

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN NGỌC TIẾN

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE
TRÊN CƠ SỞ HỢP CHẤT KHUNG CƠ KIM VÀ ỐNG
NANO CARBON ĐỂ CHẾ TẠO SENSOR ĐIỆN HÓA
PHÂN TÍCH BISPHENOL A VÀ PARACETAMOL**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý

Mã số: 944 0119

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:

Người hướng dẫn khoa học 1: TS. Vũ Thị Thu - Trường Đại học
Công nghệ Hà Nội, Viện HLKH&CN VN

Người hướng dẫn khoa học 2: PGS. TS. Vũ Thị Thu Hà - Viện Hóa
học, Viện HLKH&CN VN

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp
Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm
Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi giờ , ngày tháng
năm 2025

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Lý do lựa chọn đề tài

Ô nhiễm môi trường nước do các hợp chất phenolic sẽ dẫn tới những hậu quả nghiêm trọng nguy hại tới sức khỏe cộng đồng và cân bằng sinh thái. EPA thiết lập nồng độ giới hạn của phenolic cho môi trường nước mặt là cỡ 1 ppb, QCVN quy định nồng độ giới hạn của phenolic tổng cho môi trường nước mặt là 5-20 ppb. Mức độ gây độc hại của các hợp chất phenolic thường nằm trong dải 9-25 mg/L. Do đó, yêu cầu về việc phát triển phương pháp phân tích nhanh các hợp chất phenolic là điều cấp thiết hiện nay.

Cảm biến điện hóa là giải pháp kỹ thuật cho phép thực hiện các phép phân tích chất ô nhiễm trong môi trường nước với độ tin cậy cao, thời gian phân tích nhanh và có thể thực hiện ngay tại hiện trường.

Hiện nay, trên thế giới cũng như trong nước, việc phân tích các hợp chất phenolic chủ yếu được thực hiện bằng các phương pháp HPLC, GC/MS. Một số nhóm nghiên cứu đã phát triển cảm biến điện hóa và cảm biến quang học phân tích các hợp chất phenolic. Các cảm biến này được phát triển chủ yếu trên cơ sở ứng dụng hạt nano kim loại hiếm như vàng, bạc.

Trong luận án này, tác giả lựa chọn vật liệu khung cơ kim (MOF) với tâm kim loại có hoạt tính điện hóa tốt và các phối tử hữu cơ có khả năng tăng cường hấp phụ các hợp chất phenolic nhằm nâng cao độ nhạy của cảm biến. Các vật liệu MOF sẽ được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi, điện hóa. Vật liệu tổng hợp được sẽ sử dụng để biến tính điện cực GCE ứng dụng trong phân tích các hợp chất phenolic trong môi trường nước. Đề tài ***“Nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite trên cơ sở hợp chất khung cơ kim và ống nano carbon để chế tạo sensor điện hóa phân tích bisphenol A và paracetamol”*** với mục tiêu, nội dung nghiên cứu sau:

2. Mục tiêu nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu nano composite trên cơ sở MOF và CNT ứng dụng chế tạo thành công một số cảm biến điện hóa để phát hiện nhanh, nhạy các hợp chất phenolic trong môi trường nước.

3. Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu tổng hợp một số vật liệu composite mới trên cơ sở nano MOF chứa Zr, Cu, Fe, Ni và CNT bằng phương pháp nhiệt dung môi, điện hóa.
- Nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, hình thái học và các đặc tính điện hóa của vật liệu tổng hợp được bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như: Nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FT-IR), hiển vi điện tử quét (SEM), quang điện tử tia X (XPS), tán xạ năng lượng tia X (EDX), đo đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen (BET), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA),...
- Ứng dụng vật liệu nano composite biến tính điện cực GCE phân tích nhanh bisphenol A (BPA) và paracetamol (PA) trong môi trường nước.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Phần tổng quan tập hợp và phân tích các nghiên cứu trong và ngoài nước về các vấn đề liên quan đến nội dung luận án.

1.1. Tổng quan về các hợp chất phenolic

1.2. Tổng quan về vật liệu khung kim loại hữu cơ (MOF)

1.3. Tổng quan về vật liệu ống nano carbon (CNT)

1.4. Cảm biến điện hóa và ứng dụng

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất

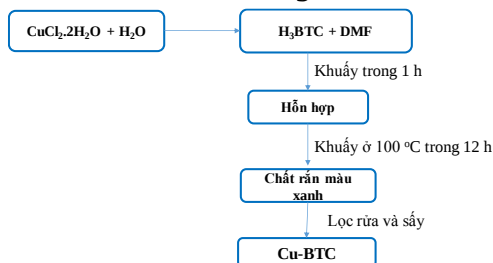
2.2. Các phương pháp tổng hợp vật liệu

Trong mục này, luận án trình bày phương pháp tổng hợp vật liệu MOF đơn kim loại M-BTC (M là Cu, Zr, Ni hoặc Fe); vật liệu BMOF hai kim loại M,M'-BTC; vật liệu composite M,M'-BTC/CNT (M, M' là hai trong các kim loại Cu, Zr, Ni hoặc Fe) và tổng hợp điện hóa màng Cu-BTC trên nền GCE.

2.2.1. Tổng hợp vật liệu M-BTC (M là Cu, Zr, Ni hoặc Fe)

Tổng hợp vật liệu Cu-BTC, Zr-BTC, Ni-BTC và Fe-BTC (*gọi chung M-BTC, trong đó M là các ion kim loại*)

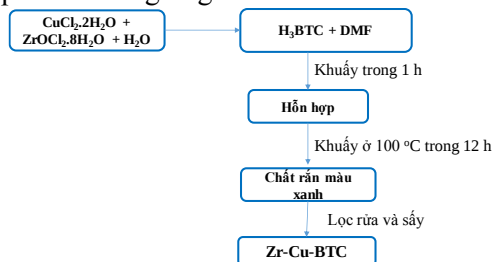
Quy trình tổng hợp vật liệu Cu-BTC được trình bày ở Hình 2.1. Các vật liệu Zr-BTC, Ni-BTC và Fe-BTC tổng hợp theo quy trình tương tự như hình 2.1, chỉ khác là thay $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bằng các muối tương ứng.



Hình 2. 1. Quy trình tổng hợp vật liệu Cu-BTC

2.2.2. Tổng hợp vật liệu MOF hai kim loại (M, M' -BTC)

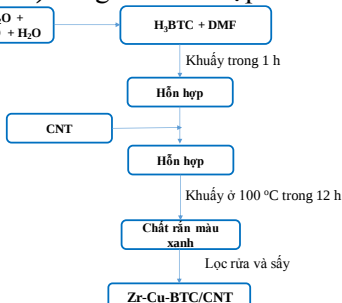
Quy trình tổng hợp vật liệu Zr,Cu-BTC được trình bày ở Hình 2.2. Các vật liệu Ni,Cu-BTC và Fe,Ni-BTC tổng hợp theo quy trình tương tự như hình 2.2, chỉ khác là thay hỗn hợp (1,64 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 0,77 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) bằng các hỗn hợp muối tương ứng.



Hình 2. 2. Quy trình tổng hợp vật liệu Zr,Cu-BTC

2.2.3. Tổng hợp vật liệu composite M, M' -BTC/CNT

Quy trình tổng hợp vật liệu composite Zr,Cu-BTC/CNT được trình bày ở Hình 2.3. Các vật liệu Ni,Cu-BTC/CNT và Fe,Ni-BTC/CNT được tổng hợp tương tự như hình 2.3, chỉ khác là thay hỗn hợp (1,64 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 0,77 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ và 0,8 g CNT) bằng các hỗn hợp muối tương ứng.



