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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

HÀ NỘI - 2025

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý

Mã số: **9 44 01 19**

Xác nhận của Học viện Khoa học và Công nghệ	**Người hướng dẫn 1** *(Ký, ghi rõ họ tên)*	**Người hướng dẫn 2** *(Ký, ghi rõ họ tên)*
	TS. Vũ Thị Thu	**PGS. TS. Vũ Thị Thu Hà**

HÀ NỘI - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan bản luận án: *"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"* là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Tác giả

Nguyễn Ngọc Tiến

LỜI CẢM ƠN

Công trình khoa học này được hoàn thành là sự nỗ lực của bản thân tôi cùng quá trình đào tạo và chỉ bảo của các Thầy, Cô hướng dẫn, không thể thiếu sự hỗ trợ, tạo điều kiện và dành thời gian của đồng nghiệp và gia đình.

Trong suốt thời gian thực hiện luận án, tôi đã nhận được rất nhiều sự quan tâm, giúp đỡ của quý thầy cô, gia đình và bạn bè. Với lòng biết ơn sâu sắc, tôi xin gửi đến TS. Vũ Thị Thu, PGS.TS. Vũ Thị Thu Hà lời cảm ơn chân thành nhất, từ tri thức và tâm huyết của mình, quý Cô đã truyền đạt vốn kiến thức quý báu cho tôi trong suốt thời gian học tập, nghiên cứu. Đồng thời, quý Cô đã luôn đồng hành, hỗ trợ, giúp đỡ tôi về vật chất cũng như tinh thần trong những giai đoạn khó khăn nhất của quá trình làm Nghiên cứu sinh. Tôi xin trân trọng cảm ơn các Cán bộ, Nhân viên Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi hoàn thành luận án này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ, chỉ dạy nhiệt tình của các Thầy, Cô giáo và Ban Lãnh đạo Học viện Khoa học Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tôi xin chân thành cảm ơn các Cán bộ, Giảng viên Khoa Khoa học Vật liệu tiên tiến và Công nghệ nano; các bạn Nghiên cứu sinh, Học viên, Sinh viên Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội đã giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong thời gian học tập, nghiên cứu và bảo vệ luận án.

Cuối cùng, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đến Gia đình, bạn bè và các đồng nghiệp đã luôn ở bên tôi, quan tâm, giúp đỡ, động viên và khích lệ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Tác giả

Nguyễn Ngọc Tiến

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN i
LỜI CẢM ƠN ii
MỤC LỤC iii
DANH MỤC VIẾT TẮT vi
DANH MỤC BẢNG BIỂU viii
DANH MỤC HÌNH ẢNH ix
MỞ ĐẦU 1
1. Lý do lựa chọn đề tài 1
2. Mục tiêu nghiên cứu 2
3. Nội dung nghiên cứu 2
4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài 2
5. Những đóng góp mới của luận án 3
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU 4
1.1. Tổng quan về các hợp chất phenolic 4
1.1.1. Các hợp chất phenolic và hiện trạng ô nhiễm 4
1.1.2. Giới thiệu về Bisphenol A (BPA) 6
1.1.3. Giới thiệu về Paracetamol 9
1.2. Tổng quan về vật liệu khung kim loại hữu cơ 11
1.2.1. Tổng quan vật liệu 11
1.2.2. Đặc trưng, tính chất của vật liệu MOF 14
1.2.3. Phương pháp tổng hợp vật liệu MOF 15
1.2.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp MOF 18
1.2.5. Ứng dụng của vật liệu MOF 18
1.3 Tổng quan về vật liệu ống nano carbon (CNT) 23
1.3.1 Vật liệu nano carbon 23
1.3.2 Cấu trúc của CNT 24
1.3.3 Đặc tính hấp phụ các hợp chất hữu cơ trên vật liệu CNT 25
1.4. Cảm biến điện hóa và ứng dụng 26
1.4.1. Cảm biến điện hóa 26
1.4.2. Vật liệu điện cực trong cảm biến điện hóa 28
1.4.3. Ứng dụng cảm biến điện hóa trong phân tích các hợp chất phenolic 28
CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM 34
2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất 34
2.1.1. Thiết bị, dụng cụ 34
2.1.2. Hóa chất 34
2.2. Các phương pháp tổng hợp vật liệu 34

2.2.1. Tổng hợp vật liệu M-BTC (M là Cu, Zr, Ni hoặc Fe).....34
2.2.2. Tổng hợp vật liệu MOF hai kim loại (M,M'-BTC).....35
2.2.3. Tổng hợp vật liệu composite M,M'-BTC/CNT.....36
2.2.4. Tổng hợp điện hóa màng Cu-BTC trên nền GCE.....37
2.3. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu.....38
2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét.....38
2.3.2. Phương pháp tán xạ năng lượng tia X.....38
2.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....38
2.3.4. Phương pháp phổ hồng ngoại.....38
2.3.5. Phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen BET.....39
2.3.6. Phương pháp quang điện tử tia X.....39
2.3.7. Phương pháp phổ Raman.....39
2.3.8. Phương pháp phân tích nhiệt.....40
2.4. Các phương pháp biến tính điện cực.....40
2.4.1. Biến tính điện cực GCE bằng phương pháp nhỏ giọt.....40
2.4.2. Biến tính điện cực GCE bằng phương pháp điện hóa.....40
2.5. Các phương pháp điện hóa đánh giá hoạt động của cảm biến.....41
2.5.1. Phương pháp von-ampe vòng.....41
2.5.2. Phương pháp von-ampe xung vi phân.....41
2.5.3. Nghiên cứu tối ưu hóa hoạt động của cảm biến đối với BPA.....42
2.5.4. Đánh giá các thông số hoạt động của cảm biến.....42
2.6. Phương pháp đối chứng đánh giá hiệu suất của cảm biến.....42
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....44
3.1. Kết quả tổng hợp và ứng dụng của hệ vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT.....44
3.1.1. Đặc tính hình thái của vật liệu.....44
3.1.2. Đặc tính cấu trúc và thành phần hóa học của vật liệu.....46
3.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của vật liệu.....51
3.1.4. Phân tích nhiệt TG-DTA của vật liệu.....53
3.1.5. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT.....54
3.1.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hoạt động của điện cực biến tính bởi hệ Cu,Zr-BTC/CNT.....55
3.1.7. Tín hiệu điện hóa của BPA trên các điện cực biến tính bởi hệ Cu,Zr-BTC/CNT.....58
3.1.8. Xây dựng đường chuẩn và xác định các thông số hoạt động của điện cực biến tính bởi hệ Cu,Zr-BTC/CNT.....59
3.1.9. Đánh giá độ lặp, độ ổn định của điện cực Cu,Zr-BTC/CNT/GCE.....60
3.1.10. Kết quả phân tích mẫu đối chứng.....61
3.2. Kết quả tổng hợp và ứng dụng hệ vật liệu Fe,Ni-BTC/CNT.....62

3.2.1. Đặc tính hình thái của vật liệu.....62
3.2.2. Đặc tính cấu trúc và thành phần hóa học của vật liệu.....63
3.2.3. Đặc trưng điện hóa của vật liệu Fe,Ni-BTC/CNT.....66
3.2.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến điện cực biến tính Fe,Ni-BTC/CNT/GCE...66
3.2.5. Tín hiệu điện hóa của BPA trên điện cực biến tính Fe,Ni-BTC/CNT/GCE...68
3.2.6. Xây dựng đường chuẩn và xác định các thông số hoạt động của điện cực biến tính bởi hệ Fe,Ni-BTC/CNT.....69
3.2.7. Đánh giá độ lặp, độ ổn định của điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE.....70
3.2.8 Kết quả phân tích mẫu đối chứng giữa điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE và phương pháp HPLC.....71
3.3. Kết quả tổng hợp và ứng dụng của hệ vật liệu Cu,Ni-BTC/CNT.....71
3.3.1. Đặc tính hình thái của vật liệu.....72
3.3.2. Đặc tính cấu trúc và thành phần hóa học của vật liệu.....73
3.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt động của điện cực biến tính bởi hệ Cu,Ni-BTC/CNT.....76
3.3.4. Tín hiệu điện hóa của BPA trên điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE.....80
3.3.5. Xây dựng đường chuẩn và xác định các thông số hoạt động của điện cực biến tính bởi hệ Cu,Ni-BTC/CNT.....81
3.3.6. Đánh giá độ lặp, độ ổn định của điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE.....82
3.3.7. Kết quả phân tích mẫu đối chứng giữa điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE và phương pháp HPLC.....83
3.4. Kết quả tổng hợp điện hóa màng Cu-BTC trên điện cực GCE và ứng dụng phân tích PA.....84
3.4.1. Cơ chế quá trình hình thành Cu-BTC trên bề mặt điện cực.....85
3.4.2. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của Cu-BTC tổng hợp điện hóa.....88
3.4.3. Đặc trưng tính chất điện hóa màng Cu-BTC.....92
3.4.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng oxi hóa-khử của PA trên điện cực biến tính.....96
3.4.5. Phân tích PA trên điện cực biến tính.....100
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....103
DANH MỤC CÁC CÔNG BỐ CÓ LIÊN QUAN LUẬN ÁN.....105
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....106

DANH MỤC VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên tiếng Anh đầy đủ	Tên tiếng Việt đầy đủ
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Đo đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen
BMOF	Bimetallic organic framework	Vật liệu khung cơ kim lưỡng kim loại
BPA	Bisphenol A	
H_3BTC	1,3,5-benzenetricarboxylate	Axit Trimesic
CA	Chronoamperometry	Áp thế
CNT	Carbon nano tube	Ống nano các bon
CPE	Carbon paste electrode	Điện cực các bon bột nhão
CV	Circle Voltametry	Quét thế vòng
DMF	N,N-Dimethyl formamide	
DPV	Differential pulse voltammetry	Von-ampe xung vi phân
EDX	Energy-dispersive X-ray	Tán xạ năng lượng tia X
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	Trở kháng điện hóa
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy	Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
FT-IR	Fourrier Transformation InfraRed	Phổ hồng ngoại
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectroscopy	Sắc ký khí - khối phổ
GCE	Glassy carbon electrode	Điện cực than thủy tinh
GO	Graphene oxite	
HER	Hydrogen evolution reaction	Phản ứng khử hydro
HPLC	High-performance liquid chromatography	Sắc ký lỏng hiệu năng cao
LC-MS	Liquid Chromatography-Mass Spectrometry	Sắc ký lỏng khối phổ
LIB	Lithium ion battery	Pin liti
LOD	Limit of detection	Giới hạn phát hiện

MOF	Metal organic framework	Vật liệu khung cơ kim
MWCNT	Multi walled Carbon nano tube	Ống nano các bon đa tường
NAPQI	N-acetyl-p-benzoquinone imine	
OER	Oxygen evolution reaction	Phản ứng điện phân tạo oxy
ORR	Oxygen reduction reaction	Phản ứng khử oxy
PBS	Phosphate Buffered Saline	Dung dịch đệm phốt phát
QCVN		Quy chuẩn Việt Nam
Rct	Charge Transfer Resistance	Điện trở dịch chuyển điện tích
SBU	Secondary building unit	Đơn vị xây dựng thứ cấp
SEM	Scanning Electron Microscope	Hiển vi điện tử quét
SWCNT	Single walled Carbon nano tube	Ống nano các bon đơn tường
SWV	Square Wave Voltammetry	Quét thế xung vuông
TBBPA	Tetrabromo Bisphenol A	
TEM	Transmission electron microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
TGA	Thermal gravimetric analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
UV/VIS	Ultraviolet - Visible	Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1. 1. Cấu trúc hóa học, tác hại của một số hợp chất phenolic 5
Bảng 1. 2. Một số cảm biến điện hóa thông dụng [89] 26
Bảng 1. 3. Tóm tắt một số loại MOF được sử dụng làm cảm biến phát hiện BPA 31
Bảng 1. 4. Tóm tắt một số loại MOF được sử dụng làm cảm biến phát hiện PA 32
Bảng 3. 1. Thành phần nguyên tố của các mẫu vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT 47
Bảng 3. 2. Đặc điểm cấu trúc hệ vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT 53
Bảng 3. 3. Điện trở chuyển điện tích của GCE, GCE biến tính với Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT 55
Bảng 3. 4. Dòng đỉnh peak của BPA trên điện cực biến tính 58
Bảng 3. 5. So sánh khả năng phát hiện BPA của một số điện cực. 60
Bảng 3. 6. Kết quả khảo sát độ lặp lại của điện cực Cu,Zr-BTC/CNT/GCE 60
Bảng 3. 7. Kết quả khảo sát độ ổn định của điện cực Cu,Zr-BTC/CNT/GCE 61
Bảng 3. 8. So sánh kết quả đo BPA bằng cảm biến điện hóa và HPLC 61
Bảng 3. 9. Bảng thành phần các nguyên tố trong mẫu Fe,Ni-BTC/CNT 63
Bảng 3. 10. Dữ liệu EIS của điện cực Fe,Ni-BTC/CNT và GCE 66
Bảng 3. 11. Dòng đỉnh peak của BPA trên điện cực biến tính 69
Bảng 3. 12. So sánh đường chuẩn của điện cực biến tính bởi các vật liệu 70
Bảng 3. 13. Độ lặp lại của điện cực phủ Fe,Ni-BTC/CNT trong BPA 5µM 71
Bảng 3. 14. Độ ổn định của điện cực phủ Fe,Ni-BTC/CNT trong BPA 5µM 71
Bảng 3. 15. So sánh kết quả đo BPA bằng cảm biến điện hóa và HPLC 71
Bảng 3. 16. Kết quả phân tích XPS của các vật liệu 75
Bảng 3. 17. Dòng đỉnh peak của BPA trên điện cực biến tính 80bởi hệ Cu,Ni-BTC/CNT 80
Bảng 3. 18. So sánh đường chuẩn của cảm biến biến tính bởi các vật liệu khác nhau 82
Bảng 3. 19. Độ lặp lại của điện cực phủ Cu,Ni-BTC/CNT trong BPA 5µM 83
Bảng 3. 20. Độ ổn định của điện cực phủ Cu,Ni-BTC/CNT trong BPA 5µM 83
Bảng 3. 21. So sánh kết quả đo BPA bằng cảm biến điện hóa và HPLC 83
Bảng 3. 22. So sánh hiệu suất của các điện cực được biến tính bởi các hệ vật liệu composite khác nhau 84
Bảng 3. 23. Điện lượng (q) tổng hợp tại các thế khác nhau. 87
Bảng 3. 24. Dữ liệu EIS của điện cực Cu-BTC/GCE và GCE 95
Bảng 3. 25. So sánh khả năng phát hiện PA của các điện cực 102

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1. 1. Sự hình thành cấu trúc vật liệu MOF. 12
Hình 1. 2. Một số phối tử hữu cơ thường gặp trong cấu trúc MOF 12
Hình 1. 3. Một số đơn vị xây dựng thứ cấp SBU 13
Hình 1. 4. Sự hình thành cấu trúc vật liệu BMOF 14
Hình 1. 5. Hai cách sắp xếp theo không gian của kim loại và SBU của BMOF 14
Hình 1. 6. Các phương pháp tổng hợp MOF 15
Hình 1. 7. Các dạng thù hình của carbon 24
Hình 1. 8. Orbital π của nguyên tử carbon trên CNT (a), mô phỏng cấu trúc của SWCNT (b) và MWCNT (c) 25
Hình 1. 9. Sơ đồ nguyên lý của cảm biến điện hóa 27
Hình 1. 10. Sơ đồ tổng hợp vật liệu Ce-Ni-MOF/MWCNTs 30
Hình 1.11. Đường cong DPV biểu diễn độ nhạy và khoảng tuyến tính đối với BPA trong dung dịch 0.1 M PBS (pH 7.0) của MOF-508a/GCE. 30
Hình 2. 1. Quy trình tổng hợp vật liệu Cu-BTC 35
Hình 2. 2. Quy trình tổng hợp vật liệu Cu,Zr-BTC 36
Hình 2. 3. Quy trình tổng hợp vật liệu composite Cu,Zr-BTC/CNT 37
Hình 3. 1. Ảnh SEM của vật liệu Cu-BTC (a); Zr-BTC (b); Cu,Zr-BTC (c) và Cu,Zr-BTC/CNT (d) ở các độ phóng đại khác nhau 45
Hình 3. 2. Giản đồ EDX của vật liệu Cu-BTC (a); Zr-BTC (b); Cu,Zr-BTC (c) và Cu,Zr-BTC/CNT (d) 46
Hình 3. 3. Giản đồ EDX-mapping của vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT 47
Hình 3. 4. Phổ XPS C1s của các mẫu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT 48
Hình 3. 5. Phổ XPS O1s của các mẫu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT 49
Hình 3. 6. Phổ XPS Cu2p của các mẫu Cu-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT 49
Hình 3. 7. Phổ XPS Zr3d của các mẫu Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT 50
Hình 3. 8. Giản đồ XRD của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT 50
Hình 3. 9. Phổ FTIR và Raman của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT 51
Hình 3. 10. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của các mẫu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT 52

Hình 3. 11. Giản đồ TGA của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT.....54
Hình 3. 12. Giản đồ EIS và CV của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT.....54
Hình 3. 13. Ảnh hưởng của pH đến quá trình oxy hóa BPA trên bề mặt điện cực.....56
Hình 3. 14. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ BPA trên bề mặt điện cực 57
Hình 3. 15. Ảnh hưởng của tốc độ quét đến quá trình oxy hóa BPA trên bề mặt điện cực 57
Hình 3. 16. Đường cong DPV ghi trên các điện cực khác nhau trong dung dịch PBS 0,1M chứa BPA 2µM.....58
Hình 3. 17. Đường chuẩn của BPA trên điện cực Cu,Zr-BTC/CNT/GCE 59
Hình 3. 18. Ảnh SEM của vật liệu Ni-BTC (a); Fe-BTC (b); Fe,Ni-BTC (c) và Fe,Ni-BTC/CNT (d).....62
Hình 3. 19. Giản đồ EDX của vật liệu Fe-BTC (a); Ni-BTC (b); Fe,Ni-BTC (c) và Fe,Ni-BTC/CNT (d).....63
Hình 3. 20. Phổ FTIR của Fe-BTC; Fe,Ni-BTC và Fe,Ni-BTC/CNT.....64
Hình 3. 21. Giản đồ XRD của của Fe-BTC; Fe,Ni-BTC và Fe,Ni-BTC/CNT 64
Hình 3. 22. Phổ XPS của Fe,Ni-BTC/CNT, (a) C1s, (b) O1s, (c) Ni2p, (d) Fe2p.....65
Hình 3. 23. Giản đồ EIS và CV của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE và GCE trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ nồng độ 0,1 mM.....66
Hình 3. 24. Đồ thị biểu diễn cường độ dòng peak của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE và GCE tại các pH khác nhau của dung dịch chứa BPA 50µM 67
Hình 3. 25. Đồ thị biểu diễn cường độ dòng peak của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE và GCE tại thời gian hấp phụ khác nhau trong dung dịch chứa BPA 50µM.....67
Hình 3. 26. Phổ CV ghi trên điện cực Fe-Ni-BTC/CNT trong dung dịch PBS 0,1M chứa BPA 50 µM và đường chuẩn I – v (ở dòng peak oxi hóa) với điện cực biến tính khác nhau 68
Hình 3. 27. Phổ DPV ghi trên điện cực Fe-Ni-BTC/CNT và đường chuẩn I-C của các điện cực biến tính và GCE 69
Hình 3. 28. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu Cu-BTC (a); Ni-BTC (b); Cu,Ni-BTC (c) và Cu,Ni-BTC/CNT (d) 72
Hình 3. 29. Phổ FTIR của Cu-BTC; Ni-BTC; Cu,Ni-BTC; Cu,Ni-BTC/CNT 73
Hình 3. 30. Phổ Raman của Ni-BTC; Cu-BTC; Cu,Ni-BTC; Cu,Ni-BTC/CNT 74
Hình 3. 31. Giản đồ XRD của các vật liệu.....74
Hình 3. 32. Phổ C1s, O1s, Cu2p và Ni2p của Cu,Ni-BTC/CNT 76

Hình 3. 33. Đồ thị biểu diễn cường độ peak của GCE biến tỉnh bởi các vật liệu và GCE tại các pH khác nhau trong dung dịch BPS 0,1M chứa BPA 50µM.....77
Hình 3. 34. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ BPA trên bề mặt điện cực 78
Hình 3. 35. Phổ CV ghi trên điện cực Cu-Ni-BTC/CNT trong dung dịch PBS 0,1M chứa BPA 50 µM và đường chuẩn I-v (ở dòng peak oxi hóa) với điện cực biến tính khác nhau 79
Hình 3. 36. Phổ DPV ghi trên điện cực Cu,Ni-BTC/CNT và đường chuẩn I-C của các điện cực biến tính và GCE 81
Hình 3. 37. Đường CV tổng hợp Cu-BTC.....85
Hình 3. 38. Ảnh hưởng của các chất trong quá trình tổng hợp Cu-BTC bằng phương pháp CV 86
Hình 3. 39. Đường CA tổng hợp Cu-BTC khi áp các thế khác nhau 87
Hình 3. 40. Ảnh SEM của Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa trên GCE.....88
Hình 3. 41. Phổ FTIR của Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa.....89
Hình 3. 42. Phổ Raman của GCE và Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa trên điện cực GCE 90
Hình 3. 43. Phổ XPS đầy đủ (a) và phổ C1s (b), O1s (c), Cu2p (d) của Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa.....91
Hình 3. 44. Các trạng thái khác nhau của Cu được tìm thấy trong cấu trúc Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa 92
Hình 3. 45. Phổ XPS của N1s.....92
Hình 3. 46. Đường CV của điện cực Cu-BTC/GCE trong KCl 100mM 93
Hình 3. 47. Đường CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ của điện cực GCE và Cu-BTC/GCE với tốc độ quét 50mV/s.....94
Hình 3. 48. Đường CV của điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b) được ghi nhận trong dung dịch KCl 1M và hỗn hợp $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5mM với tốc độ quét từ 10 - 700mV/s.....94
Hình 3. 49. Đồ thị Nyquist giữa điện cực GCE và Cu-BTC/GCE trên dải tần số từ 10^{-1} - 10^5 Hz với biên độ Eo = 190 mV 95
Hình 3. 50. Đường CV của điện cực Cu-BTC/GCE và GCE trong dung dịch chứa PA 1mM trong PBS (pH7,4).....96
Hình 3. 51. Đường CV của điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b) trong dung dịch PA 1mM khi thay đổi tốc độ quét.....97
Hình 3. 52. Đường chuẩn I_p – $v^{1/2}$ với điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b).....97
Hình 3. 53. Độ dốc của I_{pa} - $v^{1/2}$ và I_{pc} - $v^{1/2}$ của điện cực GCE và Cu-BTC/GCE.....98

Hình 3. 54. Sơ đồ cơ chế oxi hóa của PA 98
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) 99
Hình 3. 56. Ảnh hưởng của pH đến cường độ đỉnh (a) và thế oxi hóa của PA (b).....100
Hình 3. 57. Đường SWV của điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b) ở các nồng độ PA khác nhau 100
Hình 3. 58. Đường chuẩn I-C của PA trên điện cực Cu-BTC/GCE và GCE.....101
Hình 3. 59. Đường chuẩn I-C của PA trên các điện cực GCE và Cu-BTC/GCE trong thời gian tổng hợp khác nhau 102

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 vô cùng nghiêm trọng, nguy hại tới sức khỏe cộng đồng và cân bằng sinh thái. Các hợp chất này có tác động cấp tính và mãn tính lên cơ thể người. Phơi nhiễm phenolic thời gian dài sẽ gây khó thở, suy cơ, run rẩy, hôn mê, ngừng thở và thậm chí gây tử vong. Tiếp xúc trực tiếp với các hợp chất này thường gây kích ứng da, mắt và các màng nhầy, gây chán ăn, giảm cân, tiêu chảy, chóng mặt, chảy nước bọt, nước tiểu sẫm màu. Ở động vật, việc nhiễm các hợp chất phenolic mãn tính sẽ gây rối loạn chức năng hệ tiêu hóa, hệ thần kinh, hệ tuần hoàn, gan và thận, dẫn tới giảm cân, chậm phát triển hoặc có các phát triển bất thường. Các hợp chất phenolic đã được liệt kê trong danh mục các chất gây ô nhiễm cần lưu ý của Cục Bảo vệ Môi trường Hoa Kì (EPA) và Cục phát hành ô nhiễm quốc gia Canada (NPRI) trong các chương trình phát triển bền vững. EPA thiết lập nồng độ giới hạn của phenolic cho môi trường nước mặt là cỡ 1 ppb, Quy chuẩn Việt Nam (QCVN) quy định nồng độ giới hạn của phenol tổng cho môi trường nước mặt là 5-20 ppb tùy vào mục đích sử dụng. Mức độ gây độc hại của các hợp chất phenolic thường nằm trong dải 9-25 mg/L [1]. Chính vì vậy, yêu cầu về việc phát triển các phương pháp, phương tiện phân tích nhanh các hợp chất phenolic là điều cấp thiết.

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 đo quang, phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), phương pháp sắc ký khí khối phổ,... Bên cạnh đó, một số nhóm nghiên cứu đã phát triển cảm biến điện hóa và cảm biến quang học phân tích các hợp chất phenolic.

Cảm biến điện hóa là giải pháp kĩ 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. Để nâng cao phạm vi hoạt động của các cảm biến điện hóa, một số vật liệu như: polyme dẫn, nano kim loại, nano oxit, nano carbon đã được sử dụng để làm tăng độ dẫn, tăng diện tích hoạt động bề mặt, cũng như độ tương thích giữa các phân tử cần phân tích với bề mặt điện cực.

Trong luận án này, tác giả hướng tới tổng hợp một số vật liệu khung cơ kim (MOF) tiên tiến, với tâm kim loại có hoạt tính điện hóa tốt và các phối tử hữu cơ có khả năng hấp phụ chọn lọc các hợp chất phenolic để chế tạo cảm biến điện hóa có độ nhạy, độ chọn lọc cao. Các vật liệu khung cơ kim với thiết kế mới (tâm kim loại có hoạt tính xúc tác tốt như Zr, Fe, Cu… với các phối tử hữu cơ) sẽ được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi, điện hóa. Vật liệu đã tổng hợp được sử dụng để phát triển cảm biến điện hóa ứng dụng 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 composite trên cơ sở vật liệu khung cơ kim (MOF) và ống nano carbon (CNT) ứng dụng chế tạo thành công cảm biến điện hóa để phát hiện nhanh, nhạy một số 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 MOF chứa Zr, Cu, Fe, Ni và CNT bằng các phương pháp khác nhau như: 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), phổ tổng trở (EIS), quét thế tuần hoàn (CV), von-ampe xung vi phân (DPV),...

- Ứng dụng vật liệu composite để chế tạo cảm biến điện hóa trên cơ sở biến tính điện cực GCE để phân tích nhanh bisphenol A (BPA) và paracetamol (PA) trong môi trường nước.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

- Tổng hợp thành công một số vật liệu MOF đơn kim loại, hai kim loại mới bằng phương pháp nhiệt dung môi và phương pháp điện hóa, vật liệu có khả năng

tăng cường hấp phụ các hợp chất phenolic và xúc tác quá trình oxi hóa điện hóa các hợp chất này.

- Phát triển các cảm biến điện hóa mới trên cơ sở vật liệu composite MOF/CNT ứng dụng phát hiện nhanh các hợp chất phenolic trong môi trường nước với độ nhạy và tính chọn lọc cao.

- Đề xuất cơ chế hấp phụ và oxi hóa điện hóa các hợp chất phenolic trên điện cực biến tính.

5. 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.

6. Cấu trúc của Luận án

Luận án gồm 123 trang, phân bố cục như sau:

- Mở đầu
- Chương 1: Tổng quan nghiên cứu
- Chương 2: Thực nghiệm
- Chương 3: Kết quả và thảo luận
- Kết luận và kiến nghị
- Danh mục các công trình công bố liên quan đến luận án
- Tài liệu tham khảo

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về các hợp chất phenolic

1.1.1. Các hợp chất phenolic và hiện trạng ô nhiễm

Phenolic là tên gọi chung của các hợp chất hydroxybenzene. Các hợp chất này có mặt trong giới thực vật, chúng được hình thành tự nhiên và là sản phẩm của sự trao đổi chất thứ cấp ở thực vật. Tất cả các hợp chất phenolic đều có cấu trúc hóa học chung gồm một vòng thơm với một hoặc nhiều nhóm hydroxyl, là các phenylpropanoids hoặc phenolic đơn giản [2]. Phenolic có hoạt tính sinh học tự nhiên và đóng một vai trò rất quan trọng trong các quá trình kích thích sinh học ở thực vật, chúng hiện diện trong mô thực vật, trái cây, rau và ngũ cốc; có cấu trúc vòng thơm liên kết với một hoặc nhiều nhóm chức hydroxyl. Các hợp chất phenolic có thể chống viêm, chống oxy hóa và kháng khuẩn, dẫn đến việc sử dụng rộng rãi làm chất bảo quản trong thực phẩm, sản xuất nhựa, thuốc nhuộm và chất tẩy rửa gia dụng. Tuy nhiên, do việc sử dụng phổ biến trong nhiều ngành công nghiệp, nước thải chứa các hợp chất phenolic và sản phẩm phụ trở thành chất gây ô nhiễm độc hại do đặc tính rất khó phân hủy của chúng trong môi trường [3]. Bên cạnh đó, các hợp chất này cũng được dùng để chế tạo một số loại thuốc, chẳng hạn như aspirin và thuốc chữa lao. Trong thực phẩm, phenolic có mặt trong các sản phẩm như xúc xích, thịt hun khói, ba chỉ rán, thịt gà rán và chè đen lên men. Trong tự nhiên, các hợp chất phenolic có thể được tìm thấy trong nhiều loại thực phẩm như táo, củ lạc, chuối, cam, cacao, nho đỏ, dâu và sữa. Con người có thể tiếp xúc với phenolic qua nhiều con đường khác nhau như: không khí, đất, nước, hoặc ngay trong môi trường làm việc.

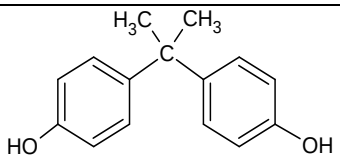
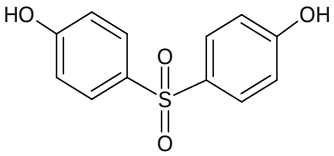
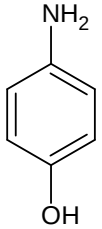
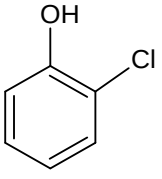
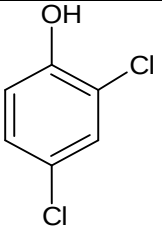
Phenolic là nhóm các hợp chất thuộc danh mục các hóa chất độc hại, đây là nhóm chất ô nhiễm công nghiệp, gây hủy hoại môi trường sống của nhiều vi sinh vật và rất nguy hiểm cho sức khỏe con người. Tiếp xúc với phenolic dưới dạng bụi, hơi hoặc dung dịch có thể gây bỏng niêm mạc mắt, đường hô hấp và da, gây lở loét; nếu diện tích bỏng trên 25% có thể gây tử vong. Khi vào cơ thể qua đường tiêu hóa, phenolic đặc biệt nguy hiểm, có thể gây tê liệt tế bào, phá hủy hồng cầu, làm vón cục protein dẫn đến teo cơ, chảy máu và lở loét nội tạng. Ngoài ra, phenolic còn gây suy giảm và thậm chí tê liệt chức năng hệ thần kinh. Nhiễm độc phenolic mãn tính có thể gây các triệu chứng như giảm cân, chóng mặt, tiêu chảy, rối loạn thần kinh, cũng như

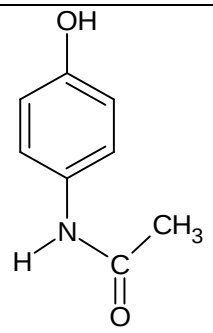
tổn thương thận, gan và hệ tim mạch [4]. Cơ quan Bảo vệ Môi trường Mỹ (EPA) quy định liều lượng tối đa cho cơ thể người đối với phenolic là 0,3 mg/kg/ngày [5].

Hơn nữa, các dẫn xuất của phenolic cũng là đối tượng cần được nghiên cứu, chúng đóng vai trò quan trọng trong công nghiệp như: công nghiệp sản xuất nhựa, chất kết dính, công nghiệp thực phẩm nhằm tăng hương vị, màu phụ gia. Một số dẫn xuất phenolic có hoạt tính chống oxi hóa, tốt cho sức khỏe và được khuyên dùng trong thực phẩm. Tuy nhiên, một số dẫn xuất phenolic khác có trong trái cây có khả năng gây ung thư và ảnh hưởng tới hệ vận động của con người.

Các hợp chất phenolic, tác hại và sự xuất hiện của chúng trong các sản phẩm có thể được tóm tắt trong bảng 1.1.

Bảng 1. 1. Cấu trúc hóa học, tác hại của một số hợp chất phenolic

Tên gọi	**Cấu trúc hóa học**	**Có trong sản phẩm**	**Tác hại**
Bisphenol A (BPA)		Chai nhựa chứa nước uống, ống nhựa, hóa đơn	Gây ung thư, đột biến gene, gây dậy thì sớm
Bisphenol S		Keo dán, keo epoxy, hộp đựng thực phẩm, hóa đơn	Gây ung thư, đột biến gene, gây dậy thì sớm
4-Aminophenol		Tráng phim ảnh, thực phẩm, thuốc nhuộm tóc	Gây đau mắt, chàm da, hen suyễn, đột biến gene
2-Chlorophenol		Nước sinh hoạt	Gây ung thư, bệnh phổi, thay đổi hệ miễn dịch
2,4-Dichlorophenol		Nước sinh hoạt	Gây ung thư, bệnh phổi, thay đổi hệ miễn dịch

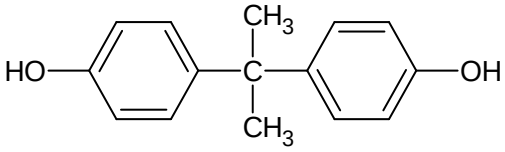
Paracetamol (acetaminophen) PA		Thuốc giảm đau	Nguy cơ biến chứng dạ dày, hoại tử gan và viêm tụy

Trong khuôn khổ luận án, hợp chất phenolic điển hình được tập trung nghiên cứu là BPA và PA do đây là hai hợp chất được sử dụng rất phổ biến trong ngành công nghiệp nhựa và dược phẩm.

1.1.2. Giới thiệu về BPA

1.1.2.1. Tính chất vật lý:

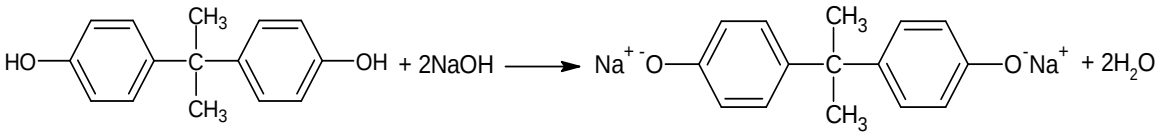
- BPA là tên gọi khác của 4,4'-(propane-2,2-diyl) diphenolic
- Công thức hóa học: $C_{15}H_{16}O_2$
- Khối lượng phân tử M = 228.29 g/mol
- Là chất bột hoặc tinh thể màu vàng, nhiệt độ nóng chảy khoảng 158 °C
- Công thức cấu tạo:



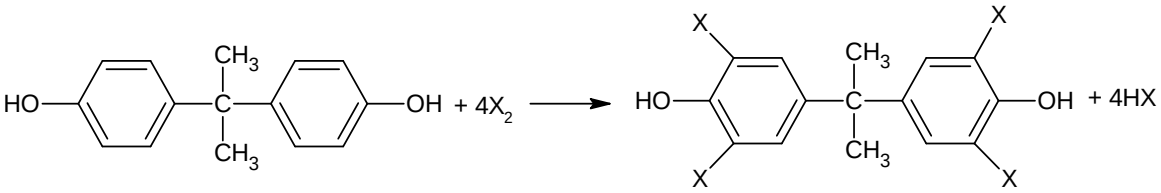
1.1.2.2. Tính chất hóa học

Trong cấu trúc của BPA có các nhóm OH gắn với vòng thơm và cầu alkyl, nên chúng cũng xảy ra các phản ứng tương tự như phenolic khác, dễ tham gia các phản ứng polime hóa. Một số phản ứng tiêu biểu của BPA như:

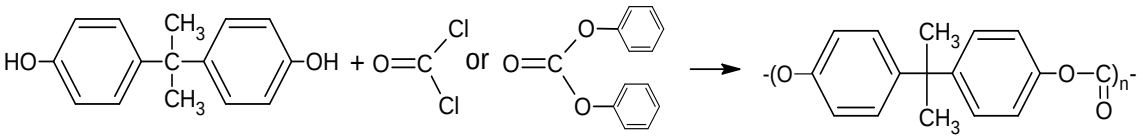
Phản ứng với dung dịch kiềm:



Phản ứng với dung dịch X_2:



Phản ứng polime hóa:



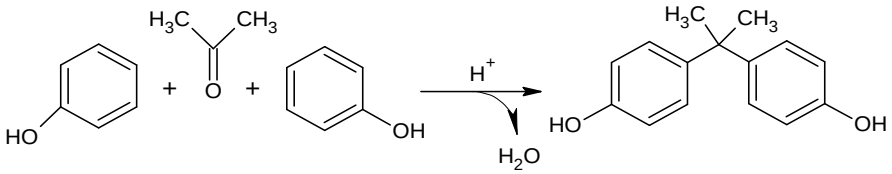
1.1.2.3. Độc tính của BPA

BPA là hợp chất có độc tính cao, nó có thể gây ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người khi tiếp xúc qua da hoặc đường hô hấp. BPA gây mất cân bằng nội tiết tố và ảnh hưởng xấu đến chức năng sinh sản của cả nam và nữ, làm thay đổi chức năng hệ miễn dịch, gây rối loạn hành vi và bất thường trong khả năng nhận thức. Về lâu dài, BPA có thể gây tổn thương não bộ, dẫn đến các bệnh như Alzheimer và một số loại ung thư. Trẻ em nếu tiếp xúc sớm với BPA có nguy cơ bị tổn thương vĩnh viễn. Do đó, từ tháng 6 năm 2011, Liên minh châu Âu đã cấm sử dụng chai sữa cho trẻ em làm từ polycarbonate - một sản phẩm chứa BPA [6].

1.1.2.4. Phương pháp tổng hợp và ứng dụng

Phương pháp phổ biến nhất để tổng hợp BPA là phản ứng giữa phenol và axeton với xúc tác là axit HCl. Phương pháp này được Thomas Zincke thuộc đại học Marburg, Đức công bố chính thức vào năm 1905.

Phản ứng chính:



Năm 1953, tiến sĩ Hermann Schnell thuộc tập đoàn Bayer của Đức và tiến sĩ Dan Fox thuộc công ty General Electric của Mỹ đã nghiên cứu sản xuất vật liệu nhựa mới polycarbonate, sản phẩm này sử dụng BPA làm nguyên liệu chính. Quy trình sản xuất polycarbonate được triển khai ở quy mô công nghiệp tại Mỹ vào năm 1957 và tại châu Âu vào năm 1958. Đồng thời, nhựa epoxy cũng được phát triển và ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp. Sự phát triển mạnh mẽ ứng dụng của polycarbonate và nhựa epoxy dẫn đến việc BPA được sản xuất với số lượng lớn và liên tục gia tăng [7].

Đến năm 1980, sản lượng BPA toàn cầu đã đạt 1 triệu tấn mỗi năm, và con số này đã vượt 2,2 triệu tấn vào năm 2009. Cụ thể, trong năm 2007, chỉ riêng tại Mỹ đã

tiêu thụ 1.088.000 tấn BPA, trong đó 74% được dùng để sản xuất nhựa polycarbonate và 20% cho nhựa epoxy [8].

Ngoài việc được sử dụng trong sản xuất nhựa polycarbonate và epoxy, BPA còn được dùng làm chất chống cháy, trong sản xuất nhựa polyester, nhựa polysulphone, và các loại polymer khác như polyimide và polyacrylate. Polycarbonate và nhựa epoxy có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực như làm kính chắn gió, chai nhựa, dụng cụ y tế, các sản phẩm công nghệ như đĩa CD, DVD, vỏ điện thoại di động, vỏ máy tính, vật liệu điện, và nhiều vật dụng khác. Nhựa epoxy được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng như sàn công nghiệp, keo dán và chất bảo vệ bề mặt [7].

1.1.2.5. Các phương pháp phân tích BPA trong môi trường nước

a. Phương pháp UV-Vis

Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) dựa trên khả năng hấp thụ chọn lọc bức xạ chiếu vào dung dịch chất phân tích. Mỗi chất có bước sóng cực đại hấp thụ đặc trưng, đây là cơ sở của việc phân tích định tính. Độ hấp thụ bức xạ phụ thuộc vào nồng độ của chất phân tích trong dung dịch, đây là cơ sở cho phân tích định lượng. Phương pháp này có thể được sử dụng để xác định chính xác nồng độ BPA trong các mẫu nước. Phương pháp này có thể phát hiện nồng độ BPA ở mức khoảng 1 µg/L.

b. Phương pháp GC-MS

Xác định BPA trong nước và đất bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS) đã được nghiên cứu và áp dụng khá phổ biến. Phương pháp này cho phép xác định hàm lượng BPA trong mẫu một cách chính xác và đáng tin cậy. Phương pháp đơn giản để xác định BPA trong nước đã được phát triển bằng phương pháp sắc ký khí - khối phổ với chế độ chọn lọc ion (GC/MS-SIM). Khoảng nồng độ có thể áp dụng là từ 2,5 đến 10 ng/mL trong các mẫu nước. Giới hạn phát hiện là 0,6 ng/mL, độ lệch chuẩn tương đối được thiết lập là từ 1,5 đến 8,6 %.

c. Phương pháp LC-MS

Nguyên tắc của phương pháp này là kết hợp giữa kỹ thuật phân tích sắc ký lỏng (LC) và phân tích khối phổ (MS) theo cơ chế sắc ký phân bố pha đảo.

Phương pháp LC-MS cho phép xác định chính xác BPA trong mẫu và đồng thời cung cấp thông tin về cấu trúc phân tử của chúng. Phương pháp này có giới hạn phát hiện thấp, khoảng 10-50 ng/L. Đây là phương pháp được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực phân tích môi trường và an toàn thực phẩm. Tuy nhiên, thiết bị phân tích đắt tiền, vận hành phức tạp, chi phí cao.

d. Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao

Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) là phương pháp được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, phân tích các hợp chất thuốc trừ sâu, thuốc kháng sinh, các chất phụ gia thực phẩm, dược phẩm, môi trường,…. Phương pháp này có độ nhạy cao, khả năng định lượng tốt và thích hợp để tách các chất khó bay hơi hoặc dễ phân hủy nhiệt.

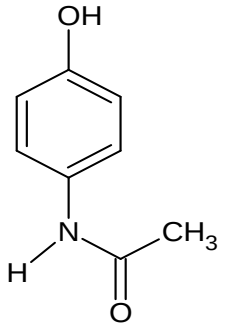
e. Phương pháp điện hóa.

Phương pháp này dựa trên sự tương tác điện hóa giữa các chất phân tích với điện cực làm việc. Cơ sở phương pháp là đo cường độ tín hiệu điện hóa để xác định nồng độ chất cần phân tích trong mẫu. Ưu điểm chính của kỹ thuật phân tích điện hóa là chi phí thấp, có độ nhạy cao và có khả năng phân tích nhanh, ngay ở ngoài hiện trường [9]. Bên cạnh việc phân tích các hợp chất phenolic trong môi trường một cách trực tiếp, phương pháp này còn có thể được sử dụng để định lượng BPA trong hàng loạt các đối tượng mẫu phức tạp [10], hay ứng dụng của cảm biến sinh học dựa trên xúc tác enzym cũng thường được sử dụng để phân tích điện hóa BPA với giới hạn phát hiện rất thấp cỡ 1,2nM và khoảng tuyến tính rộng từ 3,5 nM - 18,9 mM [11, 12].

1.1.3. Giới thiệu về Paracetamol

1.1.3.1. Tính chất

- Tên IUPAC: N-(4-hydroxyphenyl)acetamide;
- Paracetamol (PA) hay acetaminophen (ACE);
- Công thức phân tử là $C_8H_9NO_2$;
- Khối lượng phân tử: 151,17 g/mol;
- Công thức cấu tạo:



Paracetamol là chất không mùi, vị đắng nhẹ, tinh thể dạng bột màu trắng. Khối lượng riêng là 1,263 g/cm^3; nóng chảy ở 169 °C. Độ tan trong nước từ 0,1 đến 0,5 g/100 mL ở 20 °C. Dung dịch bão hòa của PA trong nước có pH khoảng từ 5,3 đến 5,6; với giá trị pKa là 9,51. PA tan trong các dung môi hữu cơ như methanol, ethanol, ethylene dichloride, acetone, và ethyl acetate, nhưng ít tan trong chloroform, ether, dầu hỏa và benzene.

Do trong cấu trúc của PA chứa nhóm hydroxyl (-OH), nhóm chức acetamide (-$NHCOCH_3$), và vòng benzen, PA có khả năng phản ứng với các hợp chất thơm có ái lực điện tử. Sự liên kết của nhóm acetamide và hydroxyl với vòng benzen làm giảm tính bazơ của nhóm amide và tăng tính axit của nhóm hydroxyl. Nhóm -OH khiến PA có tính axit, và khi tác dụng với dung dịch muối sắt (III), nó tạo ra sản phẩm màu tím.

