiên cứu bằng cách xây dựng các đường cong hiệu chuẩn giữa các dòng điện cực đại của tín hiệu SWV và nồng độ của các dung dịch ENR chuẩn. Các tín hiệu SWV cho ba phạm vi nồng độ với ba thời gian tích lũy khác nhau là 0 giây, 90 giây và 300 giây (1–12 μM , 0,1–1,0 μM và 0,01–0,20 μM) được trình bày trong Hình 3.38 a,c,d. Kết quả cho thấy rằng phản ứng của dòng điện cực đại oxy hóa tăng dần đối với nồng độ ENR. Đối với nồng độ từ 1 đến 12 μM , có mối quan hệ tuyến tính rõ ràng giữa các giá trị dòng điện oxy hóa cực đại thu được mà không tích lũy và nồng độ ENR. Ở thời gian tích lũy 0 giây mối quan hệ giữa nồng độ ENR và tín hiệu điện hoá được mô tả rõ ràng bằng hồi quy tuyến tính $y = 0,783x - 0,016$ với hệ số xác định $R^2 = 0,9992$.

Với nồng độ từ 0,1 đến 1 μM , sử dụng thời gian tích lũy 90 giây, mối tương quan giữa dòng điện cực đại và nồng độ ENR được thể hiện qua phương trình hồi quy tuyến tính $y = 13,263x - 0,23$ với hệ số xác định cao $R^2 = 0,9995$ (Hình 3.38d).

Ngoài ra, đối với nồng độ thấp hơn (từ 0,01 đến 0,2 μM), mối quan hệ giữa dòng điện cực đại thu được sau thời gian tích lũy 300 giây và nồng độ ENR được thể hiện rõ bằng một công thức hồi quy tuyến tính $y = 46,315x - 0,036$ với $R^2 = 0,9998$. Trong phạm vi này giới hạn phát hiện LOD của cảm biến trong phép phân tích ENR được xác định là 0,003 μM .

+ Phát hiện và định lượng ENR trong mẫu thực

CuBTC-CNT@CPE được sử dụng để đánh giá nồng độ ENR trong nhiều mẫu thực tế khác nhau, bao gồm nước máy, nước mặt ở Hồ Tây và nước biển. Kết quả phân tích thu được bằng cách sử dụng phương pháp thêm chuẩn (Bảng 3.3). Trong các mẫu nước máy và nước mặt Hồ Tây, tại nồng độ ENR 0,2 μM và 0,3 μM cho thấy độ thu hồi từ 99,0% đến 101,5%. Mẫu nước biển ở nồng độ ENR 0,1 μM cho thấy độ thu hồi là 99,0%. Các giá trị này phù hợp với các tiêu chuẩn AOAC ở nồng độ đã đo. Giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) dưới 5%, cho thấy độ tin cậy cao trong phép phân tích. Những phát hiện này nhấn mạnh độ chính xác và hiệu quả của phương pháp điện hóa sử dụng điện cực CuBTC-CNT/CPE để phát hiện ENR trong phân tích mẫu thực.

3.3.2. Điện cực trong cảm biến điện hoá phát hiện kim loại nặng

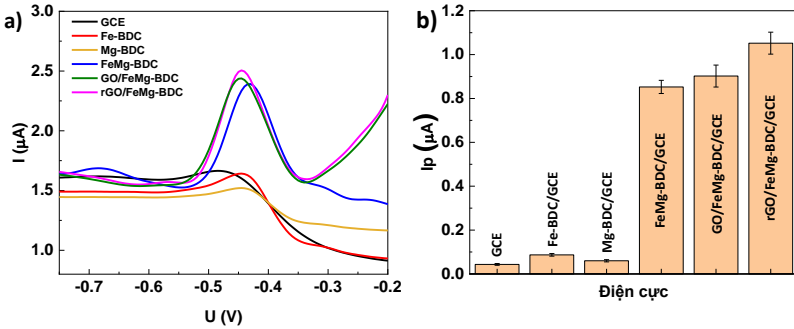
+ Lựa chọn điện cực phù hợp cho phép đo điện hoá xác định Pb^{2+}