Hình 2. 3. Quy trình tổng hợp vật liệu composite Cu,Zr-BTC/CNT

2.2.4. Tổng hợp điện hóa màng Cu-BTC trên nền GCE

Cu-BTC được điều chế bằng phương pháp quét thể tuần hoàn. Lấy 10ml DMF thêm 13,85 μ l Et₃N (dung dịch 1), thêm 31,5mg H₃BTC và 17,1mg CuCl₂.2H₂O vào dung dịch 1 (dung dịch 2). Dung dịch 2 được khuấy mạnh bằng máy khuấy từ trong 5 phút.

Lắp hệ điện cực rồi đổ dung dịch 2 vào và tiến hành chế tạo điện cực biến tính Cu-BTC/GCE. Quá trình kết tủa điện hóa màng Cu-BTC bước đầu được khảo sát bằng phương pháp điện thế tuần hoàn (CV) với dải thế đo từ -1,6 đến 0V ở tốc độ quét $v = 50\text{mV/s}$ trong 10 vòng.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) được ứng dụng để xác định hình thái, hình dáng, kích thước hạt và sự phân bố kích thước hạt. Các mẫu vật liệu được đo trên thiết bị FE-SEM, Jeol JSM-IT800SHL tại Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

2.3.2. Phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Phương pháp EDX được ứng dụng để xác định đặc trưng về định tính và định lượng của các nguyên tố trong mẫu. Trong nghiên cứu này, các vật liệu được phân tích trên thiết bị HITACHI S-4800 với hiệu thế gia tốc 10kV, độ phân giải từ 200 nm đến 1 μm , WD = 7.7 mm. Mẫu được đo tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp XRD được ứng dụng để xác định cấu trúc pha, thành phần pha, nhóm không gian, kích thước ô mạng cơ sở và độ tinh khiết của vật liệu.

Trong nghiên cứu này, giản đồ XRD được ghi trên thiết bị AXS D8-Advance, Brucker với tia phát xạ CuK α công suất 40 KV dòng 15 mA và bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Phương pháp XRD được đo tại Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

2.3.4. Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR)

Phổ hồng ngoại FTIR được ứng dụng để xác định các liên kết hóa học và các nhóm chức đặc trưng trong mẫu vật liệu. Trong nghiên cứu này, các mẫu

vật liệu đo trên thiết bị Thermo Electron Scientific Nicolet iS50 tại Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

2.3.5. Phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen BET

Phương pháp dùng để xác định diện tích bề mặt riêng (m^2/g), tổng thể tích mao quản (cm^3/g), đường kính mao quản trung bình (nm) và sự phân bố đường kính mao quản của vật liệu. Trong nghiên cứu này, các mẫu được phân tích trên hệ thống Tristar-3030 (Micromeritics-USA) ở 77K sử dụng N_2 lỏng làm chất làm lạnh tại Viện Hóa học - Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.6. Phương pháp quang điện tử tia X (XPS)

XPS được ứng dụng để xác định năng lượng liên kết điện tử trong mẫu. Năng lượng liên kết chính là đại lượng đặc trưng cho nguyên tử mà từ đó có thể nhận được thông tin quan trọng về mẫu nghiên cứu như các nguyên tố có mặt trong mẫu; hàm lượng phần trăm của mỗi nguyên tố và trạng thái hóa trị của các nguyên tố. Trong luận án này, các mẫu vật liệu được đo phổ XPS trên thiết bị THERMO VG SCIENTIFIC (UK), MultiLab2000.

2.3.7. Phương pháp phổ Raman

Phương pháp phổ Raman được áp dụng để nhận dạng các kiểu dao động đặc trưng của các nguyên tử trong mẫu, phương pháp để nghiên cứu cơ chế dao động đặc trưng của phân tử, nhóm nguyên tử trong vật liệu, hoặc dao động đồng thời của mạng tinh thể chất rắn. Trong luận án này, các mẫu vật liệu được đo phổ Raman trên thiết bị Horiba LabRAM HR Evolution với độ phân giải $0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$ ở bước sóng 532 nm.

2.3.8. Phương pháp phân tích nhiệt (TGA)

Phương pháp TGA sử dụng để khảo sát sự thay đổi trọng lượng của mẫu vật liệu khi chương trình nhiệt độ thay đổi từ nhiệt độ phòng đến 800°C . Trong nghiên cứu này các phép đo TGA được thực hiện trên thiết bị Linseis TGA PT 1600, với khoảng nhiệt độ phòng đến 800°C , tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ tại Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.

2.4. Các phương pháp biến tính điện cực

2.4.1. Biến tính điện cực GCE bằng phương pháp nhỏ giọt

Đây là phương pháp tạo màng mỏng, trong đó vật liệu biến tính được hòa tan/phân tán dưới dạng dung dịch và được nhỏ trực tiếp lên bề mặt điện cực làm việc. Phân tán vật liệu vào ethanol thu được dung dịch 1,0 mg/mL, siêu âm trong khoảng 01 giờ. Nhỏ 5 μ L dung dịch lên điện cực GCE sao cho dung dịch phủ kín đều bề mặt điện cực. Để dung môi bay hơi ở nhiệt độ phòng trong 60 phút. Sau đó sấy nhẹ bề mặt điện cực ở 60 $^{\circ}$ C trong 30 phút.

2.4.2. Biến tính điện cực GCE bằng phương pháp điện hóa

Đây kỹ thuật quét thế tạo các sản phẩm polyme hóa của vật liệu biến tính lên bề mặt GCE hoặc dùng để kết tủa vật liệu lên bề mặt điện cực thông qua kỹ thuật áp thế. Phương pháp tổng hợp điện hóa cho phép các vật liệu kết tủa lên bề mặt điện cực nền, quá trình được kiểm soát chính xác theo thời gian tổng hợp, điện thế áp vào, cường độ dòng điện.

2.5. Các phương pháp điện hóa đánh giá hoạt động của cảm biến

2.5.1. Phương pháp von-ampe vòng (CV)

2.5.2. Phương pháp von-ampe xung vi phân (DPV)

2.5.3. Nghiên cứu tối ưu hóa hoạt động của cảm biến

Việc phát hiện BPA trong môi trường nước sử dụng phương pháp von-ampe xung vi phân (DPV) trong khoảng từ 300 đến 800 mV, với bước điện thế là 5 mV. Các thử nghiệm được khảo sát với dung dịch BPA nồng độ 50 μ M.

2.5.4. Đánh giá các thông số hoạt động của cảm biến

2.5.4.1. Khảo sát tín hiệu điện hóa trên cảm biến

Sau khi điện cực được biến tính bởi các vật liệu khác nhau với cùng nồng độ 1 mg/ml, tiến hành đo trong dung dịch đệm PBS chứa BPA cùng nồng độ và điều kiện hoạt động để so sánh tín hiệu ghi nhận được trên các điện cực biến tính, làm cơ sở để đánh giá hiệu quả hoạt động của cảm biến.

2.5.4.2. Đánh giá độ lặp, độ ổn định của cảm biến

Độ lặp lại của cảm biến được xác định bằng cách chuẩn bị các điện cực giống nhau và tiến hành đo trong dung dịch BPA nồng độ 5 μ M bằng phương pháp DPV. Đánh giá độ ổn định của cảm biến được xác định bằng cách chuẩn bị 15 điện cực giống nhau, dùng 2-3 điện cực đo BPA với điều kiện đo như

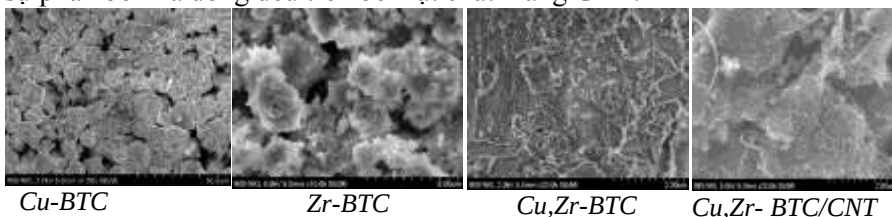
khảo sát độ lặp lại. Các điện cực khác được giữ lại tiếp tục đo trong các ngày tiếp theo. Kết quả đo trong các ngày để xác định độ ổn định của điện cực.