Cũng như nhiều loại thuốc khác, PA khi uống vào sẽ được hấp thu vào máu và có tác dụng giảm đau và hạ sốt. Gan chuyển hóa PA thành các sản phẩm không còn hoạt tính, cuối cùng được bài tiết qua nước tiểu. Ở liều dùng thông thường, PA không gây kích ứng niêm mạc dạ dày, không làm đông máu và không ảnh hưởng đến chức năng thận. Tuy nhiên, một số nghiên cứu cho thấy việc sử dụng PA ở liều cao (trên 2 g/ngày) có thể tăng nguy cơ gây ra các biến chứng như loét dạ dày, hoại tử gan và viêm tụy [13, 14]. Paracetamol là một hoạt chất được ứng dụng rất phổ biến trong ngành dược phẩm, chính vì vậy mà các phương pháp phân tích nhanh, chính xác PA đã được các nhà khoa học và nhiều công ty lớn trong nước cũng như trên thế giới quan tâm phát triển.

1.1.3.2. Các phương pháp phân tích PA

a. Phương pháp phân tích quang phổ

Tác giả Ruiz-Medina A. và cộng sự đã ứng dụng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis) kết hợp với kỹ thuật chiết pha rắn để xác định PA. Phương pháp

có giới hạn phát hiện là 0,02 μg/mL và độ lệch chuẩn tương đối sau 10 lần đo lặp lại là 1,5 % [15]. Tác giả Trần Thúc Bình và cộng sự cũng đã nghiên cứu lựa chọn các điều kiện thích hợp để xác định PA bằng phương pháp UV-Vis với giới hạn phát hiện là 0,139 μg/mL [14]. Ưu điểm của phương pháp là tiến hành đơn giản và thời gian xác định nhanh, kết quả đo trên mẫu thực thêm chuẩn có độ thu hồi là 101,5 % [14, 15].

b. Phương pháp phân tích sắc ký

Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) được coi là phương pháp tiêu chuẩn trong việc xác định PA. Tác giả Momin M.Y. và cộng sự đã sử dụng phương pháp HPLC với cột pha đảo C18 (250×4,6 mm, 10 μm) để phân tích PA, với pha động là hỗn hợp metanol và nước. Phương pháp có khoảng tuyến tính từ 2 đến 50 ppm [16]. Nhóm tác giả Sarakbi A. và cộng sự cũng đã nghiên cứu xác định PA trong dược phẩm bằng phương pháp HPLC, sử dụng pha động là hỗn hợp đệm photphat 0,1 M trong metanol với tỷ lệ 91:9 (v/v) tại pH 6,5 và cột RP-C18. Phương pháp đo có khoảng tuyến tính rộng từ 2.10^{-7} M đến 10^{-4} M với giới hạn định lượng LOQ là 5.10^{-7} M [17].

c. Phương pháp phân tích điện hóa

Gần đây, cảm biến điện hóa đã chứng tỏ là một giải pháp hiệu quả để phân tích PA. Các phương pháp phân tích hiện đại như HPLC và UV-Vis thường có chi phí cao, thiết bị phức tạp và đòi hỏi kỹ thuật viên có tay nghề cao. Ngược lại, cảm biến điện hóa có chi phí thấp, yêu cầu chuẩn bị mẫu đơn giản và thời gian phân tích ngắn, vì vậy rất phù hợp cho việc phân tích nhanh và tại chỗ.

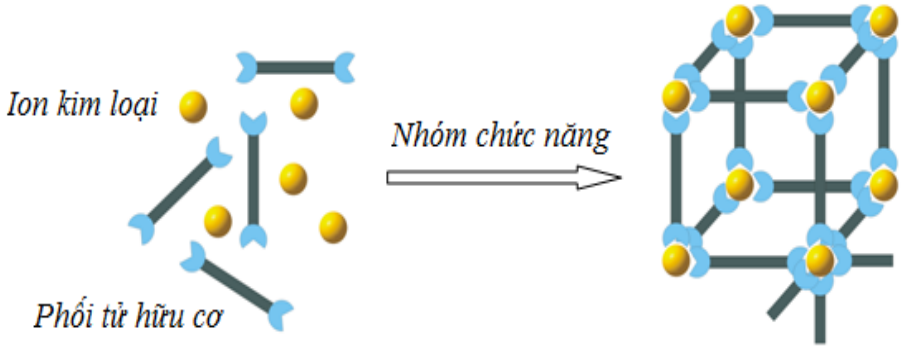
Cảm biến điện hóa thường được thiết kế với các điện cực có lớp vật liệu dẫn điện tốt, tốc độ dịch chuyển điện tử cao và diện tích bề mặt hoạt động lớn để tăng cường tín hiệu điện hóa từ các phản ứng oxi hóa hoặc khử của hoạt chất. Các vật liệu thường được sử dụng bao gồm hạt nano kim loại, oxit, polyme dẫn, MOF và CNT. Trong một số trường hợp, cấu tử nhận biết miễn dịch (thường là kháng thể) có thể được gắn lên điện cực để nâng cao tính đặc hiệu của cảm biến [18].

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

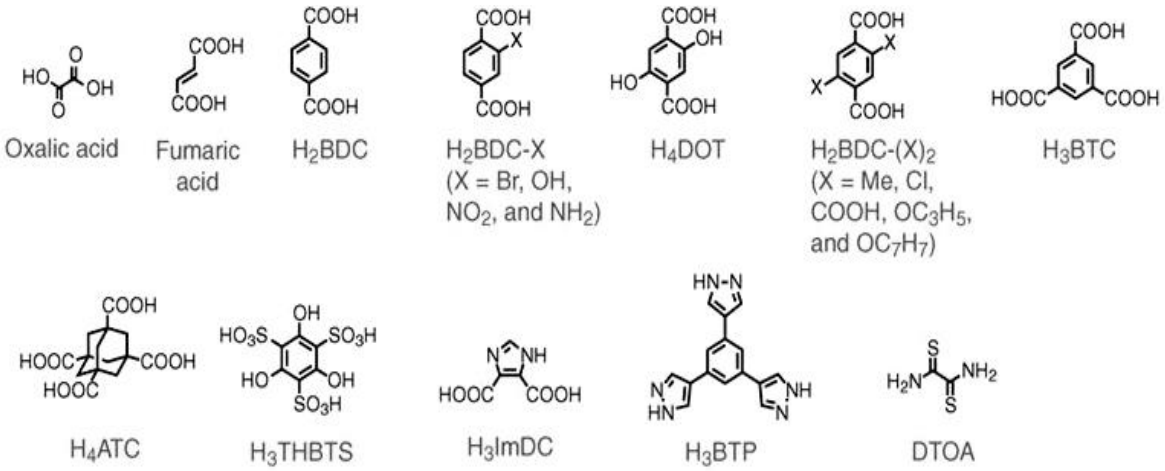
1.2.1. Tổng quan vật liệu

Vật liệu khung kim loại hữu cơ (MOF) được cấu tạo từ hai thành phần chính: phân tử hữu cơ, thường gọi là phối tử, và ion kim loại hoặc tổ hợp các ion kim loại.

Trong vật liệu MOF, các ion kim loại và phối tử hữu cơ liên kết với nhau qua liên kết phối trí, tạo ra một cấu trúc khung mạng không gian ba chiều với những đặc tính xốp đặc biệt [19]. Vật liệu MOF có diện tích bề mặt riêng lớn hơn nhiều so với các vật liệu mao quản khác. Quá trình tự sắp xếp và liên kết giữa các phối tử hữu cơ với các ion kim loại trong vật liệu MOF tạo thành một hệ thống khung mạng không gian ba chiều, như được minh họa trong Hình 1.1 [20].



Hình 1. 1. Sự hình thành cấu trúc vật liệu MOF.

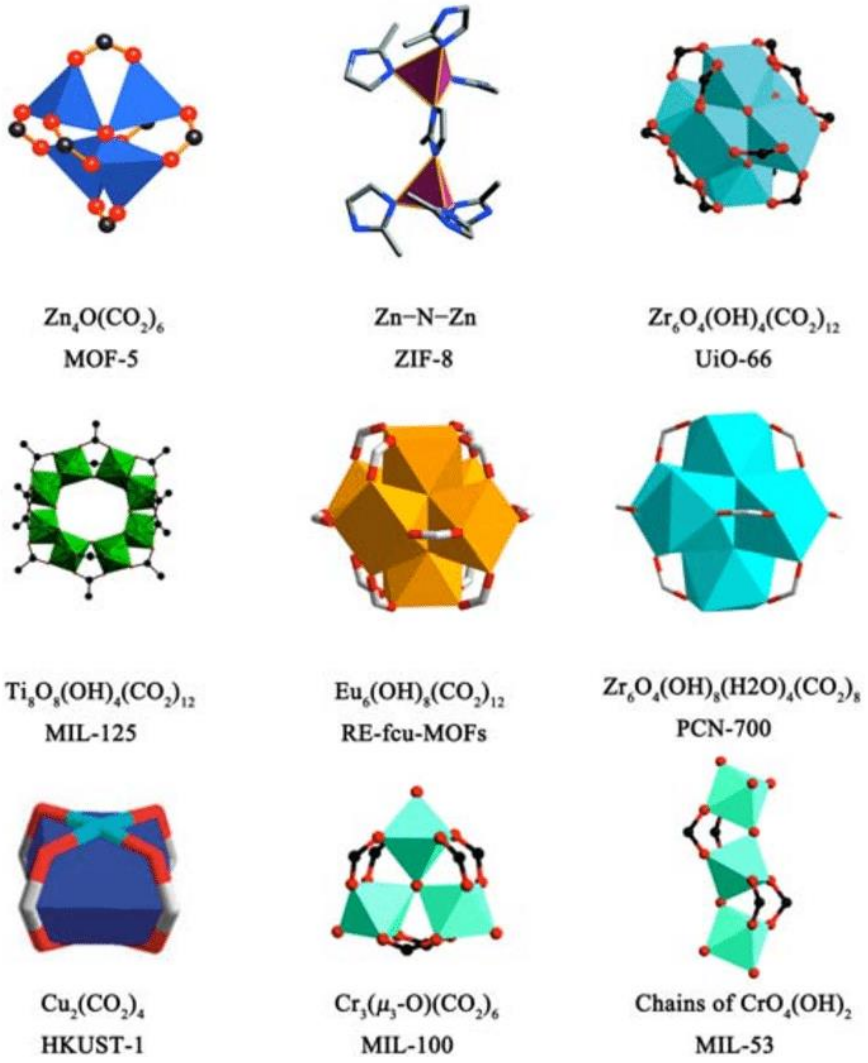


Hình 1. 2. Một số phối tử hữu cơ thường gặp trong cấu trúc MOF

Các phối tử hữu cơ phổ biến thường sử dụng trong tổng hợp MOF như: cacboxylate, phosphonate, sulfonate, amin và nitril [21]. Những phối tử này đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành cấu trúc mạng của MOF và ảnh hưởng đến tính chất cũng như ứng dụng của chúng. Các phối tử có thể được thay đổi để đáp ứng các yêu cầu cụ thể của quá trình tổng hợp MOF, tùy thuộc vào mục đích sử dụng. Trong quá trình tổng hợp MOF, các phối tử hữu cơ thường chứa các nhóm chức -COOH (Hình 1.2) [21] để tạo liên kết với các tâm kim loại, hình thành cấu trúc tinh thể xốp.

Các ion kim loại thường được sử dụng, có nguồn gốc từ muối như: $Co(OAc)_2.4H_2O$, $Cu(NO_3)_2.4H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$, $Zn(NO_3)_2.4H_2O$, v.v.

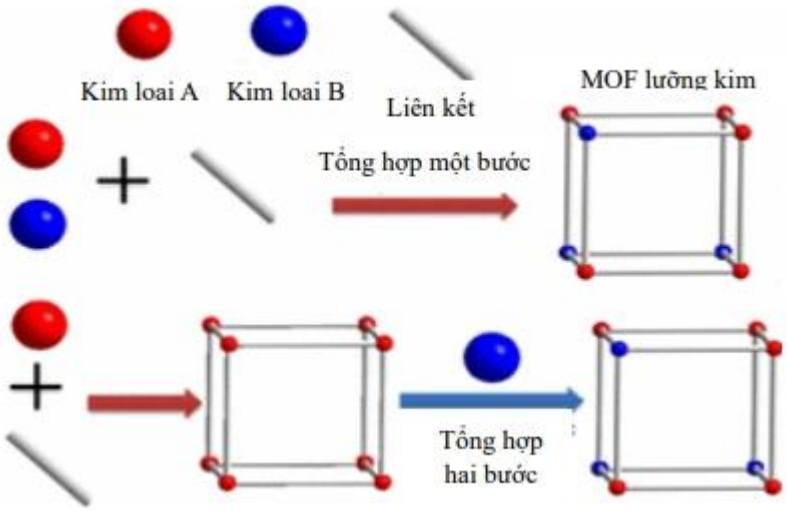
Điểm đặc biệt của vật liệu MOF là khả năng thay thế các ion kim loại ở các vị trí nút mạng bằng các ion kim loại khác nhau, từ đó dẫn đến sự thay đổi, điều chỉnh và định hướng các tính chất như tính oxy hóa-khử và tính axit-bazo theo mục đích ứng dụng [22]. Việc thay thế các ion kim loại trong cấu trúc MOF ban đầu có thể tạo ra các sản phẩm thứ cấp (SBU) có cấu trúc đặc biệt theo định hướng ứng dụng. Một số ví dụ về các SBU hình học được thể hiện trong Hình 1.3 [23].



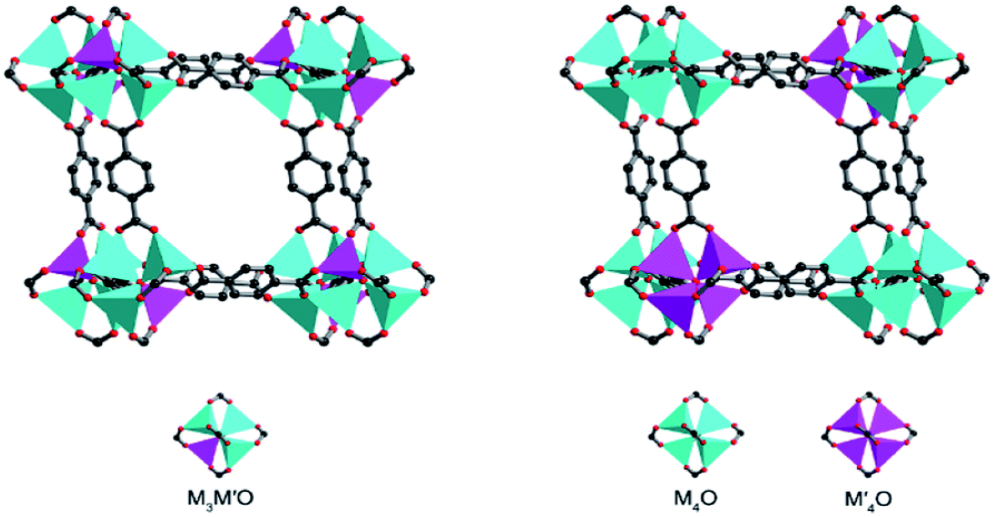
Hình 1. 3. Một số đơn vị xây dựng thứ cấp SBU

Gần đây, để tăng cường khả năng ứng dụng của vật liệu MOF, các nhà nghiên cứu đã thay thế một phần ion kim loại thứ nhất trong cấu trúc bằng các SBU hoặc các nút vô cơ bởi các ion kim loại thứ hai để tạo ra vật liệu MOF lưỡng kim loại (BMOF) [24]. BMOF được hình thành bởi phối tử hữu cơ và hai ion kim loại khác nhau để tạo

ra cấu trúc vật liệu mới bị biến đổi, méo mó và nhiều khuyết tật [25, 26]. Các kim loại được liên kết trong cùng một SBU có thể thể hiện tương tác hiệp đồng mạnh hơn so với các kim loại trong các SBU khác nhau [27, 28]. Tuy nhiên, trong nhiều MOF lưỡng kim, sự sắp xếp cụ thể của các kim loại cấu trúc tinh thể vẫn chưa được xác định [29].



Hình 1. 4. Sự hình thành cấu trúc vật liệu BMOF



Hình 1. 5. Hai cách sắp xếp theo không gian của kim loại và SBU của BMOF

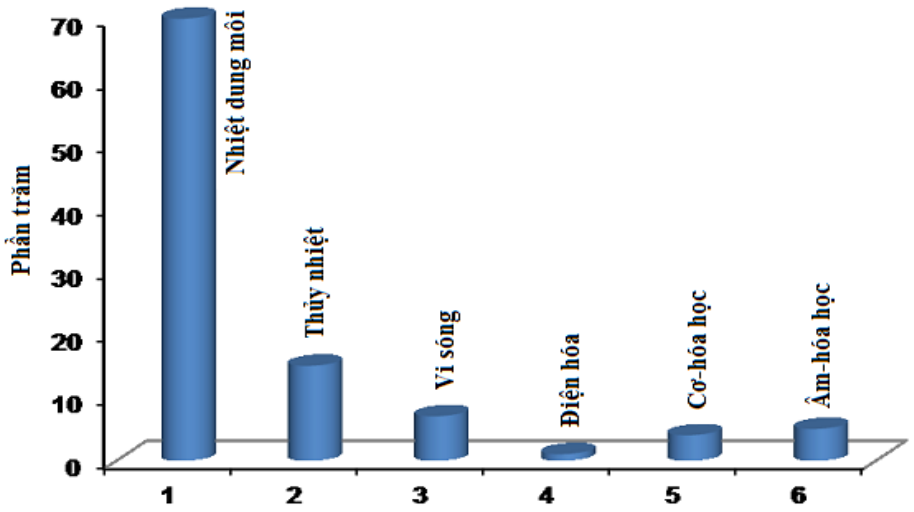
1.2.2. Đặc trưng, tính chất của vật liệu MOF

Vật liệu MOF nổi bật với nhiều tính chất đặc biệt, bao gồm cấu trúc sắp xếp trật tự, diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao và khả năng thay đổi kích thước cũng như hình dạng của lỗ xốp. Khung cấu trúc của MOF cũng linh động và có thể điều chỉnh. Vì vậy, MOF có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như: lưu trữ và tách khí [30], xúc tác dị thể [31], xúc tác quang [32], và cảm biến hóa học [33]. Tuy

nhiên, bên cạnh những ưu điểm, MOF cũng có một số nhược điểm như độ dẫn điện, hoạt tính điện hóa và độ ổn định không cao [34, 35].

1.2.3. Phương pháp tổng hợp vật liệu MOF

Vật liệu MOF có thể được tổng hợp trực tiếp hoặc gián tiếp từ các muối kim loại và các phối tử hữu cơ. Phương pháp truyền thống để tổng hợp MOF là phương pháp nhiệt dung môi. Phương pháp này có hạn chế như: thời gian phản ứng dài, kích thước tinh thể lớn và khó tổng hợp ở quy mô lớn. Ngoài phương pháp nhiệt dung môi, một số phương pháp khác như: thủy nhiệt, thủy nhiệt kết hợp vi sóng, thủy nhiệt kết hợp siêu âm, nghiền cơ-hóa học, điện hóa đã được nghiên cứu và phát triển. Tuy nhiên, hiện nay phương pháp nhiệt dung môi vẫn đang được ứng dụng rỗng rãi để tổng hợp MOF và chiếm tỉ trọng lớn trong các nghiên cứu, ứng dụng vật liệu này. Các phương pháp tổng hợp MOF được thể hiện trên hình 1.6 [36].



Hình 1. 6. Các phương pháp tổng hợp MOF

1.2.3.1. Phương pháp nhiệt dung môi

Phương pháp nhiệt dung môi dựa trên sự thay đổi độ phân cực của dung môi để hòa tan các cấu tử tham gia phản ứng, kết hợp với nhiệt độ kết tinh thích hợp để hình thành các tinh thể vật liệu MOF. Hỗn hợp phối tử hữu cơ và muối kim loại hòa tan trong dung môi được gia nhiệt tới 100 đến 200 °C trong thời gian từ 12 - 72 giờ để tạo mầm và phát triển tinh thể. Các dung môi thường sử dụng là những dung môi phân cực, có nhiệt độ sôi cao như dimetylformamit (DMF), dialkyl formamit, dimetyl sunfoxit (DMSO), acetonitrile [37].

Ưu điểm: Các tinh thể MOF có độ kết tinh cao và cấu trúc ổn định.

Nhược điểm: Do thời gian phản ứng lâu, khó tổng hợp ở quy mô lớn và khó lựa chọn được hệ dung môi phù hợp với cả độ phân cực của muối kim loại và cầu nối hữu cơ. Phương pháp nhiệt dung môi có nguy cơ gây ô nhiễm môi trường do tiêu tốn một lượng lớn dung môi để tổng hợp và rửa sản phẩm.

1.2.3.2. Phương pháp thủy nhiệt

Tổng hợp MOF bằng phương pháp thủy nhiệt thường được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất cao [38]. Nguyên tắc của phương pháp là dùng dung dịch axit hoặc bazơ để phân tán các tiền chất theo tỷ lệ nhất định, sau đó gia nhiệt hệ thống trong bình thủy nhiệt ở nhiệt độ và áp suất cao trong khoảng thời gian khá dài.

Ưu điểm: Phương pháp thủy nhiệt có thể điều chỉnh hình dạng và kích thước hạt thông qua việc điều chỉnh nhiệt độ trong quá trình thủy nhiệt. Phương pháp này giúp tạo ra các vật liệu MOF có cấu trúc tinh thể đồng đều và ổn định với độ tinh khiết và cấu trúc tinh thể cao.

Ngày nay, phương pháp thủy nhiệt còn được kết hợp với các phương pháp như: thủy nhiệt kết hợp vi sóng, thủy nhiệt kết hợp điện hóa, và thủy nhiệt kết hợp siêu âm nhằm giảm thời gian phát triển mầm, tăng độ kết tinh, và điều chỉnh kích thước hạt cũng như cấu trúc vật liệu.

Nhược điểm: Phản ứng tổng hợp MOF theo phương pháp này thường yêu cầu thực hiện ở điều kiện nhiệt độ và áp suất cao.

1.2.3.3. Phương pháp thủy nhiệt - vi sóng

Phương pháp thủy nhiệt kết hợp gia nhiệt từ vi sóng giúp tăng tốc độ và giảm thời gian kết tinh do các chất tham gia phản ứng hấp thụ nhiệt từ vi sóng. Các thông số về công suất và thời gian sử dụng vi sóng có ảnh hưởng đến kích thước tinh thể của vật liệu MOF [39]. Manh B. Nguyen và cộng sự [40] đã sử dụng phương pháp thủy nhiệt - vi sóng để tổng hợp vật liệu Ag-Zn-BTC/GO trong dung dịch NaOH 1M ở điều kiện 100 °C, trong thời gian 60 phút. Vật liệu Ag-Zn-BTC/GO có kích thước hạt từ 30-80 nm và phân bố đồng đều trên các lớp graphene oxide (GO).

Ưu điểm: Phương pháp thủy nhiệt - vi sóng là một kỹ thuật hứa hẹn trong việc tổng hợp các vật liệu MOF, giảm thời gian tổng hợp, tiết kiệm năng lượng và cải thiện tính chất của vật liệu.

Nhược điểm: Chi phí thiết bị cao, khó kiểm soát quy trình đối với một số vật liệu nhất định và hạn chế trong việc ứng dụng quy mô lớn.

1.2.3.4. Phương pháp thủy nhiệt - siêu âm

Phương pháp thủy nhiệt - siêu âm là một kỹ thuật có triển vọng vì sản phẩm tạo các tinh thể MOF một cách hiệu quả và khá thân thiện với môi trường [41]. Vật liệu MOF tổng hợp bằng phương pháp này có khả năng áp dụng trong sản xuất thương mại. Siêu âm tạo ra các điểm nóng cục bộ ở nhiệt độ và áp suất rất cao (4000 K, 1000 atm). Tại các điểm nóng này, quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể được thúc đẩy, dẫn đến việc hình thành vật liệu MOF. Vật liệu MOF tổng hợp theo phương pháp này thường có kích thước hạt bị giới hạn do tốc độ làm mát nhanh chóng, dẫn đến việc nhiệt độ môi trường phản ứng giảm trong thời gian ngắn. Phương pháp thủy nhiệt - siêu âm tổng hợp MOF nhanh chóng trong điều kiện thân thiện với môi trường, giảm thiểu dung môi.

Nhóm nghiên cứu của Zong và cộng sự [41] đã tổng hợp $Cu_3(BTC)_2$ bằng phương pháp thủy nhiệt - siêu âm, tạo ra khung hữu cơ ba chiều $Cu_3(BTC)_2$ có kích thước từ 10 - 200 nm, nhỏ hơn nhiều so với các tinh thể được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi thông thường. So với các kỹ thuật tổng hợp truyền thống như nhiệt dung môi và thủy nhiệt, phương pháp thủy nhiệt - siêu âm mang lại hiệu quả cao và thân thiện với môi trường.

Ưu điểm: Tăng tốc quá trình tổng hợp, cải thiện tính chất vật liệu, tiết kiệm thời gian và năng lượng, đồng thời giúp tạo ra các MOF với cấu trúc tinh thể đồng đều và chất lượng cao.

Nhược điểm: Chi phí thiết bị cao, khó kiểm soát hoàn toàn quá trình và hạn chế trong việc mở rộng quy mô sản xuất.

1.2.3.5. Phương pháp thủy nhiệt - điện hóa

Phương pháp thủy nhiệt - điện hóa học có ưu điểm là phản ứng thường diễn ra ở nhiệt độ thấp [42]. Phương pháp này có thời gian kết tinh ngắn và cho phép kiểm soát pha, hình thái, và độ dày của màng MOF bằng cách thay đổi điện áp trong quá trình tổng hợp. Nguyên lý phương pháp dựa trên việc tạo cation kim loại qua quá trình oxi hóa anot, từ đó tạo điều kiện cho quá trình tổng hợp. Các thông số điện hóa như chất điện phân và mật độ dòng điện đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh

kích thước, hình dạng, sự phân bố của các hạt và hiệu suất của phản ứng [42]. Mặc dù có nhiều ưu điểm, nhưng tổng hợp vật liệu MOF bằng phương pháp điện hóa học vẫn ít được nghiên cứu hơn so với các phương pháp khác.

Ưu điểm: Có khả năng định hướng cấu trúc và tính chất vật liệu, tiết kiệm thời gian và năng lượng, cùng với khả năng tạo ra các vật liệu có tính năng đặc biệt cho các ứng dụng trong cảm biến, xúc tác và lưu trữ năng lượng.

Nhược điểm: Chi phí thiết bị cao, khó kiểm soát hoàn toàn quá trình tổng hợp và khả năng tạo ra các sản phẩm phụ không mong muốn.

*** Tóm lại**, từ kết quả tổng quan, đánh giá ưu - nhược điểm của các phương pháp tổng hợp MOF, trong nội dung nghiên cứu của luận án, tác giả sử dụng hai phương pháp để tổng hợp vật liệu MOF đó là phương pháp nhiệt dung môi và phương pháp điện hóa do phương pháp nhiệt dung môi là phương pháp khá phổ biến, dễ tiến hành và phương pháp điện hóa là phương pháp mới, cho phép điều chỉnh được màng vật liệu MOF.

1.2.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp MOF

Vật liệu MOF được tạo thành từ các SBU khác nhau sẽ có hình dạng và cấu trúc khác nhau. Ngoài ra, điều kiện tổng hợp như: dung môi, nhiệt độ, phối tử, thời gian kết tinh, phương pháp tổng hợp…cũng ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể và tính chất của MOF. Vì vậy, lựa chọn điều kiện tổng hợp vật liệu MOF thích hợp để có cấu trúc và tính chất ổn định là rất cần thiết trong khoa học cơ bản và có ý nghĩa thực tế trong triển khai ứng dụng [43, 44, 45].

1.2.5. Ứng dụng của vật liệu MOF

1.2.5.1. Hấp phụ, lưu trữ và tách lọc khí

Singh và cộng sự [46] đã tổng hợp vật liệu Co_xZn_{100-x}-ZIF-8 với tỉ lệ Co khác nhau (x = 0, 25, 50, 75, 90 và 100). Vật liệu Co-Zn-ZIF-8 có diện tích bề mặt tăng lên khoảng 40% và thể tích lỗ xốp tăng lên khoảng 33 % so với Zn-ZIF-8. Ở 77 K và 1 bar, mẫu $Co_{75}Zn_{25}$-ZIF-8 có độ hấp phụ H_2 tăng 23% (172,47 cm^3/g) so với Zn-ZIF-8 (140,29 cm^3/g). Khả năng hấp thụ H_2 tăng của CoZn-ZIF-8 có thể là do thể tích lỗ xốp và diện tích bề mặt tăng, độ xốp siêu nhỏ.

Botas và cộng sự [47] tổng hợp vật liệu MOF-74 ở 0 °C và 10 bar với tỉ lệ Co khác nhau trong khoảng 0 - 100% để hấp phụ H_2. Khả năng hấp phụ H_2 của mẫu

ZnCo-MOF-74 tăng khi tỉ lệ Co tăng lên. Các tác giả đã tìm thấy mối tương quan giữa nhiệt đẳng tích của hấp phụ (Q_{st}^0) và các giá trị năng lượng vùng cấm của $Zn_{1-x}Co_x$-MOF-74 đến khả năng hấp phụ H_2, nghĩa là các tương tác cụm kim loại với H_2 có vai trò quyết định trong quá trình hấp phụ.

Xiao và cộng sự [48] đã pha tạp Mg trong MIL-101 (Cr) để tổng hợp MOF lưỡng kim loại MIL-101(Cr, Mg), kết quả cho thấy khả năng hấp phụ CO_2 của MIL-101(Cr, Mg) đạt 3,28 mM/g ở 298 K và 1 bar, tăng 40% so với MIL-101 (Cr). Sự hấp phụ CO_2 tăng của MIL-101(Cr, Mg) được cho là do diện tích bề mặt tăng và các vị trí hấp phụ mạnh hơn đối với CO_2 do sự pha tạp của Mg. Hill và cộng sự [49] đã thay đổi Zr trong UiO-66 bằng Ti để tạo ra UiO-66 lưỡng kim với kích thước lỗ nhỏ hơn và entanpi hấp phụ cao hơn để tăng cường hấp thụ CO_2. Sự hấp phụ CO_2 ở 273 K của mẫu Zr-UiO-66, Ti_{32}-Zr-UiO-66 và Ti_{56}-Zr-UiO-66 tương ứng là 2,2 mM/g, 2,3 mM/g và 4 mM/g. Các tác giả cho rằng việc giảm kích thước lỗ, diện tích bề mặt tăng và đặc điểm hấp phụ mạnh hơn của Ti(IV) đã góp phần tăng cường sự hấp thụ CO_2 trong Zr-UiO-66 được trao đổi Ti.

1.2.5.2. Lưu trữ và chuyển hóa năng lượng

MOF với diện tích bề mặt lớn, cấu trúc lỗ có thể điều chỉnh và các tâm kim loại oxy hóa khử là vật liệu điện cực đầy hứa hẹn cho các tụ điện hóa và pin sạc lại. Tuy nhiên, tính dẫn điện kém của MOF là một trong những trở ngại lớn ảnh hưởng đến việc nâng cao hiệu suất tụ điện. Các MOF lưỡng kim loại với độ dẫn điện tăng đã được ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện [50]. Yang Jiao và cộng sự [51] đã cải thiện độ dẫn điện của MOF bằng cách trao đổi một phần Ni^{2+} trong Ni-MOF ($[Ni_3(OH)_2(tp)_2(H)_2O)_4].2H_2O$, $tp=C_8H_4O_4^{2-}$) với Co^{2+} hoặc Zn^{2+} cho siêu tụ lai. Công suất cụ thể của Co/Ni-MOF, Zn/Ni-MOF và Ni-MOF tương ứng là 236,1, 161,5 và 142,3 mAh/g ở 1 $A.g^{-1}$, với khả năng duy trì dung lượng tương ứng là 82,8%, 56% và 37%. Các siêu tụ điện lai được chế tạo từ (Co/Ni-MOF/CNTs-COOH) có mật độ năng lượng là 49,5 $W.h.kg^{-1}$ và công suất riêng là 1450 $W.kg^{-1}$. Quá trình trao đổi ion kim loại dẫn đến sự gia tăng các lỗ trống tự do và khoảng cách giữa các lớp, dẫn đến việc tăng cường độ dẫn điện và diện tích bề mặt, do đó hiệu suất của MOF lưỡng kim khi ứng dụng làm tụ điện tăng lên.

Các MOF lưỡng kim loại đã được nghiên cứu làm vật liệu điện cực cho pin ion-lithium (LIB). Khi sử dụng BMOF làm vật liệu cực dương, các lỗ xốp có thể điều chỉnh cho phép các ion Li được lưu trữ và đưa vào/ra một cách thuận nghịch, [27]. Một số BMOF cho phép biến đổi/tái sinh thuận nghịch được sử dụng làm điện cực loại chuyển hóa. Vittal và cộng sự [52] đã khảo sát hiệu suất điện hóa của $Zn_{1,5}Co_{1,5}(HCOO)_6$, các MOF với cầu nối formate đã được chuyển hóa thành MOF lithium formate sau quá trình oxy hóa và tái sinh khi khử. Phản ứng chuyển hóa thuận nghịch dẫn đến sự ổn định các chu kỳ của $Zn_{1,5}Co_{1,5}(HCOO)_6$, với khả năng thuận nghịch cao lên đến 60 chu kỳ ở công suất phóng 510 $mAhg^{-1}$, lớn hơn so với CoMOF đơn kim loại. Lee và cộng sự [53] đã sử dụng vật liệu lưỡng kim Mn-Co-MOF-74 làm chất xúc tác catot cho pin Li-O_2, vật liệu có công suất phóng 11150 $mAhg^{-1}$ và khả năng tuần hoàn tốt (44 chu kỳ) với điện thế giới hạn 1000 $mAhg^{-1}$, vượt trội hơn so với Co-MOF-74. Sự tương tác hiệp đồng của các kim loại Mn và Co đã góp phần nâng cao hiệu quả và tính thuận nghịch của pin.

1.2.5.3. Xúc tác quang

Vật liệu MOF có thể làm chất xúc tác phù hợp cho các phản ứng quang xúc tác, như phản ứng tổng hợp hữu cơ, tách nước, khử CO_2 và phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ. BMOF dựa trên Ti kết hợp các ion kim loại thứ hai trong cấu trúc có thể tăng cường đáng kể hoạt động quang xúc tác. Martí-Gastaldo và cộng sự [54] đã tổng hợp vật liệu BMOF dựa trên Ti(MUV-10, $Ti^{IV}{}_3M^{II}{}_3(\mu_3\text{-}O)_2(BTC)_4\text{-}(H_2O)_6$ M = Ca^{II}, Mg^{II}) bằng cách pha tạp kim loại để sản xuất H_2 bằng quá trình quang xúc tác. MUV-10 (Mg) có thể tạo ra 6500 $\mu molg^{-1}$ H_2 sau 24 giờ dưới sự chiếu xạ của đèn Xe (300 W). Zhou và cộng sự [55] đã tổng hợp BMOF dựa trên Ti, PCN-333 (Sc)-Ti, MIL-100 (Sc)-Ti, MOF-74(Zn)-Ti và MOF-74(Mg)-Ti ứng dụng để phân hủy metylen xanh (MB). Các mẫu PCN-333(Sc)-Ti và MIL-100(Sc)-Ti lần lượt cho thấy sự phân hủy MB đạt 35% và 64% dưới bức xạ của đèn Xe 300 W trong 9 phút. Các mẫu MOF-74(Zn)-Ti và MOF-74(Mg)-Ti đều cho hiệu suất chuyển hóa lên đến 98% trong 3 phút.

Kitagawa và cộng sự [56] đã tổng hợp vật liệu MIL-101(Cr)@NH_2 -MIL-125(Ti) làm chất hấp phụ và xúc tác quang để xử lý Cr^{6+}. Vật liệu MIL-101(Cr)@NH_2-MIL-125(Ti) có khả năng hấp phụ Cr^{6+} (3,16 mg/g) cao hơn so với

NH_2-MIL-12 (Ti) (1,12 mg/g) và MIL-101(Cr) (1,28 mg/g). Vật liệu MIL-101 (Cr) @NH_2-MIL-125(Ti) tách loại 72% Cr^{6+} khỏi dung dịch dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến. Các BMOF trên đã kết hợp được khả năng hấp phụ tốt của MIL-101(Cr) và hoạt tính quang xúc tác của NH_2-MIL-125 (Ti) để thể hiện hiệu quả cao trong xúc tác quang.

Vật liệu nano MOF lưỡng kim đã cho thấy hoạt tính cao và ổn định trong việc phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ, chẳng hạn như thuốc nhuộm hữu cơ và thuốc kháng sinh [57]. Li và cộng sự [58] đã tổng hợp vật liệu nano ZnO@C-N-Co có nguồn gốc từ Zn/Co ZIF để phân hủy metyl da cam (MO). Dưới sự chiếu xạ của đèn Xe (300 W) trong 2,5 giờ, ZnO@C-N-Co có hiệu suất phân hủy MO đạt 99,5%, cao hơn nhiều so với ZIF-67-600 (29,4%) và ZIF-8-600 (41,9%). Li Lan và cộng sự [59] đã tổng hợp BMOF dựa trên các cụm Fe_2M (M = Fe, Co, Ni, Zn) kết hợp với phối tử biphenyl-3,4′,5-tricarboxylic acid (BPTC) dùng để điện phân tạo oxy (OER).

1.2.5.4. Ứng dụng phát triển cảm biến điện hóa

Chao Hu và cộng sự [60] đã phát triển vật liệu Cr-MOF bằng phương pháp thủy nhiệt, sản phẩm có kích thước 50 nm với cấu trúc lập phương. Vật liệu Cr-MOF được gắn với điện cực GCE (Cr-MOF/GCE) để làm cảm biến điện hóa phát hiện p-nitrophenol. Cảm biến điện hóa dựa trên cơ sở vật liệu Cr-MOF có giới hạn phát hiện p-nitrophenol thấp (0,7 μM) và khoảng tuyến tính từ 2-500 μM. Điện cực này hoạt động ổn định trong môi trường có chứa các chất gây nhiễu như các muối kim loại $MgCl_2$, KCl, $CaCl_2$, NaCl, Na_2SO_4, hydroquinone, phenolic và catechol với nồng độ 0,5 mM.

Yu Yan và cộng sự [61] đã chế tạo vật liệu composite kết hợp MOF chứa Zr, Cu (MOF-818) với rGO và CNT (MOF-818/rGO/CNTs) có cấu trúc xốp, độ dẫn điện tốt để làm cảm biến điện hóa phát hiện các hợp chất phenolic: axit caffeic (CA), và axit chlorogenic (CGA). Cảm biến thể hiện hai dải tuyến tính từ 0,2-7 μM và 7-50 μM với độ nhạy cao 12,89 μA/μM, giới hạn phát hiện thấp 5,7 nM đối với CA và độ nhạy 12,50 μA/μM trong các dải là 0,1-3 μM và 3-20 μM đối với CGA.

Manh B. Nguyen và cộng sự [62] đã phát triển cảm biến điện hóa để phát hiện 2,4-dichlorophenolic (2,4-DCP) bằng cách sử dụng Cu-BTC/GO. Cảm biến được chế tạo bằng cách đưa một lượng xác định Cu-BTC/GO lên bề mặt điện cực, và sau đó

được khử điện hóa để tạo màng Cu-BTC/rGO. Do vật liệu Cu-BTC có diện tích lớn được phân tán trên các lớp GO đã làm tăng các tâm phản ứng, do đó đã cải thiện hiệu suất phát hiện 2,4-DCP. Kết quả cho thấy giới hạn phát hiện thấp (83×10^{-9} M), phạm vi tuyến tính từ $1,5\times10^{-6}$ - 24×10^{-6} M và có độ lặp lại cao (RSD = 2,5% cho 8 cảm biến độc lập). Cảm biến đã được sử dụng để phát hiện 2,4-DCP trong các mẫu thực tế với độ chính xác cao (độ thu hồi từ 97,17 - 104,15%). Yuling Chen và cộng sự [63] tổng hợp vật liệu Fe_3O_4@MIL-100(Fe) để chế tạo cảm biến điện hóa phát hiện axit chlorogen (CGA) với giới hạn phát hiện (LOD) là 0,05 μM. Trong các điều kiện tối ưu, cảm biến có thể phát hiện định lượng CGA trong khoảng tuyến tính là 0,1-10,0 μM và 10,0 - 460 μM. Yang Wang và cộng sự [64] đã tổng hợp nano MOF/TiO_2 (UiO-66-NH_2/TiO_2) bằng phản ứng thủy nhiệt và ứng dụng làm xúc tác điện hóa trong quá trình oxy hóa axit chlorogen. Cảm biến có thể được sử dụng để định lượng CGA trong khoảng 0,01-1,0 μM và 1,0-15 μM với giới hạn phát hiện là 7 nM. Hơn nữa, UiO-66-NH_2/TiO_2 còn thể hiện tính ổn định trong 90 chu kỳ trong dung dịch đệm (môi trường axit). Hicham Meskher [65] tổng hợp vật liệu nano composite rGO/MOF làm cảm biến phát hiện penta-chlorophenolic (5-CP). Cảm biến hoạt động tốt trong khoảng tuyến tính rộng từ 50-200 μM, độ nhạy 3,4 $nAnM^{-1}$ và giới hạn phát hiện là 75,63 nM. Han Chen [66] đã kết hợp ưu điểm của carbon có nguồn gốc từ MOF và rGO (ZIF-8C@rGO) để làm chất biến tính điện cực xác định hydroquinone (HQ) và catechol (CC). Điện cực ZIF-8C@rGO/GCE thể hiện tính chọn lọc và độ nhạy cao hơn so với khi sử dụng ZIF-8C và rGO riêng lẻ, nhờ vào hiệu ứng cộng hưởng của ZIF-8C và chất nền rGO. Kết quả đo điện hóa cho thấy cảm biến dựa trên ZIF-8C@rGO thể hiện dải tuyến tính rộng từ 0,5-70 μM cho cả HQ và CC, với giới hạn phát hiện thấp lần lượt là 0,073 μM đối với HQ và 0,076 μM đối với CC.

Manh B. Nguyen và cộng sự [67] đã tổng hợp vật liệu Fe-Cu-BTC bằng phương pháp thủy nhiệt và đưa các hạt nano vàng lên bề mặt vật liệu Fe-Cu-BTC để cải thiện độ dẫn điện của cảm biến. Cảm biến Fe-Cu-BTC/AuNPs/GCE có giới hạn phát hiện BPA là 18 nM ở hai dải tuyến tính từ 0,1-1,0 μM và 1,0-18 μM, khi được sử dụng để đo mẫu thực có độ thu hồi từ 85,70-103,23%. Mao-Long Chen và cộng sự [10] đã phát triển vật liệu MOF chứa sắt kích thước nano (Fe-MIL-88B-NH_2) ứng dụng làm điện cực để phát hiện BPA. Giới hạn phát hiện là $4,1\times10^{-14}$ M, với dải làm

việc tuyến tính từ $5,0\times10^{-14}$ - $2,0\times10^{-9}$ M. Jing Zhang và cộng sự [11] đã phát triển hệ điện cực Ce-MOF được biến tính bằng cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) (CTAB/Ce-MOF/GCE) làm cảm biến điện hóa phát hiện BPA. Cảm biến BPA được chế tạo có dải tuyến tính rộng từ 0.005 - 50 μM và giới hạn phát hiện thấp là 2,0 nM (S/N = 3). Cảm biến có độ ổn định, có tính chọn lọc cao và đã được sử dụng để phát hiện BPA trong các mẫu thực. Da Silva và cộng sự [68] đã chức năng hóa MOF bằng các silan (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) và hạt nano vàng (AuNPs) để biến tính điện cực carbon bột nhão (CPE) để làm cảm biến xác định BPA. Điện cực AuNp@MOF có diện tích bề mặt hoạt động điện hóa cao hơn 2,3 lần so với CPE ban đầu và khả năng phát hiện tín hiệu BPA gấp 2,5 lần. Xue Wang và cộng sự [69] tổng hợp vật liệu Cu-MOF sử dụng làm cảm biến để phát hiện BPA. Vật liệu Cu-MOF có cấu trúc 3D với diện tích bề mặt riêng lớn, hấp phụ BPA hiệu quả, độ nhạy của cảm biến là 0,2242 $\mu A.\mu M^{-1}$, phạm vi tuyến tính rộng từ $5,0\times10^{-8}$ - $3,0\times10^{-6}$ M, giới hạn phát hiện là 13 nM. Độ thu hồi nằm trong khoảng 94,0-101,6% khi đo mẫu thực. Dihui Huang và cộng sự [70] đã chế tạo một cảm biến điện hóa phát hiện BPA trên cơ sở vật liệu Ce-Zn-MOF và MWCNT (Ce-Zn-MOF/MWCNT) trên nền GCE. Vật liệu Ce-Zn-MOF/MWCNT với nhiều tâm xúc tác, diện tích bề mặt riêng lớn giúp cải thiện độ dẫn điện và khả năng xúc tác của MWCNTs. Trong các điều kiện tối ưu, cảm biến có thể xác định BPA trong khoảng 0,1-100 μM, giới hạn phát hiện là 7,2 nM (S/N = 3). Điện cực này được sử dụng để phân tích BPA trong nước uống với độ thu hồi từ 96,5-103,4%. Junping Ma và cộng sự [12] đã gắn tyrosinase (Tyr) với các lớp màng nano Cu-MOF siêu mỏng (Tyr@Cu-TCPP) bằng phương pháp nhiệt dung môi để phát hiện BPA. Cảm biến Tyr@Cu-TCPP có khoảng tuyến tính rộng 3,5 nM-18,9 μM, giới hạn phát hiện là 1,2 nM. Sunil Kumar Naik và cộng sự [71] ứng dụng vật liệu UiO-66-NDC/GO làm cảm biến phát hiện BPA với giới hạn phát hiện là 0,025 μM và khoảng tuyến tính là 10-70 μM. Cảm biến này được ứng dụng thực tế để phân tích BPA trong nước máy, nước uống và sữa tươi dạng lỏng, độ thu hồi trong khoảng 94,8 - 99,3%.