Bảng 3.2. Tổng trở điện hoá và diện tích hoạt động bề mặt điện hoá của các điện cực

Điện cực	R_{ct} (Ω)	EASA (cm^2)	I_p (μA)
GCE	180	0.07	0.05
Fe-BDC	229	0.055	0.11
Mg-BDC	398	0.059	0.07
FeMg-BDC	70	0.12	0.88
GO/FeMg-BDC	413	0.046	0.91

rGO/FeMg-BDC	55.7	0.14	1.08
---------------------	------	------	------

Các đặc tính điện hóa của các điện cực đã được khảo sát bằng phương pháp EIS và phương pháp CV trong khoảng từ 0,8 đến -0,4 V. Kết quả cho thấy điện cực rGO/FeMg-BDC có khả năng truyền điện tích và diện tích hoạt động bề mặt vượt trội so với điện cực GCE trần cũng như các điện cực biến tính khác (Bảng 3.1 và Hình 3.11). Với những đặc tính điện hóa như vậy, cường độ dòng điện cực đại SWASV của Pb^{2+} trên điện cực rGO/FeMg-BDC cũng rõ ràng và cao nhất. Bên cạnh đó, lớp rGO trên bề mặt điện cực rGO/FeMg-BDC còn có tác dụng bao bọc và bảo vệ lớp vật liệu MOF, giúp điện cực bền hơn trong quá trình phân tích.



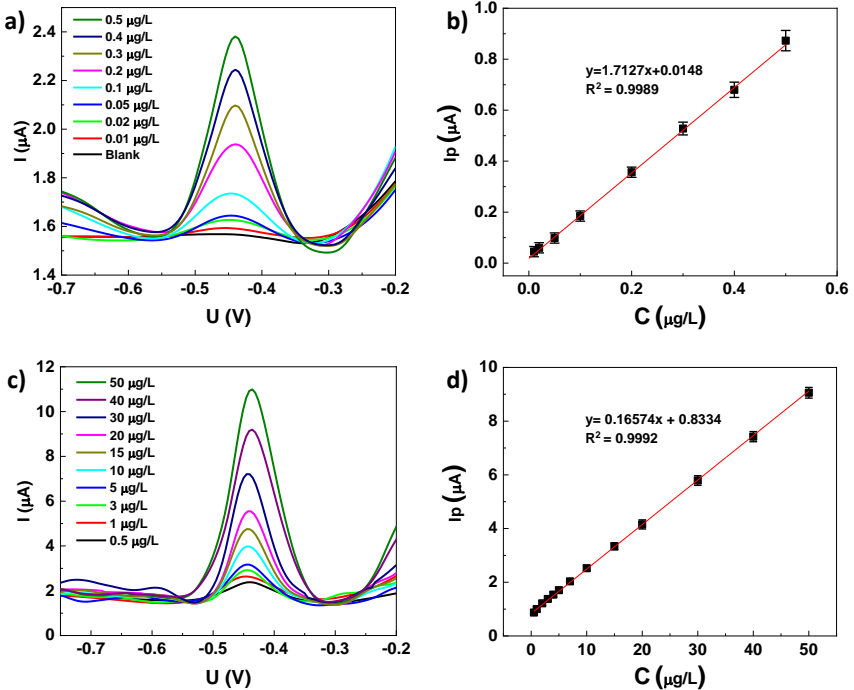
Hình 3.11. (a) Tín hiệu SWASV và (b) biểu đồ cột thể hiện dòng điện cực đại tại các điện cực khác nhau trong dung dịch đệm KCl 0,1 M (KBS) pH = 3 chứa 1 $\mu g/L$ Pb^{2+} và thời gian tích lũy là 120 giây

+ Tối ưu hóa điều kiện phân tích

Các yếu tố như dung dịch điện ly, độ pH của dung dịch điện ly, thế điện phân làm giàu và thời gian điện phân đã được khảo sát. Kết quả cho thấy dung dịch điện ly thích hợp là dung dịch đệm KCl-HC với pH = 3, thời gian điện phân làm giàu thích hợp là 120s với thế điện phân -0,8V.