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp và ứng dụng của hệ vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT

3.1.1. Đặc tính hình thái của vật liệu

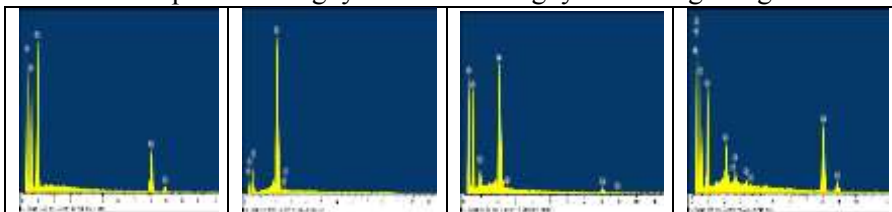
Ảnh SEM của vật liệu thể hiện ở Hình 3.1, mẫu Cu-BTC cho thấy có dạng hình thái bát diện với chiều dài cạnh là 5-15 μm . Hình thái bát diện của mẫu vẫn được giữ nguyên khi thêm Zr (Cu:Zr = 8:1). Từ hình thái cấu trúc các mẫu đo ảnh SEM có thể nhận thấy vật liệu composite Cu,Zr-BTC/CNT có sự phân bố khá đồng đều trên bề mặt chất mang CNT.



Hình 3. 1. Ảnh SEM của các vật liệu

3.1.2. Đặc tính cấu trúc và thành phần hóa học của vật liệu

Giải đồ EDX của các mẫu được phân tích để xác định thành phần nguyên tố. Chi tiết về phần trăm nguyên tử của các nguyên tố trong Bảng 3.1.

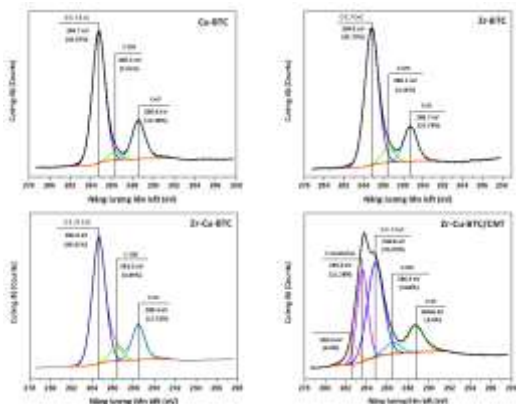


Hình 3. 2. Giải đồ EDX của vật liệu Cu-BTC (a); Zr-BTC (b); Cu,Zr-BTC (c) và Cu,Zr- BTC/CNT (d)

Bảng 3. 1. Thành phần nguyên tố của các mẫu vật liệu

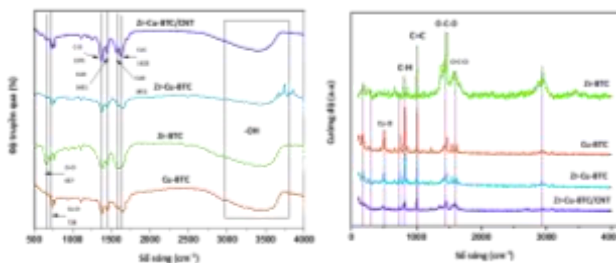
Vật liệu	Thành phần các nguyên tố (%)					Tỉ lệ mol Cu/Zr
	C (%)	O (%)	O/C	Cu (%)	Zr (%)	
Cu-BTC	56,7	39,1	0,69	4,2	-	-
Zr-BTC	51,9	37,4	0,72	-	10,3	-
Cu,Zr-BTC	60,98	33,52	0,55	4,64	0,87	5,33
Cu,Zr-BTC/CNT	63,81	31,27	0,49	4,41	0,52	8,48

Trạng thái liên kết của các phần tử trong mẫu được phân tích từ phổ XPS, được trình bày ở Hình 3.4



Hình 3. 3. Phổ XPS C1s của các mẫu vật liệu

Phổ C1s của mẫu Cu-BTC, Zr-BTC và Cu,Zr-BTC quan sát thấy ba peak ở các năng lượng liên kết C=C/C-C (284,7 eV), C-OH (286,3 eV), C=O (288,6 eV). Phổ XPS C1s của mẫu Cu,Zr-BTC/CNT còn xuất hiện hai peak ở các năng lượng 283.6 và 282.6 đặc trưng cho các dao động của CNT. Các kết quả này đã chứng minh sự hình thành vật liệu composite/MOF trên cơ sở các liên kết của Cu,Zr-BTC với chất mang CNT.



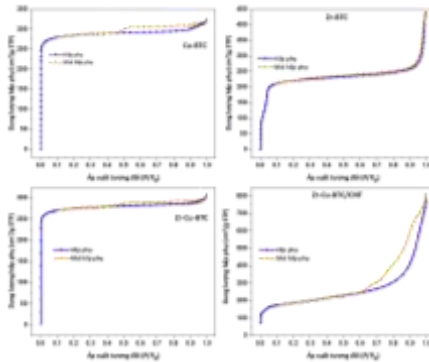
Hình 3. 4. Phổ FTIR và Raman của vật liệu

Phổ FTIR của các mẫu (Hình 3.9) thể hiện các dao động không đối xứng và đối xứng của các liên kết trong nhóm carboxylate của phối tử BTC ở 1622 cm^{-1} , 1566 cm^{-1} và 1451 cm^{-1} , 1371 cm^{-1} . Các đỉnh trong phổ Raman được gán dao động của các liên kết kết C=C và C-H trong phối tử BTC, C=C trong vòng benzen (1618 và 1006 cm^{-1}); liên kết C-H (826 cm^{-1} và 745 cm^{-1}), C-

O₂ bất đối xứng (1552 cm⁻¹) và đối xứng (1465 cm⁻¹). Tại dải ở 501 cm⁻¹ được gán cho với các chế độ liên kết Cu-O.

3.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ của vật liệu

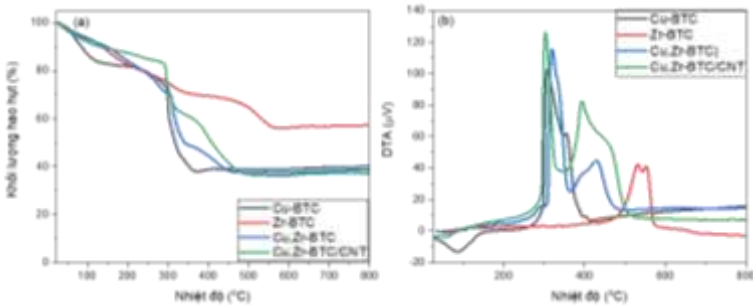
Các mẫu Cu-BTC, Zr-BTC và Cu,Zr-BTC đều có đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N₂ dạng đường cong loại I với vòng trễ H4. Trong khi đó, đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ của các mẫu Cu,Zr-BTC/CNT thuộc loại IV, với đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ hiển thị một vòng trễ lớn với vật liệu mao quản trung bình.