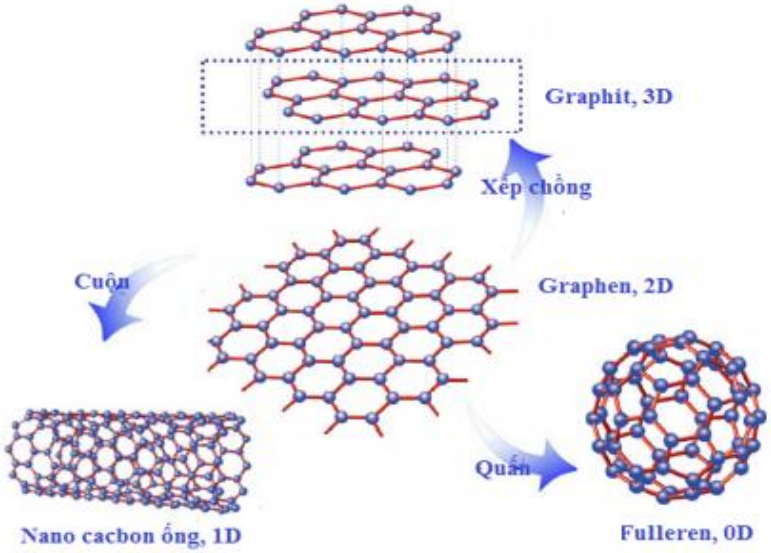
1.3 Tổng quan về vật liệu ống nano carbon (CNT)

1.3.1. Vật liệu nano carbon

Carbon là nguyên tố thứ 6 trong bảng hệ thống tuần hoàn, lớp vỏ electron có

các dạng lai hóa tuyến tính sp, dạng mặt phẳng sp^2, và dạng tứ diện sp^3 với các electron của nguyên tử bên cạnh. Trạng thái lai hóa sp^2, sp^3 chủ yếu tạo nên các vật liệu carbon vô cơ, còn trạng thái lai hóa sp rất ít gặp. Các nguyên tử carbon có trạng thái lai hóa sp^2 có thể tạo thành nhiều dạng thù hình đặc trưng của vật liệu carbon cấu trúc nano như: graphit, graphen, fullerene, CNT [72].

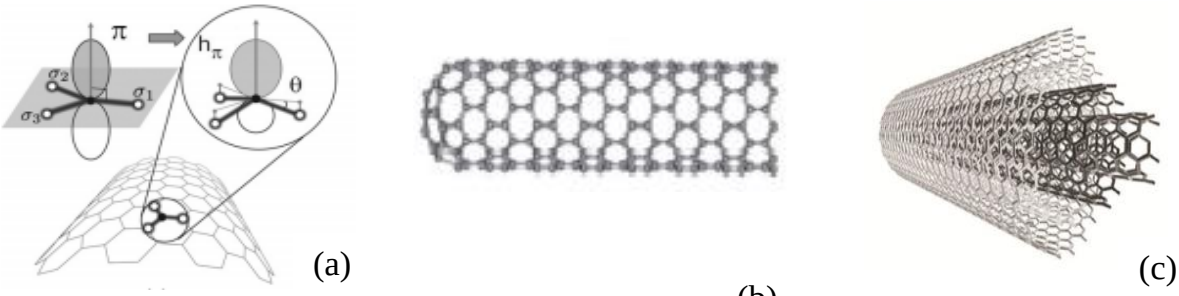
Graphen có cấu trúc không gian 2 chiều (2D) hình tổ ong, được tạo bởi các vòng 6 cạnh của 6 nguyên tử carbon xếp chặt khít, các nguyên tử carbon liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị, chiều dài liên kết khoảng 0,141 nm. Khi các tấm graphen được xếp chồng lên nhau tạo nên dạng thù hình graphit (3D) và khi cuộn lại tạo nên dạng thù hình CNT (1D) và khi quấn lại tạo nên dạng thù hình fulleren (0D) Hình 1.7 [73, 74].



Hình 1. 7. Các dạng thù hình của carbon

1.3.2. Cấu trúc của CNT

CNT là vật liệu có cấu trúc tinh thể do tấm graphit cuộn tròn tạo thành các ống hoặc trụ rỗng lồng vào nhau có đường kính khoảng vài nm, chiều dài ống khoảng vài µm đến vài cm. CNT được tạo bởi các vòng 6 cạnh xếp chặt khít do 6 nguyên tử carbon liên kết cộng hóa trị với nhau, có chiều dài liên kết là 0,142 nm. Mỗi nguyên tử carbon này có 4 electron ở lớp ngoài cùng tạo thành 3 liên kết σ đã lai hóa sp^2 và orbital π như chỉ ra trên hình 1.8a [75, 76].



Hình 1. 8. Orbital π của nguyên tử carbon trên CNT (a), mô phỏng cấu trúc của SWCNT (b) và MWCNT (c)

Có thể phân chia vật liệu CNT thành hai loại là CNT đơn tường (SWCNT) và CNT đa tường (MWCNT). Cấu trúc của SWCNT và MWCNT như hình 1.8b và hình 1.8c [77].

Trong quá trình tổng hợp hoặc tinh chế và nhóm chức hóa bề mặt thường sẽ làm ống CNT bị ăn mòn, tạo ra khuyết tật [76]. Sự có mặt của khuyết tật có thể làm tăng diện tích bề mặt và tạo nên các tâm hoạt động trên CNT.

CNT là vật liệu có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt của CNT thay đổi trong một phạm vi rộng, tùy thuộc vào đường kính ống, số tường, trạng thái tập hợp và các nhóm chức bề mặt [78, 79].

Quá trình hoạt hóa sẽ tạo nhiều khuyết tật, vì thế làm tăng thể tích vi mao quản, mao quản trung bình, và tăng diện tích bề mặt của vật liệu CNT [80].

1.3.3. Đặc tính hấp phụ các hợp chất hữu cơ trên vật liệu CNT

Sự hấp phụ các hợp chất hữu cơ trên CNT trong môi trường nước là sự hấp phụ không đồng nhất. Bởi vì trên bề mặt CNT tồn tại nhiều tâm hấp phụ như: các khuyết tật CNT [81], các nhóm chức, các electron π [82].

Quá trình hấp phụ các hợp chất hữu cơ trên CNT bị quyết định bởi nhiều cơ chế như: tương tác kỵ nước, tương tác π - π, tương tác tĩnh điện [83]. Những phân tử hữu cơ chứa electron π có thể tạo liên kết π - π với CNT [84]. Điều này, làm tăng sự hấp phụ của các hợp chất hữu cơ mạch vòng trên CNT.

Sự hấp phụ các hợp chất hữu cơ trên CNT chịu ảnh hưởng bởi các đặc trưng vật lý của CNT. Vì vậy, dung lượng hấp phụ các hợp chất hữu cơ trên CNT tăng cùng với sự tăng của diện tích bề mặt, thể tích vi mao quản và mao quản trung bình [85].

Đặc trưng cấu trúc bề mặt của CNT có ảnh hưởng đáng kể đến sự hấp phụ các hợp chất hữu cơ. Sự có mặt của các nhóm chức chứa oxi tại vị trí của electron π, làm giảm tương tác π - π giữa CNT với vòng benzen của các hợp chất hữu cơ vòng thơm [86].

Đặc tính của nhóm chức trên các hợp chất hữu cơ ảnh hưởng rất lớn tới khả năng hấp phụ của chúng trên CNT. Do mỗi nguyên tử carbon trong CNT có một quỹ đạo electron π vuông góc với bề mặt, vì vậy, những phân tử hữu cơ chứa electron π có thể tạo liên kết π - π với CNT [87]. Cường độ của lực liên kết π - π phụ thuộc vào các nhóm chức trên các hợp chất hữu cơ và CNT [88].

Như vậy, cấu trúc đặc trưng của CNT (diện tích bề mặt lớn, tính dẫn điện cao và khả năng tương tác tốt với các nhóm chức) giúp tăng cường khả năng hấp phụ và tương tác với các phân tử hợp chất hữu cơ, đóng vai trò then chốt trong việc nâng cao hiệu suất của các cảm biến điện hóa. Những đặc tính này giúp CNT trở thành vật liệu lý tưởng ứng dụng phát triển cảm biến điện hóa phân tích các hợp chất hữu cơ nói chung và phân tích nhanh các hợp chất phenolic nói riêng.

1.4. Cảm biến điện hóa và ứng dụng

1.4.1. Cảm biến điện hóa

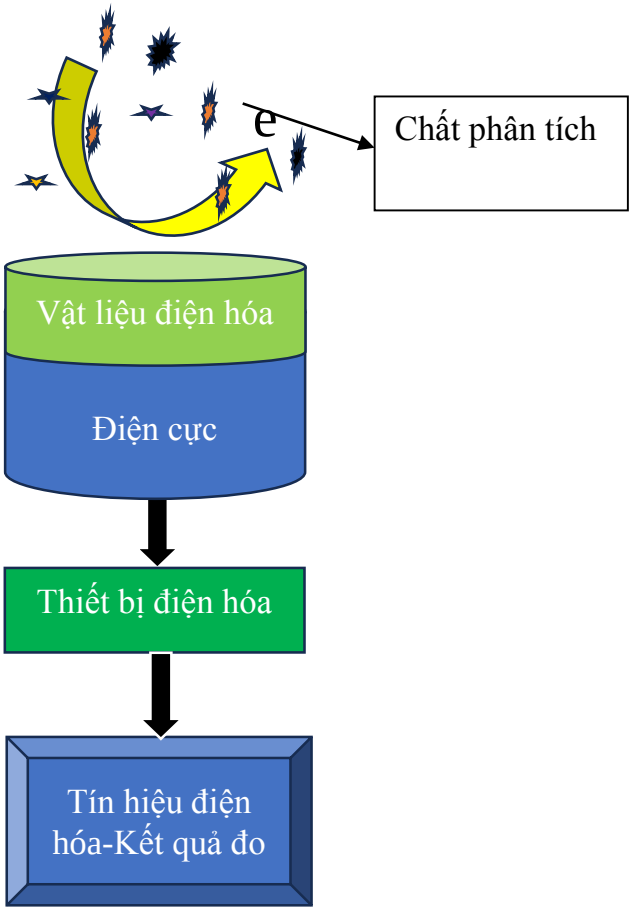
Cảm biến điện hóa là thiết bị phân tích các thông số hóa - lý - sinh học,… sử dụng bộ chuyển đổi điện hóa để phân tích những trạng thái, quá trình vật lý hay hóa học của môi trường cần khảo sát. Từ các thông tin thu được cho phép xác định giá trị của đại lượng cần đo.

Ngày nay, cảm biến điện hóa được sử dụng phổ biến trong nhiều lĩnh vực như trong y sinh học, phân tích môi trường, đánh giá ăn mòn, kiểm tra chất lượng sản phẩm trong sản xuất nông nghiệp cũng như nuôi trồng thủy sản. Có rất nhiều loại cảm biến điện hóa được chế tạo dựa trên các nguyên lý và vật liệu khác nhau, có khả năng phân tích nhiều đối tượng khác nhau được thể hiện trong bảng 1.2.

Bảng 1. 2. Một số cảm biến điện hóa thông dụng [89]

STT	Loại cảm biến	Nguyên tắc hoạt động	Vật liệu điện cực	Xác định các chất
1	Cảm biến oxit bán dẫn	Đo độ dẫn, đo điện trở	SnO_2, TiO_2, ZnO_2, WO_3, polyme	H_2, O_2, CO, SO_x, NO_x, HC_x, alcohol, H_2S, NH_3

STT	Loại cảm biến	Nguyên tắc hoạt động	Vật liệu điện cực	Xác định các chất
2	Cảm biến điện ly lỏng	Đo dòng	Composite Pt, Au	H_2, O_2, O_3, CO, NH_3, SO_2, NO_x, glucozo, hydrazin
3	Điện cực chọn lọc ion (ISE)	Đo điện thế	Thủy tinh, CaF_2, LaF_3	pH, K^+, Na^+, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, F^-, Ag^+
4	Cảm biến điện ly rắn	Đo dòng, đo điện thế	YZS, β-Al, Nafion	H_2, O_2, CO, SO_x, Cl_2,



Hình 1. 9. Sơ đồ nguyên lý của cảm biến điện hóa

Dựa vào nguyên tắc đo tín hiệu, có thể phân chia cảm biến thành ba loại là cảm biến đo dòng, cảm biến đo điện thế và cảm biến quét thế vòng [90].

Cảm biến điện hóa đo dòng đầu tiên là cảm biến đo oxi, phương pháp được sử dụng để xác định hàm lượng oxi trong máu [89]. Ngày nay với sự phát triển của kỹ thuật cơ khí chính xác và công nghệ bán dẫn, cảm biến đã được phát triển và ứng dụng rộng rãi, đồng thời ứng dụng để phân tích hàm lượng các chất điện hoạt trong dung dịch. Cảm biến đo dòng có ưu điểm hơn các loại cảm biến khác là nó có kích thước nhỏ, tiêu thụ năng lượng ít, độ nhạy cao, giá thành rẻ [89].

Trong cảm biến điện hóa hoạt động dựa trên nguyên tắc đo dòng thì khi áp vào hệ điện hóa một điện thế không đổi, ta đo được tín hiệu dòng tương ứng. Tại điện thế áp vào sẽ xảy ra phản ứng oxi hóa hoặc khử trên bề mặt điện cực làm việc, dòng điện đo được phụ thuộc vào nồng độ chất cần phân tích theo định luật Faraday và định luật chuyển khối lượng.

1.4.2. Vật liệu điện cực trong cảm biến điện hóa

Cảm biến điện hóa thường sử dụng một hệ gồm 3 điện cực: điện cực làm việc (WE), điện cực so sánh (RE), điện cực đối (CE). Vật liệu để làm điện cực làm việc rất đa dạng như kim loại (vàng, bạc, bạch kim) hay carbon [91, 92]. Vật liệu của điện cực làm việc thường là vật liệu carbon vì có giá thành rẻ, tính tương thích cao, cửa sổ điện hóa lớn nên được sử dụng rộng rãi [93, 94]. Điện cực làm việc là điện cực quan trọng nhất trong hệ điện hóa vì mọi quá trình phân tích và tương tác đều xảy ra trên bề mặt điện cực này khi tiếp xúc với chất điện ly.

Vật liệu điện cực là phần trung tâm để thiết kế các nền tảng cảm biến điện hóa. Hầu hết các vật liệu điện cực hiện nay là vật liệu lai tích hợp nhiều vật liệu có đặc tính khác nhau, bao gồm các vật liệu có độ dẫn điện cao để thúc đẩy sự chuyển dịch điện tử, những vật liệu có độ xốp lớn tăng cường cho diện tích bề mặt hoạt động điện hóa [95].

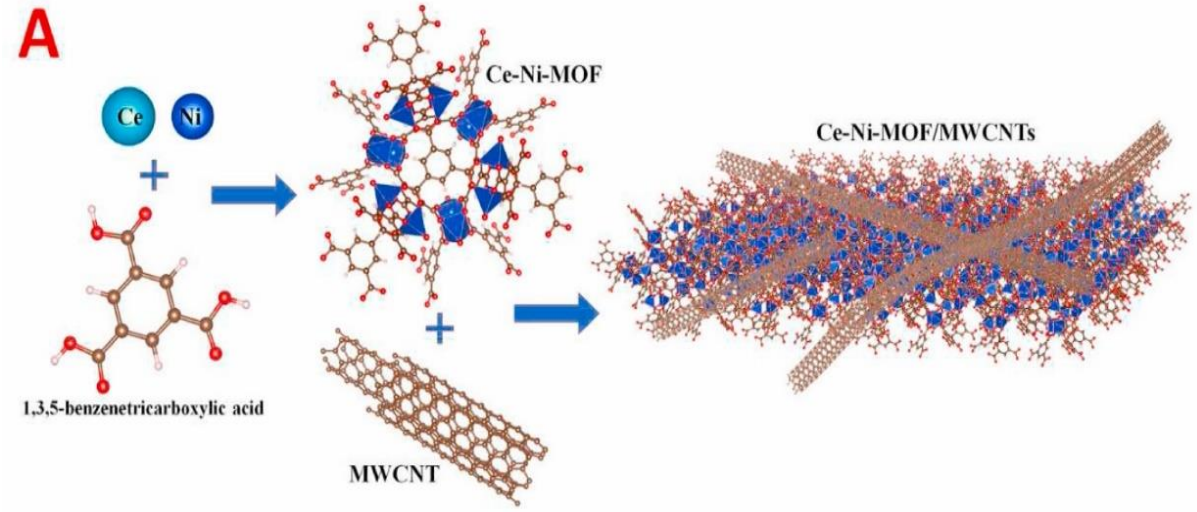
1.4.3. Ứng dụng cảm biến điện hóa trong phân tích các hợp chất phenolic

Kỹ thuật điện hóa đã được phát triển và cải tiến để phân tích các hợp chất phenolic. Ưu điểm chính của kỹ thuật này là có độ nhạy cao, có khả năng phân tích nhanh, ngay cả ngoài hiện trường và không mất chi phí nhiều. Bên cạnh việc phân tích các hợp chất phenolic trong môi trường một cách trực tiếp, cảm biến điện hóa còn có thể được sử dụng để định lượng các hợp chất này trong hàng loạt mẫu sinh học phức tạp. Cùng với các thiết bị phân tích trong phòng thí nghiệm, hệ thiết bị điện hóa di động cũng thường được sử dụng để phân tích các hợp chất phenolic tại hiện trường. Các vật liệu nano dùng trong cảm biến điện hóa dựa trên vật liệu carbon bao gồm ống SWCNT, MWCNT, nano dạng sừng đơn tường (SWCNH), và graphene,... đây là vật liệu lý tưởng làm cảm biến điện hóa dùng trong phân tích môi trường do có các nhóm hoạt động định vị ở điểm cuối cấu trúc và có hoạt tính xúc tác cao. Dựa vào khả năng trao đổi điện tử của các hợp chất phenolic trong quá trình oxy hóa khử

điện hóa, ở một thế nhất định, từ đó có thể phát hiện sự tồn tại của hợp chất này trong môi trường.

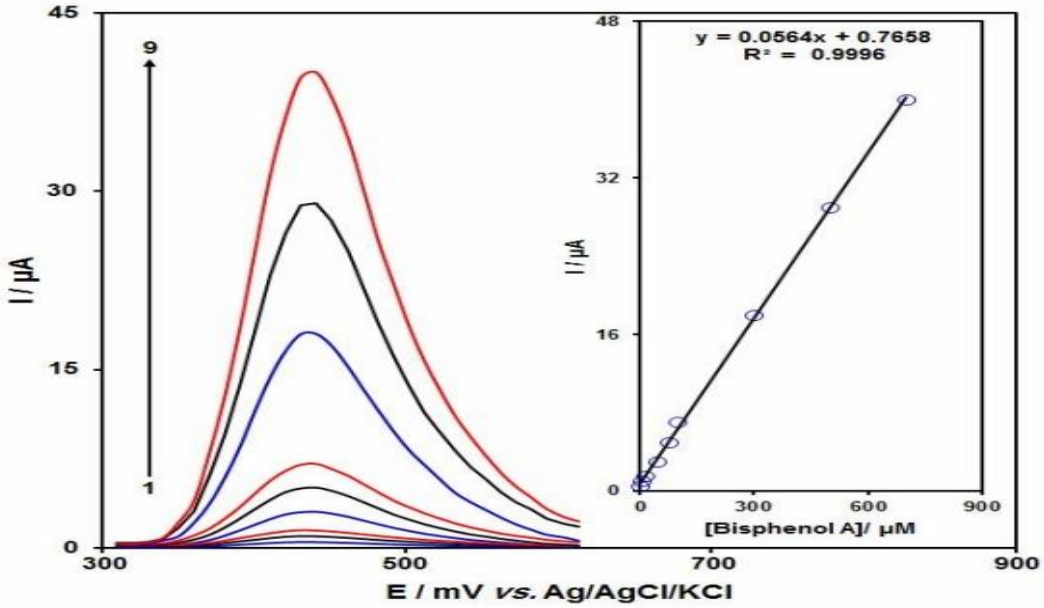
Những ưu điểm và hạn chế của các vật liệu carbon cấu trúc nano trong lĩnh vực phân tích như chuẩn bị mẫu, tách và phân tích các hợp chất khác nhau được báo cáo trong nghiên cứu của Scida và cộng sự [96]. Việc chức năng hóa CNT được công bố bởi nhóm Huang và cộng sự [97]. Cảm biến đo thế được nhóm Michalska và cộng sự phát triển có thể dùng graphen được chức năng hóa như bộ phận chuyển đổi và lựa chọn để phân tích ion Zn^{2+}. Trong công bố khác, một cảm biến điện hóa trên cơ sở graphen oxit được biến tính bởi MWCNT được dùng để phân tích Eu^{3+} bằng kỹ thuật von-ampe hòa tan xung vi phân [98]. Nghiên cứu sử dụng cảm biến sinh học gắn tyrosinase trên vật liệu carbon để phân tích các hợp chất monophenolic một cách chọn lọc với độ nhạy cao. SWCNH là một dạng khác của vật liệu nano carbon có cấu trúc dạng hình trụ đường kính cơ sở là 5 nm và chiều dài ống là 50 nm được sử dụng để phát triển cảm biến phân tích các hợp chất chloramphenicol triclosan và BPA [99]. Hoạt tính điện hóa của các hợp chất phenolic như catechol, dopamine và tert-Butylhydroquinone cũng được nghiên cứu trên các loại vật liệu điện cực khác nhau như trên GCE biến tính bằng CNT hay graphen, graphen oxit (GO) hoặc oxit của các kim loại chuyển tiếp. Điểm chung của các vật liệu biến tính điện cực này là có cấu trúc nano và có khả năng làm chất xúc tác điện hóa, hỗ trợ cho quá trình oxy hóa/khử phenolic và các hợp chất của chúng trên điện cực một cách thuận lợi, tăng tín hiệu điện hóa cần đo.

Xiaozhou Huang và cộng sự [100] đã chế tạo vật liệu Ce-Ni-MOF bằng phương pháp thủy nhiệt với tỷ lệ mol của Ce^{3+} và Ni^{2+} là 3:7. Bimetallic Ce-Ni-MOF được thêm vào vật liệu MWCNTs để cải thiện độ dẫn điện. Hình ảnh FE-SEM của vật liệu Ce-Ni-MOF có cấu trúc lưới gấp nếp dạng thanh nano giống như bông tuyết (hình 1.10) [100]. Các thanh nano mở ra và nhiều lỗ trống của vật liệu Ce-Ni-MOF có khả năng hấp phụ BPA cao và giúp nâng cao độ nhạy của cảm biến. Điện cực này được sử dụng để xác định BPA với dải tuyến tính rộng 0,1-100 µM, giới hạn phát hiện là 7,8 nM (S/N = 3). Nhờ đó, điện cực này được sử dụng để đo hàm lượng BPA trong các nhãn hiệu nước uống khác nhau với độ thu hồi từ 97,4 đến 102,4%.



Hình 1. 10. Sơ đồ tổng hợp vật liệu Ce-Ni-MOF/MWCNTs

Congming Li và cộng sự [101] đã kết hợp vật liệu Cu-MOF và rGO làm cảm biến phát hiện BPA có tính chọn lọc và ổn định cao. Cảm biến có khoảng tuyến tính từ 0,02 - 90 µM và giới hạn phát hiện BPA là 6,7 nM (S/N=3). Cảm biến đã được ứng dụng thành công để xác định BPA trong các sản phẩm nhựa. Jahani và cộng sự [102] đã tổng hợp vật liệu MOF-508a để làm cảm biến xác định BPA. Cảm biến có độ nhạy cao (0,0564 $\mu A \mu M^{-1}$), giới hạn phát hiện thấp (0,03 µM), phạm vi tuyến tính rộng (0,1 - 700,0 µM) và độ chọn lọc tốt.



Hình 1.11. Đường cong DPV biểu diễn độ nhạy và khoảng tuyến tính đối với BPA trong dung dịch 0.1 M PBS (pH 7.0) của MOF-508a/GCE.

Xiao-lei Zhang và cộng sự [103] đã tổng hợp vật liệu cấu trúc xốp MOF-74(Zn) (Zn_2(DHBDC)(DMF)(H_2O)$_2$, H_4dondc = 1, 5-dioxide-2, 6- naphthalene dicarboxylic acid) để chế tạo một cảm biến có độ nhạy và chọn lọc cao nhằm phát hiện nhanh tetrabromoBPA (TBBPA). Cảm biến có khoảng tuyến tính 50-400 µg/L với giới hạn phát hiện 0,75 µg/L. Chengxin Xu và cộng sự [104] đã tổng hợp các tấm nano khung hữu cơ chứa Ni (Ni-MOF) liên kết với CNT (Ni-MOF@CNT) ở nhiệt độ phòng. Vật liệu có diện tích bề mặt riêng lớn của Ni-MOF, độ dẫn điện tốt của CNT, đã tạo ra hiệu ứng hiệp đồng, vì vậy có hoạt tính điện hóa tốt đối với BPA. Giới hạn phát hiện BPA là 0,35 nM và độ nhạy cao 284,64 µA.µM^{-1}cm^{-2}. Cảm biến 3D Ni-MOF@CNTs được sử dụng thực tế để phát hiện BPA trong các mẫu thực khác nhau như hóa đơn, vé xem phim và trong các loại nhựa cho kết quả tương đương với phương pháp phân tích sắc ký khí. Jingxian Li và cộng sự [105] phát triển hệ vật liệu Ru(bpy)32+@MIL-125) để biến tính điện cực GCE làm cảm biến phát hiện BPA. Ở điều kiện tối ưu, cảm biến có thể phát hiện BPA trong dải tuyến tính rộng từ 10^{-12} - 10^{-6} M với giới hạn phát hiện là $6{,}1\times10^{-13}$ M (S/N = 3).

Bảng 1. 3. Tóm tắt một số loại MOF được sử dụng làm cảm biến phát hiện BPA

TT	Vật liệu	LOD (M/L)	Khoảng tuyến tính (M/L)	Độ thu hồi (%)	Tài liệu
1	Fe,Cu-BTC/AuNPs/GCE	18.10^{-9}	10^{-7} - 18.10^{-6}	85,70 -103,23	[67]
2	Cu-MOF	$1{,}3.10^{-8}$	5.10^{-8} - 3.10^{-6}	94,0 -101,6	[69]
3	Ce-Zn-MOF/MWCNT	$7{,}2\ .10^{-9}$	10^{-1} - 10^{-4}	96,5 -103,4	[70]
4	UiO-66-NDC/GO/CPE	$0{,}025.10^{-6}$	10^{-5} - 7.10^{-5}	94,8 -99,3	[71]
5	Ce-Ni MOF/MWCNTs/GCE	$7{,}8.10^{-9}$	10^{-7} - 10^{-4}	97,4 -102,4	[100]
6	Cu-MOF/ERGO	$6{,}7.10^{-6}$	2.10^{-8} - 9.10^{-5}	98,4 -105,3	[101]
7	MOF-74(Zn)-en	$0{,}75.10^{-6}$	50 - 400 (µg/L)	89,2 -106,67	[103]

Bên cạnh đó, đã có nhiều công bố về kết quả nghiên cứu ứng dụng vật liệu MOF để biến tính điện cực phân tích nhanh PA trong môi trường nước, điển hình như tác giả Aya A. Mouhamed và cộng sự [106] phát triển hệ vật liệu NiCo-MOF để biến tính điện cực CPE làm cảm biến phát hiện PA. Ở điều kiện tối ưu, cảm biến có thể phát hiện PA trong dải tuyến tính rộng từ 0,6 - 100 µM với giới hạn phát hiện là 0,02 µM. Jing Wang và cộng sự [107] đã sử dụng vật liệu NiCu-CAT biến tính điện cực GCE để phân tích PA trong dung dịch nước, cảm biến có độ ổn định cao và khoảng tuyến tính 5 -190µM.

M. Manjunatha Charithra và cộng sự [108] đã ứng dụng phương pháp trùng hợp điện hóa chế tạo điện cực PACSLSMCNTPE để phân tích PA. Cảm biến có giới hạn phát hiện thấp 0,06 µM, và khoảng tuyến tính rộng 4,0 - 100 µM. Nguyen Hai Phong và cộng sự [109] đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại zif-67 và biến tính điện cực than thủy tinh để xác định paracetamol. Cảm biến có khoảng tuyến tính là 2.10^{-5} M đến $4{,}5.10^{-4}$ M với giới hạn phát hiện là 0,51 µM. Tác giả Meareg Amare [110] đã nghiên cứu sử dụng vật liệu composite zeolite-graphite biến tính GCE để phân tích PA. Cảm biến có giới hạn phát hiện thấp 0,01 µM với khoảng tuyến tính 0.5–200 µM. Khi sử dụng phân tích mẫu chứa PA có độ thu hồi từ 94,54 đến 102,0 %.

Bảng 1. 4. Tóm tắt một số loại MOF được sử dụng làm cảm biến phát hiện PA

TT	Vật liệu	LOD (µM)	Khoảng tuyến tính (µM)	Độ thu hồi (%)	Tài liệu
1	NiCo-MOFs/CPE	0,02	0,6 - 100	98,77 - 99,81	[106]
2	NiCu-CAT/GCE	-	5 - 190	97,23 - 103,8	[107]
3	PACSLSMCNTPE	0,06	4,0 - 100	98 - 102	[108]
4	Zif-67/GCE	0,51	2,3-300	-	[109]
5	Zeolite-graphite/GCE	0,01	0.5-200	94,54 -102	[110]

Kết luận chương 1:

Trên cơ sở tổng quan tài liệu, có thể rút ra một số nhận xét sau:

Các hợp chất phenolic có nhiều ứng dụng trong sản xuất công nghiệp, phục vụ phát triển kinh tế xã hội và đời sống. Tuy nhiên, việc lạm dụng quá mức và phát thải thiếu kiểm soát có nguy cơ rất lớn ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe cộng đồng và hủy hoại môi trường sống của con người và hệ sinh thái.

Các loại vật liệu MOF và CNT đã được nghiên cứu, ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực do có diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao và có khả năng tùy chỉnh cấu trúc, đặc biệt CNT biến tính có khả năng dẫn điện tốt với nhiều tâm hoạt động trong cấu trúc tinh thể.

Chính vì vậy, vật liệu composite trên cơ sở MOF và CNT là sản phẩm sẽ kết hợp được những đặc tính nổi trội của các vật liệu đơn lẻ. Vật liệu này có nhiều triển vọng ứng dụng để phát triển cảm biến điện hóa dùng cho phân tích môi trường nói chung và phân tích nhanh các hợp chất phenolic nói riêng. Đây chính là cơ sở lựa chọn đề tài nghiên cứu của luận án: "*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*".

Vật liệu composite trên cơ sở MOF kết hợp CNT biến tính hoàn toàn có thể nghiên cứu, tổng hợp trực tiếp ở điều kiện Việt Nam, nội dung nghiên cứu và kết quả chi tiết sẽ được trình bày cụ thể tại các chương tiếp theo của luận án.

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất

2.1.1. Thiết bị, dụng cụ

Dụng cụ: Máy ly tâm, máy khuấy từ gia nhiệt, máy siêu âm, ống đong, bình định mức, phễu chiết, micropipet các loại, ….

Thiết bị: Kính hiển vi điện tử quét FE-SEM, Jeol JSM-IT800SHL; thiết bị HITACHI S-4800; thiết bị nhiễu xạ tia X AXS D8-Advance, Brucker; thiết bị Thermo Electron Scienctific Nicolet iS50; TristaPlus-II; thiết bị hồng ngoại THERMO VG SCIENTIFIC (UK), MultiLab2000; thiết bị Horiba LabRAM HR Evolution; thiết bị DTG-60H, thiết bị HPLC Model HP-1100 của hãng Agilent Mỹ.

Các quá trình đo điện hóa sử dụng hệ 3 điện cực: điện cực so sánh Ag/AgCl, điện cực đếm Pt và điện cực làm việc (GCE) được kết nối với máy Autolab - PGSTAT 302 potentiostat.

2.1.2. Hóa chất

Aceton, C_2H_5OH, Triethylamine (Et_3N), đồng(II) clorua ($CuCl_2.2H_2O$), axit trimesic (H_3BTC), N,N-dimetyl formamit (DMF 98%), Zirconyl clorua octahydrat ($ZrOCl_2.8H_2O$), etanol (C_2H_5OH, 95%), Niken (II) clorua ($NiCl_2.6H_2O$), Sắt (II) clorua ($FeCl_3.6H_2O$), Kali ferricyanua ($K_3[Fe(CN)_6]$) và kali ferrocyanua ($K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$), KCl, K_2HPO_4, KH_2PO_4,... được mua từ Sigma-Aldrich, CNT biến tính (diện tích bề mặt riêng 267 m^2/g, đường kính mao quản trung bình 21,275 nm, thể tích mao quản là 1,426 cm^3/g) [111].

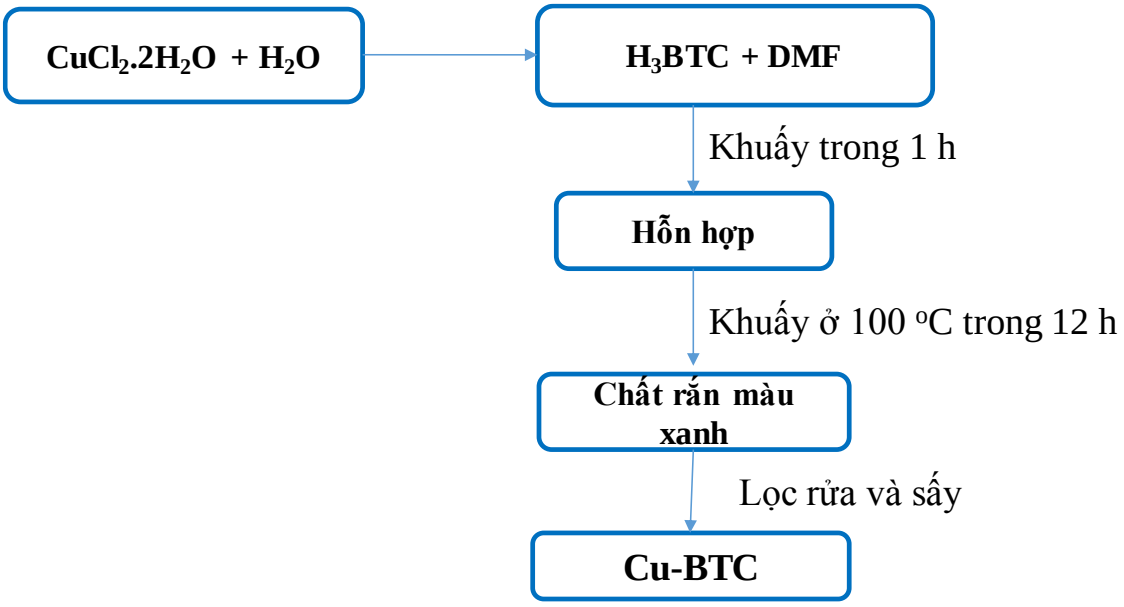
2.2. Các phương pháp tổng hợp vật liệu

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 tắt chung M-BTC, trong đó M là các ion kim loại)* bằng cách hòa tan m g muối $MCl_x.nH_2O$ (2,05 g $CuCl_2.2H_2O$ (12 mmol); 2,58 g $ZrOCl_2.8H_2O$ (8 mmol); 1,9 g $NiCl_2.6H_2O$ (8 mmol); 2,16 g $FeCl_3.6H_2O$ (8 mmol), tương ứng) vào 100 mL nước cất, khuấy với tốc độ 500 rpm (dung dịch 1) và rung siêu âm 30 phút để hỗn hợp thành dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, hòa tan 1,68 g H_3BTC (8 mmol) vào 60 mL DMF và khuấy tốc độ 500 rpm cho đến khi thu được dung dịch trong suốt (dung dịch 2). Thêm từ từ từng giọt dung dịch 1 vào dung dịch 2 và khuấy trong 60 phút. Cuối cùng, hỗn hợp được

cho vào chai Teflon và gia nhiệt ở 100 °C trong thời gian 12 giờ. Sản phẩm được để nguội đến nhiệt độ phòng, sau đó lọc rửa bằng DMF và etanol để loại bỏ thành phần dư phản ứng. Cuối cùng, sản phẩm được làm khô trong lò ở 80 °C qua đêm thu được vật liệu M-BTC [112, 113].

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 sơ đồ quy trình ở hình 2.1, chỉ khác là thay $CuCl_2.2H_2O$ bằng các muối $ZrOCl_2.8H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$ tương ứng.



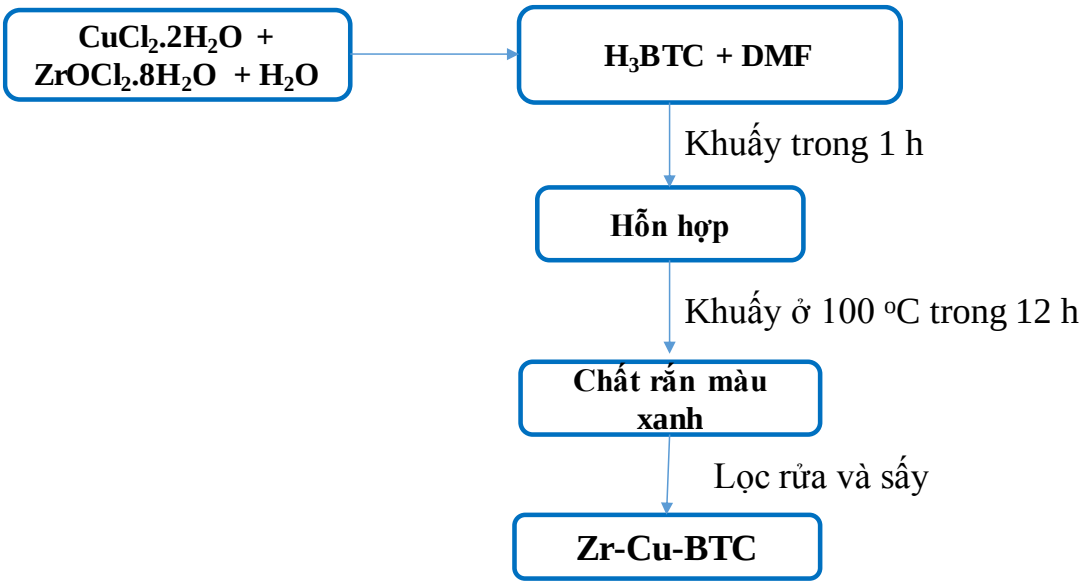
Hình 2. 1. Quy trình tổng hợp vật liệu Cu-BTC

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

Các mẫu vật liệu Cu,Zr-BTC, Ni,Cu-BTC và Fe,Ni-BTC được tổng hợp bằng cách hòa tan hỗn hợp muối tương ứng ((1,64 g $CuCl_2.2H_2O$ (9,6 mmol) và 0,77 g $ZrOCl_2.8H_2O$ (2,4 mmol), (1,8468 g $CuCl_2.2H_2O$ (10,8 mmol) và 0,2856 g $NiCl_2.6H_2O$ (1,2 mmol) hoặc (1,728 g $FeCl_3.6H_2O$ (6,4 mmol) và 0,380 g $NiCl_2.6H_2O$) (1,6 mmol) vào 100 mL nước cất, khuấy tốc độ 500 rpm (dung dịch 1) và rung siêu âm 30 phút để hỗn hợp thành dung dịch đồng nhất [114, 115]. Hòa tan 1,68 g H_3BTC (8 mmol) vào 60 mL DMF và khuấy với tốc độ 500 rpm cho đến khi thu được dung dịch trong suốt (dung dịch 2). Thêm từ từ từng giọt dung dịch 1 vào dung dịch 2 và khuấy trong 60 phút. Cuối cùng, hỗn hợp được cho vào chai Teflon

và đun nóng ở 100 °C trong thời gian 12 giờ. Sản phẩm được để nguội đến nhiệt độ phòng, lọc rửa bằng DMF và etanol để loại bỏ các thành phần dư phản ứng. Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô trong lò ở 80 °C qua đêm thu được vật liệu M,M'-BTC.

Quy trình tổng hợp vật liệu Cu,Zr-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 sơ đồ quy trình ở hình 2.2, chỉ khác là thay hỗn hợp (1,64 g $CuCl_2.2H_2O$ và 0,77 g $ZrOCl_2.8H_2O$) bằng các hỗn hợp muối tương ứng.



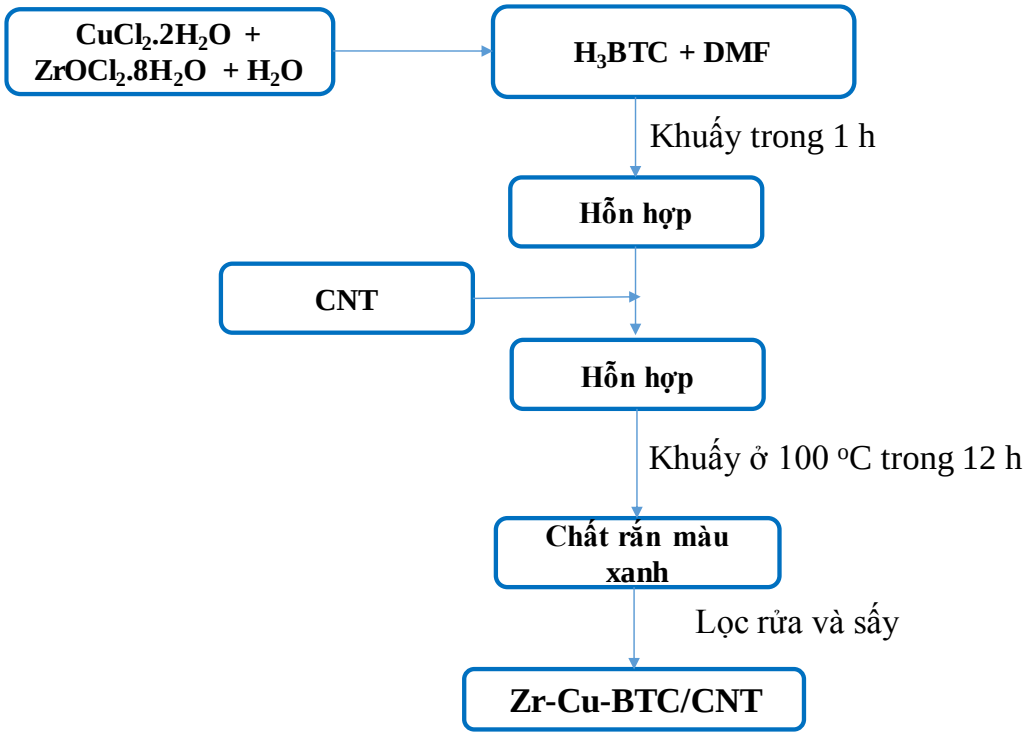
Hình 2. 2. Quy trình tổng hợp vật liệu Cu,Zr-BTC

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

Các mẫu vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT, Ni,Cu-BTC/CNT và Fe,Ni-BTC/CNT được tổng hợp bằng cách hòa tan hỗn hợp muối tương ứng ((1,64 g $CuCl_2.2H_2O$ (9,6 mmol) và 0,77 g $ZrOCl_2.8H_2O$ (2,4 mmol), (1,8468 g $CuCl_2.2H_2O$ (10,8 mmol) và 0,2856 g $NiCl_2.6H_2O$ (1,2 mmol) hoặc (1,728 g $FeCl_3.6H_2O$ (6,4 mmol) và 0,380 g $NiCl_2.6H_2O$ (1,6 mmol)) vào 100 mL nước cất (dung dịch 1) và rung siêu âm 30 phút để hỗn hợp thành dung dịch đồng nhất [114, 115]. Hòa tan 1,68 g H_3BTC (8 mmol) vào 60 mL DMF, khuấy mạnh cho đến khi thu được dung dịch trong suốt (dung dịch 2). Thêm từ từ từng giọt dung dịch 1 vào dung dịch 2 và khuấy trong 60 phút. Tiếp theo, thêm từ từ 0,8 g CNT vào hỗn hợp trên, khuấy trong 60 phút và rung siêu âm trong 30 phút [112]. Cuối cùng, hỗn hợp được cho vào chai Teflon và đun nóng ở 100 °C trong thời gian 12 giờ. Sản phẩm được để nguội đến nhiệt độ phòng, lọc rửa

bằng DMF và etanol để loại bỏ các thành phần dư sau phản ứng. Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô trong lò ở 80 °C qua đêm thu được vật liệu M,M'-BTC/CNT.

Quy trình tổng hợp vật liệu composite Cu,Zr-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 sơ đồ quy trình ở hình 2.3, chỉ khác là thay hỗn hợp (1,64 g $CuCl_2.2H_2O$ và 0,77 g $ZrOCl_2.8H_2O$) 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 thế tuần hoàn, lấy 10 ml DMF, sau đó thêm 13,85 µl Et_3N. Tiếp theo, thêm 31,5 mg H_3BTC và 17,1 mg $CuCl_2.2H_2O$, khuấy mạnh bằng máy khuấy từ trong 5 phút để dung dịch đồng nhất.

Điện cực GCE (d = 3mm) được làm sạch bằng bột Al_2O_3 0,05 µm, sau đó rửa sạch bằng nước đề ion, để khô ở nhiệt độ phòng. Tiến hành chế tạo điện cực biến tính Cu-BTC/GCE GCE bằng cách sử dụng hệ ba điện cực, trong đó GCE, Pt và Ag/AgCl là điện cực làm việc, điện cực đối và điện cực so sánh tương ứng. Môi trường điện li là dung dịch 2 nêu trên. Quá trình kết tủa điện hóa màng Cu-BTC trên GCE bước đầu được khảo sát bằng phương pháp điện thế tuần hoàn (CV) với dải thế đo từ -1,6 - 0V ở tốc độ quét v = 50mV/s trong 10 vòng. Sau đó, để màng có tính đồng nhất, dùng

phương pháp CA với các thế khác nhau và với thời gian khác nhau (5, 15, 30 phút) để khảo sát và so sánh.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

2.3.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét

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 [116]. 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

Phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX) dựa trên việc sử dụng tia X để kích thích mẫu vật liệu. Sau khi được kích thích, cường độ năng lượng tia X phát ra từ mẫu được đo bằng phổ kế tán xạ năng lượng. Cường độ của các tia X phát xạ cung cấp thông tin định tính và định lượng về các nguyên tố có trong mẫu [117]. 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 - 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

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định cấu trúc pha, thành phần pha, nhóm không gian, kích thước ô mạng cơ sở, độ tinh khiết của vật liệu và kích thước các hạt tinh thể [118].