+ Đường chuẩn giữa tín hiệu điện hoá và nồng độ Pb^{2+}

Đường chuẩn giữa nồng độ Pb^{2+} với chiều cao tín hiệu điện hoá trên điện cực rGO/FeMg-BDC được xây dựng bằng phương pháp SWASV trong dung dịch KBS 0,1 M (pH = 3) với thế lắng đọng ở -0,8V trong 120 giây (Hình 3.12). Hình 3.12 hiển thị mối quan hệ tuyến tính giữa chiều cao tín hiệu và nồng độ Pb^{2+} ở 2 dải nồng độ.



Hình 3.12. Tín hiệu SWASV của cảm biến điện hóa dựa trên điện cực rGO/FeMg-BDC để xác định Pb^{2+} và mối quan hệ tuyến tính giữa dòng điện cực đại và nồng độ Pb^{2+} . (a, b) từ 0,01 – 0,5 $\mu\text{g/L}$; (c, d) từ 0,5 đến 50 $\mu\text{g/L}$.

Với nồng độ thấp từ 0,01 $\mu\text{g/L}$ - 0,5 $\mu\text{g/L}$, phương trình hồi quy tuyến tính giữa tín hiệu và nồng độ Pb^{2+} là I_p (μA) = 1,7127 ($\mu\text{g/L}$) + 0,0148 với hệ số xác định $R^2 = 0,9994$. Trong khi đó, với nồng độ từ 0,5 đến 50 $\mu\text{g/L}$,

phương trình hồi quy tương ứng là $I_p (\mu A) = 0,16574 (\mu g/L) + 0,8334$ với hệ số xác định cao $R^2 = 0,9991$. Kết quả này cho thấy ở nồng độ cao hơn, sự tích lũy Pb^{2+} trên bề mặt điện cực giảm, dẫn đến tín hiệu điện hóa tăng chậm hơn so với nồng độ thấp.

Giới hạn phát hiện (LOD) đối với Pb^{2+} được xác định bằng cách sử dụng độ lệch chuẩn (σ) của đường chuẩn trong phạm vi nồng độ 0,01–0,5 $\mu g/L$ và độ dốc của nó (b). LOD tính toán được là 0,009 $\mu g/L$, thấp hơn đáng kể so với giới hạn cho phép là 10 $\mu g/L$ do Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đặt ra đối với chì trong nước uống

+ Phát hiện và định lượng Pb^{2+} trong mẫu thực bằng cảm biến điện hóa sử dụng điện cực rGO/FeMg-BDC

Khả năng ứng dụng của cảm biến sử dụng điện cực rGO/FeMg-BDC để phát hiện Pb^{2+} trong các mẫu thực được đánh giá bằng phương pháp thêm chuẩn. Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) được xác định bằng cách đo từng mẫu ba lần. Nồng độ Pb^{2+} được xác định bằng phương pháp thêm chuẩn, với các giá trị lần lượt là 3,29 $\mu g/L$, 0,20 $\mu g/L$ và 2,65 $\mu g/L$ cho các mẫu nước biển Hạ Long, nước sông Hồng và nước Hồ Tây. Những kết quả này phù hợp với kết quả đo bằng phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS), chứng minh độ chính xác cao của cảm biến rGO/Fe-Mg-BDC/GCE trong việc phát hiện Pb^{2+} trong các mẫu thực.