Hình 3.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ của các mẫu

3.1.4. Phân tích nhiệt TG-DTA của vật liệu

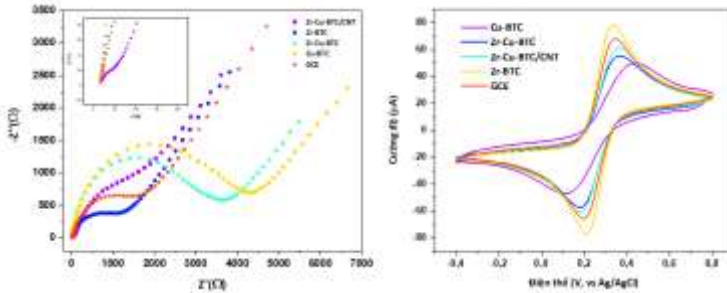
Giản đồ TG-DTA của vật được trình bày ở Hình 3.11. Đường cong TGA của tất cả các mẫu có năm giai đoạn mất khối lượng.



Hình 3. 6. Giản đồ TGA của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

3.1.5. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT

Tính chất điện hóa được kiểm tra trong dung dịch $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ bằng kỹ thuật quang phổ trở kháng điện hóa (EIS). Như vậy, vật liệu CNT dẫn điện cao có thể cải thiện động học chuyển điện tử trên bề mặt điện cực.

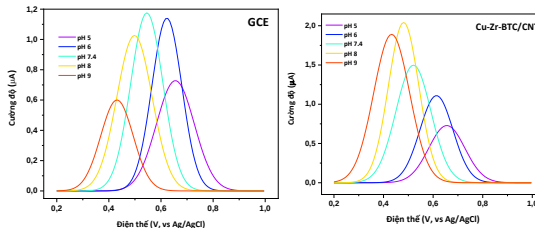


Hình 3. 7. Giảm đồ EIS và CV của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

3.1.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hoạt động của điện cực

3.1.6.1 Ảnh hưởng của độ pH

Kết quả nhận thấy dòng điện tăng khi pH tăng từ 5 đến 8 và giảm ở pH cao. Do đó, ở pH 8,0 là giá trị tối ưu được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3. 8. Ảnh hưởng của pH đến quá trình oxy hóa BPA trên điện cực

3.1.6.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ BPA trên bề mặt điện cực

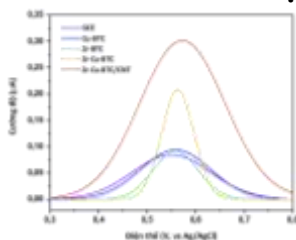
Kết quả khảo sát cho thấy thời gian làm giàu tối ưu được tìm thấy là 180 giây đối với điện cực GCE.

3.1.6.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Động học của quá trình oxy hóa điện hóa BPA trên GCE biến tính bởi Cu,Zr-BTC/CNT đã được nghiên cứu trong PBS chứa 10 μM BPA với các tốc độ quét khác nhau từ 10 đến 200 mV/s. Các dòng cực đại oxy hóa xuất hiện ở 550 mV và tăng tuyến tính với tốc độ quét tăng dần như sau: $I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,0159 \cdot v (\text{mV/s}) + 0,424$ ($R^2 = 0,9970$), điều này cho thấy một quá trình động học có kiểm soát hấp phụ. Động học tương tự cũng thu được trên GCE

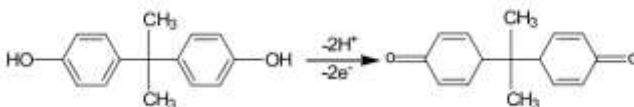
trần với phương trình tuyến tính sau: $I_{pa} (\mu A) = 0,0104 \cdot v (mV/s) + 0,4925$ ($R^2 = 0,9934$).

3.1.7. Tín hiệu điện hóa của BPA trên các điện cực biến tính

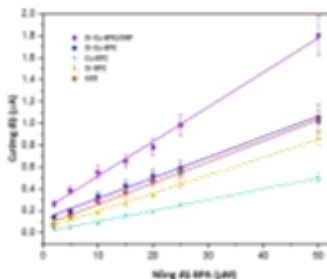


Hình 3. 9. Đường cong DPV được ghi trên các điện cực khác nhau trong dung dịch BPS 0,1M chứa BPA 2 μ M.

Sơ đồ cơ chế phản ứng trên bề mặt điện cực:



3.1.8. Đường chuẩn và xác định các thông số hoạt động của điện cực



Hình 3. 10. Đường chuẩn

Phương trình hồi quy: $I (\mu A) = 0,0316 \cdot C_{BPA} (\mu M) + 0,2021$ ($R^2 = 0,9965$).

Giới hạn phát hiện là 0,50 μ M và độ nhạy là 0,451 $\mu A \cdot \mu M^{-1} \cdot cm^{-2}$.

3.1.10. Kết quả phân tích mẫu đối chứng

Bảng 3. 2. So sánh kết quả đo BPA giữa phương pháp điện hóa và HPLC

Nồng độ (ppm)	Phương pháp			
	Cảm biến điện hóa		HPLC	
	Kết quả đo được (ppm)	Độ thu hồi (%)	Kết quả đo được (ppm)	Độ thu hồi (%)
5	4,58	91,60	4,60	92,16
10	9,21	92,11	11,04	110,43
15	14,23	94,91	14,03	93,54

3.2. Kết quả tổng hợp và ứng dụng hệ vật liệu Fe,Ni-BTC/CNT

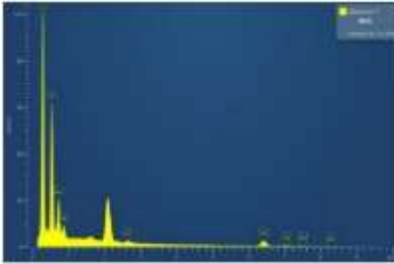
3.2.1. Đặc tính hình thái của vật liệu

Kết quả đo SEM của Fe,Ni-BTC/CNT cho thấy sự có mặt đồng thời của vật liệu Fe,Ni-BTC trên các sợi CNT. Kích thước của CNT khoảng 20 nm còn của Fe,Ni-BTC cỡ 2 μm .

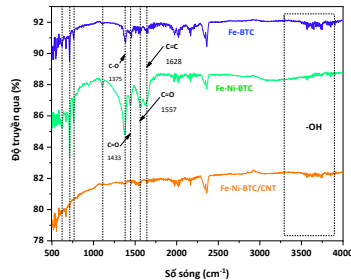
3.2.2. Đặc tính cấu trúc và thành phần hóa học của vật liệu

Từ giản đồ EDX của Fe,Ni-BTC (Hình 3.19) quan sát được sự xuất hiện Fe, Ni, C, O và một vài nguyên tố khác từ muối như Cl. Bảng 3.9 thành phần mẫu Fe,Ni-BTC/CNT đo bằng phương pháp EDX đã xác nhận sự xuất hiện của thành phần và tỉ lệ các nguyên tố Ni, Fe, C, O trong mẫu vật liệu.

Kết quả đo phổ FTIR của Fe,Ni-BTC được thể hiện ở hình 3.20.



Hình 3.11. Giản đồ EDX của Fe,Ni-BTC



Hình 3.120. Phổ FTIR của Fe-BTC; Fe,Ni-BTC và Fe,Ni-BTC/CNT

Bảng 3.3. Bảng thành phần các nguyên tố trong mẫu Fe,Ni-BTC/CNT

STT	Nguyên tố	Khối lượng (%)	Tỉ lệ (%)
1	C	71,41	81,66
2	O	18,39	15,79
3	Si	0,37	0,18
4	Fe	6,71	1,65
5	Ni	2,66	0,62

3.2.3. Đặc trưng điện hóa của vật liệu Fe,Ni-BTC/CNT

Điện trở dịch chuyển điện tích ghi nhận trên phổ trở kháng điện hóa EIS. Giá trị điện trở dịch chuyển điện tích (R_{ct}) là 2245,6 Ω đối với điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE, còn (R_{ct}) của GCE 1393,6 Ω . Như vậy, điện trở dịch chuyển của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE có lớn hơn nhiều so với GCE.