Trong nghiên cứu này, giản đồ XRD được ghi trên thiết bị AXS D8-Advance, Brucker với tia phát xạ CuKα công suất 40 KV dòng 15 mA và bước sóng λ = 1,5406 Å. Mẫu được sấy khô ở 393K qua đêm, sau đó được nghiền mịn và đưa lên đĩa quét. Các mẫu được quét góc 2θ từ 0,1 đến 50°, tốc độ quét 0,02° bước thời gian là 1,8 s, nhiệt độ 25 °C. Phương pháp XRD được thực hiện tại Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội.

2.3.4. Phương pháp phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại (FT-IR) được sử dụng để xác định các liên kết hóa học và các nhóm chức đặc trưng trong mẫu vật liệu [119]. Trong nghiên cứu này, các mẫu được phân tích trên thiết bị Thermo Electron Scienctific Nicolet iS50 tại Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội. Phổ hồng ngoại thu được trên máy quang phổ kế có

độ phân giải 4 cm^{-1} và 3 lần quét lặp lại tại dải sóng từ (400 - 4000 cm^{-1}). Mẫu được ép với KBr theo tỷ lệ 1:100 sử dụng máy ép thủy lực (5000 psi) để tạo thành viên.

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

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 được sử dụng 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. Ngoài ra, dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 có thể xác định được dạng cấu trúc mao quản, loại vật liệu (mao quản trung bình, vi mao quản và mao quản lớn) [120]. Trong nghiên cứu này, các mẫu vật liệu được đo 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. Trước khi phân tích, mẫu được xử lý trong dòng N_2 tại nhiệt độ 150 °C trong 12 giờ để làm sạch mao quản của vật liệu. Diện tích bề mặt được xác định theo phương pháp BET, đường kính mao quản được xác định theo phương pháp BJH, vi mao quản được xác định theo t_{plot}.

2.3.6. Phương pháp quang điện tử tia X

Phương pháp quang điện tử tia X (XPS) sử dụng tia X để ion hóa các nguyên tử trên bề mặt mẫu, sau đó thu nhận và đo năng lượng của các điện tử quang phát ra. Kết quả đo động năng của các điện tử quang và biết năng lượng của photon tới, có thể xác định được năng lượng liên kết. Đây là đại lượng đặc trưng cho nguyên tử, từ đó cung cấp thông tin quan trọng về các nguyên tố có mặt trong mẫu, hàm lượng phần trăm của từng nguyên tố, và trạng thái hóa trị của chúng. Phương pháp XPS cho phép xác định định tính và định lượng các nguyên tố trong mẫu vật liệu [121]. Trong luận án này, các mẫu vật liệu được phân tích bằng phổ XPS trên thiết bị Thermo VG Scientific (UK), MultiLab2000.

2.3.7. Phương pháp phổ Raman

Phương pháp phổ Raman là một kỹ thuật dùng để xác định các dao động đặc trưng của nguyên tử trong mẫu vật. Kỹ thuật này ghi lại năng lượng của bức xạ tán xạ phát ra từ mẫu khi bị chiếu bởi ánh sáng đơn sắc. Phương pháp phổ Raman được áp dụng 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 trong chất rắn. Phổ Raman rất nhạy với cấu trúc và các liên kết đối xứng [122]. Trong luận án này, phổ Raman của

các mẫu vật liệu được đo trên thiết bị Horiba LabRAM HR Evolution với độ phân giải 0,5 cm^{-1}/pixel ở bước sóng 532 nm.

2.3.8. Phương pháp phân tích nhiệt

Phương pháp phân tích nhiệt (TGA) được sử dụng để khảo sát sự thay đổi trọng lượng của mẫu vật liệu khi nhiệt độ tăng từ nhiệt độ phòng đến 800 °C. Kỹ thuật này cung cấp thông tin về độ ổn định nhiệt của mẫu, các giai đoạn mất khối lượng, và quá trình tỏa nhiệt hoặc thu nhiệt. Sự mất khối lượng của mẫu có thể được so sánh để xác định cấu trúc, tính chất, và quá trình chuyển pha của vật liệu [123]. Trong nghiên cứu này, các phép đo TGA được thực hiện tại Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội trên thiết bị Linseis TGA PT 1600, với khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 800 °C và tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút.

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 được nhỏ trực tiếp lên bề mặt điện cực làm việc. Vật liệu điện cực được lắng đọng thành lớp màng mỏng trên bề mặt điện cực sau khi dung môi được làm khô. Trong phương pháp này, độ dày của màng có thể được điều chỉnh theo hàm lượng vật liệu trong dung dịch hoặc lượng dung dịch nhỏ lên bề mặt điện cực [124, 125, 126].

Trong nghiên cứu này, phân tán vật liệu nghiên cứu vào ethanol với hàm lượng 1,0 mg/mL, siêu âm trong khoảng 01 giờ. Dùng micropipet nhỏ 5µL dung dịch lên điện cực GCE sao cho dung dịch phủ kín đều trên bề mặt điện cực. Để dung môi bay hơi ở nhiệt độ phòng trong 60 phút. Sau đó sấy điện cực ở 60 °C trong 30 phút trước khi sử dụng.

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

Biến tính điện cực bằng phương pháp điện hóa là sử dụng kỹ thuật quét thế tạo các sản phẩm polyme hóa của vật liệu biến tính lên bề mặt điện cực GCE, hoặc dùng để lắng đọng vật liệu lên bề mặt điện cực, hoặc biến tính vật liệu đã lắng đọng trên bề mặt điện cực thông qua kỹ thuật áp thế. Phương pháp tổng hợp điện hóa cho phép các vật liệu lắng đọng lên bề mặt điện cực nền GCE, quá trình được kiểm soát chính xác theo thời gian tổng hợp, điện thế áp vào, cường độ dòng điện. [127, 128, 129,

130, 131]. Trong nghiên cứu này, điện cực GCE được biến tính bằng Cu-BTC theo phương pháp tổng hợp điện hóa. Quy trình thực hiện trình bày tại mục 2.2.4.

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

2.5.1. Phương pháp von-ampe vòng

Phương pháp von-ampe vòng (CV) là một kỹ thuật phổ biến trong nghiên cứu điện hóa, cung cấp nhiều thông tin hữu ích về các phản ứng và quá trình điện hóa. Ưu điểm của phương pháp này là khả năng đánh giá nhanh chóng bản chất nhiệt động học của quá trình oxi hóa-khử, cũng như động học của phản ứng trao đổi điện tử giữa chất oxi hóa và chất khử, hoặc quá trình hấp phụ. Kỹ thuật CV còn giúp xác định nhanh chóng điện thế tại thời điểm chất điện hoạt bị oxi hóa, hoặc khử, cũng như ảnh hưởng của môi trường đến quá trình oxi hóa-khử. Các khoảng quét điện thế được lựa chọn để nghiên cứu các phản ứng điện hóa dựa vào vật liệu điện cực và bản chất điện hóa của chất điện hoạt. Số vòng quét và tốc độ quét được điều chỉnh phù hợp với mục đích nghiên cứu. Trong các khảo sát thực hiện, quá trình quét điện thế được thực hiện theo chiều tăng dần từ giá trị E_1 đến E_2, sau đó đảo chiều và giảm từ E_2 trở về E_1.

2.5.2. Phương pháp von-ampe xung vi phân

Phương pháp von-ampe xung vi phân (DPV) được sử dụng để giảm giới hạn phát hiện bằng cách tăng tỷ lệ dòng faraday so với dòng phi faraday. Nhờ vào việc áp dụng các kỹ thuật xung, các thiết bị hiện nay có thể đo mẫu với giới hạn phát hiện đến 10^{-8} M. Đây là một phương pháp hiện đại nhờ khả năng kiểm soát điện thế và đo dòng faraday. Phương pháp này cho phép đo chính xác dòng faraday do quá trình oxi hóa-khử các chất điện hoạt, đồng thời tách biệt dòng phi faraday do lớp điện kép giữa bề mặt điện cực và dung dịch.

Trong phương pháp này, điện cực làm việc được áp thế một chiều biến thiên theo thời gian với tốc độ chậm, và các xung được áp vào trong quá trình áp thế. Dòng điện được đo tại hai thời điểm: ngay trước khi áp xung (t_1) và ngay trước khi xung kết thúc (t_2). Hiệu của cường độ dòng tại hai thời điểm, $\Delta i = it_2 – it_1$ thể hiện dưới dạng peak tín hiệu trên đồ thị DPV. Chiều cao của peak tỷ lệ với nồng độ chất phân tích trong dung dịch [132]. Các thông số cần điều chỉnh khi thực hiện phép đo DPV bao gồm khoảng quét thế, bước thế, cường độ xung, thời gian áp xung, và chu kỳ áp xung.

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

Việc phát hiện BPA được thực hiện trong môi trường nước, sử dụng phương pháp vôn kế xung vi phân (DPV) trong khoảng từ 300 đến 800 mV, với bước điện thế là 5 mV và biên độ xung điện áp cho điện cực làm việc là 25 mV. Để khảo sát điều kiện tối ưu cho hiệu suất cảm biến, tiến hành khảo sát ở điều kiện pH khác nhau (5,0, 6,0, 7,4, 8,0 và 9,0) cũng như thời gian tích lũy khác nhau (0, 60, 90, 120, 180, 240 và 300 giây). Các thử nghiệm được khảo sát với dung dịch BPA nồng độ 50 µM.

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 làm sạch, phủ lên bề mặt điện cực các vật liệu khác nhau với cùng nồng độ 1 mg/ml, sau đó tiến hành đo trong dung dịch đệm photphat (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. Kết quả đo là 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, được phủ vật liệu trên bề mặt với cùng một nồng độ, và tiến hành đo trong dung dịch BPA 5 µM bằng phương pháp DPV với cùng điều kiện đo, và điều kiện hoạt động tối ưu đã xác định. Sau khi xác định độ lặp lại, tiến hành đánh giá độ ổn định. Độ ổn định của cảm biến được xác định bằng cách chuẩn bị 15 điện cực giống nhau được phủ vật liệu trên bề mặt với cùng một nồng độ sau đó dùng 2-3 điện cực đã biến tính ở trên tiến hành đo trong BPA với điều kiện đo như khảo sát độ lặp lại. Các điện cực biến tính khác được giữ lại, bảo quản ở nhiệt độ phòng và tiếp tục dùng những điện cực đó để đo trong các ngày tiếp theo với quy trình giống như ngày đầu tiên. Kết quả đo thu được trong các ngày được dùng để xác định độ ổn định của điện cực.

2.6. Phương pháp đối chứng đánh giá hiệu suất của cảm biến

Để đánh giá ứng dụng thực tế của cảm biến, tiến hành phân tích BPA trong nước máy được thêm chuẩn ở các nồng độ BPA là 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L. Đồng thời, nồng độ BPA trong các mẫu cũng được phân tích đối chứng bằng phương pháp HPLC để so sánh, đánh giá kết quả giữa hai phương pháp.

Điều kiện phân tích trên HPLC:

Nồng độ BPA trong dung dịch được phân tích trên thiết bị HPLC Model HP-1100 của hãng Agilent Mỹ, cột phân tích SB-C18 (4,5×150 mm, 5 μm) tại Viện Hóa học Môi trường quân sự

Hệ pha động MeOH : H_2O = 70 : 30

Tốc độ dòng: 1ml/phút

Bước sóng: 224 nm; 260 nm

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các kết quả nghiên cứu của đề tài luận án được trình bày trong chương này, bao gồm:

- Kết quả tổng hợp các hệ vật liệu composite chứa MOF: Cu,Zr-BTC/CNT; Fe,Ni-BTC/CNT; Cu,Ni-BTC/CNT bằng phương pháp nhiệt dung môi. Khảo sát, đánh giá chi tiết đặc tính cấu trúc, hình thái, thành phần và đặc tính điện hóa của các hệ vật liệu tổng hợp được, đồng thời ứng dụng chế tạo cảm biến điện hóa trên nền GCE để phát hiện BPA trong môi trường nước.

- Kết quả chế tạo điện cực Cu-BTC/GCE theo phương pháp kết tủa điện hóa màng vật liệu Cu-BTC trên nền GCE ứng dụng làm cảm biến phát hiện PA trong môi trường nước.

Kết quả cụ thể được trình bày dưới đây:

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

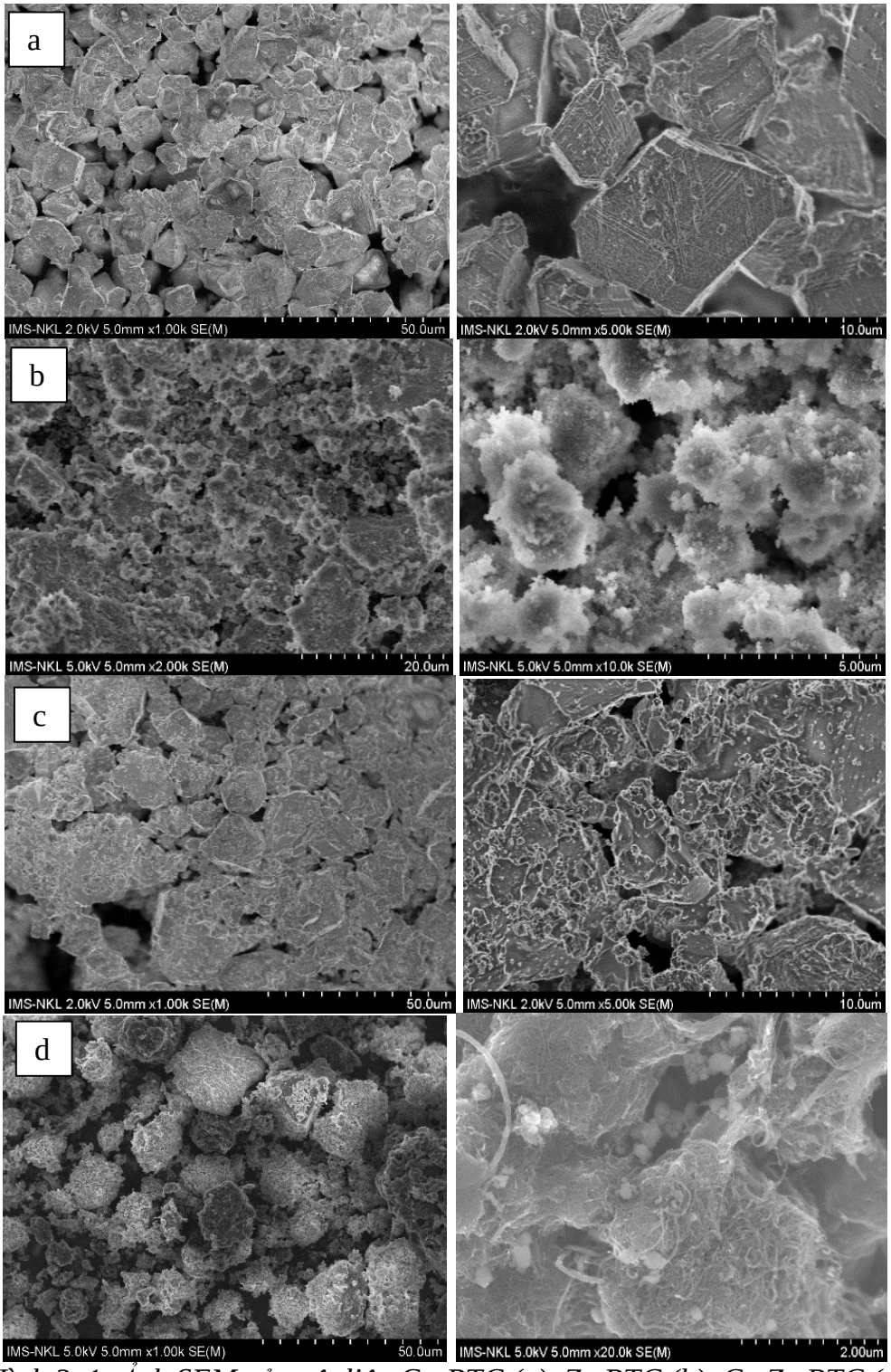
Như đã trình bày trong các mục 2.2.2 và 2.2.3; Cu,Zr-BTC khi có và không có CNT đã được tổng hợp và ứng dụng để phát triển cảm biến phân tích BPA trong môi trường nước.

3.1.1. Đặc tính hình thái của vật liệu

Kết quả đo SEM của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi được thể hiện ở Hình 3.1.

Ảnh SEM của mẫu đo cho thấy, Cu-BTC có hình thái bát diện với chiều dài cạnh là 5-15 µm (Hình 3.1a). Hình thái bát diện của mẫu vật liệu vẫn được giữ nguyên khi zirconium được đưa vào (Cu: Zr = 8:1). Kết quả tương tự cũng thu được trên các tinh thể Cu-BTC được pha tạp với các ion sắt trong nghiên cứu trước đây của Sun và cộng sự [133]. Đối với mẫu Zr-BTC, quan sát được các vảy dày 20 µm với các đốm kích thước nano trên bề mặt (Hình 3.1b). Jiong Xu và cộng sự quan sát được cấu trúc hình bát diện (kích thước nhỏ hơn 50 nm) của vật liệu Zr-BTC từ ảnh TEM có độ phân giải cao hơn [134]. Trong vật liệu composite Cu,Zr-BTC/CNT, ta có thể dễ dàng quan sát thấy CNT cuộn lại (Hình 3.1d). Sự khác nhau về hình thái của Cu-BTC và Zr-BTC xuất phát từ sự khác biệt của mối liên kết giữa các ion kim loại và phối tử BTC trong cấu trúc MOF. Cụ thể, mỗi nút Zr được liên kết với sáu phối tử hữu cơ BTC [135], trong khi đó mỗi nút Cu liên kết với bốn phối tử hữu cơ BTC. Ngoài ra, tương tác giữa các tâm kim loại với phối tử hữu cơ không giống nhau. Bên cạnh đó, đối với các vật liệu và Cu,Zr-BTCvà Cu,Zr-BTC/CNT, do sự tương đồng về bán kính

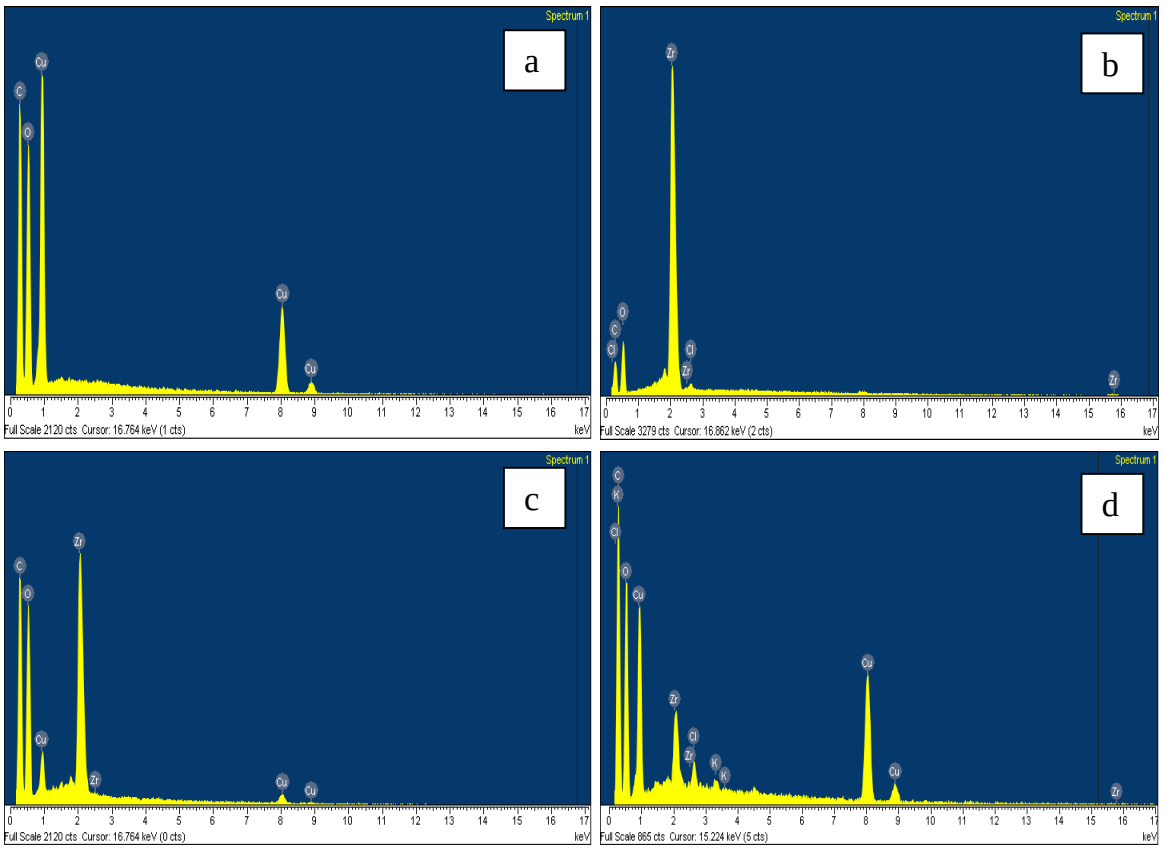
của các ion (Cu^{2+} = 72 pm và Zr^{4+} = 79 pm), cũng có khả năng các ion Zr^{4+} có thể thay thế một phần các ion Cu^{2+} ở một số vị trí nhất định và trở thành vật liệu có cấu trúc pha tạp. Từ hình thái cấu trúc các mẫu đo ảnh SEM có thể nhận thấy vật liệu composite Cu,Zr-BTC/CNT có sự phân bố khá đồng đều trên bề mặt chất mang CNT.



Hình 3. 1. Ảnh SEM của vật liệu Cu-BTC (a), Zr-BTC (b), Cu,Zr-BTC (c) và Cu,Zr-BTC/CNT (d) ở các độ phóng đại khác nhau

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

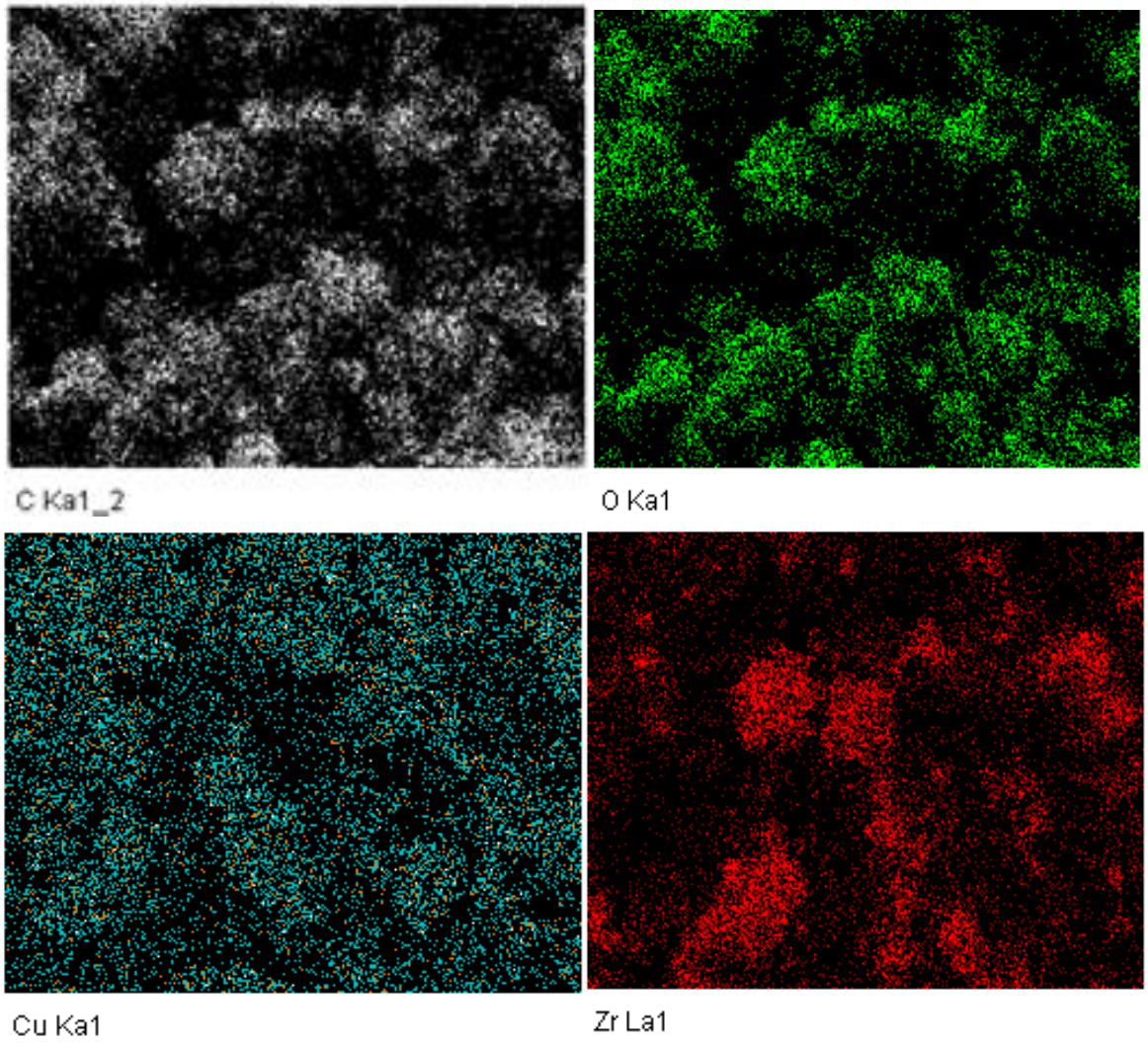
Để xác định tỉ lệ các nguyên tố của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT, nghiên cứu tiến hành đặc trưng bằng tán xạ năng lượng tia X trong vùng năng lượng từ 0-17 keV (Hình 3.2). Giản đồ EDX của các mẫu được phân tích để xác định thành phần nguyên tố. Chi tiết hơn về phần trăm nguyên tử của các nguyên tố được nêu trong Bảng 3.1. Có thể thấy rằng tỷ lệ mol Cu:Zr trong Cu,Zr-BTC/CNT đạt 8,5 rất gần với tỷ lệ mol giữa các tiền chất sử dụng trong quá trình tổng hợp. Giá trị tỉ lệ Cu:Zr chỉ đạt 5,33 trong mẫu Cu,Zr-BTC. Có thể do liên kết giữa ion Zr^{4+} và phối tử BTC mạnh hơn liên kết giữa ion Cu^{2+} và phối tử BTC. Đồng thời, sự có mặt của CNT đã giúp cải thiện tỉ lệ giữa các ion kim loại và phối tử hữu cơ, do đó tỷ lệ thành phần các nguyên tố trong sản phẩm cuối cùng rất gần với tỷ lệ mol ban đầu trong tiền chất. Giản đồ EDX-mapping (Hình 3.3) cũng chỉ ra sự phân bố đồng nhất hơn của các nguyên tố kim loại sau khi CNT được đưa vào.



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

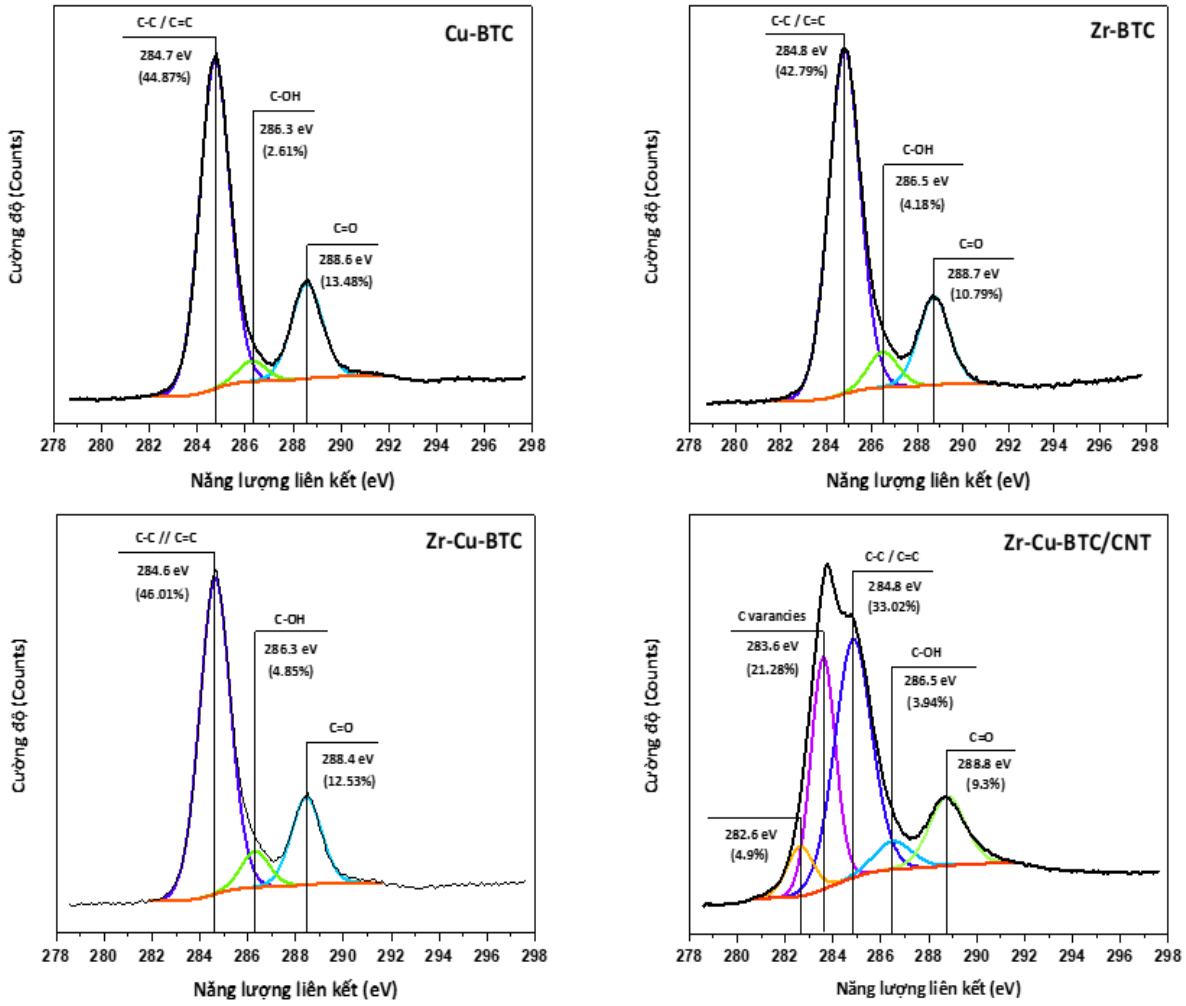
Bảng 3. 1. Thành phần nguyên tố của các mẫu vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

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



Hình 3. 3. Giản đồ EDX-mapping của vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT

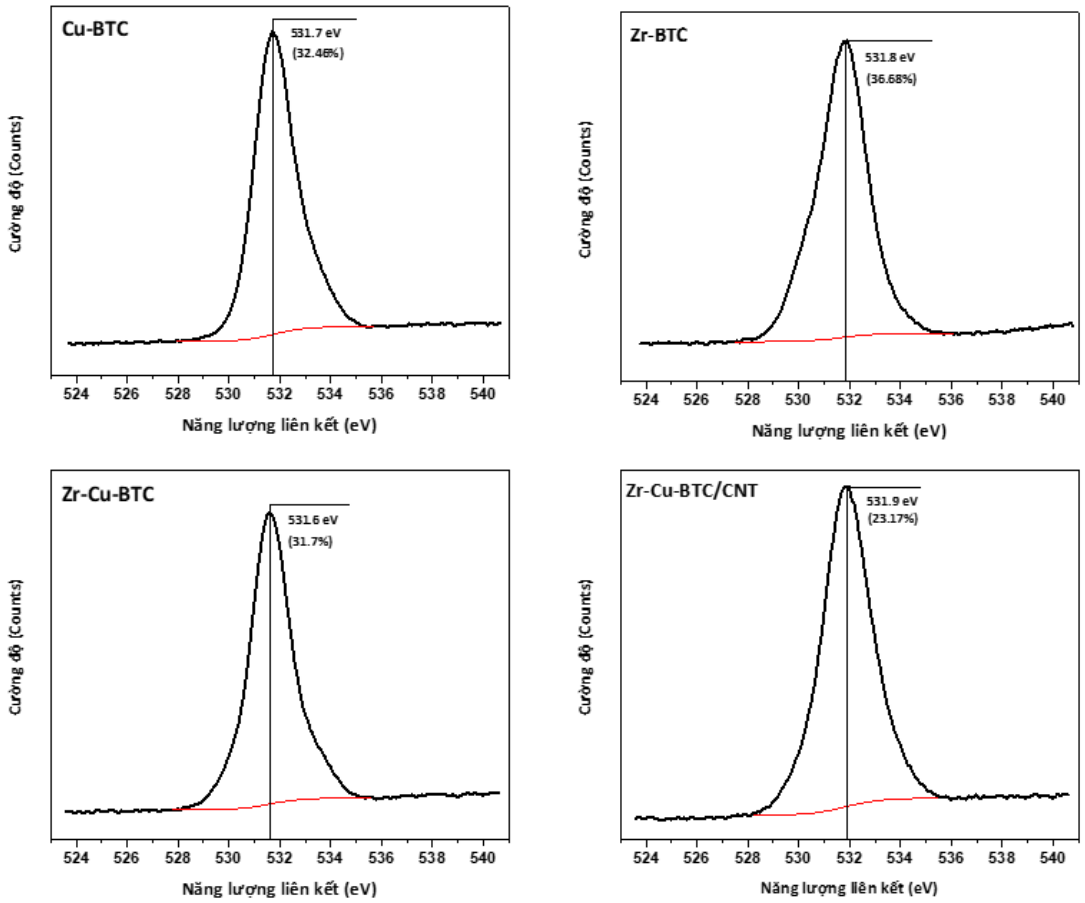
Trạng thái liên kết của các phần tử trong mẫu được phân tích từ phổ XPS, kết quả được trình bày ở Hình 3.4.



Hình 3. 4. Phổ XPS C1s của các mẫu

Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

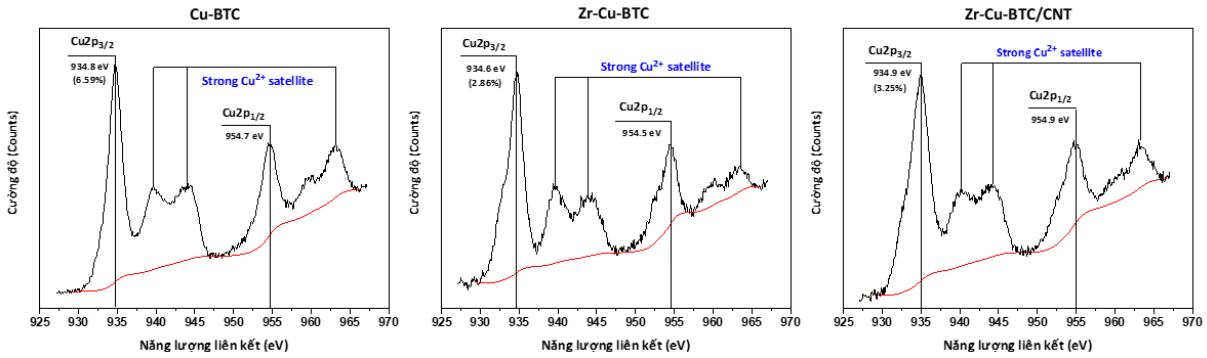
Từ phổ C1s của mẫu Cu-BTC, Zr-BTC và Cu,Zr-BTC đều quan sát thấy ba peak ở các năng lượng liên kết C=C/C–C (284,7 eV), C–OH (286,3 eV), C=O (288,6 eV). Tương tự, giản đồ XPS C1s của mẫu Cu,Zr-BTC/CNT xuất hiện các peak ở các giải năng lượng liên kết C=C/C–C (284,8 eV), C–OH (286,5 eV), C=O (288,8 eV) đặc trưng của các liên kết trong phối tử BTC. Ngoài ra, phổ XPS C1s của mẫu Cu,Zr-BTC/CNT còn xuất hiện hai peak ở các năng lượng 283,6 eV và 282,6 eV 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. 5. Phổ XPS O1s của các mẫu

Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

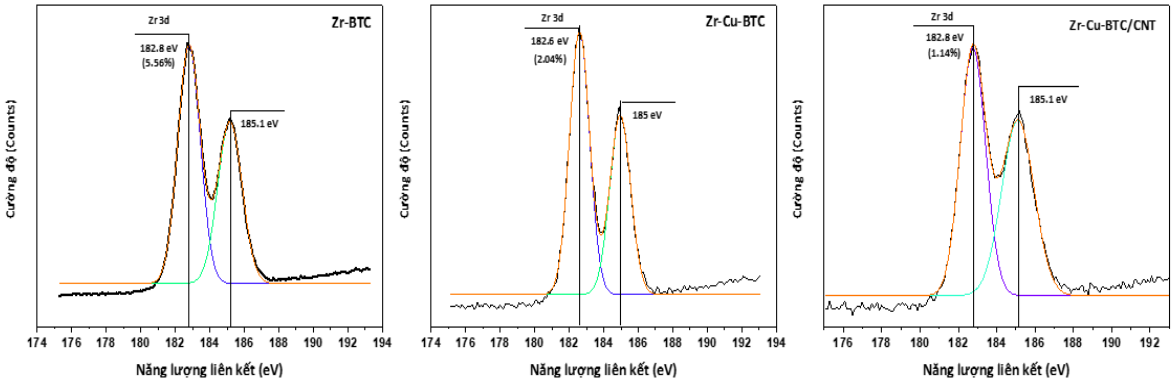
Phổ O 1s của các mẫu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT cho thấy các peak ở 531,6 - 531,9 eV có thể được gán cho oxy trong mạng tinh thể liên kết với kim loại (Zr-O hoặc Cu-O) [136, 137, 138].



Hình 3. 6. Phổ XPS Cu2p của các mẫu Cu-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

Phổ phân giải cao của Cu2p trong mẫu Cu-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT (Hình 3.6) cho thấy, các tín hiệu ở 934,6 - 934,9 eV và 954,5 - 954,9 eV liên quan đến Cu $2p_{3/2}$ và Cu $2p_{1/2}$ tương ứng. Trong mẫu Cu,Zr-BTC, các đỉnh của

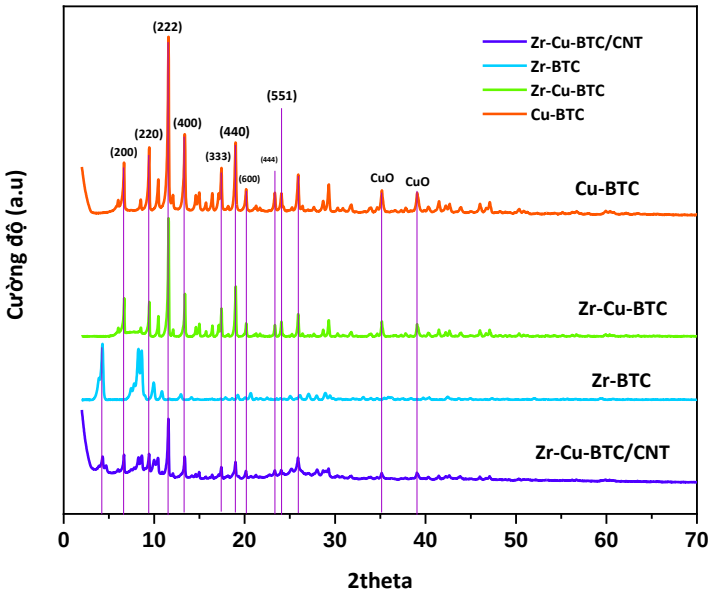
Cu2p dịch sang năng lượng liên kết thấp hơn do ái lực với electron của Zr^{4+} yếu hơn Cu^{2+} [139].



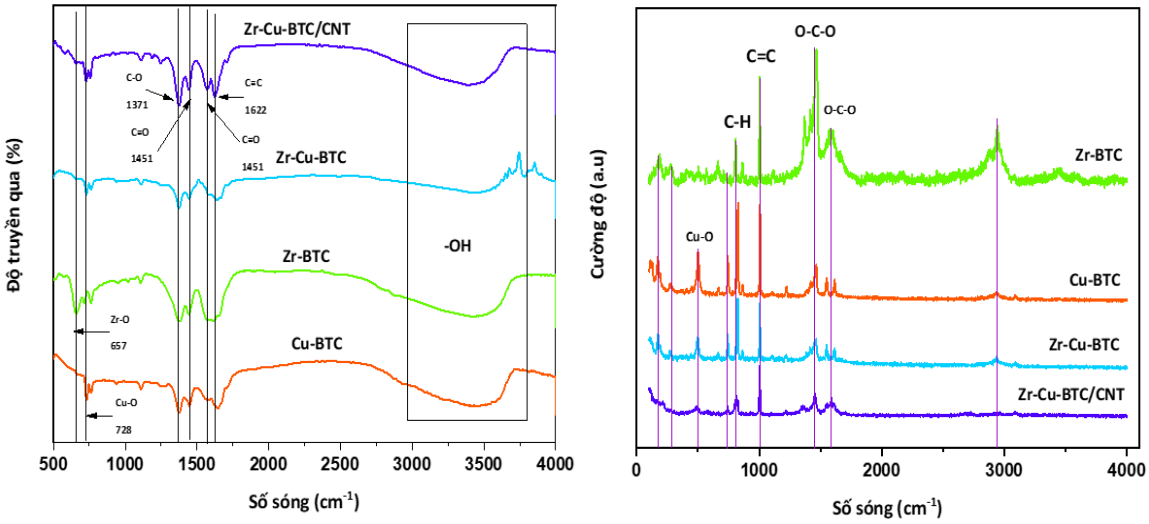
Hình 3. 7. Phổ XPS Zr3d của các mẫu Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

Phổ phân giải cao của Zr3d trong mẫu Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT (Hình 3.7) cho thấy, các tín hiệu ở 182,6 - 182,8eV và 185,0 - 185,1 eV liên quan đến $Zr3d_{5/2}$ và $Zr3d_{3/2}$ tương ứng [140].

Cấu trúc tinh thể của các mẫu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (Hình 3.8). Giản đồ XRD của Cu,Zr-BTC/CNT và Cu,Zr-BTC chủ yếu hiển thị các đỉnh nhiễu xạ được gán cho các mặt phẳng phản xạ (200), (220), (222), (400), (440), (600) của Cu-BTC (CCDC:112954). Hai đỉnh nhiễu xạ ở các góc nhỏ hơn (100) tương ứng với tinh thể Zr-BTC cũng thu được trong các mẫu Cu,Zr-BTC/CNT và Cu,Zr-BTC [99].



Hình 3. 8. Giản đồ XRD của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

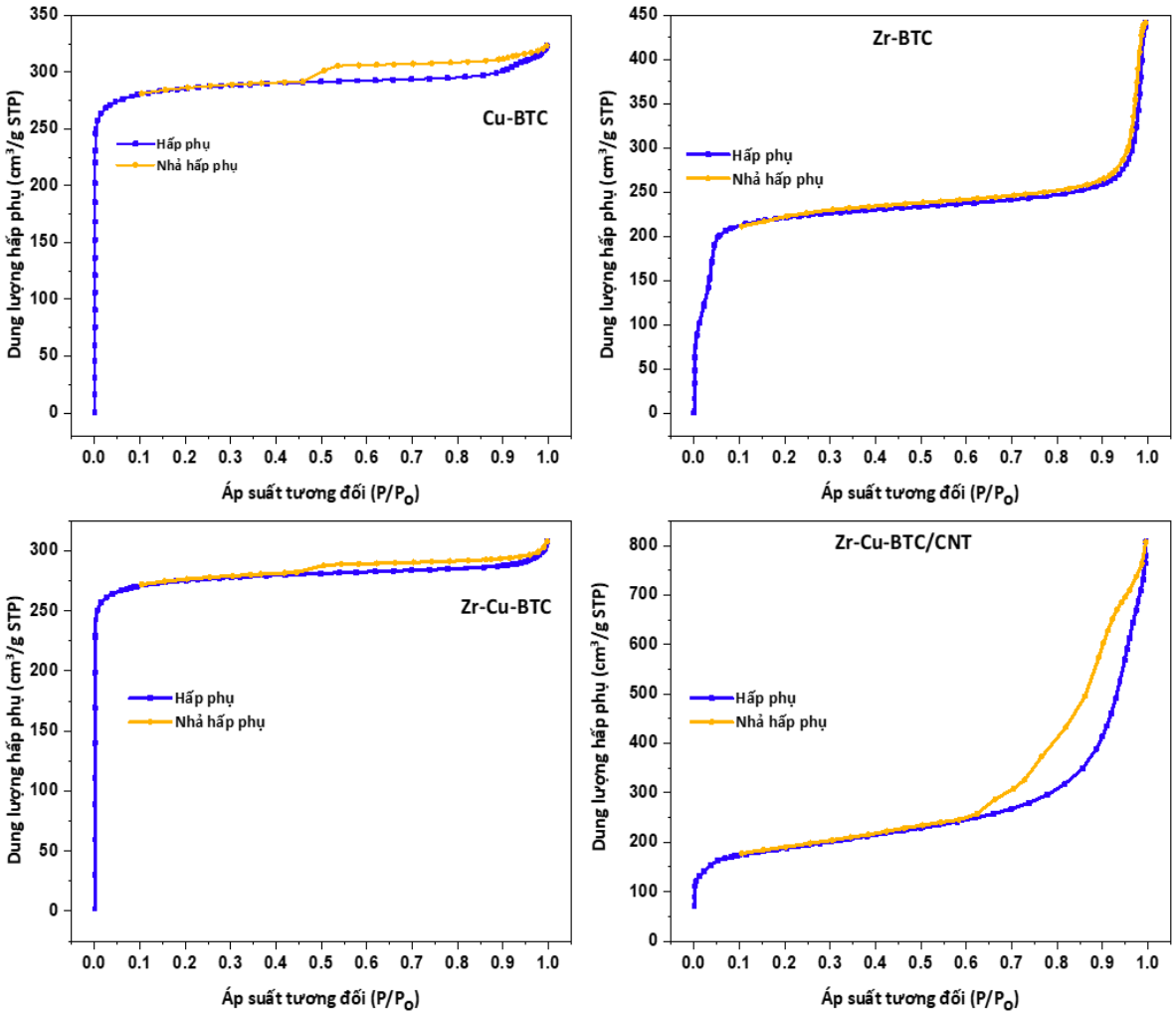


Hình 3. 9. Phổ FTIR và Raman của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

Phổ FTIR của các mẫu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT (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}, 1451 cm^{-1} và 1371 cm^{-1} tương ứng [133]. Dao động trong khoảng 3500 cm^{-1} liên quan đến nhóm hydroxyl trong phối tử hữu cơ hoặc các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Dao động rung Cu-O xuất hiện ở 728 cm^{-1}, trong khi dao động của nhóm Zr-O xuất hiện ở 657 cm^{-1} [134]. Các đỉnh trong phổ Raman ghi nhận trong các mẫu 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. Trên cơ sở các kết quả đo SEM, FTIR, Raman, XRD, XPS, EDX có thể khẳng định đã tổng hợp thành công vật liệu composite Cu,Zr-BTC/CNT.