CHƯƠNG IV. KẾT LUẬN

- 1. Về nghiên cứu tổng hợp các vật liệu: NCS đã tổng hợp và biến tính thành công một số loại vật liệu cấu trúc nano chứa các nhóm chức hữu cơ như graphene oxit, CNT dạng oxi hoá, polyme dẫn PEDOT:PSS, vật liệu tổ hợp khung hữu cơ kim loại CuBTC/CNT, vật liệu khung hữu cơ kim loại lưỡng kim FeMg-BDC và sợi nano bạc. Các loại vật liệu này có khả năng truyền tải điện tích tốt phù hợp để chế tạo điện cực cấu trúc nano.
- 2. Về nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong linh kiện quang điện tử
 - Đã chế tạo thành công điện cực quang khắc cấu trúc nano dẻo trong suốt trên nền polyethylene terephthalat (PET/x-PVCn/AgNWép). Điện cực có độ dẫn điện và độ truyền qua cao, độ gồ ghề bề mặt thấp và độ phân giải sắc nét.
 - Điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNWép được ứng dụng chế tạo thành công linh kiện pin mặt trời hữu cơ có hiệu suất chuyển hoá năng lượng đạt 11,24%, tương đương so với với linh kiện sử dụng điện cực ITO thương mại. Ngoài ra, linh kiện OPV sử dụng điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNWép còn có độ bền uôn cao khi duy trì được hiệu suất chuyển hoá năng lượng sau 10000 lần uôn.
- 3. Về nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong cảm biến điện hoá
 - Các điện cực cấu trúc nano đã được chế tạo và ứng dụng trong cảm biến điện hoá để phân tích dư lượng kháng sinh ENR và ion Pb²⁺.
 - Phân tích thuốc kháng sinh: Điện cực rCNT/GCE và CuBTC-CNT@CPE đã được chế tạo và ứng dụng để phân tích enrofloxacin. Các cảm biến này có độ nhạy cao, với giới hạn phát hiện LOD lần lượt là 0,002 µM và 0,003 µM.

- Phân tích kim loại nặng: Điện cực rGO/FeMg đã được chế tạo và ứng dụng để phân tích Pb^{2+} . Cảm cảm biến này có độ nhạy cao, với LOD là 9 ng/L và có khả năng phân tích chính xác ion Pb^{2+} trong các mẫu nước mặt.

DANH MỤC CÁC CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Fabrication and Application of Functionalized Carbon Nanotubes for Highly Sensitive and Selective Sensing of Enrofloxacin. Vietnam Journal of Chemistry, 2024, 62, S1, 76-85. **Tien Dat Doan**, Thi Hai Yen Pham, Nhung Hac Thi, Ho Thi Oanh, Mai Ha Hoang
2. A Novel Electrochemical Sensor Based On CuBTC Metal-Organic Framework Decorated With Carbon Nanotube For Highly Sensitive Detection Of Enrofloxacin In Water Samples. Journal of Applied Electrochemistry, 2025 55, 189–202. **Tien Dat Doan**, Thi Thao Tran, Thu Hang Nguyen, Manh B. Nguyen, Hoang Anh Nguyen, Ba Viet Anh Pham, Thi Thu Ha Vu, Thi Kim Thuong Nguyen, Mai Ha Hoang, Thi Hai Yen Pham
3. A highly sensitive electrochemical sensor for the detection of lead(II) ions utilizing rice-shaped bimetallic MOFs incorporated reduced graphene oxide. RSC Advances, 2025, 15, 5356. **Tien Dat Doan**, Thi Hai Yen Pham, Dinh Dung Luong, Ho Thi Oanh, Thu Thao Le, Ha Tran Nguyen, Thi Kim Dung Hoang, Mai Ha Hoang
4. Fabrication of Transparent Flexible Electrodes on Polyethylene Terephthalate Substrate with High Conductivity, High Transmittance, and Excellent Stability. Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering, 2023, 65(3), 27-31. **Tien Dat Doan**, Nhung Hac Thi, Ho Thi Oanh, Tuyen Nguyen Duc, Mai Ha Hoang
5. Fabrication of Nanostructured Hybrid Electrodes based on Silver Nanowires and Graphene Oxide for Electrochemical Sensor to Detect Lead Ions. International scientific conference on current prospects and challenges in chemistry, 2023. **Tien Dat Doan**, Hoang Van Toan, Nguyen Duc Tuyen, Thi Hai Yen Pham, Mai Ha Hoang.
6. Highly Sensitive Electrochemical Sensor Utilizing CuBDC-NH₂ Metal-Organic Framework Combined with Reduced Graphene Oxide for Detecting Pb(II) in Water. Hội thảo hướng môi trường và năng lượng. **Tien Dat Doan**, Dinh Dung Luong, Tuyen Nguyen Duc, Yen Thi Hai Pham, Mai Ha Hoang