3.2.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến điện cực biến tính

3.2.4.1. Ảnh hưởng của pH

Giá trị pH tối ưu của BPA để dùng cho điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE là khoảng pH = 7,4.

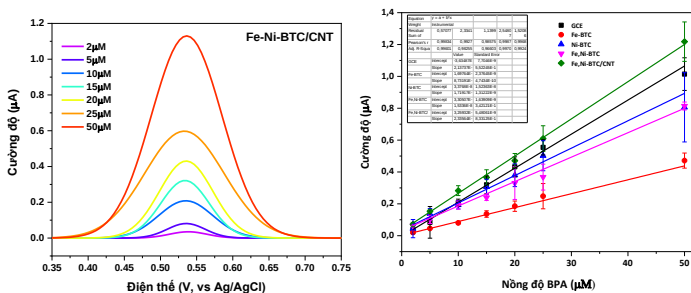
3.2.4.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ BPA trên các điện cực

Kết quả khảo sát cho thấy rằng khi thời gian hấp phụ BPA trên điện cực là 120 giây những phản ứng trên bề mặt điện cực diễn ra ổn định nhất.

3.2.4.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Kết quả khảo sát cho thấy rằng tốc độ quét cũng đã ảnh hưởng tới các quá trình điện hóa trên điện cực.

3.2.5. Đường chuẩn và xác định các thông số hoạt động của điện cực



Hình 3. 27. Đường chuẩn I-C của các điện cực biến tính và GCE

Phương trình: $I (\mu A) = 0,0236C_{BPA} + 0,0242$ ($R^2 = 0,9982$) và $I (\mu A) = 0,0206C_{BPA} + 0,0042$ ($R^2 = 0,9963$) đối với hai điện cực. Giới hạn phát hiện của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE là $0,7 \mu M$, độ nhạy là $0,334 \mu A.\mu M^{-1}.cm^{-2}$, của GCE là $0,82 \mu M$, độ nhạy của GCE là $0,294 \mu A.\mu M^{-1}.cm^{-2}$.

3.2.6 Kết quả phân tích mẫu đối chứng

Bảng 3. 4. So sánh kết quả đo BPA giữa phương pháp điện hóa và HPLC

Nồng độ (ppm)	Phương pháp			
	Cảm biến điện hóa Fe,Ni-BTC/CNT/GCE		HPLC	
	Kết quả đo được (ppm)	Độ thu hồi (%)	Kết quả đo được (ppm)	Độ thu hồi (%)
5,00	4,08	81,60	4,42	88,40
10,00	10,14	101,40	9,28	92,80
15,00	14,19	94,60	15,37	102,47

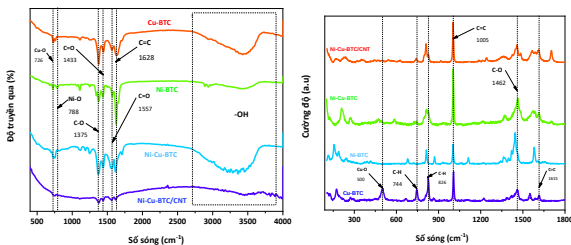
3.3. Kết quả tổng hợp và ứng dụng của hệ vật liệu Cu,Ni-BTC/CNT

3.3.1. Đặc tính hình thái của vật liệu

Kết quả đo SEM cho thấy, vật liệu Cu-BTC có dạng khối hình bát diện kích thước khoảng 2 μm , các tinh thể có độ xốp khá cao. Tinh thể Ni-BTC có dạng hình khối với kích thước trên 2-5 μm . Trong khi đó, kích thước và hình dạng của Cu,Ni-BTC phụ thuộc vào tỷ lệ Cu/Ni. Ảnh SEM của vật liệu Cu,Ni-BTC có mặt đồng thời của Cu-BTC và Ni-BTC.

3.3.2. Đặc tính cấu trúc và thành phần hóa học của vật liệu

Dao động trong khoảng từ 2700 đến 3700 cm^{-1} tương ứng với các dao động của liên kết O - H từ các phân tử nước được hấp thu trong các lỗ của MOF. Sự có mặt của các phối tử hữu cơ và liên kết phối trí với các kim loại cũng có thể quan sát trên phổ FTIR. Ngoài ra, phổ FTIR được quan sát là các dải đặc trưng của phối tử hữu cơ và kim loại.



Hình 3. 29. Phổ FTIR, Raman của Cu-BTC ; Ni-BTC ; Cu,Ni-BTC, Cu,Ni-BTC/CNT

Phổ Raman hiển thị các đặc điểm cấu trúc liên quan đến phối tử hữu cơ, các đỉnh chính trong phổ Raman được gán cho các dao động của C=C và C-H trong phối tử BTC: C=C trong các vòng benzen (1005 cm^{-1}); dao động C-H (826 cm^{-1}), C-O₂ (1462 cm^{-1}). Dải ở 500 cm^{-1} được gán cho liên kết Cu-O.

Phổ XPS khảo sát cho thấy sự có mặt của các nguyên tố dự kiến (C, O, Cu, Ni) cũng như thành phần nguyên tố được trình bày trong Bảng 3.16.

Bảng 3. 5. Kết quả phân tích XPS của các vật liệu

	Nguyên tố	Vật liệu			
		Cu,Ni-BTC/CNT	Cu,Ni-BTC	Cu-BTC	Ni-BTC
% nguyên tố	C	89,33	60,84	57,25	60,00
	O	9,12	31,96	34,88	31,4
	Cu	1,38	5,51	6,63	N/A
	Ni	0,17	1,69	N/A	4,31
	N		0	1,24	3,8
Tổng		100	100	100	100

3.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt động của điện cực biến tính

3.3.3.1. Ảnh hưởng của pH

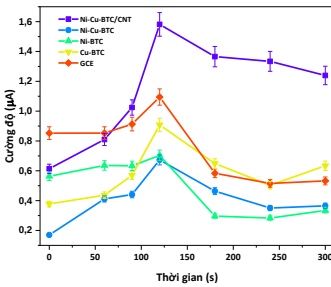
Đối với điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE, GCE cho thấy tại pH=7,4 thì cường độ tín hiệu là tốt nhất.

3.3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ BPA trên điện cực

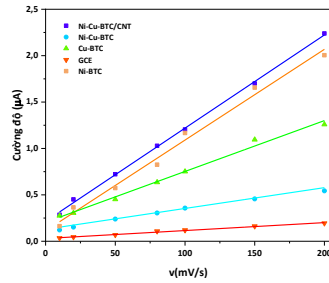
Kết quả khảo sát cho thấy thời gian tối ưu nhất của Cu,Ni-BTC/CNT/GCE là ở 120 giây và của GCE là ở 180 giây.

3.3.3.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Dòng điện cực đại oxy hóa tăng tuyến tính với tốc độ quét như sau: $I_{pa} (\mu A) = 0,0098 \times v (mV/s) + 0,1123$ ($R^2 = 0,9904$). Nó chỉ ra một quá trình động học được kiểm soát bằng sự hấp phụ. Động học tương tự cũng được quan sát thấy trên GCE trần, với phương trình sau: $I_{pa} (\mu A) = 0,0009 \times v (mV/s) + 0,0297$ ($R^2 = 0,9898$). Qua đó thấy rằng tốc độ quét cũng đã ảnh hưởng tới các quá trình điện hóa trên điện cực.



Hình 3. 134. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ BPA trên bề mặt điện cực



Hình 3. 145. Ảnh hưởng của tốc độ quét

3.3.4. Tín hiệu điện hóa của BPA trên điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE

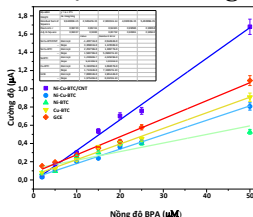
Tín hiệu điện hóa của các điện cực biến tính được đo trong BPA $5 \mu M$ ở pH 7,4, thời gian tích lũy 120 giây. Kết quả cho thấy, phản ứng tốt nhất trên điện cực Cu,Ni-BTC/GCE lớn hơn từ 1,4 đến 1,7 lần các điện cực còn lại.