3.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của vật liệu

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ BET sử dụng để xác định các thông số diện tích bề mặt, đường kính mao quản vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT, kết quả đo được thể hiện ở Hình 3.10.



Hình 3. 10. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của các mẫu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

Từ kết quả đo cho thấy, các mẫu Cu-BTC, Zr-BTC và Cu,Zr-BTC đều có đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 dạng đường cong loại I với vòng trễ H4 [141]. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của tất cả các mẫu đều hấp phụ N_2 rất nhanh trong phạm vi áp suất tương đối thấp ($P/P_0 < 0,1$), cho thấy sự hiện diện của vi mao quản chiếm đa số [142]. Trong khi đó, đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của các mẫu Cu,Zr-BTC/CNT thuộc loại IV, với đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 hiển thị một vòng trễ lớn thường được quan sát đối với vật liệu mao quản trung bình. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore}) và đường phân bố mao quản của các mẫu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT được thể hiện ở Bảng 3.2.

Bảng 3. 2. Đặc điểm cấu trúc hệ vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

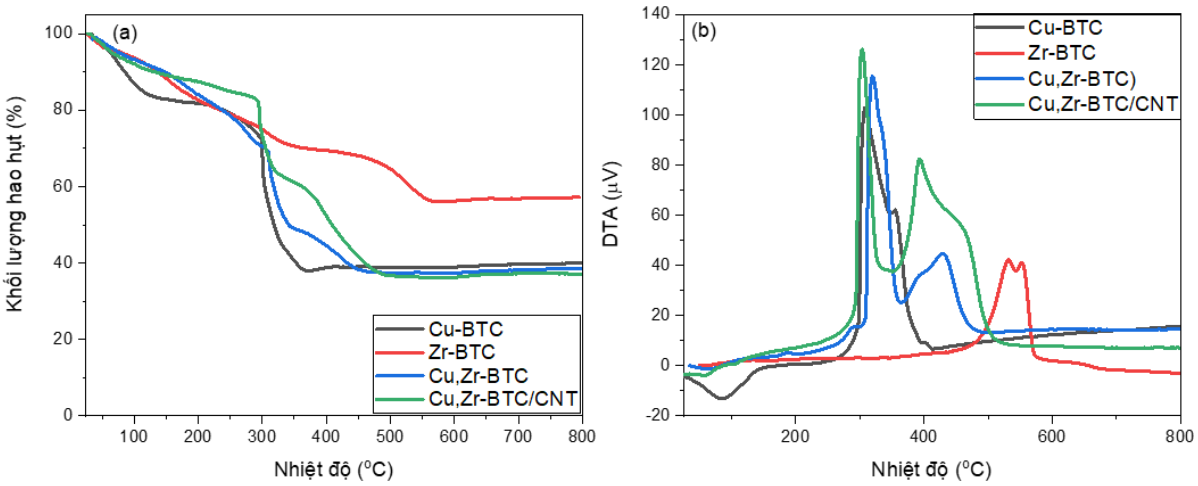
Mẫu	**Diện tích bề mặt (m^2/g)**	**Tổng thể tích mao quản (cm^3/g)**	**Độ rộng trung bình mao quản (nm)**
Cu,Zr-BTC	1110	0,47	1,68
Cu,Zr-BTC/CNT	672	1,16	6,90
Zr-BTC	902	0,68	3,02
Cu-BTC	1134	0,49	1,74

Trong Bảng 3.2, vật liệu Cu-BTC có diện tích bề mặt 1134 m^2/g, thể tích mao quản 0,49 cm^3/g và đường kính trung bình mao quản (1,74 nm). Mẫu Zr-BTC có diện tích bề mặt 902 m^2/g, thể tích mao quản 0,68 cm^3/g và đường kính mao quản trung bình (3,02 nm). Mẫu vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT có diện tích bề mặt không cao (672 m^2/g), nhưng có thể tích mao quản lớn nhất (1,16 cm^3/g) do có đường kính mao quản lớn nhất 6,90 nm. Sự hiện diện của CNT trong quá trình tổng hợp đã ảnh hưởng đến quá trình tự lắp ráp các đơn vị cấu trúc trong MOF, dẫn đến đường kính mao quản tăng, kéo theo thể tích mao quản tăng đáng kể. Thật vậy, có thể nhận thấy thể tích và đường kính mao quản tăng hỗ trợ cho quá trình khuếch tán các chất tham gia phản ứng tới các vị trí hoạt động của tâm kim loại Cu hoặc Zr dễ dàng hơn.

3.1.4. Phân tích nhiệt TG-DTA của vật liệu

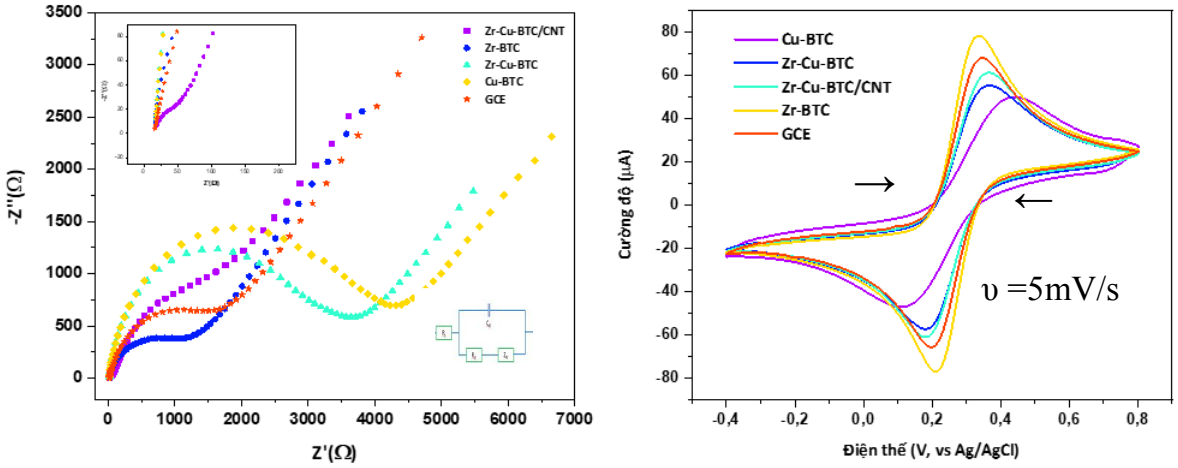
Đường cong TG-DTA của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT được trình bày ở Hình 3.11. Giản đồ TGA của tất cả các mẫu có năm giai đoạn mất khối lượng, cụ thể giai đoạn nhiệt độ phòng đến 150 °C được quy cho sự mất khối lượng do sự mất nước của vật liệu (10-18%). Sự suy giảm trọng lượng giai đoạn thứ hai (150-280 °C) được gán cho là sự giải hấp phụ của các phân tử nước liên kết trên các nguyên tử Cu và Zr. Giai đoạn thứ ba mất khoảng 40% được quy cho sự phân hủy các phối tử BTC trong khung mạng Cu-BTC (ở khoảng 300 °C). Giai đoạn thứ tư, các mẫu Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT trong khoảng 350-550 °C được quy cho sự phá vỡ phối tử BTC của Zr-BTC (Zr-BTC bền nhiệt hơn so với mẫu Cu-BTC). Giai đoạn thứ năm trong khoảng 500-800 °C, không quan sát thấy sự thay

đổi khối lượng đáng kể nào, chất rắn còn lại được quy cho pha CuO và ZrO_2 (khoảng 30%). Đường cong DTA của vật liệu Cu-BTC và Zr-BTC có các đỉnh peak ở 300 ^oC và 520 ^oC được gán cho quá trình phân hủy phối tử BTC tương ứng. Đối với các mẫu Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT xuất hiện hai đỉnh peak ở 295 ^oC và 400-420 ^oC.



Hình 3. 11. 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



Hình 3. 12. Giản đồ EIS và CV của vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

Tính chất điện hóa của các mẫu được kiểm tra trong dung dịch $[Fe(CN)_6]^{3-}$ oxi hóa khử bằng kỹ thuật quang phổ trở kháng điện hóa (EIS) (Hình 3.12). Biểu đồ Nyquist của các mẫu thể hiện các hình bán nguyệt, đặc trưng này liên quan đến quá trình truyền điện tích ở tần số thấp hơn và các đường tuyến tính liên quan đến quá trình khuếch tán ở tần số cao hơn. Điện trở chuyển điện tích của điện cực GCE và

GCE được biến tính bằng các vật liệu Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC; Cu,Zr-BTC/CNT lần lượt là 1576, 3789, 1071, 3173 và 1636 Ω (Bảng 3.3). Khả năng truyền điện tử kém trên vật liệu Cu-BTC là nguyên nhân làm tăng điện trở truyền điện tích sau khi vật liệu này được đưa lên bề mặt điện cực.

Bảng 3. 3. Điện trở chuyển điện tích của GCE, GCE biến tính với Cu-BTC; Zr-BTC; Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT

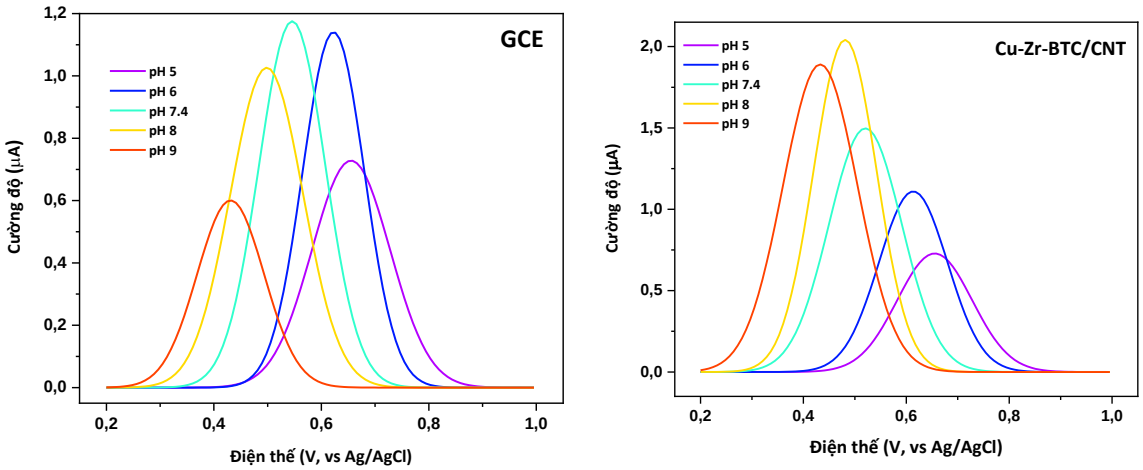
STT	**Vật liệu**	**R_{CT} (Ω)**
1	Cu-BTC	3789
2	Zr-BTC	1071
3	Cu,Zr-BTC	3173
4	Cu,Zr-BTC/CNT	1636
5	GCE trần	1576

Vật liệu Zr-BTC có độ dẫn điện tốt và hoạt tính xúc tác mạnh được cho là hỗ trợ cho quá trình chuyển điện tử. Đối với điện cực biến tính bởi vật liệu Cu,Zr-BTC, do tỉ lệ thành phần nhỏ Zr-BTC trong vật liệu Cu,Zr-BTC nên động học chuyển điện tử chưa được cải thiện nhiều. Tuy nhiên, việc xuất hiện Zr-BTC với trung tâm xúc tác hoạt tính cao có thể sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình oxy hóa các phân tử chất phân tích trong các ứng dụng cảm biến. Đặc biệt, điện cực được biến tính bởi vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT đã làm giảm mạnh điện trở chuyển điện tích trên điện cực, hiện tượng trên là do CNT có tính dẫn điện cao đã cải thiện động học chuyển điện tử trên bề mặt điện cực ngay cả với một lượng CNT tương đối nhỏ.

3.1.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hoạt động của điện cực biến tính bởi hệ Cu,Zr-BTC/CNT

3.1.6.1 Ảnh hưởng của độ pH

pH là một thông số quan trọng ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa điện hóa BPA trên bề mặt điện cực. Hình 3.13 cho thấy, các đường cong DPV của điện cực biến tính Cu,Zr-BTC/CNT/GCE đối với dung dịch BPA 50 µM trong đệm photphat ở các độ pH khác nhau. Ta nhận thấy, dòng điện tăng khi pH tăng từ 5 đến 8 và giảm ở độ pH cao hơn. Do đó, ở pH 8,0 là giá trị được chọn cho các thí nghiệm cảm biến tiếp theo.



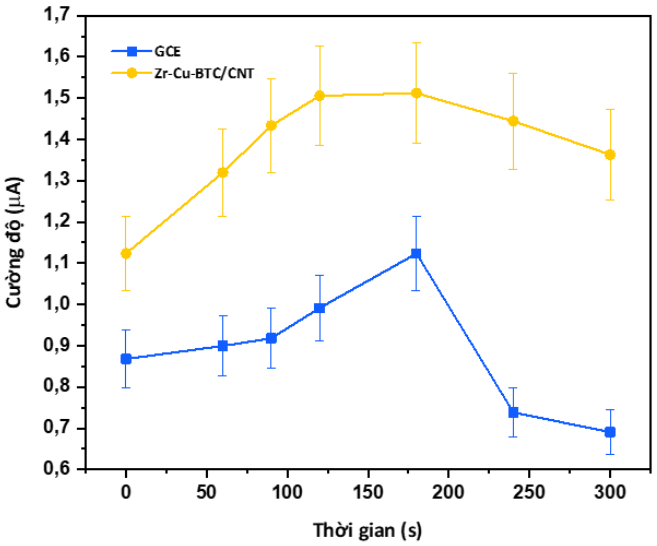
Hình 3. 13. Ảnh hưởng của pH đến quá trình oxy hóa BPA trên bề mặt điện cực

Độ pH tối ưu cho cảm biến BPA trên điện cực MOF/GCE ở đây cao hơn một chút so với trên điện cực GCE (pH = 7,4) (Hình 3.13). Các kết quả tương tự cũng được báo cáo trong các công trình khác về cảm biến BPA dựa trên MOF. Ví dụ, Xiaolin Lei et al. báo cáo rằng hiệu suất cảm biến của BPA trên điện cực MOF/GCE tối ưu ở độ pH = 9. Để hiểu rõ hơn về cơ chế oxy hóa điện hóa của BPA, chúng ta có thể ước tính số lượng electron hoặc proton tham gia vào quá trình này từ sự dịch chuyển vị trí của đỉnh oxy hóa theo pH. Theo kết quả khảo sát, vị trí của đỉnh DPV dịch chuyển sang các điện thế thấp hơn khi độ pH tăng: E_{oxi} = 0,951-0,058*pH (R^2 = 0,9959) đối với điện cực biến tính Cu,Zr-BTC/CNT/GCE và E_{oxi} = 0,958-0,057*pH (R^2 = 0,9787) đối với điện cực GCE. Các độ dốc xấp xỉ gần với giá trị lý thuyết là 0,059 V trên mỗi đơn vị pH, phản ánh cùng một số lượng electron và proton tham gia vào quá trình oxy hóa điện hóa BPA trên điện cực [143].

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

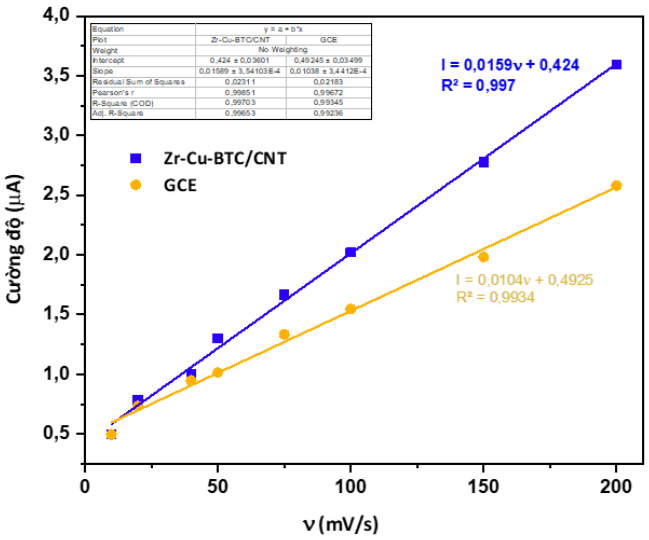
Thời gian hấp phụ chất phân tích trên bề mặt điện cực là một tham số quan trọng ảnh hưởng đến các tín hiệu điện hóa trong quá trình oxy hóa/khử chúng trên điện cực. Như thể hiện trong Hình 3.14, thời gian làm giàu tối ưu được tìm thấy là ở 180 giây đối với điện cực GCE. Đối với điện cực biến tính Cu,Zr-BTC/CNT/GCE, có thể, quá trình hấp phụ BPA vào cấu trúc xốp của Cu,Zr-BTC/CNT đã đạt đến độ bão hòa sau 120 đến 180 giây. Ở cả hai trường hợp kết quả đều cho thấy, sau thời gian hấp phụ khoảng 180 giây thì tín hiệu cường độ dòng điện có xu hướng giảm xuống. Hiện tượng này có thể do khi nồng độ các chất hữu cơ hấp phụ cục bộ trên bề

mặt điện cực quá cao dẫn đến hiện tượng giảm mạnh khả năng truyền điện tử trên bề mặt điện cực và làm giảm tín hiệu điện hóa của BPA.



Hình 3. 14. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ BPA trên bề mặt điện cực

3.1.6.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét

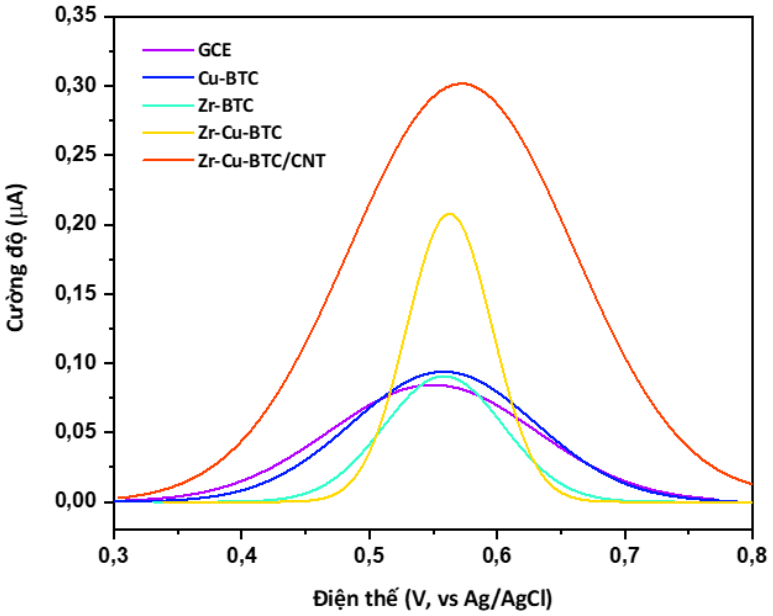


Hình 3. 15. Ảnh hưởng của tốc độ quét đến quá trình oxy hóa BPA trên bề mặt điện cực

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 BPA 10 µM với tốc độ quét khác nhau từ 10 đến 200 mV/s (Hình 3.15). Giá trị tối ưu của pH (8,0) và thời gian tích lũy là 180 giây đã được chọn. Dòng cực đại oxy hóa xuất hiện ở 550 mV và tăng tuyến tính với tốc độ quét tăng dần như sau: Ipa (µA) = 0,0159*v (mV/s) + 0,424 (R^2= 0,9970), điều này cho thấy đây một quá trình động học có kiểm soát hấp phụ. Quá

trình động học tương tự cũng thu được trên điện cực GCE với phương trình tuyến tính sau: Ipa (µA) = 0,0104*v (mV/s) + 0,4925 (R^2= 0,9934).

3.1.7. Tín hiệu điện hóa của BPA trên các điện cực biến tính bởi hệ Cu,Zr-BTC/CNT



Hình 3. 16. Đường cong DPV ghi trên các điện cực khác nhau trong dung dịch PBS 0,1M chứa BPA 2µM.

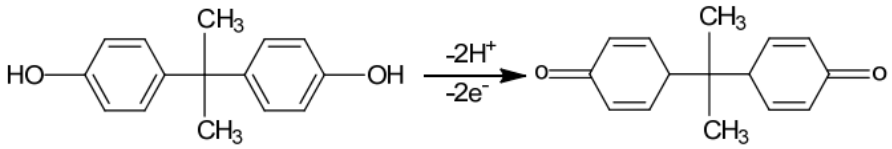
Bảng 3. 4. Dòng đỉnh peak của BPA trên điện cực biến tính

STT	Vật liệu	Dòng đỉnh peak (µA)
1	Cu-BTC	0,09485
2	Zr-BTC	0,09770
3	Cu,Zr-BTC	0,20688
4	Cu,Zr-BTC/CNT	0,30194

Tín hiệu điện hóa trên các điện cực biến tính được đo trong dung dịch BPA 2µM ở pH = 8,0, kết quả đo được dùng để so sánh, đánh giá (Hình 3.16). Từ các kết quả đo được cho thấy, các đỉnh peak liên quan đến quá trình oxy hóa điện hóa của BPA là quá trình chuyển dịch hai electron và hai proton như được minh họa trên sơ đồ phản ứng [84]. Có thể thấy, phản ứng điện hóa được cải thiện gấp 2 và 3 lần khi các điện cực được biến tính lần lượt bằng Cu,Zr-BTC và Cu,Zr-BTC/CNT. Thời gian hấp phụ được cố định ở mức 180 giây. Như vậy, có thể thấy rằng, đặc trưng cấu trúc

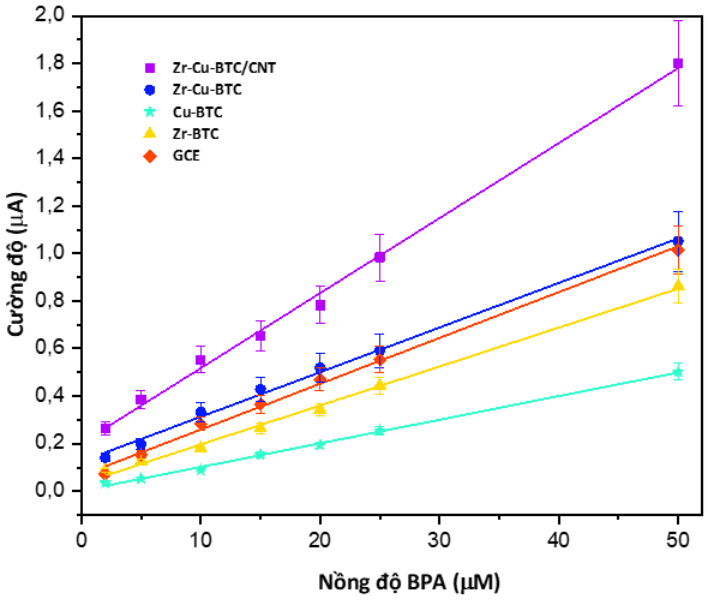
của Cu,Zr-BTC và khả năng dẫn điện cao của CNT đóng vai trò quyết định trong việc nâng cao hiệu suất cảm biến.

Sơ đồ cơ chế phản ứng trên bề mặt điện cực [84].



Quá trình oxy hóa điện hóa BPA trên bề mặt điện cực được cho là sự dịch chuyển hai electron và hai proton trong nhóm -OH gắn với vòng benzen. CNT trong cấu trúc giúp tăng cường cường độ tín hiệu điện hóa được ghi lại bằng cách tăng độ dẫn điện, động học điện cực và tốc độ truyền điện tử.

3.1.8. Xây dựng đường chuẩn và xác định các thông số hoạt động của điện cực biến tính bởi hệ Cu,Zr-BTC/CNT



Hình 3. 17. Đường chuẩn của BPA trên điện cực Cu,Zr-BTC/CNT/GCE

Như được hiển thị trong Hình 3.17, các dòng điện cực đại thể hiện sự phụ thuộc tuyến tính tốt vào nồng độ BPA từ 2 - 50 µM với phương trình hồi quy như sau: I (µA) = 0,0316*C_{BPA}(µM) + 0,2021 (R^2 = 0,9965). Giới hạn phát hiện là 0,50 µM và độ nhạy là 0,451 µA.μM^{-1}.cm^{-2}. Từ kết quả trong Bảng 3.5 cho thấy, điện cực GCE biến tính thể hiện hiệu suất cảm biến tương đương với các điện cực đã được báo cáo trước đó. Chúng tôi cũng đã so sánh hiệu suất cảm biến BPA của điện cực dựa trên Cu,Zr-BTC/CNT với điện cực dựa trên Cu,Zr-BTC; Cu-BTC và Zr-BTC. Rõ

ràng là việc sử dụng CNT có khả năng dẫn điện cao đã giúp cải thiện độ nhạy của cảm biến BPA lên 1,7 lần. Trong khi đó, với sự tồn tại đồng thời của các ion Zr^{4+} và Cu^{2+} trong cấu trúc Cu,Zr-BTC đã cải thiện độ nhạy lên 1,9 lần so với Cu-BTC, tuy nhiên chỉ cải thiện 10% so với Zr-BTC. Cu-BTC với cấu trúc xốp cao và các vị trí xúc tác Cu^{2+} hoạt động có lợi thế để cải thiện hiệu suất của cảm biến đối với BPA. Như thể hiện trong nghiên cứu hình thái học, việc bổ sung các ion Zr^{4+} đã dẫn đến cấu trúc xốp hơn và do đó làm tăng diện tích bề mặt hoạt động của cảm biến.

Như vậy, độ nhạy của cảm biến BPA dựa trên Cu,Zr-BTC đã được cải thiện hơn so với cảm biến BPA dựa trên Cu-BTC. Đặc biệt, việc kết hợp CNT có tính dẫn điện cao đã góp phần cải thiện hiệu suất cảm biến trên GCE được biến tính bởi Cu,Zr-BTC/CNT.

Bảng 3. 5. So sánh khả năng phát hiện BPA của một số điện cực.

Điện cực	Khoảng tuyến tính	LOD	Tài liệu tham khảo
Cu,Zr-BTC/CNT/GCE	2 - 50 µM	0,50 µM	Nghiên cứu này
AuNp@MOF composite	2.10^{-4} - 10^{-3} M	37,8 µM	[96]
Cu-MOF	5.10^{-8}- 3.10^{-6} M	1,3 nM	[97]
UiO-66-NDC/GO/CPE	10^{-5} -7.10^{-5} M	0,025 µM	[99]
MOF-508a/GCE	10^{-7}- 7.10^{-4} M	30 nM	[102]

3.1.9. Đánh giá độ lặp, độ ổn định của điện cực Cu,Zr-BTC/CNT/GCE

Độ lặp của cảm biến đã được kiểm tra bằng cách đo phản ứng điện hóa trên một số điện cực được biến tính bởi Cu,Zr-BTC/CNT ở cùng điều kiện trong dung dịch BPA 5 µM. Độ lệch chuẩn nhỏ hơn 7% (Bảng 3.6). Các cảm biến cũng thể hiện độ ổn định tương đối tốt với tín hiệu điện hóa giảm nhẹ (dưới 12%) sau 5 ngày bảo quản (Bảng 3.7). Điện cực biến tính Cu,Zr-BTC/CNT/GCE khi khảo sát trong dung dịch BPA có độ lặp lại tốt và có độ ổn định cao với độ lệch chuẩn tương đối lần lượt là 6,4% và 11,48%.

Bảng 3. 6. Kết quả khảo sát độ lặp lại của điện cực Cu,Zr-BTC/CNT/GCE

STT	Điện cực	Dòng đỉnh peak (µA)
1	1	0,088
2	2	0,094
3	3	0,103
4	4	0,090

STT	Điện cực	Dòng đỉnh peak (µA)
5	5	0,087
6	6	0,089
7	Trung bình	0,092
8	SD	0,006
9	RSD (%)	6,462

Bảng 3. 7. Kết quả khảo sát tính ổn định của điện cực Cu,Zr-BTC/CNT/GCE

STT	Ngày	Dòng đỉnh peak (µA)
1	1	0,095
2	2	0,114
3	3	0,119
4	4	0,095
5	5	0,094
6	Trung bình	0,103
7	SD	0,012
8	RSD (%)	11,48

3.1.10. Kết quả phân tích mẫu đối chứng

Để đánh giá hiệu quả, độ tin cậy và khả năng ứng dụng của điện cực biến tính chế tạo được, nhóm nghiên cứu đã tiến hành tạo mẫu thực và phân tích đối chứng giữa điện cực biến tính Cu,Zr-BTC/CNT/GCE với phương pháp HPLC, kết quả cụ thể được thể hiện trong bảng 3.8.

Bảng 3. 8. So sánh kết quả đo BPA bằng cảm biến 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

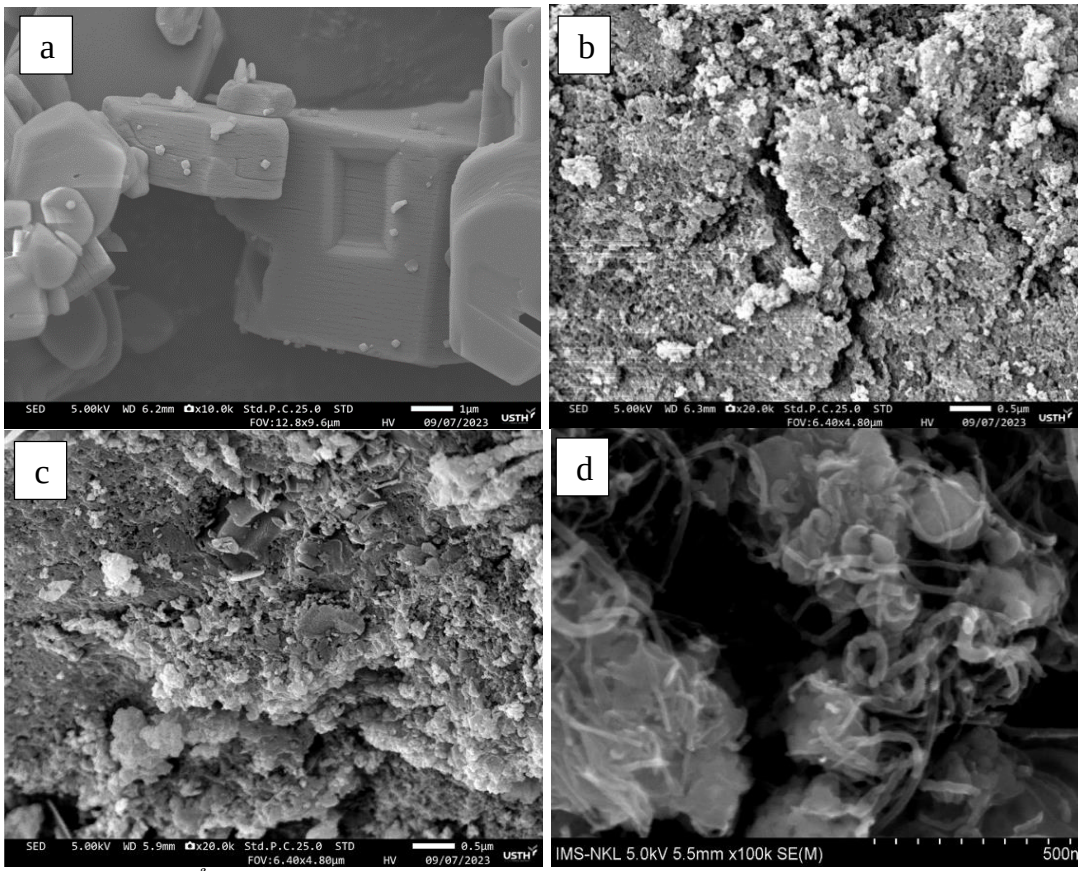
Từ kết quả trên bảng 3.8 cho thấy, hàm lượng BPA trong dung dịch mẫu thực khi đo bằng cảm biến điện hóa và phân tích trên thiết bị HPLC cho kết quả tương đồng, cảm biến điện hóa chế tạo có độ thu hồi được tìm thấy trong khoảng từ 91,6 đến 94,91 %. Khi đo mẫu trên thiết bị HPLC cho độ thu hồi trong khoảng 92,16 đến 110,43 %.

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

Thay cho Cu, Zr - Loại vật liệu tiếp theo tổng hợp nhằm hướng tới phát triển cảm biến phân tích BPA là Fe,Ni-BTC được tổ hợp với CNT. Đặc trưng cấu trúc vật liệu, các ưu, nhược điểm của cảm biến sử dụng vật liệu này để phân tích BPA trong môi trường nước được trình bày chi tiết dưới đây.

3.2.1. Đặc tính hình thái của vật liệu

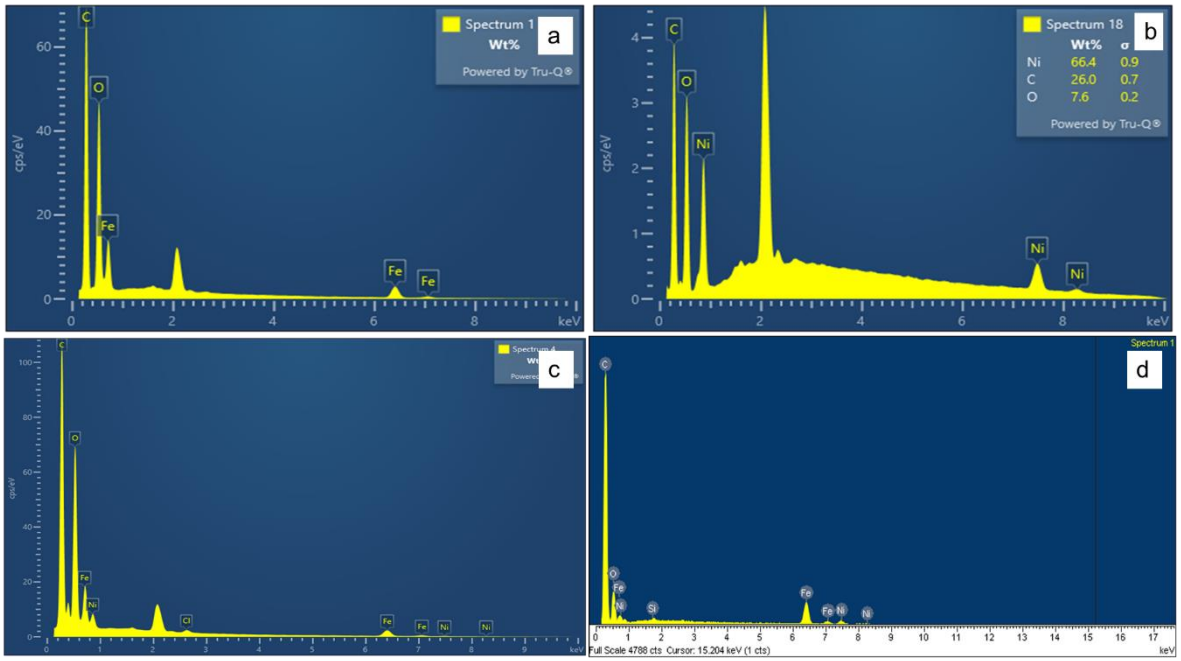
Hình 3.18 mô tả kết quả ảnh SEM của các vật liệu. Tinh thể Ni-BTC (Hình 3.18.a) có dạng hình khối với kích thước khoảng 5 µm. Trong khi đó, vật liệu Fe-BTC có dạng kết đám (Hình 3.18.b). Ảnh SEM của Fe,Ni-BTC (Hình 3.18.c) cho thấy có sự xuất hiện đồng thời của Fe-BTC và Ni-BTC; kích thước, hình dạng của Fe,Ni-BTC cũng phụ thuộc khá nhiều vào tỷ lệ Fe/Ni. Ảnh SEM của Fe,Ni-BTC/CNT (Hình 3.18.d) 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.



Hình 3. 18. Ảnh SEM của vật liệu Ni-BTC (a), Fe-BTC (b), Fe,Ni-BTC (c) và Fe,Ni- BTC/CNT (d)

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

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) là phương pháp được áp dụng để xác định thành phần các nguyên tố trong mẫu vật liệu. Từ kết quả đo bằng phương pháp EDX (Hình 3.19) cho thấy, các nguyên tố trong mẫu Fe,Ni-BTC/CNT có thành phần và tỉ lệ các nguyên tố Ni, Fe, C, O phù hợp với thành phần của tiền chất và cấu trúc của vật liệu composite/MOF tổng hợp được.



Hình 3. 19. Giản đồ EDX của vật liệu Fe-BTC (a), Ni-BTC (b), Fe,Ni-BTC (c) và Fe,Ni- BTC/CNT (d)

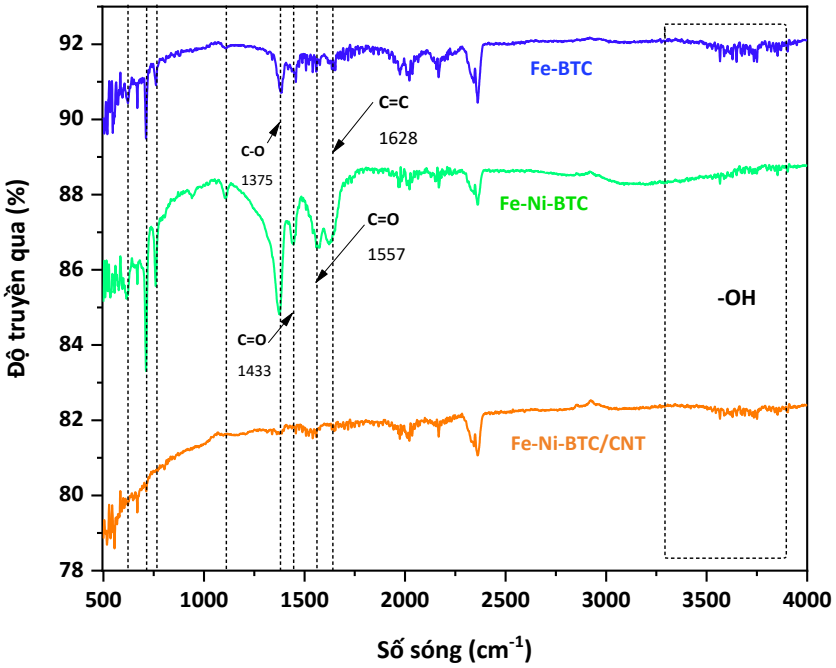
Thành phần và tỉ lệ khối lượng các nguyên tố trong mẫu Fe,Ni-BTC/CNT được thể hiện trên bảng 3.9.

Bảng 3. 9. Bảng thành phần các nguyên tố trong mẫu Fe,Ni-BTC/CNT

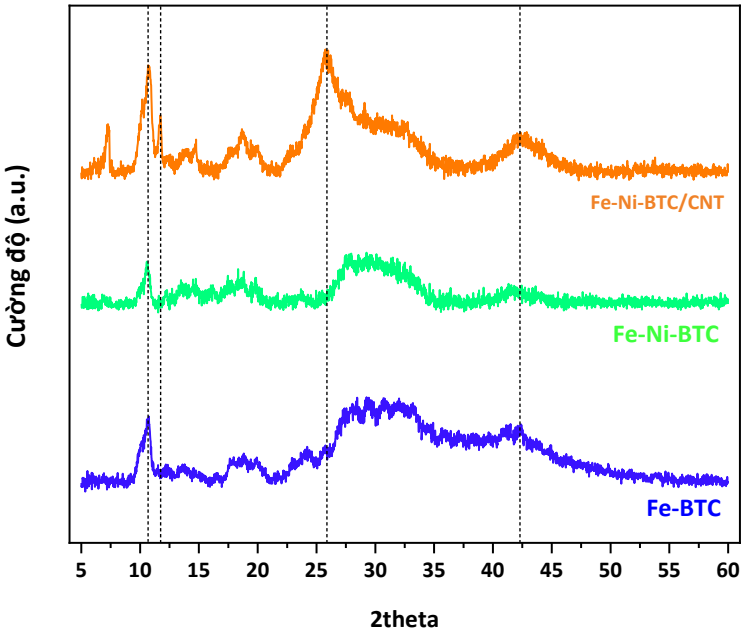
STT	Nguyên tố	Khối lượng %	Tỉ lệ nguyên tố %
1	C	71,41	81,66
2	O	18,39	15,79
3	Si	0,37	0,18
4	Fe	6,71	1,65
5	Ni	2,66	0,62

Kết quả đo phổ FTIR của Fe,Ni-BTC được thể hiện ở hình 3.20. Dải dao động rộng trong khoảng từ 2700 đến 3600 cm^{-1}, tương ứng với các dao động đối xứng và không đối xứng của liên kết O - H từ các phân tử nước được hấp thu trong các mao quản của MOF [144]. Sự có mặt của các phối tử hữu cơ và phối trí của chúng với các

kim loại cũng có thể quan sát trên phổ FTIR, các dải đặc trưng của phối tử hữu cơ và cụm kim loại xuất hiện trên các dải ở 1628 cm^{-1} là đặc điểm của liên kết C = C. Bên cạnh đó, các dải dao động khác trong khoảng từ 1375 đến 1577 cm^{-1} được cho là do các dao động của nhóm carboxylat (-OCO-). Các liên kết phối trí giữa phối tử hữu cơ BTC và các kim loại Fe (Fe-O) và Ni (Ni-O) được quan sát tại 488 cm^{-1} (Fe-O) và 720 cm^{-1} (Ni-O) [145].



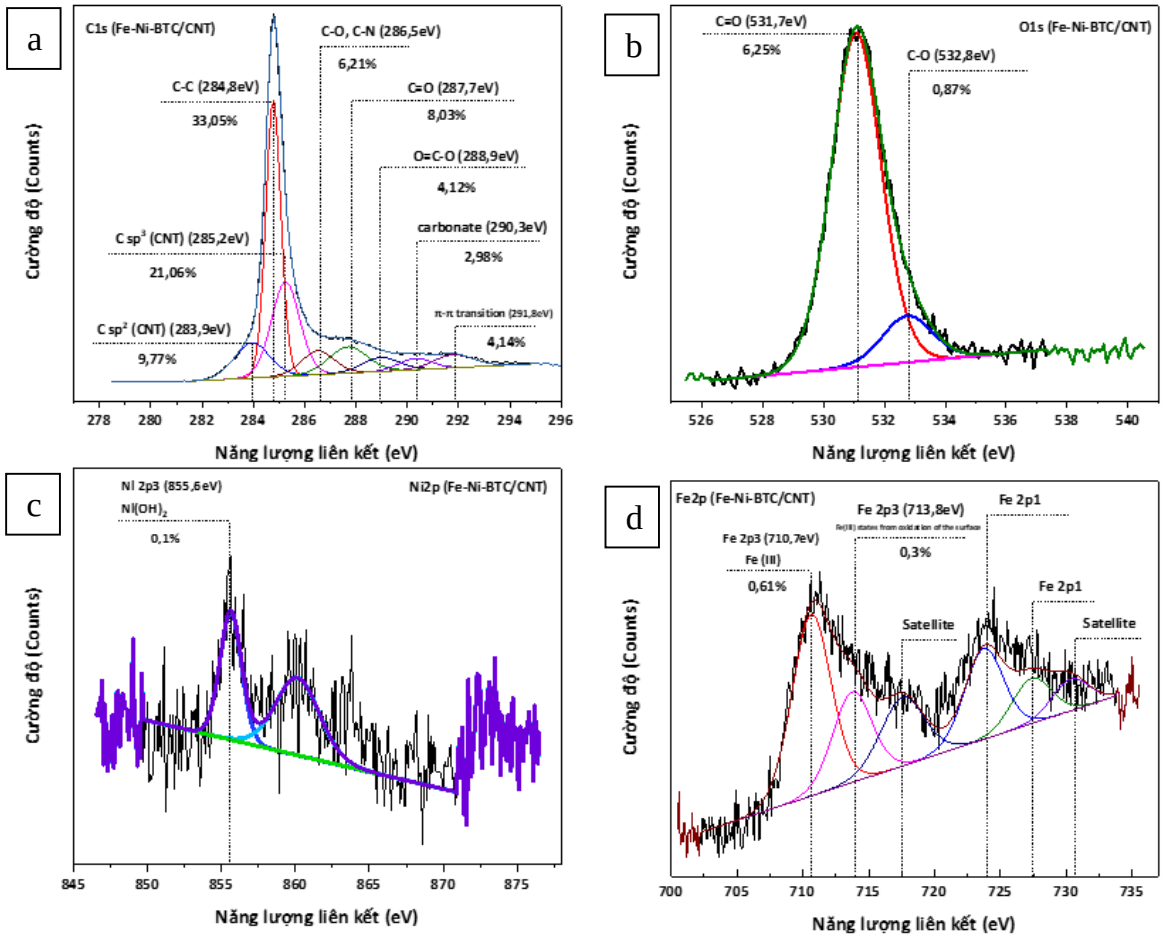
Hình 3. 20. Phổ FTIR của Fe-BTC, Fe,Ni-BTC và Fe,Ni-BTC/CNT



Hình 3. 21. Giản đồ XRD của của Fe-BTC; Fe,Ni-BTC và Fe,Ni-BTC/CNT

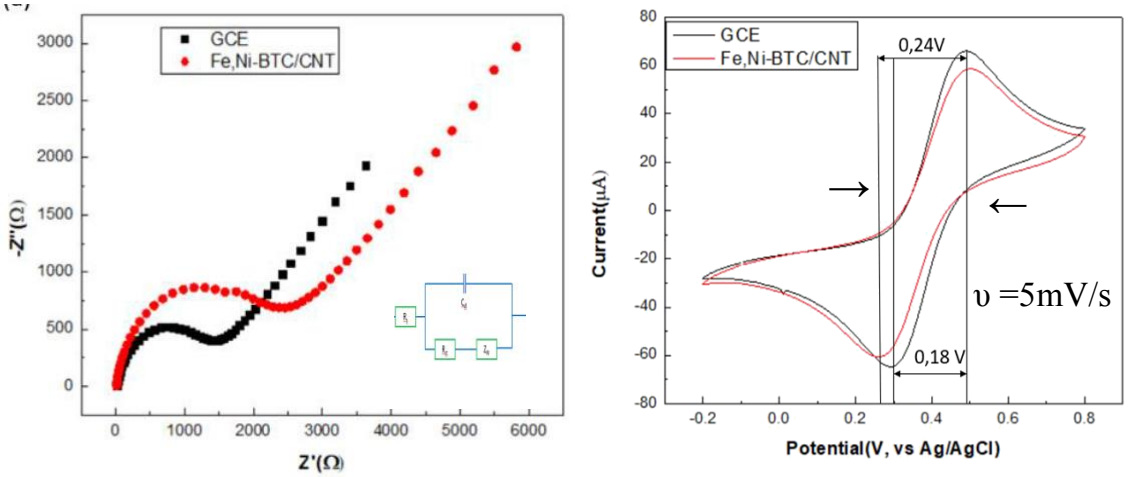
Kết quả đo mẫu XRD (Hình 3.21) cho thấy, các đỉnh ở 2Θ = 11°, 19° phù hợp với Fe-BTC [146], với đỉnh ở 2Θ = 42° phù hợp với Ni-BTC trong Fe,Ni-BTC.

Các trạng thái hóa trị của các nguyên tố trong mẫu Fe,Ni-BTC/CNT được thể hiện thông qua phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS) (Hình 3.22). Kết quả phân tích định lượng tỷ lệ các nguyên tố là C (89,36%), O (7,12%), N (2,51%), Fe (0,91%), và Ni (0,1%). Phổ C1s (Hình 3.22.a) cho thấy cực đại lớn nhất là ở 284,8 eV, xung quanh có nhiều cực đại khác ở nhiều mức năng lượng khác nhau. Cực đại chính của phổ C1s là liên kết C = C và C - C trong các vòng thơm của phối tử hữu cơ, các đỉnh tiếp theo là của các liên kết trong CNT (ở 283,94 eV và 285,25 eV), liên kết C = O (287,68 eV), C - OH (286,51 eV), O=C-O (288,96 eV), carbonat (290,31 eV), π-π transition (291,8 eV). Phổ O1s (Hình 3.22.b) cho thấy đỉnh các liên kết C = O (531,07 eV), C - O (532,75 eV). Phổ Ni2p (Hình 3.22.c) có một đỉnh Ni2p ở 855,62 eV của $Ni(OH)_2$. Phổ Fe2p (Hình 3.22.d) có hai đỉnh chính ở 710,65 eV và 713,75 eV đều là $Fe2p_{3/2}$ của Fe^{3+}.



Hình 3. 22. Phổ XPS của Fe,Ni-BTC/CNT, (a) C1s, (b) O1s, (c) Ni2p, (d) Fe2p

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



Hình 3. 23. Giản đồ EIS và CV của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE và GCE trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ nồng độ 0,1 mM

Đặc trưng điện hóa được khảo sát trong hỗn hợp dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ nồng độ 0,1 mM và dung dịch KCl 1M bằng phương pháp CV và EIS. Đỉnh peak oxi hóa-khử hai điện cực không có sự thay đổi đáng kể.

Kết quả đo điện trở dịch chuyển điện tích ghi nhận trên phổ trở kháng điện hóa EIS (hình 3.23). 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 lớn hơn nhiều so với GCE, hiện tượng này có thể là do Fe có từ tính mạnh khiến dòng điện dịch chuyển bị cản trở hơn.

Bảng 3. 10. Dữ liệu EIS của điện cực Fe,Ni-BTC/CNT và GCE

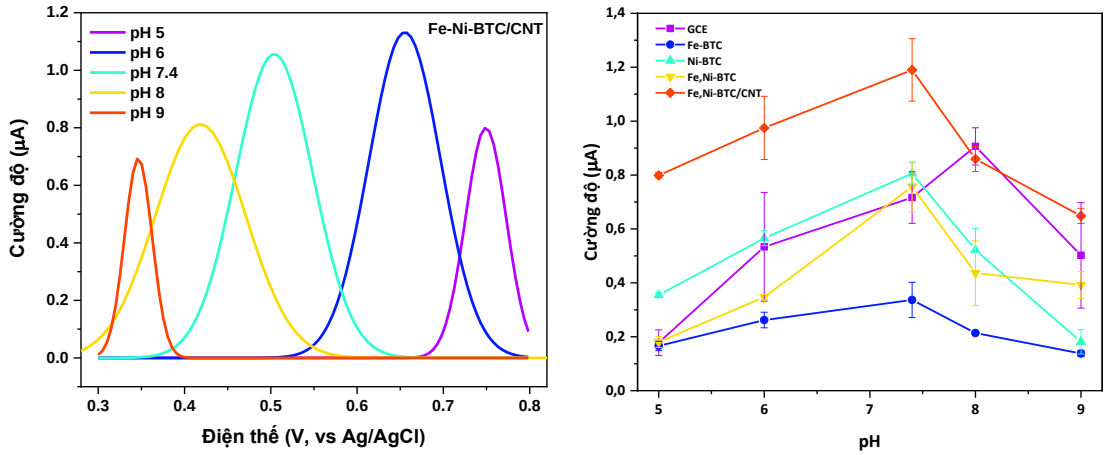
Thông số / Điện cực	R_{CT} (Ω)	CPE (μMho)	W1 (μMho)
Fe,Ni-BTC/CNT	2245,6	$1,32.10^{-6}$	$24,8.10^{-6}$
GCE	1393,6	$3,04.10^{-6}$	$40,4.10^{-6}$

3.2.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến điện cực biến tính Fe,Ni-BTC/CNT/GCE

3.2.4.1. Ảnh hưởng của pH

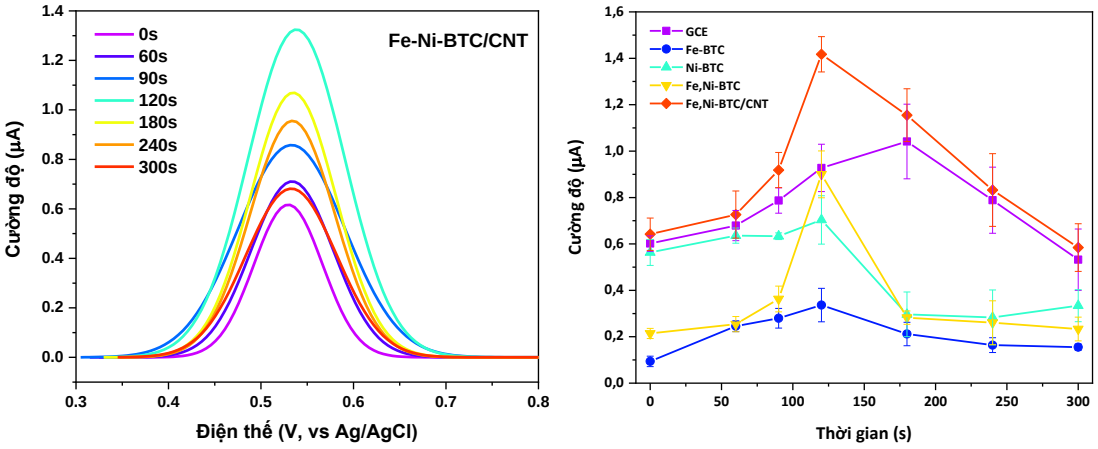
Để thấy được sự ảnh hưởng của pH lên quá trình oxi hóa-khử của BPA trên điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE, ta dùng phép đo DPV với dung dịch BPA 50μM. BPA có hai nhóm hydroxyl trong cấu trúc phân tử, quá trình oxi hóa của BPA được cho là quá trình chuyển dịch của hai electron và hai proton H^+ [84] để tạo thành sản phẩm, nên quá trình oxi hóa BPA bị ảnh hưởng nhiều từ giá trị pH của dung dịch. Từ

đồ thị biểu diễn cường độ peak ở những giá trị pH khác nhau của dung dịch BPA (Hình 3.24) ta thấy điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE tăng dần từ pH5 đến pH7,4 và sau đó giảm từ pH7,4 đến pH9, qua đó thấy rằng giá trị pH tối ưu của dung dịch BPA để dùng cho điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE là khoảng pH = 7,4.



Hình 3. 24. Đồ thị biểu diễn cường độ dòng peak của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE và GCE tại các pH khác nhau của dung dịch chứa BPA 50µM

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



Hình 3. 25. Đồ thị biểu diễn cường độ dòng peak của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE và GCE tại thời gian hấp phụ khác nhau trong dung dịch chứa BPA 50µM

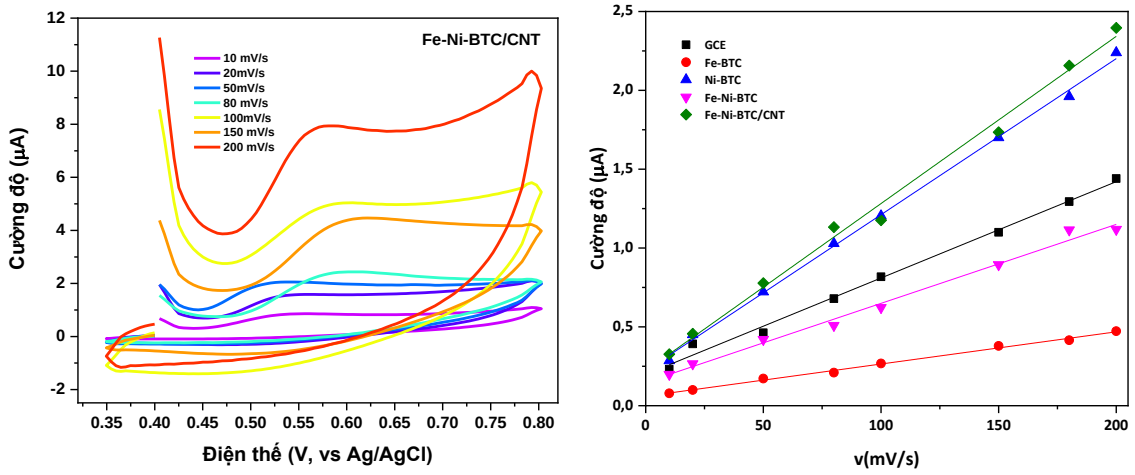
Kết quả khảo sát từ hình 3.25 cho thấy, tại các thời điểm quét từ 0 đến 120 giây thì tín hiệu dòng peak của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE tăng dần và tín hiệu cao nhất là ở 120 giây sau đó giảm dần ở 180 giây đến 300 giây, điện cực GCE cũng gần như vậy, nhưng tín hiệu dòng cao nhất ghi nhận là ở 180 giây. Điều đó cho thấy rằng khi thời gian hấp phụ BPA trên điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE là 120 giây những phản

ứng trên bề mặt điện cực diễn ra ổn định nhất. Chứng tỏ thời gian hấp phụ tối ưu của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE là ở 120 giây.

3.2.4.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ quét, dùng phương pháp CV để khảo sát hai điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE và GCE trong dung dịch BPA 50 µM với tốc độ quét thế tăng dần từ 10 mV/s đến 200 mV/s.

Kết quả khảo sát khi thay đổi tốc độ quét ở hai điện cực (Hình 3.26) đều cho thấy cường độ dòng I tăng theo tốc độ quét, và I tăng tuyến tính với v ở cả hai điện cực (Các điện cực khác dùng để so sánh). Từ đó cho thấy, đây là quá trình động học hấp phụ. Ngoài ra độ dốc I - v của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE cao hơn so với điện cực GCE chứng tỏ khi điện cực GCE được biến tính bởi Fe,Ni-BTC/CNT đã làm thay đổi tốc độ phản ứng oxi hóa BPA trên bề mặt điện cực, kết quả ghi nhận tốc độ phản ứng và tín hiệu điện hóa đo được đều tăng lên đáng kể. Qua đó thấy rằng, tốc độ quét cũng đã ảnh hưởng tới các quá trình điện hóa trên điện cực.



Hình 3. 26. Phổ CV ghi trên điện cực Fe-Ni-BTC/CNT trong dung dịch PBS 0,1M chứa BPA 50 µM và đường chuẩn I – v (ở dòng peak oxi hóa) với điện cực biến tính khác nhau

3.2.5. Tín hiệu điện hóa của BPA trên điện cực biến tính Fe,Ni-BTC/CNT/GCE

Tín hiệu điện hóa được đo trong dung dịch BPA 2 µM ở pH 8,0 và thời gian làm giàu BPA trên bề mặt điện cực được cố định ở 120 giây. Kết quả đo được thể hiện trên bảng 3.11. Từ kết quả cho thấy, tín hiệu điện hóa được cải thiện rất đáng kể (tăng từ 1,1 đến 3,4 lần) khi các điện cực được biến tính lần lượt bằng Fe-BTC; Ni-

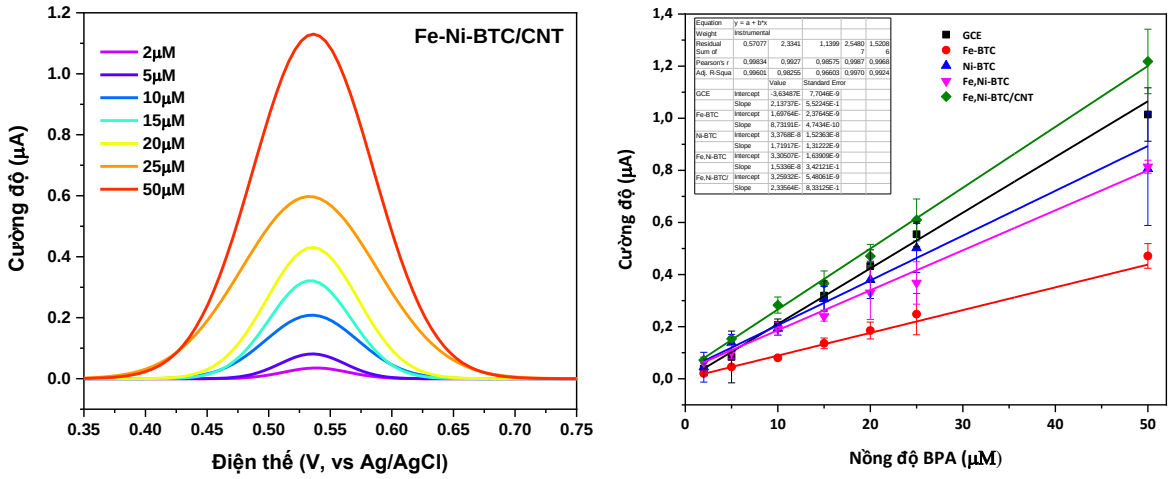
BTC; Fe,Ni-BTC và Fe,Ni-BTC/CNT. Như vậy, có thể thấy được vai trò của MOF hai kim loại và CNT có khả năng hấp phụ tốt và tính dẫn điện cao đã làm tăng hiệu suất cảm biến.

Bảng 3. 11. Dòng đỉnh peak của BPA trên điện cực biến tính

STT	Vật liệu	Dòng đỉnh peak (µA)
1	Fe-BTC	0,02051
2	Ni-BTC	0,04453
3	Fe,Ni-BTC	0,06396
4	Fe,Ni-BTC/CNT	0,07150

3.2.6. Xây dựng đường chuẩn và xác định các thông số hoạt động của điện cực biến tính bởi hệ Fe,Ni-BTC/CNT

Để xây dựng đường chuẩn và xác định các thông số hoạt động của cảm biến sử dụng phương pháp DPV. Phương pháp này cho tín hiệu rõ ràng, thời gian hấp phụ và pH của dung dịch BPA đã được tối ưu như đã trình bày ở trên (pH 7,4, thời gian hấp phụ 120 giây) và dải nồng độ đo của BPA là từ 2-50 µM.



Hình 3. 27. Phổ DPV ghi trên điện cực Fe-Ni-BTC/CNT và đường chuẩn I-C của các điện cực biến tính và GCE

Đường chuẩn của điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE và GCE như trên hình 3.27, cho thấy cường độ dòng tăng tuyến tính ở khoảng nồng độ BPA từ 2 - 50 µM của cả 2 loại điện cực theo phương trình: I (µA) = 0,0236C_{BPA} (µM) + 0,0242 (R^2 = 0,9982) với giới hạn phát hiện (LOD) là 0,7 µM và độ nhạy là 0,334 µA.μM^{-1}.cm^{-2} đối với điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE, và I (µA) =0,0206C_{BPA} (µM) + 0,0042 (R^2 =

0,9963) với giới hạn phát hiện là 0,82 µM, độ nhạy là 0,294 $\mu A.\mu M^{-1}.cm^{-2}$ đối với điện cực GCE. Từ những số liệu tính toán được, ta thấy việc sử dụng Fe,Ni-BTC/CNT để biến tính điện cực GCE đã giúp cải thiện độ nhạy tín hiệu của BPA. Do Fe,Ni-BTC/CNT là một vật liệu composite có độ xốp cao, diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng dẫn điện tốt của CNT đã làm cho hiệu suất cảm biến của điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE được cải thiện tốt hơn so với điện cực GCE. Qua các kết quả thu được từ độ nhạy, giới hạn phát hiện của Fe,Ni-BTC/CNT/GCE cho thấy những tín hiệu khả quan nhưng vẫn cần được cải thiện nhiều về độ ổn định và độ nhạy trong các phép đo điện hóa.

Bảng 3. 12. So sánh đường chuẩn của điện cực biến tính bởi các vật liệu

STT	**Vật liệu**	**Đường chuẩn**	**LOD (µM)**	**Độ nhạy ($\mu A.\mu M^{-1}.cm^{-2}$)**
1	Fe,Ni-BTC	I = 0,0158C + 0,0220 R^2 = 0,9948	0,86	0,221
2	GCE	I = 0,0206C + 0,0042 R^2 = 0,9957	0,82	0,294
3	Fe,Ni-BTC/CNT	I = 0,0236C + 0,0242 R^2 = 0,9982	0,7	0,334
4	Ni-BTC	I = 0,0157C + 0,0534 R^2 = 0,9833	1,07	0,224
5	Fe-BTC	I = 0,0096C - 0,0039 R^2 = 0,9975	1,49	0,137

3.2.7. Đánh giá độ lặp, độ ổn định của điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE

Để kiểm tra độ ổn định và tính lặp lại của điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE, đã áp dụng phương pháp vôn-ampe xung vi phân (DPV) để đo tín hiệu của điện cực ở cùng điều kiện cho cả hai trường hợp. Thứ nhất là đo độ lặp lại lần lượt 5 điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE trong dung dịch BPA 5 µM cho kết quả RSD là 9,49% (Bảng 3.13). Kết quả cho thấy độ lặp lại của điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE được chế tạo cùng một ngày khá tốt. Tương tự, sau mỗi ngày đo một điện cực cùng với dung dịch BPA ban đầu, kết quả RSD thu được là 14,67% (Bảng 3.14). Điều đó cho thấy, độ ổn định của điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE chưa cao, hiện tượng này có thể do tác động

của nhiệt độ, độ ẩm không khí đã ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ chất phân tích và độ dẫn của điện cực biến tính.

Bảng 3. 13. Tính lặp lại của điện cực phủ Fe,Ni-BTC/CNT trong BPA 5µM

Số lần	**Lần 1**	**Lần 2**	**Lần 3**	**Lần 4**	**Lần 5**
I (A)	$1{,}20.10^{-7}$	$1{,}10.10^{-7}$	$9{,}73.10^{-8}$	$9{,}65.10^{-8}$	$1{,}02.10^{-7}$
RSD	9,49%				

Bảng 3. 14. Độ ổn định của điện cực phủ Fe,Ni-BTC/CNT trong BPA 5µM

Các ngày	**Ngày 1**	**Ngày 2**	**Ngày 3**	**Ngày 4**	**Ngày 5**
I (A)	$1{,}20.10^{-7}$	$1{,}07.10^{-7}$	$1{,}01.10^{-7}$	$9{,}23.10^{-8}$	$8{,}11.\ 0^{-8}$
RSD	14,67%				

3.2.8 Kết quả phân tích mẫu đối chứng giữa điện cực Fe,Ni-BTC/CNT/GCE và phương pháp HPLC

Để đánh giá độ tin cậy của điện cực biến tính, tiến hành tạo mẫu và phân tích đối chứng với phương pháp HPLC, kết quả cụ thể được thể hiện trong bảng 3.15.

Bảng 3. 15. So sánh kết quả đo BPA bằng cảm biến 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	4,08	81,60	4,42	88,40
10	10,14	101,40	9,28	92,80
15	14,19	94,60	15,37	102,47

Từ kết quả trên bảng 3.15 cho thấy, hàm lượng BPA khi đo bằng cảm biến điện hóa Fe,Ni-BTC/CNT/GCE và phân tích đối chứng bằng phương HPLC cho kết quả tương đồng, cảm biến điện hóa chế tạo có độ thu hồi được tìm thấy trong khoảng 81,60 đến 101,40 %. Khi đo mẫu trên thiết bị HPLC cho độ thu hồi trong khoảng 88,40 đến 102,47 %.

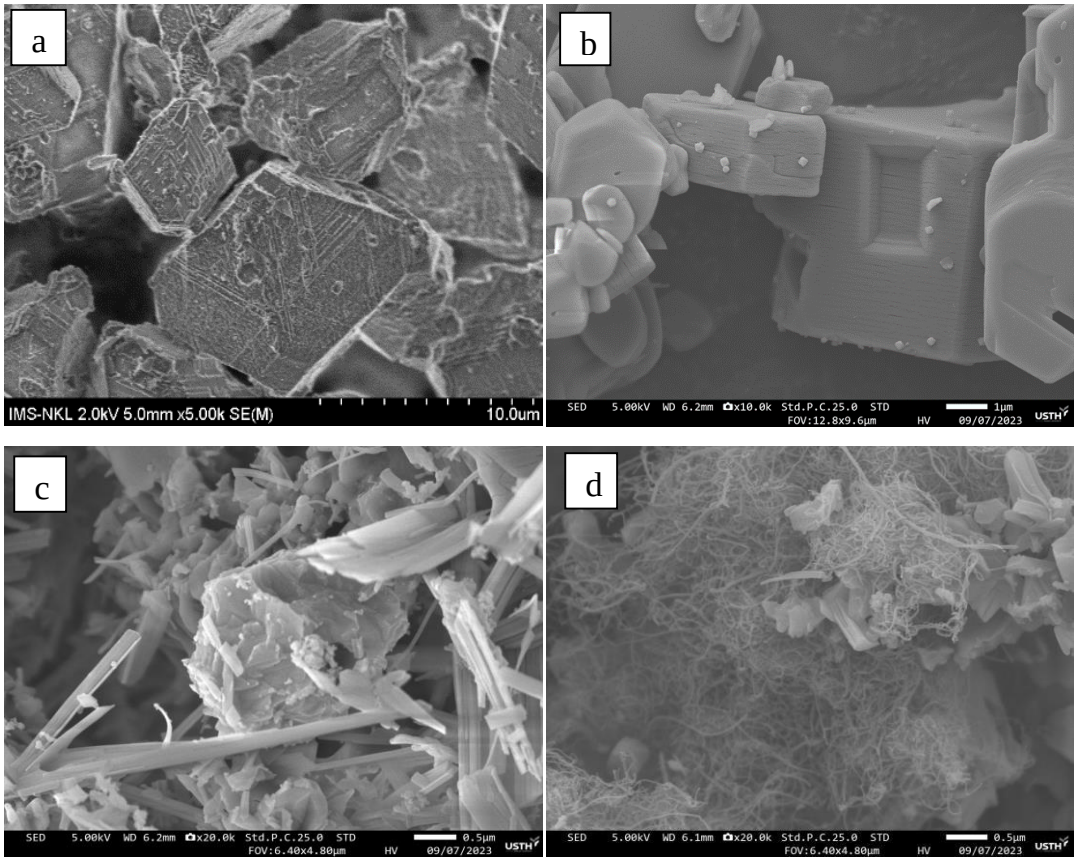
3.3. Kết quả tổng hợp và ứng dụng của hệ vật liệu Cu,Ni-BTC/CNT

Nhằm mở rộng khả năng ứng dụng các loại vật liệu khác nhau để biến tính điện cực phát hiện BPA bằng phương pháp điện hóa, một vật liệu khung cơ kim hai

kim loại khác cũng đã được tổng hợp và thử nghiệm, trong đó ion kim loại Fe được thay bằng ion kim loại Cu. Chi tiết về vật liệu và khả năng phát hiện BPA trong nước được trình bày dưới đây.

3.3.1. Đặc tính hình thái của vật liệu

Hệ vật liệu Cu,Ni-BTC/CNT được tổng hợp như trình bày trong các mục 2.2.2 và 2.2.3. Kết quả đo ảnh SEM của các mẫu vật liệu Ni-BTC; Cu-BTC; Cu,Ni-BTC và Cu,Ni-BTC/CNT được thể hiện như trên Hình 3.28.



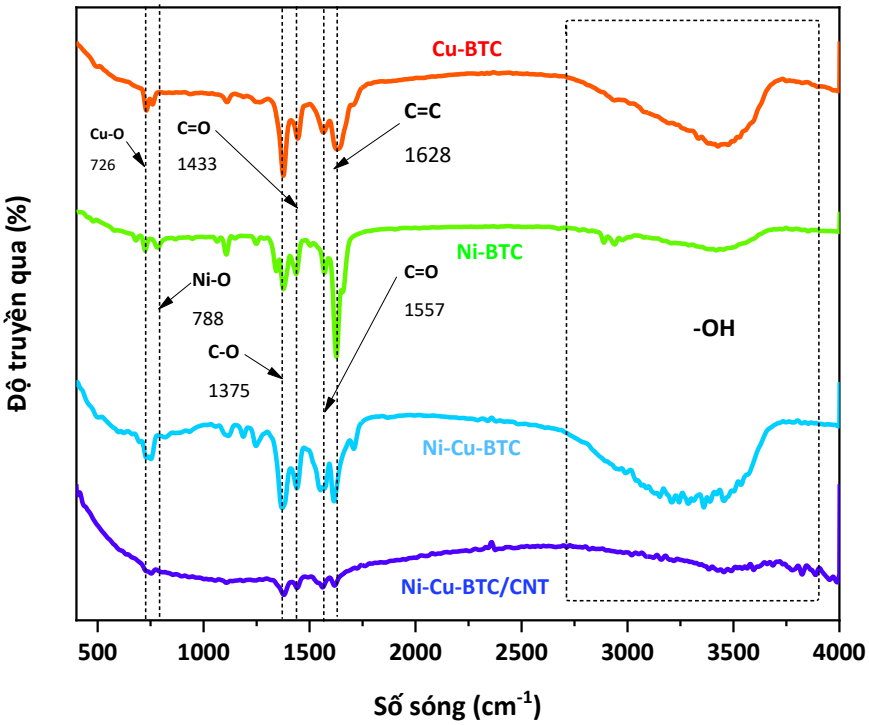
Hình 3. 28. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu Cu-BTC (a), Ni-BTC (b), Cu,Ni-BTC (c) và Cu,Ni-BTC/CNT (d)

Từ kết quả đo SEM của các vật liệu cho thấy, vật liệu Cu-BTC có dạng các khối hình bát diện có kích thước khoảng 2 µm, vật liệu Cu-BTC chế tạo là các tinh thể có độ xốp khá cao. Tinh thể Ni-BTC có dạng hình khối với kích thước 2-5 µm. Trong khi đó, Với ảnh SEM của Cu,Ni-BTC cho thấy có sự xuất hiện đồng thời của Cu-BTC và Ni-BTC; kích thước, hình dạng của Cu,Ni-BTC cũng phụ thuộc nhiều vào tỷ lệ Cu/Ni. Ảnh SEM của vật liệu Cu,Ni-BTC. Ảnh SEM của vật liệu Cu,Ni-BTC giống như quả cầu gai được phủ bên ngoài là những tinh thể Cu-BTC.

Ảnh SEM của vật liệu Cu,Ni-BTC/CNT thể hiện sự có mặt đồng thời của vật liệu Cu,Ni-BTC và các sợi CNT. Kích thước của CNT có đường kính khoảng 20-30 nm còn của các tinh thể Cu,Ni-BTC cỡ 1 µm.

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

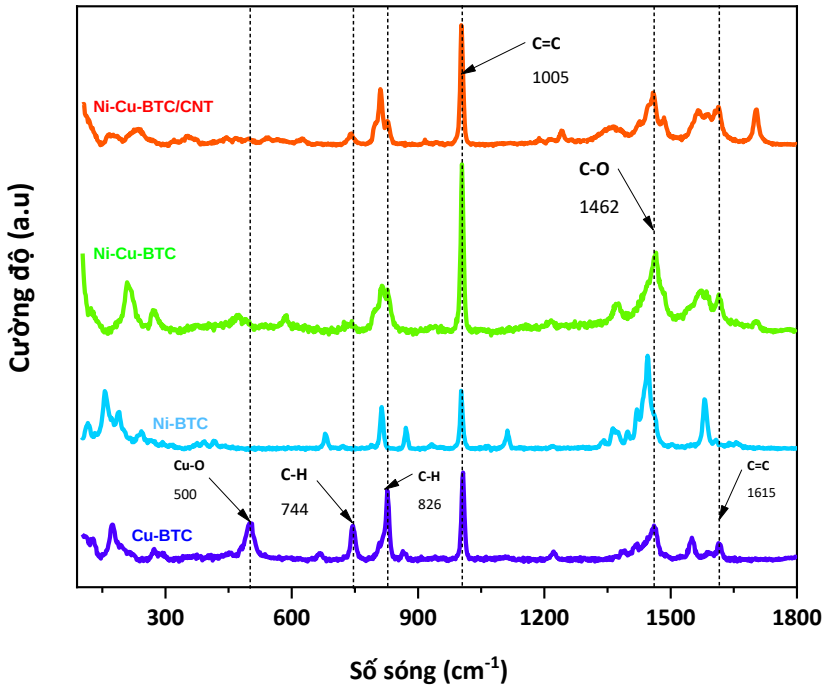
Phổ FTIR được ứng dụng để dự đoán cấu trúc và các nhóm chức của vật liệu. Kết quả trên hình 3.29 cho thấy, dải dao rộng trong khoảng từ 2700 đến 3700 cm^{-1}, tương ứng với các dao động đối xứng và không đối xứng của liên kết O - H từ các phân tử nước được hấp thu trong các lỗ xốp của vật liệu MOF [144]. Ngoài ra, trên phổ FTIR được quan sát là các dải đặc trưng của phối tử hữu cơ và kim loại. Cụ thể, đỉnh rộng ở khoảng 3400 cm^{-1} có thể được gán cho là các nhóm hydroxyl trong phối tử hữu cơ, dải ở 1628 cm^{-1} là đặc điểm của nhóm dao động C = C, các dao động ở 1375 cm^{-1}, 1433 cm^{-1} và 1557 cm^{-1} có thể được gán cho các liên kết trong nhóm cacboxylat. Các liên kết Cu (Cu-O), Ni (Ni-O) giữa nguyên tố kim loại và phối tử hữu cơ BTC được quan sát tại 726 cm^{-1} (Cu-O) và 788 cm^{-1} (Ni-O).



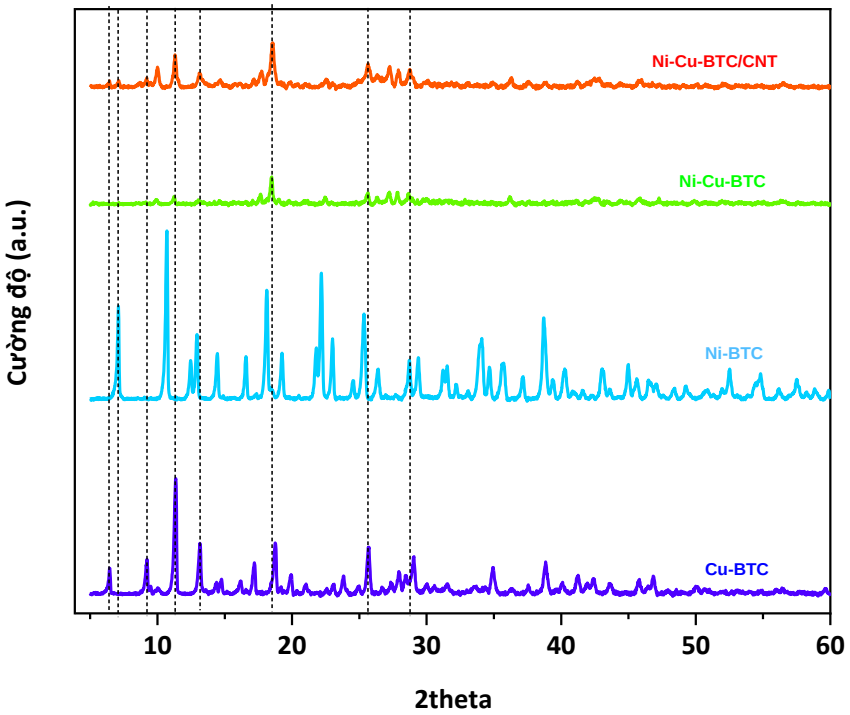
Hình 3. 29. Phổ FTIR của Cu-BTC; Ni-BTC; Cu,Ni-BTC; Cu,Ni-BTC/CNT

Phổ Raman hiển thị các đặc điểm cấu trúc liên quan đến phối tử hữu cơ và sự liên kết của chúng với các tâm kim loại. Kết quả (Hình 3.30) cho thấy, 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-O_2 (1462 cm^{-1}). Dải ở 500 cm^{-1} được gán cho liên kết Cu-O.



Hình 3. 30. Phổ Raman của Ni-BTC; Cu-BTC; Cu,Ni-BTC; Cu,Ni-BTC/CNT



Hình 3. 31. Giản đồ XRD của các vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được nghiên cứu khảo sát qua kết quả đo nhiễu xạ tia X (Hình 3.31). Hai đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể Ni-BTC xuất hiện ở

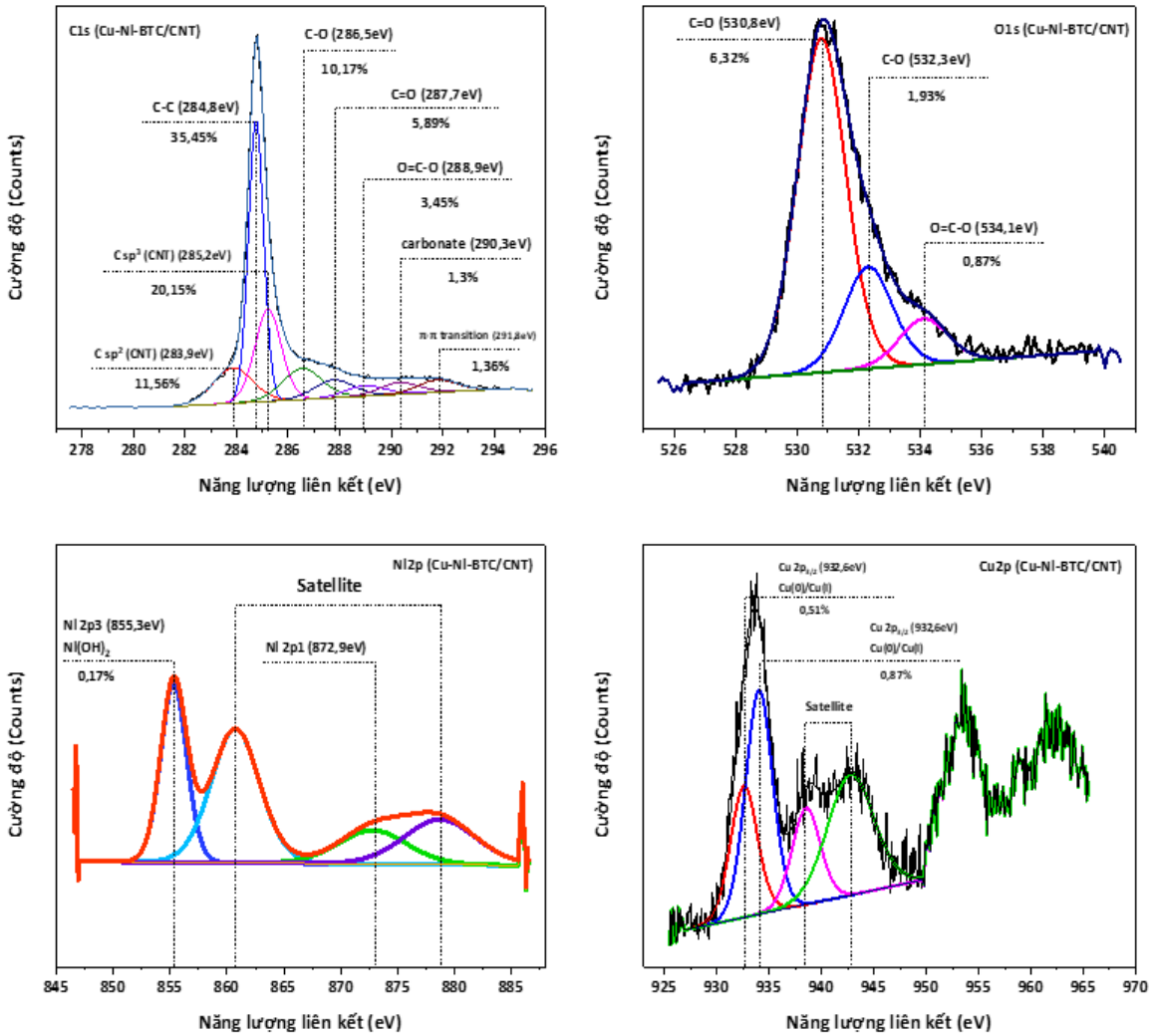
các góc 7° và 12°. Ngoài ra, tín hiệu nhiễu xạ trở nên rộng hơn khi có CNT và sự kết hợp giữa 2 kim loại khiến cho một số nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể Ni-BTC và Cu-BTC bị mất đi.

Để xác định thành phần và tỉ lệ các nguyên tố trong mẫu vật liệu nghiên cứu, đã tiến hành ứng dụng phương pháp quang điện tử để đo mẫu. Kết quả đo XPS (Hình 3.32) cho thấy rõ sự có mặt của các nguyên tố (C, O, Cu, Ni) cũng như thành phần nguyên tố gần như dự đoán và gần tương ứng với tỉ lệ tiền chất ban đầu, thành phần và tỉ lệ các nguyên tố cụ thể được trình bày trong Bảng 3.16.

Bảng 3. 16. Kết quả phân tích XPS của các vật liệu

	Nguyên tố	**Vật liệu**			
		Cu,Ni-BTC/CNT	Cu,Ni-BTC	Cu-BTC	Ni-BTC
Thành phần 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

Kết quả phân tích định lượng tỷ lệ các nguyên tố là C (89,33%), O (9,12%), Cu (1,38%) và Ni (0,17%). Năng lượng liên kết của C1, O1s, Cu2p và Ni2p được thể hiện trong Hình 3.32. Phổ đã phân rã cho thấy, năng lượng liên kết tương ứng với C=C/C-C (284,8 eV), C-OH (286,5 eV), C=O (287,7 eV), O=C-O (288,9eV). Ngoài ra, phổ C1s cũng cho thấy sự xuất hiện các nguyên tử C lai hóa sp^2 (283,9eV) và sp^3 (285,2eV) của CNT, đồng thời cũng có phần nhỏ của nhóm carbonate (290,3eV) và liên kết π-π của mạch carbon (291,8eV). Phổ Cu2p cho thấy năng lượng liên kết được quy cho $Cu2p_{3/2}$ trong đó một đỉnh ở 932,6eV là ở trạng thái chuyển hóa giữa Cu(0)/Cu(I) còn một đỉnh ở 934eV được cho là ứng với trạng thái Cu(II) cụ thể là CuO. Đồng thời phổ có xuất hiện hai đỉnh liên kết ứng với đặc điểm của ion Cu^{2+}. Phổ có độ phân giải cao của Ni2p cũng hiển thị hai đỉnh liên kết với các ion Ni^{2+} ở 872,9 eV ($Ni\ 2p_{1/2}$) và 855,3 eV ($Ni\ 2p_{3/2}$), Ni^{2+} tồn tại dưới dạng $Ni(OH)_2$.

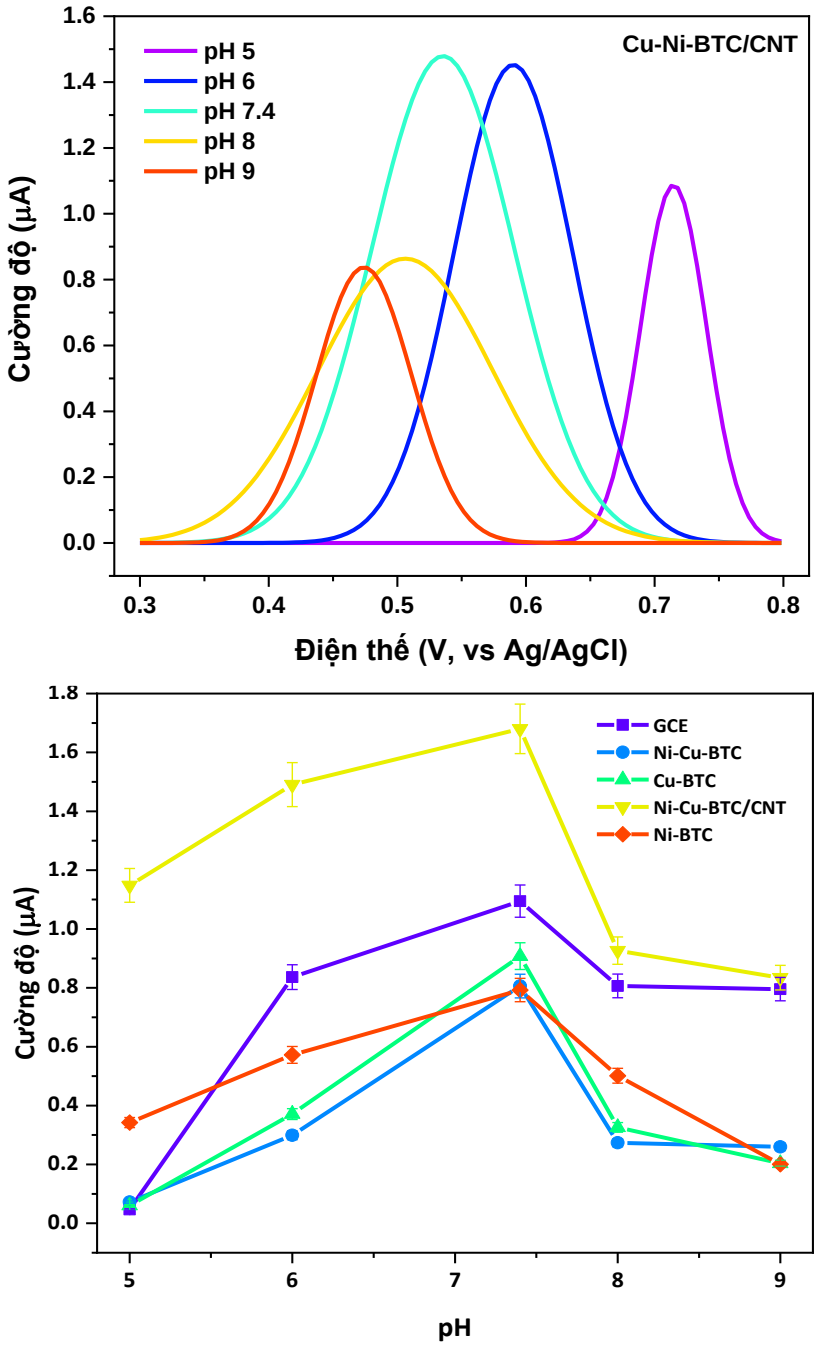


Hình 3. 32. Phổ C1s, O1s, Cu2p và Ni2p của Cu,Ni-BTC/CNT

3.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt động của điện cực biến tính bởi hệ Cu,Ni-BTC/CNT

3.3.3.1. Ảnh hưởng của pH

Khảo sát sự ảnh hưởng của pH trong quá trình oxi hóa - khử BPA trên điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE và GCE, ta dùng phép đo DPV với dung dịch BPA 50 µM trong BPS 0,1M. Như đã đề cập ở trên, BPA có hai nhóm hydroxyl trong phân tử và quá trình oxi hóa của BPA được cho là quá trình chuyển dịch của hai electron và hai proton H^+ [84] để tạo thành sản phẩm nên quá trình oxi hóa BPA bị ảnh hưởng nhiều từ chỉ số pH của dung dịch.