Bảng 3. 6. Tín hiệu điện hóa của BPA $5 \mu M$ trên điện cực biến tính

STT	Vật liệu	Tín hiệu (μA)
1	Cu-BTC	0,1214
2	Ni-BTC	0,0978
3	Cu,Ni-BTC	0,107

4	Cu,Ni-BTC/CNT	0,171
---	---------------	-------

3.3.5. Đường chuẩn và xác định các thông số hoạt động của điện cực



Hình 3.36. Đường chuẩn của BPA trên các điện cực biến tính và GCE

Phương trình hồi quy như sau: $I (\mu A) = 0,0337 \times CBPA (\mu M) - 0,0140$ ($R^2 = 0,9945$) với giới hạn phát hiện là $0,5 \mu M$ và độ nhạy là $0,481 \mu A \mu M^{-1} cm^{-2}$ đối với điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE.

Bảng 3. 7. So sánh đường chuẩn của các cảm biến biến tính các vật liệu

STT	Vật liệu	Đường chuẩn	LOD (μM)	Độ nhạy ($\mu A. \mu M^{-1}. cm^{-2}$)
1	Ni,Cu-BTC	$I = 0,0158C + 0,0220$ $R^2 = 0,9948$	0,57	0,226
2	GCE	$I = 0,0193C + 0,0663$ $R^2 = 0,9957$	0,84	0,283
3	Cu,Ni-BTC/CNT	$I = 0,0337C - 0,0140$ $R^2 = 0,9945$	0,5	0,481
4	Ni-BTC	$I = 0,0157C + 0,0534$ $R^2 = 0,9833$	1,07	0,224
5	Cu-BTC	$I = 0,0171C + 0,0519$ $R^2 = 0,9913$	0,87	0,141

Kết quả so sánh hiệu suất cảm biến BPA của điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE với điện cực Cu,Ni-BTC/GCE cho thấy, việc sử dụng CNT có tính dẫn điện cao đã cải thiện độ nhạy của cảm biến BPA lên 2,1 lần.

3.3.7. Kết quả phân tích mẫu đối chứng

Bảng 3. 8. So sánh kết quả đo BPA giữa phương pháp điện hóa và HPLC

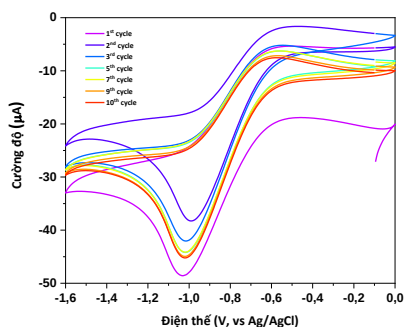
Nồng độ (ppm)	Phương pháp			
	Cảm biến điện hóa Cu,Ni-BTC/CNT/GCE		HPLC	
	Kết quả đo được (ppm)	Độ thu hồi (%)	Kết quả đo được (ppm)	Độ thu hồi (%)
5	4,24	84,80	4,49	89,80

10	9,77	97,70	10,38	103,80
15	13,86	92,40	14,99	99,91

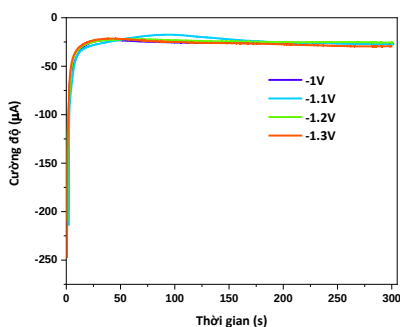
3.4. Kết quả tổng hợp điện hóa màng Cu-BTC trên điện cực GCE và ứng dụng phân tích hoạt chất Paracetamol

3.4.1. Cơ chế quá trình hình thành màng Cu-BTC trên bề mặt điện cực

Sự hình thành màng Cu-BTC bắt đầu với quá trình deproton hóa tạo ra các ion BTC^{3-} từ phối tử hữu cơ H_3BTC sau đó BTC^{3-} bắt cặp với Cu^{2+} để tạo nên Cu-BTC. Tốc độ kết tinh vật liệu trên bề mặt điện cực sẽ tạo màng xốp, gồ ghề, nâng cao khả năng hấp phụ chất phân tích trên bề mặt và đảm bảo độ dẫn điện tốt của màng.



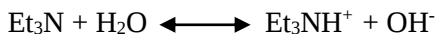
Hình 3. 37. Đường CV tổng hợp Cu-BTC



Hình 3. 3915. Đường CA tổng hợp Cu-BTC khi áp các thế khác nhau

Cơ chế tổng hợp điện hóa Cu-BTC được mô tả qua 3 giai đoạn:

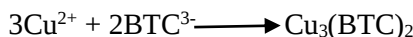
- Giai đoạn 1: Proton hóa triethylamine và khử ion triethylamoni:



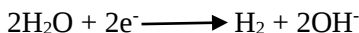
- Giai đoạn 2: Deproton hóa trimesic acid:



- Giai đoạn 3: Cu-BTC được hình thành nhờ sự bắt cặp của các ion Cu^{2+} từ muối $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và BTC^{3-} được tạo ra ở giai đoạn 2:

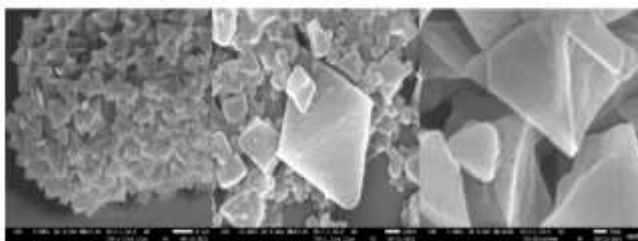


Ngoài ra nước từ muối $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cũng được điện phân song song với quá trình proton hóa Et_3N đã góp phần làm tăng tốc độ tạo ra các ion BTC^{3-} nhờ vào việc tăng pH dung dịch theo phản ứng:



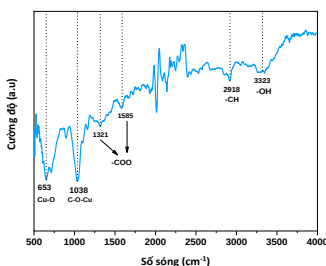
3.4.2. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của Cu-BTC tổng hợp điện hóa

Ảnh SEM của Cu-BTC trên nền GCE cho thấy màng tinh thể bát diện Cu-BTC dày đặc ở kích thước dưới $1\mu\text{m}$, kích thước của tinh thể MOF điều chế bằng phương pháp điện hóa nhỏ hơn khoảng 10 lần so với kích thước của tinh thể MOF được tổng hợp bằng phương pháp hóa học.

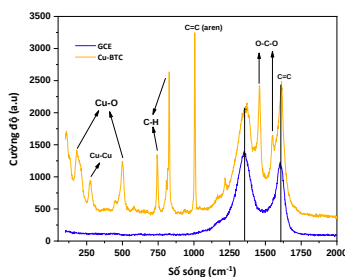


Hình 3.40. Ảnh SEM của Cu-BTC trên GCE

Các nhóm chức của Cu-BTC được đánh giá thông qua phổ FT-IR.