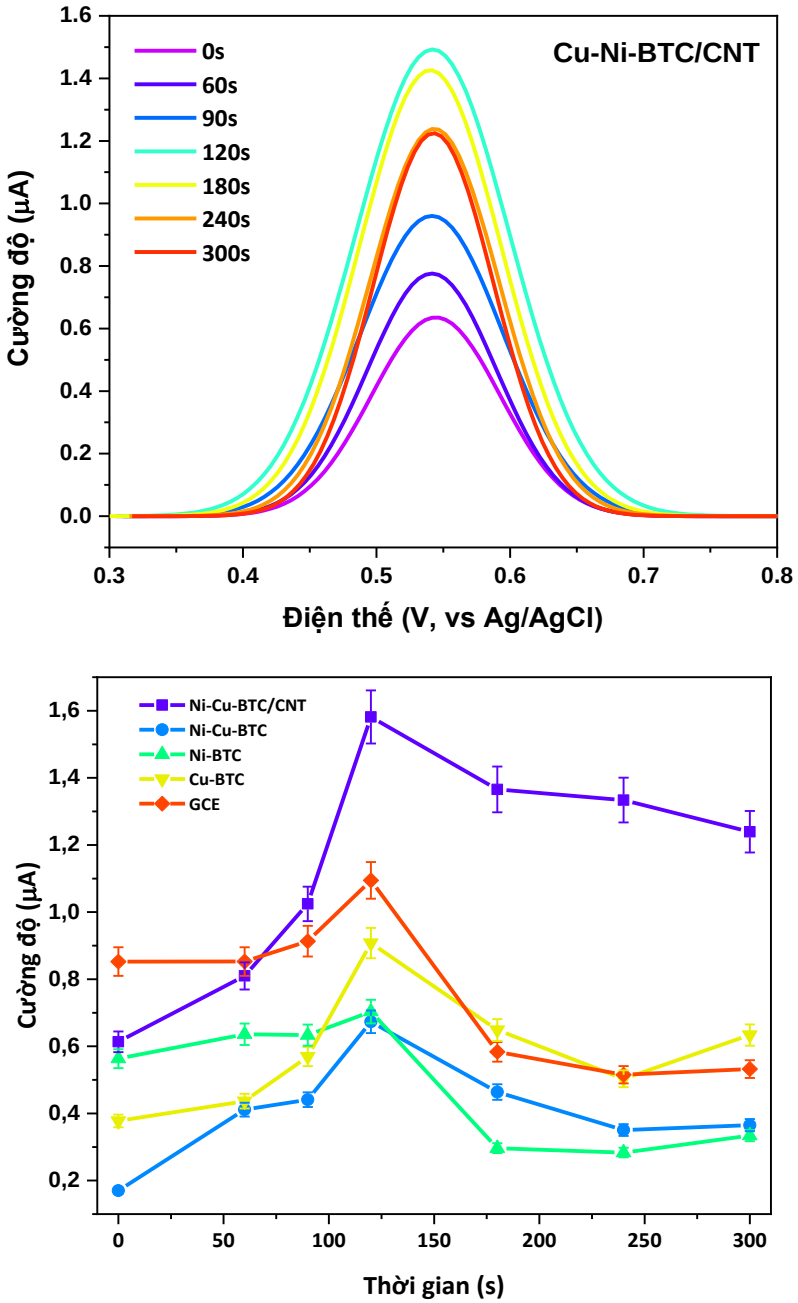
Hình 3. 33. Đồ thị biểu diễn cường độ peak của GCE biến tỉnh bởi các vật liệu và GCE tại các pH khác nhau trong dung dịch BPS 0,1M chứa BPA 50µM

Đồ thị hình 3.33 biểu diễn cường độ dòng peak của các điện cực khi đo dung dịch BPA 50 µM. Kết quả cho thấy trên điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE, khi pH tăng dần từ 5 - 7,4, dòng đạt tín hiệu cao nhất ở pH = 7,4 và sau đó giảm khi pH tăng từ 7,4 - 9. Tương tự, trên điện cực GCE, khi pH tăng dần từ 5 -7,4, dòng đạt tín hiệu cao nhất ở pH = 7,4 và giảm khi pH tăng từ 7,4 - 9. Qua đó thấy rằng, tại pH = 7,4 thì cường độ tín hiệu là tốt nhất. Vì vậy, ta sử dụng pH tối ưu của BPA để dùng cho điện

cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE là pH = 7,4.

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

Thời gian hấp phụ là một thông số quan trọng ảnh hưởng đến các tín hiệu điện hóa được ghi lại trong quá trình oxy hóa điện hóa của các chất phân tích trên bề mặt điện cực.

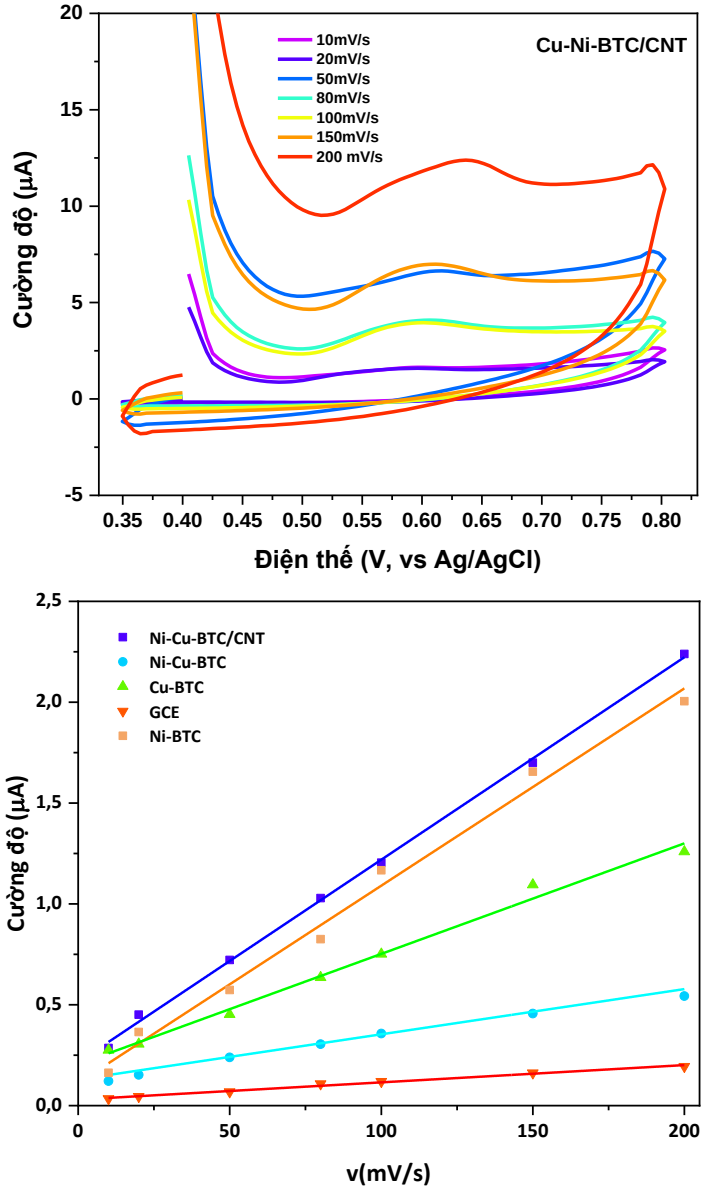


Hình 3. 34. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ BPA trên bề mặt điện cực

Từ kết quả trên hình 3.34 cho thấy, tại các thời điểm từ 0-120 giây thì tín hiệu dòng peak của BPA trên điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE tăng dần và tín hiệu cao

nhất là ở thời gian 120 giây sau đó tín hiệu giảm dần ở 180-300 giây. Qua số liệu trên, cho thấy thời gian làm giàu tối ưu đối với điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE khi phân tích BPA là 120 giây. Hiện tượng trên có thể do sự hấp phụ BPA vào cấu trúc xốp của Cu,Ni-BTC/CNT đạt độ bão hòa sau 120 giây. Trong thời gian dài hơn, nồng độ cục bộ cao của các phân tử hữu cơ có thể một phần dẫn đến tắc nghẽn bề mặt khiến khả năng hấp phụ BPA bị giảm. Như vậy, thời gian tối ưu được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo của điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE là ở 120 giây.

3.3.3.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét



Hình 3. 35. Phổ CV ghi trên điện cực Cu,Ni-BTC/CNT trong dung dịch PBS 0,1M chứa BPA 50 µM và đường chuẩn I - v (ở dòng peak oxi hóa) với điện cực biến tính khác nhau

Động học quá trình oxy hóa điện hóa của BPA trên điện cực biến tính Cu,Ni-BTC/CNT/GCE được nghiên cứu trong PBS 0,1M chứa BPA 50 µM ở các tốc độ quét khác nhau từ 10 đến 200 mV/s (Hình 3.35). Giá trị pH tối ưu là 7,4 và thời gian tích lũy là 120 giây đã được chọn. Dòng điện cực đại oxy hóa tăng tuyến tính với tốc độ quét như sau: Ipa (µA) = 0,0098 × v (mV/s) + 0,1123 (R^2 = 0,9904). Như vậy, đây là quá trình động học được kiểm soát bằng sự hấp phụ. Động học tương tự cũng được quan sát thấy trên điện cực GCE, với phương trình sau: Ipa (µA) = 0,0009 × v (mV/s) + 0,0297 (R^2 = 0,9898).

Bên cạnh đó, kết quả khảo sát cũng cho thấy, khi thay đổi tốc độ quét, cường độ dòng I ở cả hai điện cực đều tăng theo tốc độ quét, và I tăng tuyến tính với v ở cả 2 điện cực, chứng tỏ khẳng định đây là quá trình động học hấp phụ. Ngoài ra độ dốc I-v của Cu,Ni-BTC/CNT/GCE cao hơn so với điện cực GCE, đồng nghĩa là việc khi điện cực GCE có sự xuất hiện của Cu,Ni-BTC/CNT trên bề mặt đã làm thay đổi tốc độ phản ứng oxi hóa của BPA, tốc độ phản ứng oxi hóa và tín hiệu ghi nhận được đều tăng lên đáng kể. Qua đó thấy rằng tốc độ quét cũng đã ảnh hưởng tới các quá trình điện hóa trên điện cực.

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

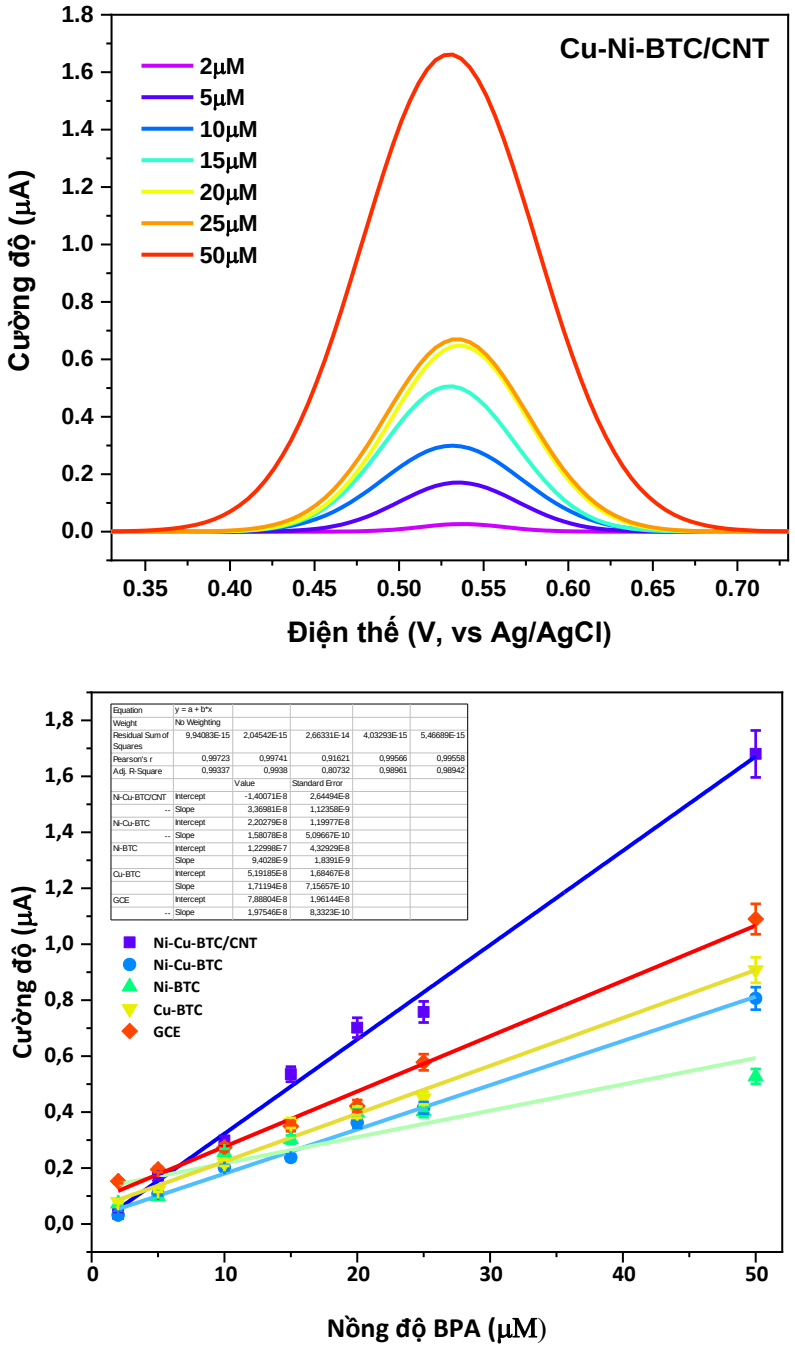
Tín hiệu điện hóa của các điện cực biến tính được đo trong dung dịch BPA 5µM ở pH 7,4. Thời gian tích lũy được cố định ở mức 120 giây (Bảng 3.17). Từ kết quả khảo sát có thể thấy rằng, tín hiệu điện hóa tốt nhất trên điện cực Cu,Ni-BTC/GCE lớn hơn từ 1,4 đến 1,7 lần các điện cực còn lại.

Bảng 3. 17. Dòng đỉnh peak của BPA trên điện cực biến tính bởi hệ Cu,Ni-BTC/CNT

STT	Vật liệu	Dòng đỉnh peak (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. Xây dựng đường chuẩn và xác định các thông số hoạt động của điện cực biến tính bởi hệ Cu,Ni-BTC/CNT

Để xây dựng đường chuẩn và xác định các thông số hoạt động của cảm biến, sử dụng phương pháp DPV. Phương pháp này cho tín hiệu một cách rõ ràng, thời gian và pH của dung dịch BPA đã được khảo sát ở điều kiện tối ưu và dải nồng độ đo của BPA là từ 2-50 µM.



Equation	y = a + b*x				
Weight	No Weighting				
Residual Sum of Squares	9,94083E-15	2,04542E-15	2,66331E-14	4,03293E-15	5,46689E-15
Pearson's r	0,99723	0,99741	0,91621	0,99566	0,99558
Adj. R-Square	0,99337	0,9938	0,80732	0,98961	0,98942
		Value	Standard Error		
Ni-Cu-BTC/CNT	Intercept	-1,40071E-8	2,64494E-8		
--	Slope	3,36981E-8	1,12358E-9		
Ni-Cu-BTC	Intercept	2,20279E-8	1,19977E-8		
--	Slope	1,58078E-8	5,09667E-10		
Ni-BTC	Intercept	1,22998E-7	4,32929E-8		
	Slope	9,4028E-9	1,8391E-9		
Cu-BTC	Intercept	5,19185E-8	1,68467E-8		
	Slope	1,71194E-8	7,15657E-10		
GCE	Intercept	7,88804E-8	1,96144E-8		
--	Slope	1,97546E-8	8,3323E-10		

Hình 3. 36. Phổ DPV ghi trên điện cực Cu,Ni-BTC/CNT và đường chuẩn I-C của các điện cực biến tính và GCE

Như được hiển thị trong hình 3.36, dòng điện cực đại thể hiện mối tương quan tuyến tính tốt với nồng độ BPA từ 2 - 50 µM. Phương trình hồi quy như sau: I (µA) = 0,0337 × C_{BPA} (µM) – 0,0140 (R^2 = 0,9945) với giới hạn phát hiện là 0,5 µM và độ nhạy là 0,481 µA $\mu M^{-1}cm^{-2}$ đối với điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE.

Bảng 3. 18. So sánh đường chuẩn của cảm biến biến tính bởi các vật liệu khác nhau

STT	Vật liệu	Đường chuẩn	LOD (µM)	Độ nhạy ($\mu A.\mu M^{-1}.cm^{-2}$)
1	Cu,Ni-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, sự xuất hiện CNT có tính dẫn điện cao trong vật liệu composite Cu,Ni-BTC/CNT đã nâng cao độ nhạy của cảm biến đối với BPA lên 2,1 lần.

3.3.6. Đánh giá độ lặp, độ ổn định của điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE

Để đánh giá độ ổn định và tính lặp lại của điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE, đã áp dụng phương pháp vôn-ampe xung vi phân (DPV) để đo tín hiệu của các điện cực ở cùng điều kiện và ở hai trường hợp. Thứ nhất là đo độ lặp lại liên tiếp lần lượt 5 điện cực biến tính bởi Cu,Ni-BTC/CNT trong dung dịch BPA 5 µM, kết quả khảo sát có độ lặp RSD là 13,5%. Bảng 3.19 cho thấy độ lặp lại ổn định của điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE được tạo ra cùng một ngày với dung dịch BPA nồng độ 5 µM. Tiếp theo, sau mỗi ngày sử dụng một điện cực để đo với đúng dung dịch BPA ban đầu, thu được kết quả RSD là 18,55% (Bảng 3.20). Từ các kết quả khảo sát cho thấy độ lặp và độ ổn định của điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE là không cao.

Bảng 3. 19. Tính lặp lại của điện cực phủ Cu,Ni-BTC/CNT trong BPA 5µM

Số lần	**Lần 1**	**Lần 2**	**Lần 3**	**Lần 4**	**Lần 5**
I (A)	$2,9577.10^{-7}$	$2,809.10^{-7}$	$2,2495.10^{-7}$	$2,6495.10^{-7}$	$2,1653.10^{-7}$
RSD	13,5%				

Bảng 3. 20. Độ ổn định của điện cực phủ Cu,Ni-BTC/CNT trong BPA 5µM

Các ngày	**Ngày 1**	**Ngày 2**	**Ngày 3**	**Ngày 4**	**Ngày 5**
I (A)	$2,6495.10^{-7}$	$2,534.10^{-7}$	$2,026.10^{-7}$	$1,9324.10^{-7}$	$1,7096.10^{-7}$
RSD	18,55%				

3.3.7. Kết quả phân tích mẫu đối chứng giữa điện cực Cu,Ni-BTC/CNT/GCE và phương pháp HPLC

Kết quả phân tích mẫu đối chứng và đánh giá độ thu hồi của phương pháp phân tích được thể hiện cụ thể trong bảng 3.21

Bảng 3. 21. So sánh kết quả đo BPA bằng cảm biến 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

Qua kết quả trên bảng 3.21 cho thấy, hàm lượng BPA khi đo bằng cảm biến điện hóa Cu,Ni-BTC/CNT/GCE và phân tích đối chứng bằng phương pháp HPLC cho kết quả tương đồng, cảm biến điện hóa chế tạo có độ thu hồi được tìm thấy trong khoảng 84,8 đến 97,7 %. Khi đo mẫu trên thiết bị HPLC cho độ thu hồi trong khoảng 89,8 đến 103,8 %.

Từ kết quả nghiên cứu, khảo sát các thông số đặc trưng của cảm biến khi được biến tính bởi các hệ vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT; Fe,Ni-BTC/CNT và Cu,Ni-BTC/CNT để phát hiện BPA cho thấy: Đối với điện cực biến tính bởi vật liệu Fe,Ni-BTC/CNT khi đo BPA có giới hạn phát hiện và độ nhạy là tốt nhất, tuy nhiên, điện cực này có

độ lặp và độ ổn định không tốt nên khó có triển vọng phát triển ứng dụng thực tế. Đối với điện cực biến tính bởi hệ vật liệu Cu,Zr-BTC/CNT có độ nhạy khá cao và giới hạn phát hiện thấp phù hợp để đo nhiều đối tượng mẫu môi trường khác nhau. Đặc biệt, điện cực này khi ứng dụng đo BPA có độ lặp lại và độ ổn định tốt nên có khả năng phát triển ứng dụng thực tế để phân tích nhanh BPA trong các đối tượng mẫu môi trường thích hợp. Kết quả cụ thể so sách các điện cực được trình bày chi tiết trong bảng 3.22.

Bảng 3. 22. So sánh hiệu suất của các điện cực được biến tính bởi các hệ vật liệu composite khác nhau

Điện cực	Khoảng tuyến tính (µM)	LOD (µM)	Độ nhạy $\mu A.uM^{-1}.cm^{-2}$	Độ lặp RSD (%)	Độ ổn định RSD (%)	Độ thu hồi (%)
Cu,Zr-BTC/CNT/GCE	2-50	0,50	0,451	6,462	11,48	91,6 -94,91
Fe,Ni-BTC/CNT/GCE	2-50	0,7	0,334	9,49%	14,67%	81,6 -101,4
Cu,Ni-BTC/CNT/GCE	2-50	0,5	0,481	13,5%	18,55%	84,80-97,70

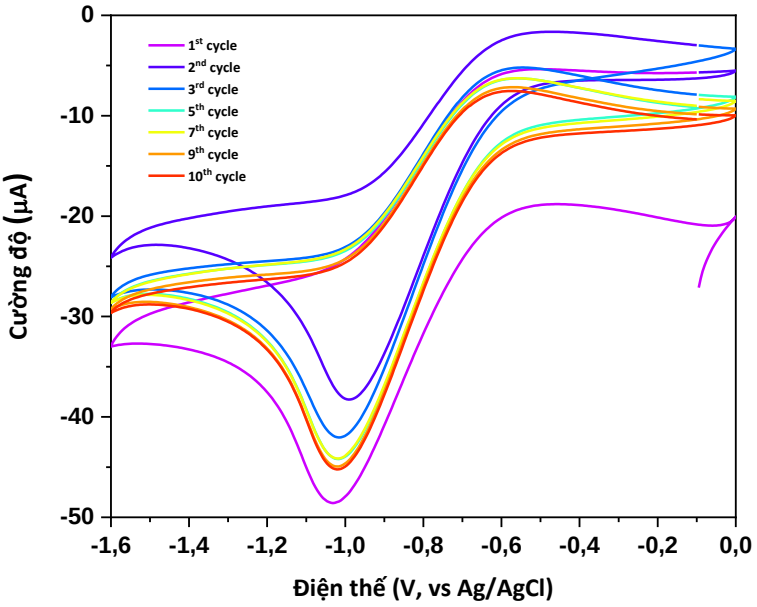
3.4. Kết quả tổng hợp điện hóa màng Cu-BTC trên điện cực GCE và ứng dụng phân tích PA

Như đã trình bày ở trên về phương pháp truyền thống để biến tính điện cực, đó là phủ một lượng xác định chất biến tính (Các composite/MOF) lên bề mặt điện cực GCE bằng phương pháp nhỏ giọt. Phương pháp này có ưu điểm là dễ thao tác và có thể thực hiện linh hoạt ở các điều kiện làm việc khác nhau. Tuy nhiên, các kết quả nghiên cứu cho thấy, điện cực được biến tính bằng phương pháp nhỏ giọt có khả năng dẫn điện không cao (điện trở thường khá lớn), là độ lặp và tính ổn định không cao. Hiện tượng này có thể do phương pháp nhỏ giọt thường không ổn định, sự phân bố vật liệu điện hóa trên bề mặt điện cực chưa đồng đều, đặc biệt là sự liên kết và độ bền của vật liệu trên bề mặt điện cực chưa cao. Vấn đề này cần tiếp tục nghiên cứu tối ưu các điều kiện biến tính để nâng cao hiệu quả và khả năng ứng dụng thực tế của sản phẩm.

Nội dung tiếp theo trình bày kết quả nghiên cứu biến tính điện cực bằng phương pháp điện kết tủa vật liệu điện hóa lên bề mặt điện cực.

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

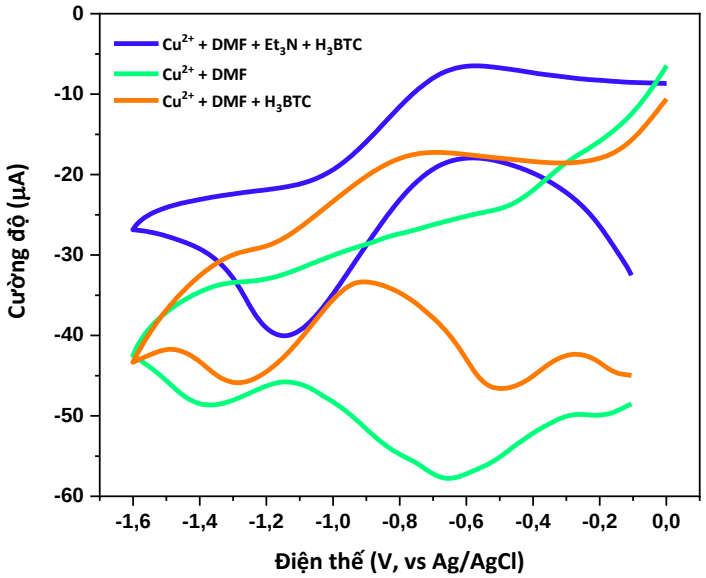
Màng Cu-BTC trên GCE được chế tạo như đã mô tả trong mục 2.2.4. Sự hình thành màng Cu-BTC bắt đầu với quá trình deproton hóa tạo ra các ion BTC^{3-} từ phối tử hữu cơ H_3BTC sau đó các ion BTC^{3-} bắt cặp với Cu^{2+} để tạo nên cấu trúc Cu-BTC. Ở đây, Et_3N được bổ sung để giúp điều chỉnh pH gần bề mặt điện cực, tăng tốc quá trình deproton hóa, làm cho quá trình hình thành màng Cu-BTC trên điện cực diễn ra nhanh hơn. 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

Theo quan sát tại hình 3.37, cho thấy xuất hiện một peak rõ rệt tại -1,04V liên quan tới quá trình deproton hóa của phối tử hữu cơ ở vòng quét đầu tiên. Trong các vòng quét sau, có sự suy giảm cường độ của peak này do sự giảm cục bộ nồng độ của tiền chất (H_3BTC) tham gia phản ứng ở vùng gần bề mặt điện cực. Trietylamine đóng vai trò hỗ trợ giúp quá trình hình thành màng diễn ra thuận lợi hơn. Giả thuyết được đặt ra là quá trình kết tủa điện hóa màng Cu-BTC phụ thuộc vào pH cặp đệm Et_3NH^+/Et_3N và được kiểm soát bằng cách khống chế nồng độ Et_3NH^+ và điều chỉnh điện thế tổng hợp do tốc độ của một phản ứng điện hóa tỷ lệ với mật độ dòng điện, yếu tố này phụ thuộc vào logarit của quá thế góp phần làm tăng điện thế lắng đọng và tăng pH cục bộ trên bề mặt điện cực. Việc khử ion trietylamoni (Et_3NH^+), thành H_2 và trietylamin (Et_3N), được lựa chọn vì H_2 là một phân tử tương đối trơ và không

hòa tan sẽ không cản trở sự hình thành các phân tử Cu-BTC [147]. Khi không có Et_3N, peak này sẽ xuất hiện ở thế âm hơn (-1,3V) (hình 3.38).



Hình 3. 38. Ảnh hưởng của các chất trong quá trình tổng hợp Cu-BTC bằng phương pháp CV

Cơ chế tổng hợp điện hóa Cu-BTC trên GCE được mô tả qua 3 giai đoạn [148, 149]:

- Giai đoạn 1: Proton hóa trietylamine và khử ion trietylamoni:

$$Et_3N + H_2O \longleftrightarrow Et_3NH^+ + OH^-$$

$$2Et_3NH^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2Et_3N$$

- Giai đoạn 2: Deproton hóa trimesic acid:

$$H_3BTC + 2e^- \longrightarrow HBTC^{2-} + H_2$$

$$HBTC^{2-} \longrightarrow H^+ + BTC^{3-}$$

- Giai đoạn 3: Cu-BTC được hình thành nhờ sự bắt cặp của các ion Cu^{2+} từ muối $CuCl_2.2H_2O$ và BTC^{3-} được tạo ra ở giai đoạn 2:

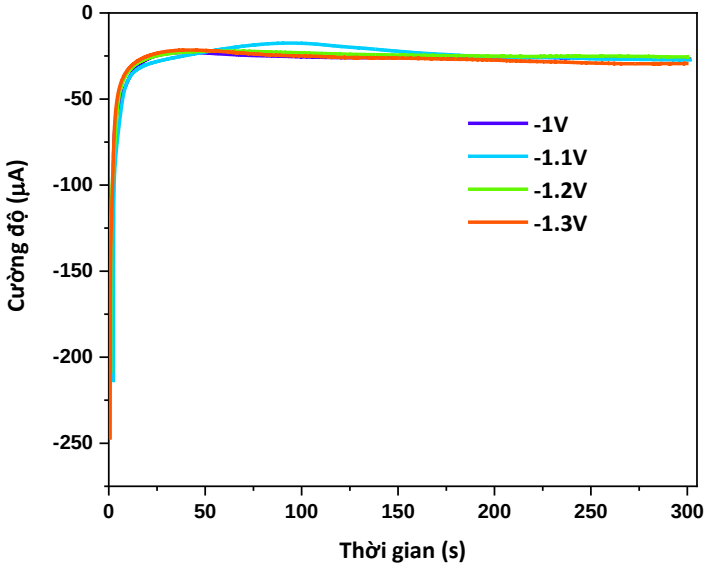
$$3Cu^{2+} + 2BTC^{3-} \longrightarrow Cu_3(BTC)_2$$

Ngoài ra, nước từ muối $CuCl_2.2H_2O$ 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:

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

Trên cơ sở những quan sát này, chúng tôi tiến hành lắng đọng màng vật liệu Cu-BTC sử dụng phương pháp áp thế với các thế áp vào là -1,0V; -1,1V; -1,2V và -1,3V (đối với điện cực Ag/AgCl) với thời gian tổng hợp là 5 phút. So với phương

pháp quét thế vòng, phương pháp áp thế cho phép tạo màng vật liệu có tính đồng nhất cao hơn. Hình 3.39 trình bày đường dòng - thời gian của quá trình tổng hợp Cu-BTC khi áp các giá trị thế khác nhau. Giá trị điện lượng q của quá trình này được tính toán và đánh giá, kết quả như trong bảng 3.23.



Hình 3. 39. Đường CA tổng hợp Cu-BTC khi áp các thế khác nhau

Bảng 3. 23. Điện lượng (q) tổng hợp tại các thế khác nhau.

Thế áp đặt (V)	q (mC)
-1,0	-7,96
-1,1	-7,46
-1,2	-7,64
-1,3	-8,21

Điện lượng được tính theo công thức: $q = \int idt$

Để đánh giá hiệu quả của quá trình tổng hợp vật liệu sử dụng phương pháp áp thế, điện tích q của quá trình tổng hợp sẽ được xác định từ diện tích bên dưới đường cong I(t) từ thời điểm 0 giây (khi quá trình tổng hợp bắt đầu) tới thời điểm 300 giây (khi kết thúc quá trình tổng hợp).

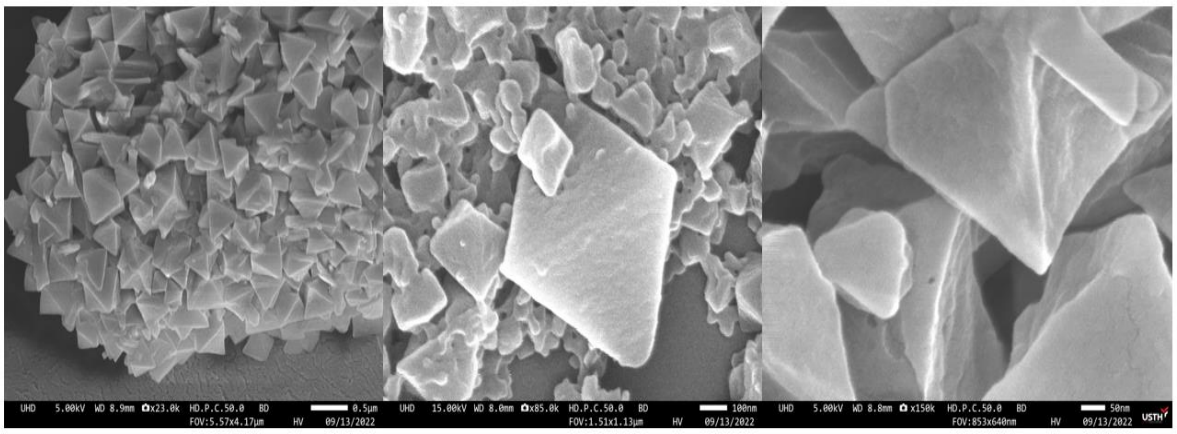
Từ bảng 3.23 thấy rằng ở thế -1,3V thì lượng điện tích q của quá trình tổng hợp cao hơn so với các thế khác. Ở điện thế này, quá trình proton hóa Et_3N thành Et_3NH^+ và quá trình khử Et_3NH^+ xảy ra nhanh hơn, dẫn đến tăng giá trị pH cục bộ gần bề mặt điện cực. Thêm H_3BTC vào dung dịch Et_3N/DMF để tạo ra các ion BTC^{3-}

cho quá trình hình thành Cu-BTC và H^+ cho quá trình khử Et_3NH^+ để làm tăng tốc độ hình thành Cu-BTC [150, 151].

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

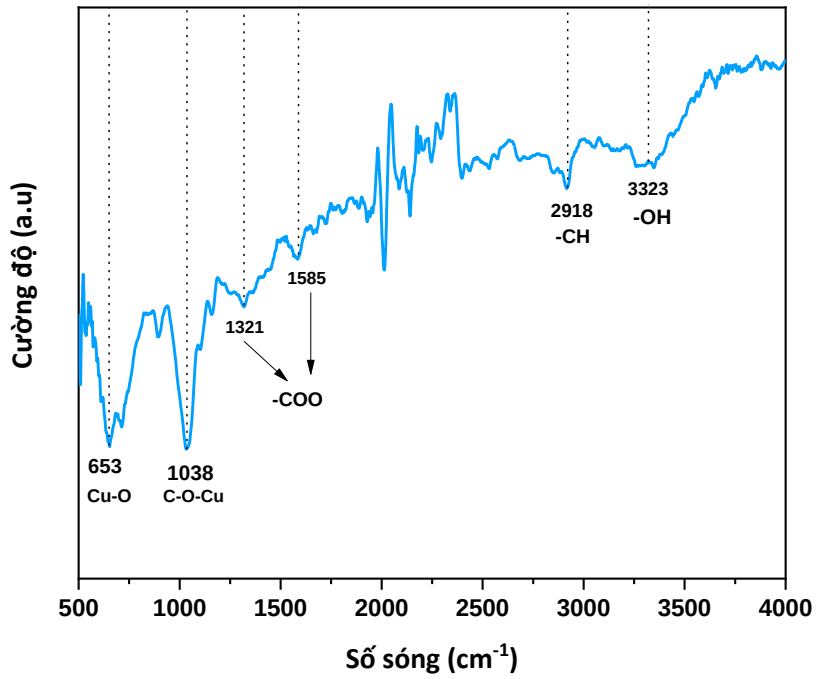
Ảnh SEM của màng Cu-BTC phát triển trên nền GCE ở độ phóng đại khác nhau được trình bày trên hình Hình 3.40. Kết quả cho thấy một màng tinh thể bát diện Cu-BTC có kích thước khoảng dưới 1μm đã được hình thành [152]. Kích thước của các tinh thể Cu-BTC có thể liên quan đến tốc độ phát triển nhanh của vật liệu trong dung môi hữu cơ [153, 154, 155]. Ngoài ra, kích thước của tinh thể MOF được điều chế bằng phương pháp điện hóa thường nhỏ hơn khoảng 10 lần so với kích thước của tinh thể MOF được tổng hợp bằng phương pháp hóa học (như thủy nhiệt hoặc nhiệt dung môi) [156, 157, 158]. Tuy nhiên, kích thước của tinh thể và độ dày của màng vật liệu có thể tăng lên khi thời gian phản ứng tăng. Trong nghiên cứu này, thời gian phản ứng được giới hạn ở 5 phút để hạn chế sự hình thành các tinh thể Cu-BTC lớn trên bề mặt điện cực cũng như hiện tượng tự kết tủa của vật liệu trong dung dịch tổng hợp.

Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy, hầu hết các màng mỏng Cu-BTC được lắng đọng trên điện cực chỉ giới hạn ở cấu trúc vi xốp với kích thước lỗ nhỏ hơn 2 nm [159]. Vì không có tác nhân định hướng cấu trúc để mở rộng kích thước lỗ xốp trong thí nghiệm này, nên màng Cu-BTC tổng hợp được kỳ vọng có kích thước khá nhỏ trên điện cực [160, 161]. Tuy nhiên, kích thước lỗ xốp cũng như diện tích bề mặt hoạt động của màng mỏng Cu-BTC là chưa xác định được do điều kiện thời gian nghiên cứu còn hạn chế.



Hình 3. 40. Ảnh SEM của Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa trên GCE

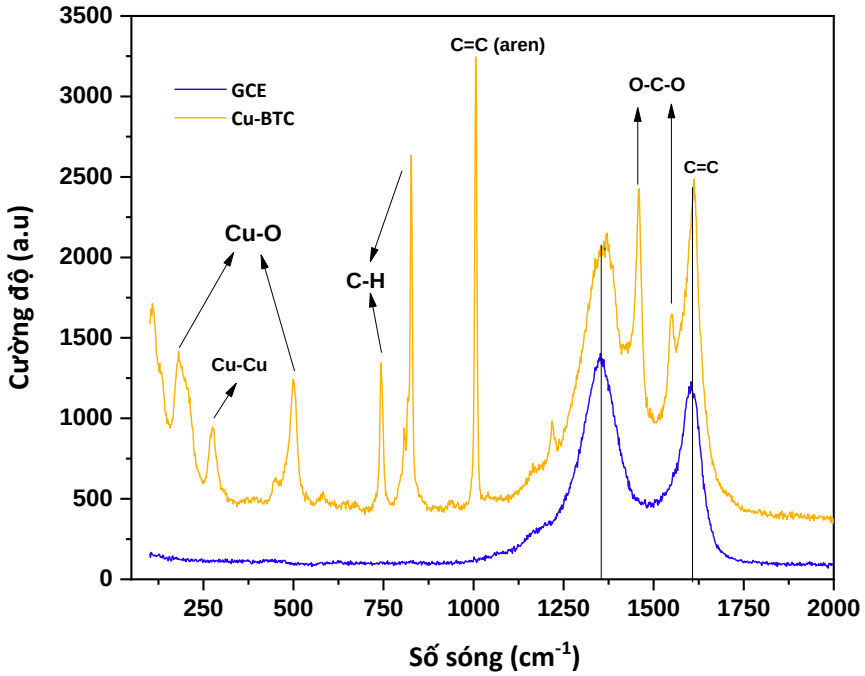
Các nhóm chức và phân tích cấu trúc phân tử của Cu-BTC được đánh giá thông qua phổ FT-IR. Hình 3.41 cho thấy, các dao động bất đối xứng (1585 cm^{-1}) và đối xứng (1321 cm^{-1}) được cho là của các nhóm carboxylat. Đồng thời liên kết Cu-O được biểu hiện bằng một đỉnh ở 653 cm^{-1}. Các dao động ở số sóng thấp hơn 1321 cm^{-1}, cho thấy có sự liên kết của các phối tử hữu cơ với các ion kim loại [160]. Trong khi đó, đỉnh tại 1038 cm^{-1} được cho là của liên kết C-O-Cu chứng tỏ sự hình thành liên kết giữa các phối tử BTC và các tâm ion kim loại Cu [162]. Ngoài ra còn có một đỉnh ở 2918 cm^{-1} là dao động của nhóm -CH trong các nhóm carboxylate và một đỉnh ở 3323 cm^{-1} là dao động của nhóm -OH của nước chứng tỏ rằng vật liệu Cu-BTC có khả năng hấp phụ hơi nước trong không khí [163].



Hình 3. 41. Phổ FTIR của Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa

Phổ Raman là một kỹ thuật phân tích tiên tiến để xác định các liên kết có trong vật liệu Cu-BTC nhằm cung cấp những thông tin sâu hơn về cấu trúc khung của vật liệu (hình 3.42). Như đã thấy trong phổ Raman, các cực đại trong vùng từ 100 đến tới 500 cm^{-1} là của các dao động liên quan đến các ion Cu^{2+}. Các cực đại từ 185 đến 277 cm^{-1} có thể tương ứng với dao động của liên kết Cu - O. Một đỉnh ở 500 cm^{-1} gán cho dao động của liên kết Cu - O liên quan đến oxy của các cầu nối cacboxylat. Sự xuất hiện các sản phẩm trung gian có chứa Cu như Cu_2O trong quá trình hình thành vật liệu Cu-BTC cũng đã được công bố trong các nghiên cứu trước đây [163].

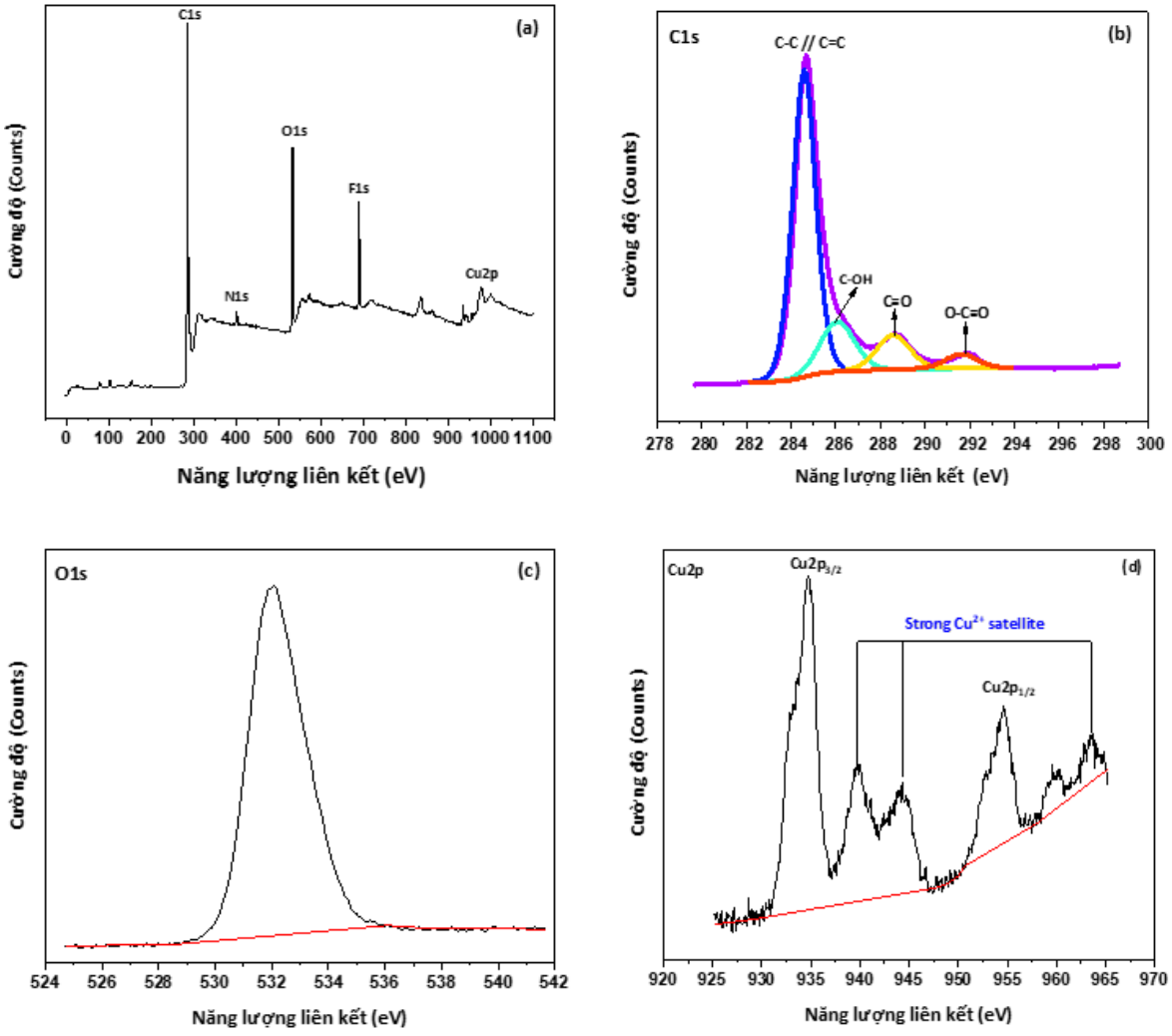
Các dao động biến dạng của liên kết C-H quan sát được lần lượt tại các đỉnh ở 742 cm^{-1} và 827 cm^{-1}. Đỉnh tiếp theo quan sát được xung quanh 1006 cm^{-1} là dao động đối xứng của các liên kết C=C trong vòng benzen của benzen-1,3,5-tricarboxylate. Vùng từ 1400 đến 1600 cm^{-1} được cho là dao động của các nhóm cacboxylat, trong đó đỉnh ở 1548 cm^{-1} là do dao động không đối xứng kéo dài của O-C-O và 1458 cm^{-1} là của dao động đối xứng kéo dài của O-C-O [163].