Hình 3. 41. Phổ FTIR của Cu-BTC



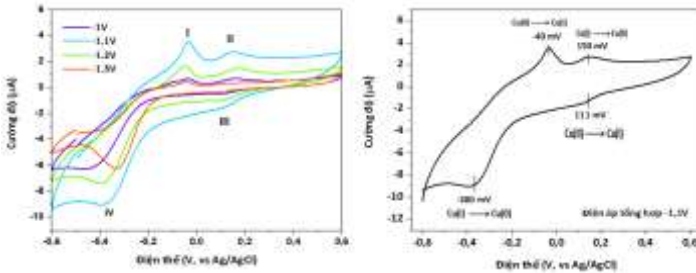
Hình 3.42. Phổ Raman của GCE và Cu-BTC trên điện cực GCE

Trong phổ Raman, các cực đại trong vùng từ 100 đến 500 cm^{-1} là của các dao động liên quan đến ion Cu^{2+} . Các dao động biến dạng của liên kết C-H quan sát được lần lượt tại các đỉnh ở 742 cm^{-1} và 827 cm^{-1} . Đỉnh xung quanh 1006 cm^{-1} là dao động đối xứng của các liên kết $\text{C}=\text{C}$ trong vòng benzen.

3.4.3. Đặc trưng tính chất điện hóa màng Cu-BTC

3.4.3.1. Khảo sát với dung dịch KCl 100mM

Tính chất điện hóa của màng Cu-BTC được khảo sát trong dung dịch điện ly KCl 100 mM.



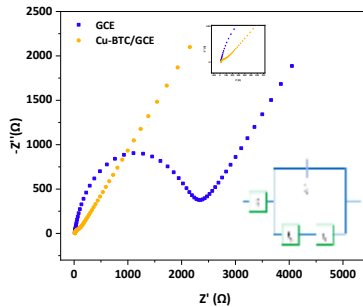
Hình 3.46. Đường CV của điện cực Cu-BTC/GCE trong KCl 100mM

Màng vật liệu Cu-BTC được tổng hợp ở -1,1V có cường độ cặp peak oxi hóa-khử cao hơn so với các màng được chế tạo ở các điện thế khác.

3.4.3.2. Hằng số tốc độ dịch chuyển điện tử và trở dịch chuyển điện tử

Nghiên cứu đánh giá tốc độ dịch chuyển điện tử trên bề mặt điện cực sử dụng phương pháp CV với dung dịch $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 5 mM. Cả dòng điện anot I_{pa} và catốt I_{pc} ứng với peak oxi hóa và khử ứng với quá trình $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 1e \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ đều tăng 1,4 lần so với GCE trần.

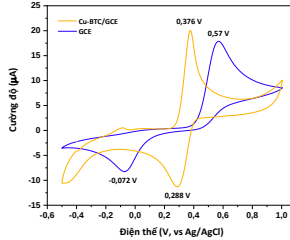
Kết quả phổ trở kháng điện hóa EIS có giá trị R_{ct} của GCE là $2172,5\Omega$, của Cu-BTC/GCE là 86Ω độ dẫn của điện cực được tăng lên 25 lần.



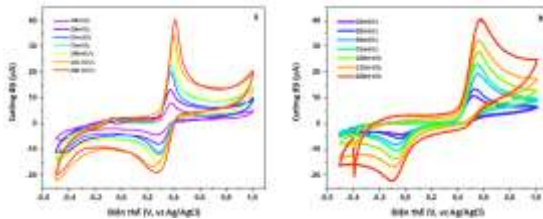
Hình 3.49. Đồ thị Nyquist giữa điện cực GCE và Cu-BTC/GCE

3.4.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng oxi hóa khử của PA trên điện cực biến tính

3.4.4.1. Ảnh hưởng của tốc độ quét



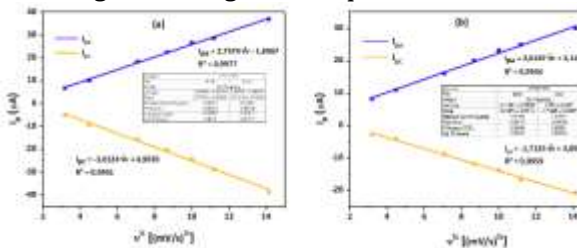
Hình 3. 160. Đường CV của điện cực Cu-BTC/GCE và GCE trong dung dịch chứa PA 1mM trong PBS (PH7,4)



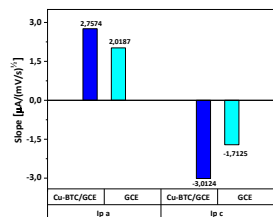
Hình 3. 17. Đường CV của điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b) trong dung dịch PA 1mM khi thay đổi tốc độ quét

Động học của quá trình oxy hóa điện hóa PA trên điện cực biến tính Cu-BTC/GCE được nghiên cứu trong dung dịch PBS (pH = 7,4) chứa PA 1mM với các tốc độ quét tăng dần từ 10 đến 200mV/s (hình 3.51).

Các dòng cực đại oxy hóa xuất hiện ở 350 mV và cường độ I_{pa} và I_{pc} tăng tuyến tính với căn bậc hai của tốc độ quét (hình 3.52), cho thấy đây là quá trình động học không chế bởi quá trình khuếch tán.



Hình 3. 5218. Đường chuẩn $I_p - v^{1/2}$ với điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b)

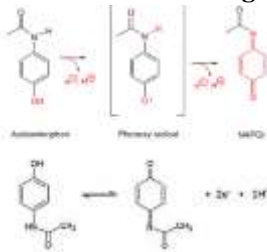


Hình 3. 5319. Độ dốc của $I_{pa} - v^{1/2}$ và $I_{pc} - v^{1/2}$ ứng với 2 điện cực

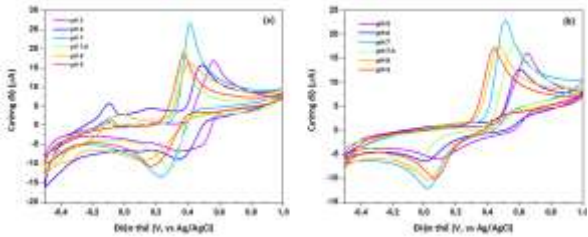
Động học tương tự cũng được ghi nhận với GCE. Mặt khác, độ dốc của các đường chuẩn động học $I_{pa} - v^{1/2}$ và $I_{pc} - v^{1/2}$ của Cu-BTC/GCE cao hơn so

với GCE chứng minh rằng sự có mặt của Cu-BTC giúp cho tốc độ của phản ứng oxy hóa PA được cải thiện và tăng tín hiệu nhận biết trong dung dịch.

3.4.4.2. Ảnh hưởng của pH



Hình 3.54. Sơ đồ cơ chế oxy hóa của PA



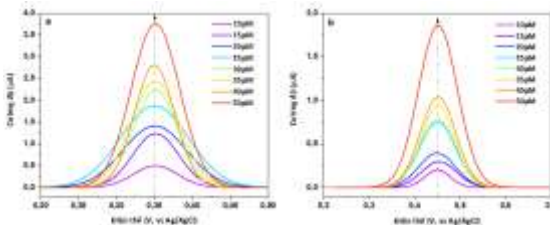
Hình 3.55. Đường CV khảo sát ảnh hưởng của pH (5 - 9) trong dung dịch PA 1mM của điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b)

Cơ chế của quá trình oxy hóa liên quan đến quá trình dịch chuyển hai electron và hai proton H^+ để tạo thành sản phẩm không ổn định N-acetyl-p-benzoquinone imine (NAPQI). Do đó pH là một thông số quan trọng ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa điện hóa PA trên bề mặt điện cực.

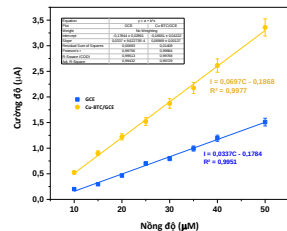
3.4.5. Phân tích PA trên điện cực biến tính

Quá trình phân tích PA sử dụng kỹ thuật quét thế xung vuông SWV. Điện cực Cu-BTC/GCE tổng hợp bằng áp thế tại -1,1 V trong thời gian 5 phút. Dải nồng độ PA được chọn là từ 10 μ M đến 50 μ M.

Từ kết quả trên hình 3.60 cho thấy, sự có mặt của Cu-BTC trên GCE đã làm giảm thế oxy hóa PA từ 450mV xuống còn 350mV. Do sự xuất hiện của Cu-BTC trên bề mặt điện cực làm cho sự dịch chuyển điện tích trên bề mặt điện cực được tăng cường dẫn tới phản ứng oxy hóa PA xảy ra nhanh hơn.



Hình 3.57. Đường SWV ở các nồng độ PA của điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b)



Hình 3.58. Đường chuẩn I - C của PA

Đường chuẩn đối với Cu-BTC/GCE có cường độ dòng cực đại tăng tuyến tính với nồng độ PA từ 10-50 μM theo phương trình hồi quy: $I (\mu\text{A}) = 0,0697C_{\text{PA}} (\mu\text{M}) - 0,1868$ ($R^2 = 0,9977$). Tương tự cũng được ghi nhận trên GCE: $I (\mu\text{A}) = 0,0337C_{\text{PA}} (\mu\text{M}) - 0,1784$ ($R^2 = 0,9951$). Độ nhạy và giới hạn phát hiện của Cu-BTC/GCE là $0,996 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ và $0,077 \mu\text{M}$. Các kết quả trên đều tốt hơn so với điện cực trần GCE ($0,481 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; $0,203 \mu\text{M}$).

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

I. Kết luận:

1. Đã tổng hợp thành công 03 hệ vật liệu composite/MOF bao gồm: Cu,Zr-BTC/CNT; Fe,Ni-BTC/CNT; Cu,Ni-BTC/CNT và nghiên cứu đánh giá, khảo sát các thông số đặc trưng hình thái, cấu trúc, thành phần của vật liệu bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại.

2. Đã ứng dụng các hệ vật liệu trên để phát triển cảm biến điện hóa phân tích BPA trong môi trường nước. Đồng thời phân tích mẫu thực chứa BPA và so sánh đối chứng với phương pháp HPLC qua đó đánh giá hiệu suất và độ tin cậy của cảm biến chế tạo được.

- Với cảm biến Cu,Zr-BTC/CNT/GCE để phát hiện BPA cho thấy hiệu suất đáng tin cậy với khoảng tuyến tính rộng (2-50 μM), giới hạn phát hiện thấp (0,5 μM), độ nhạy cao ($0,451 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), độ lặp lại ($\text{RSD} = 6,462\%$) và độ ổn định ($\text{RSD} = 11,48\%$).

- Với cảm biến Fe,Ni-BTC/CNT/GCE để phân tích BPA đã làm tăng cường sự dịch chuyển điện tích trên bề mặt điện cực. Ứng dụng phân tích BPA có giới hạn phát hiện là 0,7 μM và độ nhạy là $0,334 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ với độ lặp lại ($\text{RSD} = 9,94$) và độ ổn định ($\text{RSD} = 14,67$).

- Với cảm biến Cu,Ni-BTC/CNT/GCE để phân tích BPA có giới hạn phát hiện là 0,5 μM và độ nhạy là $0,481 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Điện cực này khi ứng dụng để phân tích BPA có độ lặp lại ($\text{RSD} = 13,5\%$) và độ ổn định ($\text{RSD} = 18,55\%$).

Từ kết quả cho thấy, điện cực Cu,Zr-BTC/CNT/GCE có nhiều triển vọng phát triển ứng dụng thực tế để phân tích BPA trong môi trường nước do có giới hạn phát hiện thấp, độ nhạy cao và điện cực này có độ lặp lại và độ ổn định là tốt nhất.

3. Đã bước đầu nghiên cứu, chế tạo cảm biến Cu-BTC/GCE bằng phương pháp kết tủa điện hóa và khảo sát các thông số đặc trưng, tính chất vật liệu điện cực Cu-BTC tổng hợp theo phương pháp này, qua đó dự đoán cơ chế chuyển hóa PA trên bề mặt điện cực. Ứng dụng cảm biến Cu-BTC/GCE để phân tích PA trong dung dịch, kết quả cụ thể:

- Cảm biến Cu-BTC/GCE chế tạo theo phương pháp kết tủa điện hóa có cường độ dịch chuyển điện tích tăng lên 1,4 lần so với điện cực trần GCE.

- Cảm biến Cu-BTC/GCE khi phân tích PA có giới hạn phát hiện khá thấp ($0,077 \mu\text{M}$) và độ nhạy cao ($0,996 \mu\text{A}.\mu\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-2}$).

Như vậy, phương pháp kết tủa điện hóa là phương pháp biến tính điện cực có nhiều triển vọng phát triển ứng dụng thực tế.

II. Kiến nghị: Đề xuất hướng nghiên cứu tiếp theo

1. Nghiên cứu tối ưu hóa quy trình biến tính điện cực bằng phương pháp nhỏ giọt nhằm nâng cao tuổi thọ sử dụng và khảo sát mở rộng phạm vi, đối tượng phân tích, định hướng phát triển ứng dụng thực tế.

2. Tập trung hoàn thiện quy trình công nghệ tổng hợp vật liệu, biến tính điện cực theo phương pháp kết tủa điện hóa với các tâm kim loại khác nhau nhằm nâng cao hiệu quả ứng dụng và thân thiện với môi trường.

Những đóng góp mới của luận án

1. Đã nghiên cứu chế tạo thành công 03 hệ vật liệu composite mới trên cơ sở MOF lưỡng kim kết hợp CNT biến tính bằng phương pháp nhiệt dung môi gồm:

- Hệ vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT
- Hệ vật liệu Fe,Ni-BTC/CNT
- Hệ vật liệu Cu,Ni-BTC/CNT

2. Kết quả nghiên cứu chứng minh các vật liệu có hoạt tính điện hóa tốt, phù hợp ứng dụng biến tính điện cực carbon thủy tinh (GCE) để phân tích nhanh, chọn lọc tốt đối với BPA.

3. Đề xuất phương pháp mới tạo màng MOF và tổng hợp thành công màng vật liệu Cu-BTC trên điện cực GCE bằng phương pháp kết tủa điện hóa, ứng dụng phân tích nhanh hợp chất PA trong nước có độ nhạy và độ chọn lọc tốt.

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Nguyen Tien Dat, **Nguyen Ngoc Tien**, Nguyen Thi Thanh Ngan, Vu Thi Thu.

Sensing interface based on electrodeposited Cu-BTC microporous film for electrochemical detection of the painkiller paracetamol.

Analyst, 2023,148, 1777-1785

DOI: 10.1039/d3an00110e

2. **Nguyen Ngoc Tien**, Nguyen Tien Dat, Nguyen Ba Manh, Nguyen Dinh Hieu, Vu Cam Tu, Nguyen Thi Thanh Ngan, Vu Thi Thu Ha, Philippe Decorse, Benoit Piro, Vu Thi Thu.

Cu,Zr- BTC/CNT composit for electrochemical detection of endocrine disruptor BPA

J Mater Sci, 2023, 58(7), 1-15

DOI: 10.1007/s10853-023-09083-1

3. **Nguyen Ngoc Tien**, Nguyen Tien Dat, Nguyen Ba Manh, Nguyen Thi Thanh Ngan, Magdalena Osial, Marcin Pisarek, Olga Chernyayeva, Vu Thi Thu.

A simple one-pot approach to prepare composites based on bimetallic metal-organic frameworks M, Ni-BTC (M=Cu, Fe) and carbon nanotubes for electrochemical detection of bisphenol A.

J Nanopart Res (2025) 27:87

DOI: org/10.1007/s11051-025-06287-1.