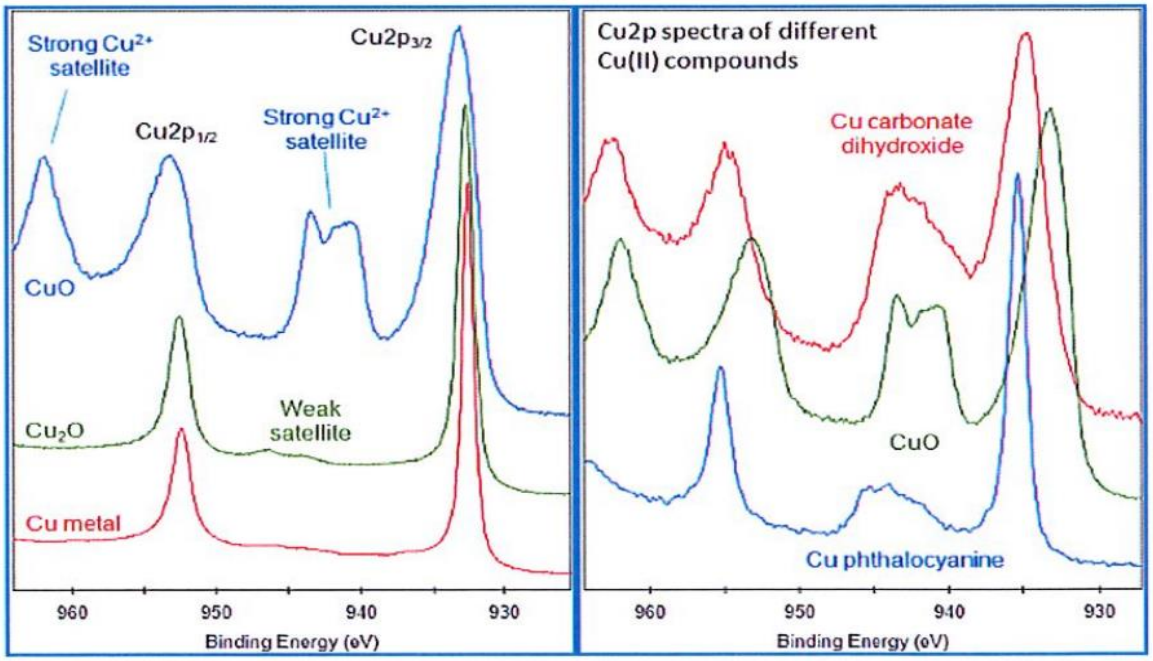
Hình 3. 42. Phổ Raman của GCE và Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa trên điện cực GCE

Để nghiên cứu các trạng thái hóa trị của Cu cũng như phân tích định lượng và tỷ lệ các nguyên tố có trong cấu trúc vật liệu Cu-BTC, phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS) đã được sử dụng. Như đã thấy từ phổ khảo sát XPS trong hình 3.43.a, Cu-BTC chủ yếu bao gồm C (75,25%), O (15,94%) và Cu (0,83%), ngoài ra còn có N (2,13%) và F (5,85%). Phổ XPS của C1s (Hình 3.43.b) cho thấy một cực đại chính ở 284,7 eV và ba cực đại khác ở mức năng lượng liên kết cao hơn. Đỉnh chính trong phổ XPS của C1s được cho là của các liên kết C - C và C = C trong các vòng thơm của phối tử hữu cơ BTC. Ngoài ra ba peak khác được tìm thấy từ các liên kết với nhóm chức như C-OH (286,7 eV), C=O (288,7 eV) và O=C–OH (291,7 eV). Phổ XPS của O1s mô tả trong hình 3.43.c cho thấy một đỉnh duy nhất ở 532,3 eV được cho là liên kết Cu-O-C trong cấu trúc tinh thể của Cu-BTC [164, 165]. Phổ XPS của

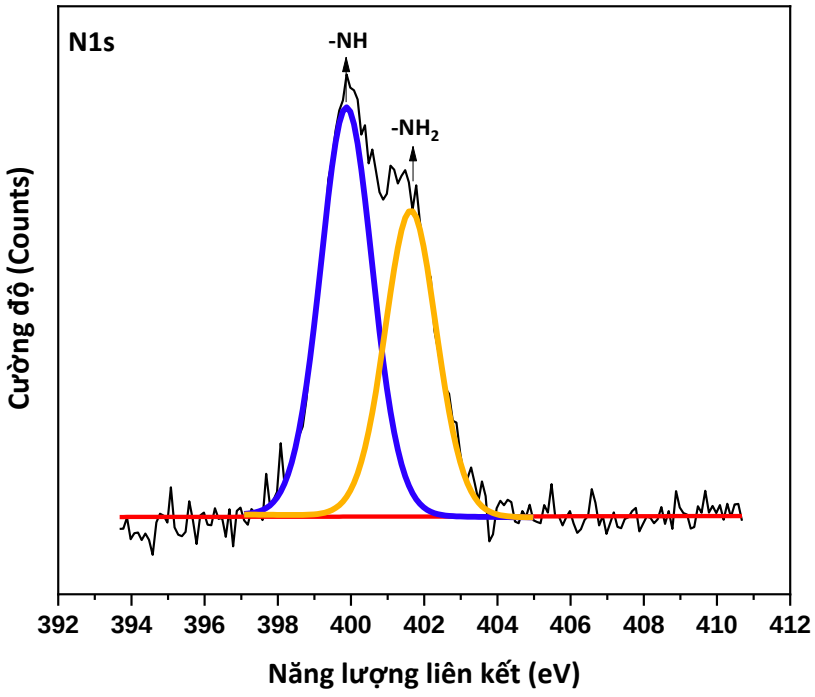
Cu2p (hình 3.43.d) có hai đỉnh chính ở 934,6 và 954,6 eV ứng với hai trạng thái liên kết $Cu2p_{3/2}$ và $Cu2p_{1/2}$ của ion Cu^{2+} [166]. Ngoài ra còn có các đỉnh liên kết có cường độ yếu hơn ở 939,8; 944,3 và 963 eV chứng tỏ Cu trong cấu trúc Cu-BTC tồn tại trong trạng thái Cu^{2+} dưới dạng CuO. Bên cạnh đó, trạng thái của Cu^{+} dưới dạng Cu_2O và Cu cũng được tìm thấy. Ở trạng thái Cu^{+} có một đỉnh liên kết với cường độ thấp ở 945 eV có thể do vẫn còn CuO, cùng với đó là các hợp chất khác của Cu^{2+} cũng được tìm thấy bằng phép đo XPS (hình 3.44). Tuy nhiên ngoài các nguyên tố chính là C, O và Cu còn có sự hiện diện của nitơ. Hai peak ở 399,9 và 401,6 eV trong phổ XPS của N1s (hình 3.45) được cho là của nhóm -NH và $-NH_2$ chứng tỏ rằng trong thành phần vật liệu Cu-BTC còn có sự hiện diện của dung môi DMF.



Hình 3. 43. Phổ XPS đầy đủ (a) và phổ C1s (b), O1s (c), Cu2p (d) của Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa



Hình 3. 44. Các trạng thái khác nhau của Cu được tìm thấy trong cấu trúc Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa



Hình 3. 45. Phổ XPS của N1s

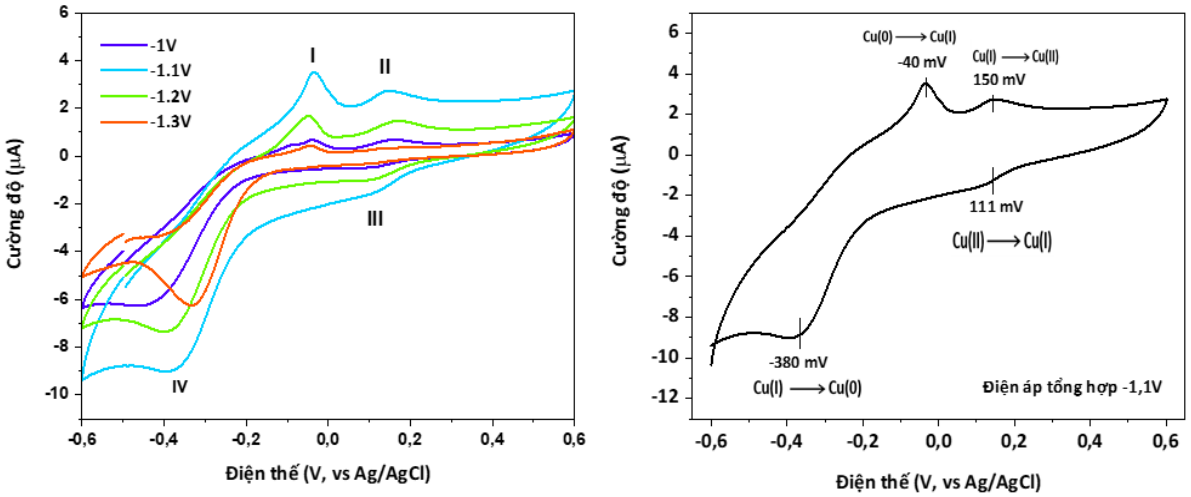
3.4.3. Đặc trưng tính chất điện hóa màng Cu-BTC

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. Như quan sát ở hình 3.46, có hai cặp oxi hóa-khử xuất hiện trên phổ

quét thế vòng liên quan tới sự dịch chuyển giữa các trạng thái oxi hóa của đồng, cụ thể: $Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^{1+}$ đối với cặp peak III (ở 111mV) / II (ở 150mV) và $Cu^{1+} + e^- \leftrightarrow Cu^0$ đối với cặp peak IV (ở -380mV) / I (ở -40mV) [158]. Tỉ lệ giữa 2 cặp peak I/IV rất lớn so với II/III nên có thể có kèm theo cả quá trình chuyển hóa $Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu^0$.

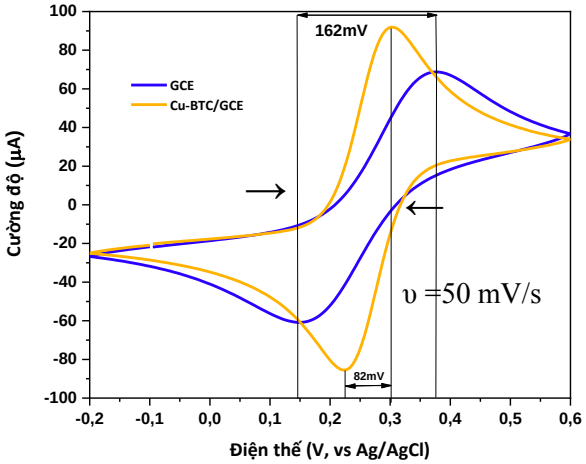
Màng vật liệu Cu-BTC được tổng hợp ở -1,1V có cường độ cặp peak oxi hóa-khử cao hơn so với các màng được chế tạo ở các điện thế khác. Do vậy, màng vật liệu này sẽ được lựa chọn cho các ứng dụng trong cảm biến ở phần tiếp theo. Cũng cần lưu ý rằng, các tín hiệu điện hóa đặc trưng của màng Cu-BTC xuất hiện ở vùng nhỏ hơn +300 mV, nên không ảnh hưởng tới việc ghi nhận tín hiệu điện hóa từ PA trong các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3. 46. Đường CV của điện cực Cu-BTC/GCE trong KCl 100mM

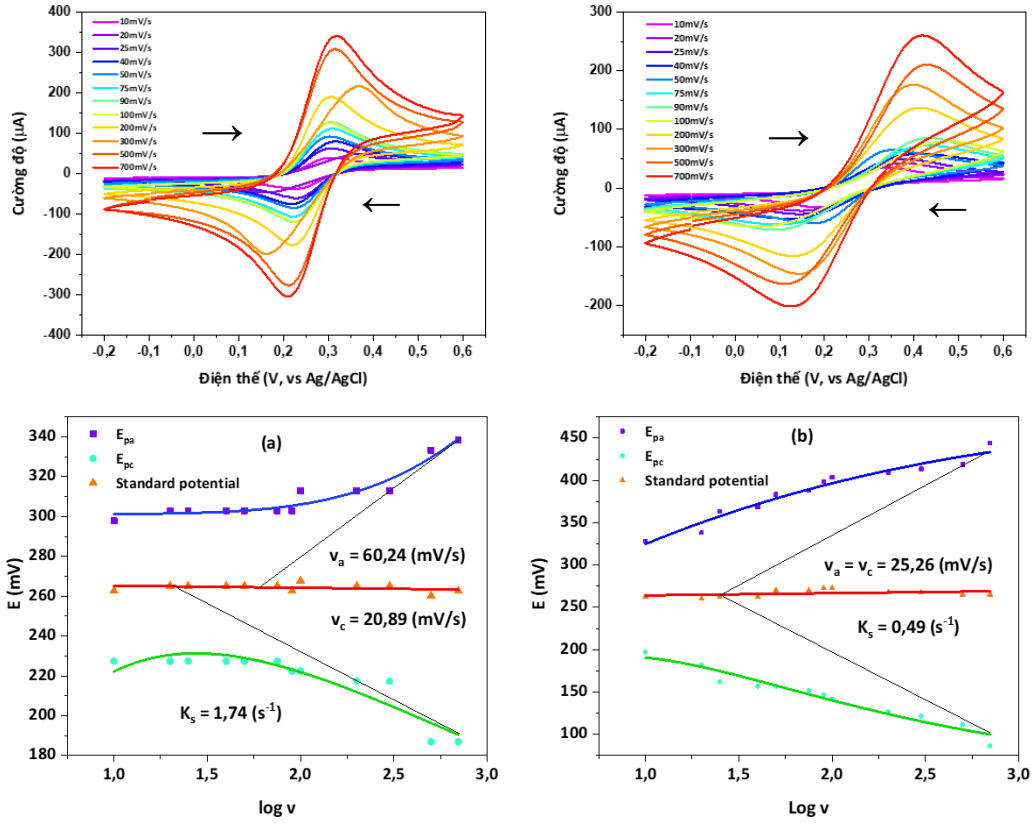
3.4.3.2. Hằng số tốc độ dịch chuyển điện tử và trở dịch chuyển điện tử

Khả năng trao đổi điện tích trên bề mặt điện cực là một thông số quan trọng ảnh hưởng tới hoạt động của cảm biến điện hóa. Ở đây, nhóm nghiên cứu tiến hành đánh giá ban đầu về khả năng trao đổi điện tích trên bề mặt điện cực biến tính sử dụng phương pháp quét thế tuần hoàn với $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5 mM như một đầu dò oxi hóa-khử ở tốc độ quét 50mV/s. Cả dòng điện anot I_{pa} và catốt I_{pc} ứng với peak oxi hóa và khử ứng với quá trình $[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$ đều tăng 1,4 lần so với GCE trần, trong khi sự chênh lệch đỉnh peak được thu hẹp xuống gần 80 mV (hình 3.47). Như dự đoán, sự xuất hiện của vật liệu Cu-BTC trên bề mặt điện cực GCE đã làm tăng cường sự dịch chuyển điện tích ở trên bề mặt điện cực.



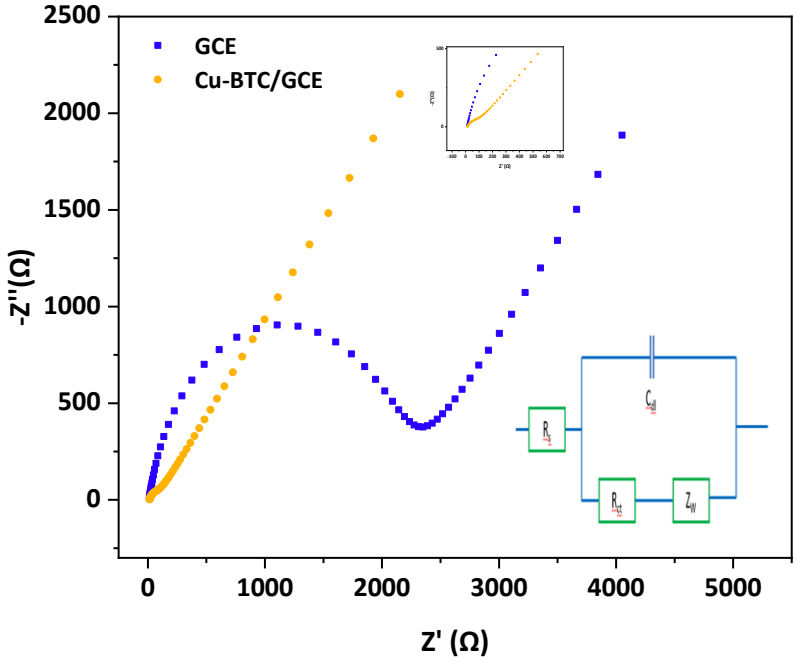
Hình 3. 47. Đường CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ của điện cực GCE và Cu-BTC/GCE với tốc độ quét 50mV/s

Hằng số tốc độ dịch chuyển chuẩn (K_s) của điện cực biến tính Cu-BTC/GCE cũng được xác định, sử dụng phương pháp Laviron bằng việc ghi nhận phổ quét thế vòng trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ ở các tốc độ quét khác nhau. Kết quả cho thấy tốc độ dịch chuyển chuẩn của Cu-BTC/GCE là lớn hơn 3,55 lần so với K_s của GCE (hình 3.48).



Hình 3. 48. Đường CV của điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b) được ghi nhận trong dung dịch KCl 1M và hỗn hợp $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5mM với tốc độ quét từ 10 - 700mV/s

Kết quả này tương đồng với các kết quả về điện trở dịch chuyển điện tử ghi nhận trên phổ trở kháng điện hóa EIS (hình 3.49). Phổ tổng trở ghi nhận có hai phần, phần bán nguyệt (ở tần số cao) phản ánh điện trở dịch chuyển điện tử và phần tuyến tính (ở tần số thấp) phản ánh quá trình khuếch tán. Có thể thấy rằng phần bán nguyệt tương ứng với quá trình chuyển điện tử gần như biến mất khi điện cực được biến tính. Giá trị điện trở dịch chuyển điện tích (R_{ct}) là 2172,5Ω đối với điện cực GCE, nhưng đã giảm xuống còn 86Ω đối với điện cực biến tính Cu-BTC/GCE (bảng 3.24). Như vậy, độ dẫn của điện cực được tăng lên 25 lần. Kết quả này tương đồng với kết quả tổng hợp Cu-BTC cùng phương pháp trong các nghiên cứu khác [167]. Tuy nhiên, với Cu-BTC nói riêng và MOF nói chung thì độ dẫn điện không cao, thấp hơn nhiều so với các vật liệu nano kim loại như vàng, platin,…[168].



Hình 3. 49. Đồ thị Nyquist giữa điện cực GCE và Cu-BTC/GCE trên dải tần số từ 10^{-1} - 10^{5} Hz với biên độ Eo = 190 mV

Bảng 3. 24. Dữ liệu EIS của điện cực Cu-BTC/GCE và GCE

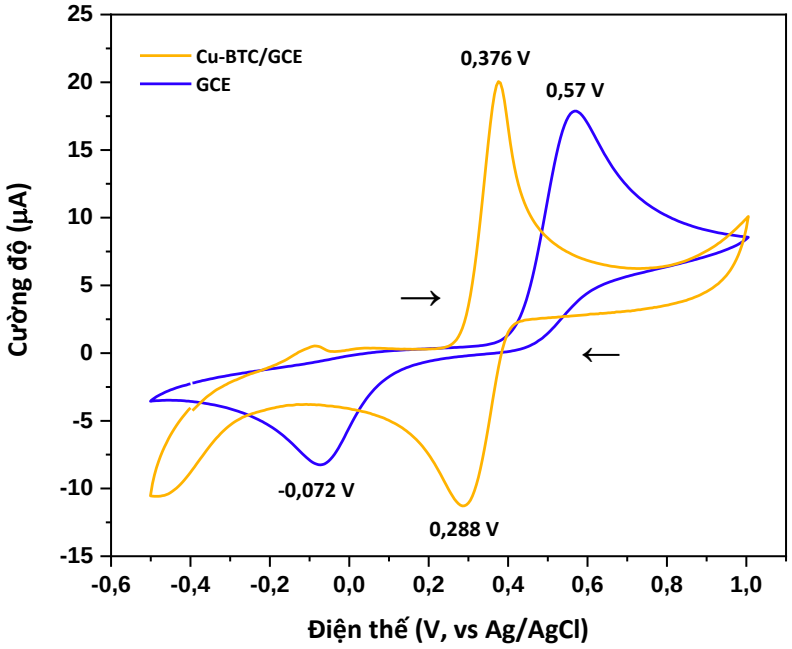
Thông số / Điện cực	R_{CT} (Ω)	CPE (μMh_o)	W_1 (μMh_o)
Cu-BTC/GCE	86	$1{,}131 \times 10^{-5}$	$42{,}048 \times 10^{-5}$
GCE trần	2172,5	$1{,}123 \times 10^{-6}$	$47{,}461 \times 10^{-5}$

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

Phản ứng oxi hóa-khử của PA trên điện cực biến tính Cu-BTC/GCE trước hết được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng. Màng Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp áp thế tại -1,1 V và thời gian 5 phút với đặc tính điện hóa tốt nhất được sử dụng trong phần này. Hai yếu tố là tốc độ quét và pH được khảo sát để cung cấp thêm thông tin về cơ chế phản ứng oxi hóa-khử của PA trên điện cực.

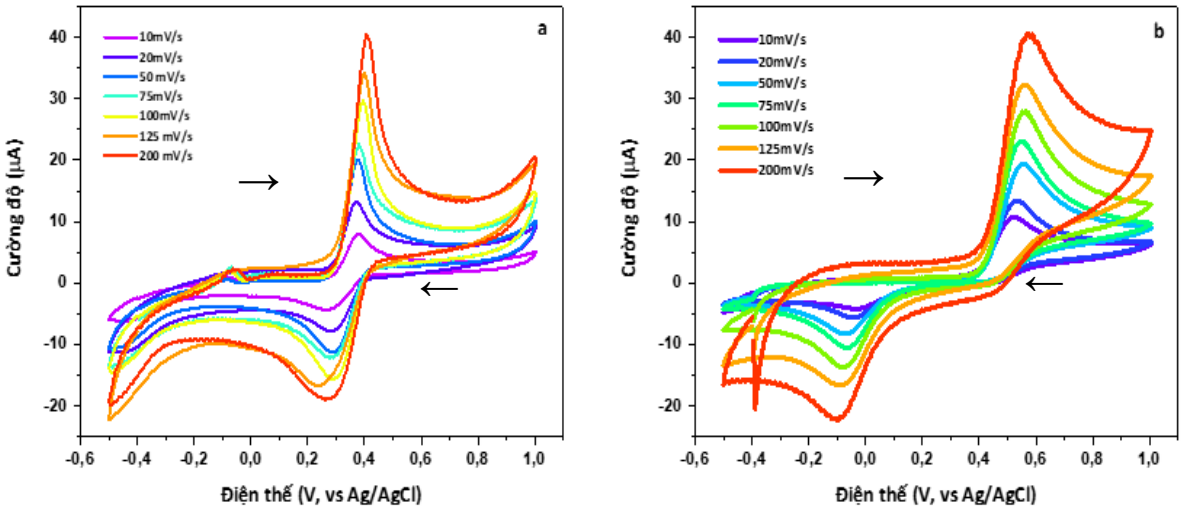
3.4.4.1. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Khi khảo sát đường CV trên 2 điện cực GCE và Cu-BTC/GCE trong dung dịch chứa PA 1mM trong PBS với tốc độ quét 50 mV/s (hình 3.50) có thể thấy rằng sự phân tách đỉnh peak oxi hóa và khử của điện cực GCE lớn hơn nhiều so với điện cực biến tính Cu-BTC/GCE nhưng cường độ dòng không tăng nhiều. Kết quả cho thấy sự cải thiện về dịch chuyển điện tử trên điện cực khi có mặt Cu-BTC, điều này hứa hẹn sự cải thiện về hoạt động của cảm biến sau này.



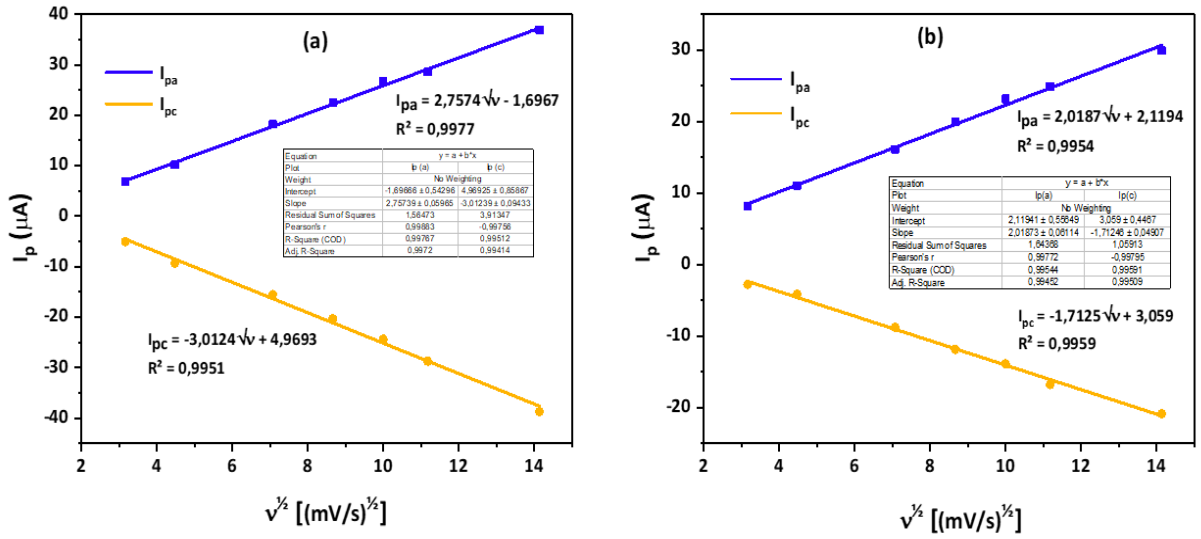
Hình 3. 50. Đường CV của điện cực Cu-BTC/GCE và GCE trong dung dịch chứa PA 1mM trong PBS (pH7,4)

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 tốc độ quét tăng dần từ 10 đến 200 mV/s (hình 3.51).



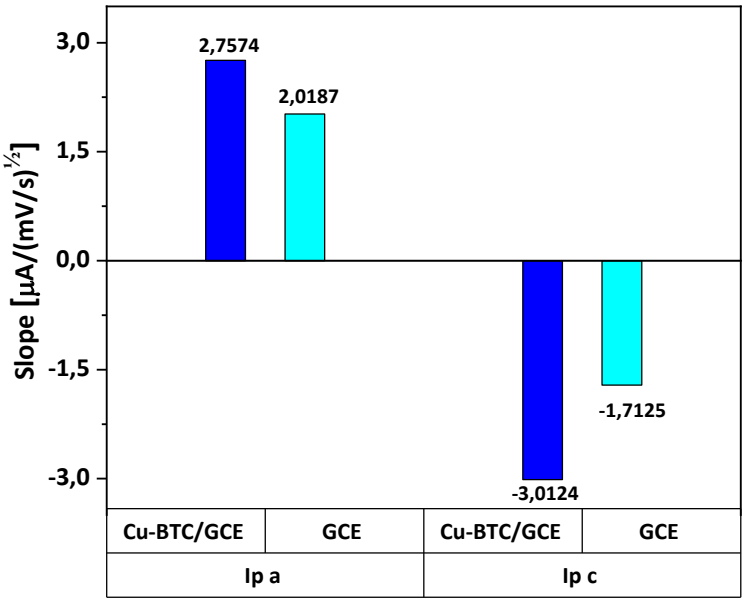
Hình 3. 51. Đường CV của điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b) trong dung dịch PA 1mM khi thay đổi tốc độ quét

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 khống chế bởi quá trình khuếch tán.



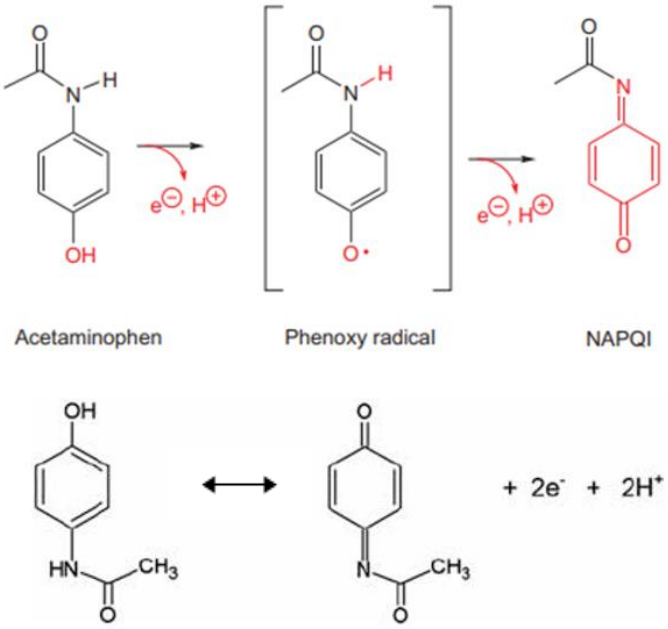
Hình 3. 52. Đường chuẩn I_p – $v^{1/2}$ với điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b)

Động học tương tự cũng được ghi nhận với điện cực GCE. Mặt khác, độ dốc của các đường chuẩn động học I_{pa} - $v^{1/2}$ và I_{pc} - $v^{1/2}$ của điện cực biến tính Cu-BTC/GCE cao hơn so với điện cực GCE (hình 3.53) chứng minh rằng sự có mặt của Cu-BTC đã giúp cho tốc độ của phản ứng oxi hóa PA được cải thiện và tăng tín hiệu nhận biết trong dung dịch.



Hình 3. 53. Độ dốc của I_{pa} - $v^{1/2}$ và I_{pc} - $v^{1/2}$ của điện cực GCE và Cu-BTC/GCE

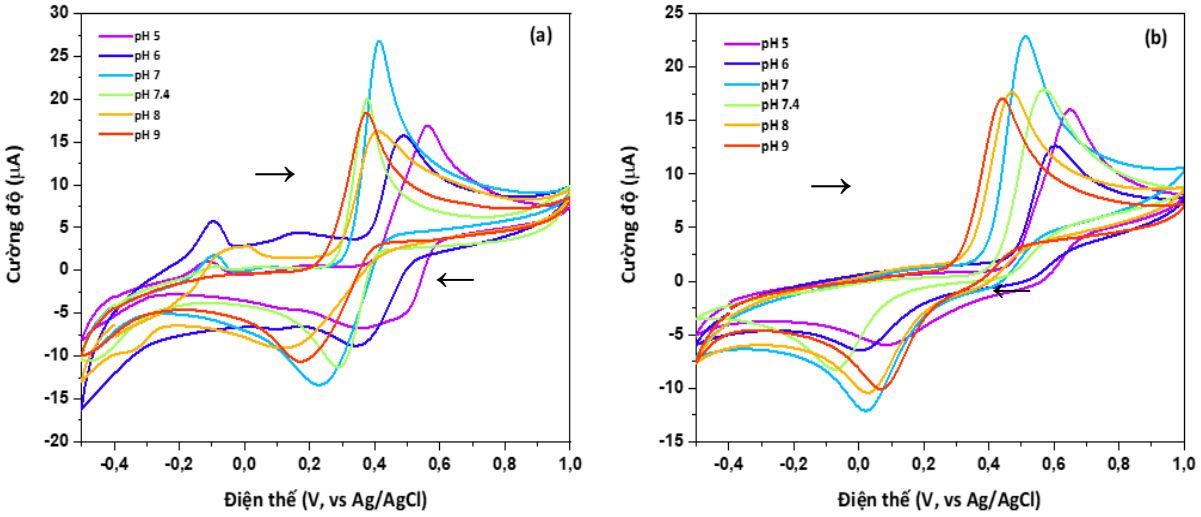
3.4.4.2. Ảnh hưởng của pH



Hình 3. 54. Sơ đồ cơ chế oxi hóa của PA

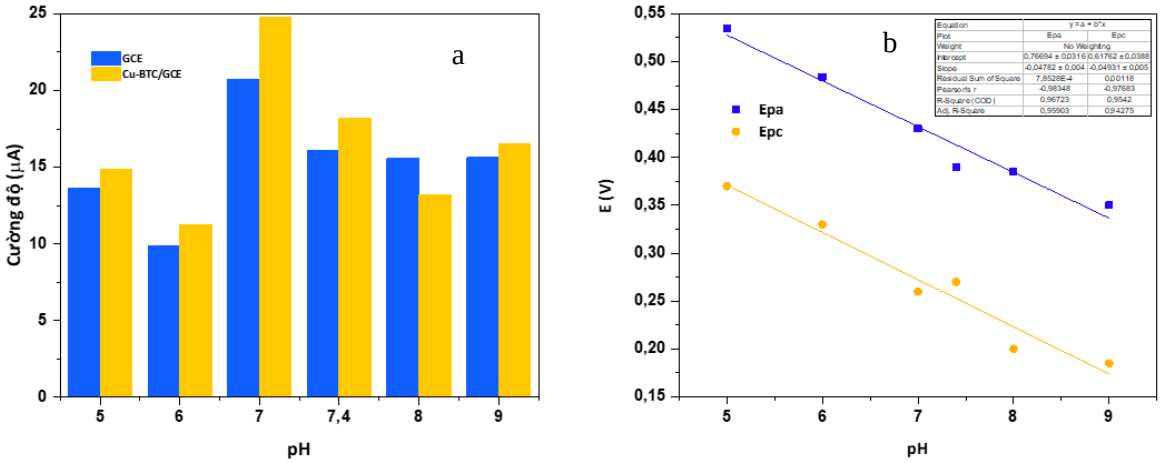
PA là một loại hợp chất phenolic được thế bởi 1 nhóm amid là acetamide theo kiểu para (1,4). Sự có mặt của hai nhóm hoạt tính amid và hydroxyl làm cho vòng benzene phản ứng lại với các chất thay thế thơm có ái lực với e. Nhóm -OH trong PA có tính linh động và hoạt tính điện hóa cao nên có thể bị oxi hóa ở pH trung tính trong các phản ứng điện hóa [169]. Cơ chế của quá trình oxi hóa liên quan đến quá trình dịch chuyển hai electron và hai proton H^+ để tạo thành sản phẩm không ổn định là N-

acetyl-p-benzoquinone imine (NAPQI) (hình 3.54). Thực tế, sự hình thành NAPQI có thể do hai quá trình oxy hóa một điện tử liên tiếp. Trong bước đầu tiên, quá trình oxy hóa một điện tử tạo ra gốc phenoxy (Ar-O•). Sau đó, gốc phenoxy bị oxy hóa tạo thành NAPQI [170]. Chính vì vậy, pH là một thông số quan trọng ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa điện hóa PA trên bề mặt điện cực.



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)

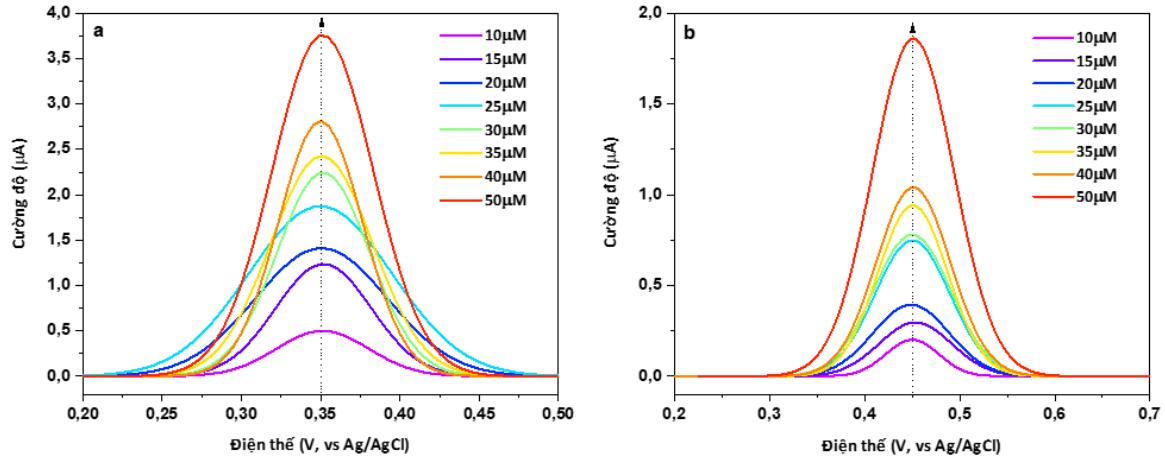
Kết quả trên hình 3.55 cho thấy, các đường CV ở điện cực biến tính Cu-BTC/GCE và GCE trong dung dịch PBS chứa PA 1mM ở các pH khác nhau. Điểm chung dễ nhận ra là cường độ dòng tăng khi pH tăng từ 5 - 7 và giảm ở các pH cao hơn (hình 3.56a). Do đó, pH 7,0 được chọn là pH tối ưu cho các thí nghiệm cảm biến tiếp theo. Cùng với đó, sự dịch chuyển vị trí đỉnh oxi hóa theo pH có thể ước tính được số electron hoặc số proton tham gia vào quá trình oxi hóa PA, từ đó hiểu rõ cơ chế oxi hóa điện hóa của PA. Đường CV trong hình 3.55 cho thấy rằng, vị trí của đỉnh oxi hóa được dịch chuyển sang các thế thấp hơn khi pH tăng, biểu diễn theo phương trình: E_{oxi} = -0,0472pH + 0,7656 (R^2 = 0,9916) đối với điện cực biến tính Cu-BTC/GCE và E_{oxi} = -0,0472pH + 0,873 (R^2 = 0,9865) đối với điện cực GCE. Độ dốc của 2 đường bằng nhau phản ánh cùng một số lượng electron và proton tham gia vào quá trình oxy hóa điện hóa PA trên bề mặt các điện cực (hình 3.56b).



Hình 3. 56. Ảnh hưởng của pH đến cường độ đỉnh (a) và thế oxi hóa của PA (b)

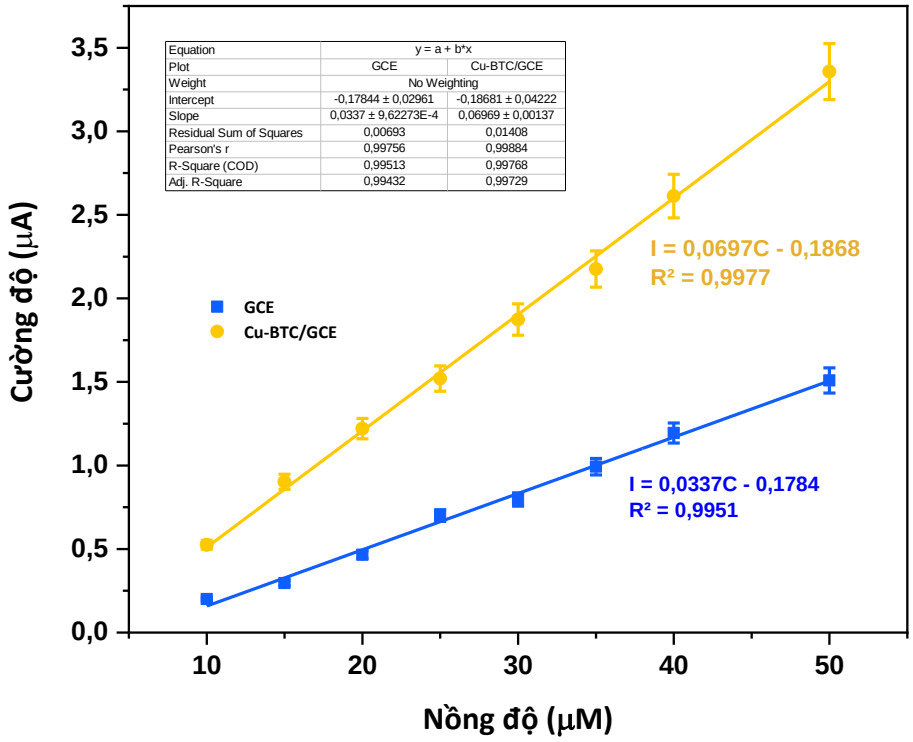
3.4.5. Phân tích PA trên điện cực biến tính

Quá trình phân tích PA được ghi nhận sử dụng kĩ thuật quét thế xung vuông SWV. Kĩ thuật này thuận tiện hơn quét thế vòng vì cho tín hiệu rõ nét hơn, yêu cầu thời gian đo đạc ngắn hơn. Điện cực biến tính 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 - 50 µM.



Hình 3. 57. Đường SWV của điện cực Cu-BTC/GCE (a) và GCE (b) ở các nồng độ PA khác nhau

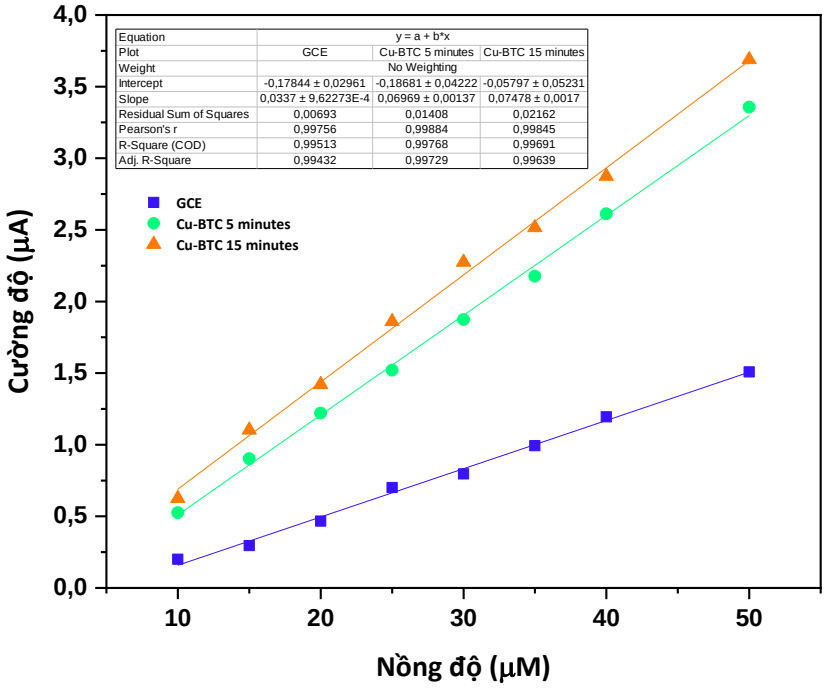
Từ kết quả được ghi nhận trên hình 3.57 cho thấy rằng, sự có mặt của Cu-BTC trên bề mặt của điện cực GCE đã làm giảm thế oxy hóa PA từ 450mV xuống còn 350mV. Đó là do sự xuất hiện của Cu-BTC đã làm cho sự dịch chuyển điện tích ở trên bề mặt điện cực được tăng cường dẫn tới phản ứng oxi hóa PA theo sơ đồ (hình 3.54) xảy ra nhanh hơn.



Hình 3. 58. Đường chuẩn I - C của PA trên điện cực Cu-BTC/GCE và GCE

Như quan sát trên đường chuẩn đối với Cu-BTC/GCE (hình 3.58), cường độ dòng cực đại tăng tuyến tính với nồng độ PA từ 10 - 50 µM theo phương trình hồi quy: I (µA) = 0,0697C_{PA} (µM) - 0,1868 (R^2 = 0,9977). Tương tự sự tăng tuyến tính cường độ dòng theo nồng độ PA cũng được ghi nhận trên GCE: I (µA) = 0,0337C_{PA} (µM) - 0,1784 (R^2 = 0,9951). Độ nhạy và giới hạn phát hiện (LOD) của Cu-BTC/GCE tính từ phương trình hồi quy là 0,996 µA.μM^{-1}.cm^{-2} và 0,077 µM. Các kết quả trên đều tốt hơn so với điện cực GCE (0,481 µA.μM^{-1}.cm^{-2}; 0,203 µM). Rõ ràng là việc sử dụng Cu-BTC để biến tính điện cực GCE đã giúp cải thiện độ nhạy của cảm biến PA lên 2,1 lần, do Cu-BTC tổng hợp bằng phương pháp điện hóa có cấu trúc xốp cao và các vị trí xúc tác Cu^{2+} hoạt động có lợi để cải thiện hiệu suất của cảm biến.

Như vậy, với việc sử dụng màng Cu-BTC được lắng đọng trực tiếp trên bề mặt điện cực GCE bằng phương pháp điện hóa thì cường độ tín hiệu thu được cao hơn so với phương pháp nhỏ giọt. Bên cạnh đó, kết quả khảo sát cũng cho thấy, nếu tăng độ dày của màng vật liệu Cu-BTC trên điện cực GCE (tăng thời gian tổng hợp) thì tín hiệu thu được có cường độ cao hơn nhưng không đáng kể (hình 3.59).



Hình 3. 59. Đường chuẩn I - C của của PA trên các điện cực GCE và Cu-BTC/GCE trong thời gian tổng hợp khác nhau

Những giá trị về độ nhạy và giới hạn đo của cảm biến đã chế tạo có thể so sánh được với các cảm biến đã được nghiên cứu trước đây (bảng 3.25). Kết quả so sánh cho thấy cần tiếp tục nghiên cứu khảo sát, lựa chọn các điều kiện tối ưu tổng hợp điện hóa màng Cu-BTC trên điện cực GCE để cải thiện độ nhạy và giới hạn phát hiện của cảm biến.

Bảng 3. 25. So sánh khả năng phát hiện PA của các điện cực

Điện cực	**Khoảng tuyến tính (µM)**	**Độ nhạy ($\mu A.\mu M^{-1}.cm^{-2}$)**	**LOD (µM)**	**Tài liệu tham khảo**
GCE	10-50	0,481	0,203	Nghiên cứu này
Cu-BTC/GCE	10-50	0,996	0,077	Nghiên cứu này
NiCo-MOFs/CPE	0,6 - 100	0.0564	0,02	[106]
NiCu-CAT/GCE	5 - 190	-	0,032	[107]
Zif-67/GCE	2,3-300		0,51	[108]
Zeolite-graphite/GCE	0.5-200	-	0,01	[110]
AuNPs/rGO-PEDOT:PSS/GCE	1-9	0,028	0,352	[169]

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 phân tích 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 $\mu A.\mu M^{-1}.cm^{-2}$), độ lặp lại (RSD = 6,462 %) và độ ổn định (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 $\mu A.\mu M^{-1}.cm^{-2}$ với độ lặp lại (RSD = 9,94) và độ ổn định (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 $\mu A.\mu M^{-1}.cm^{-2}$. Điện cực này khi ứng dụng để phân tích BPA có độ lặp (RSD = 13,5%) và độ ổn định (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 µM) và độ nhạy cao (0,996 $\mu A.\mu M^{-1}.cm^{-2}$).

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.

DANH MỤC CÁC CÔNG BỐ CÓ LIÊN QUAN 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 composite 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 compositees 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Laura G. Cordova Villegas, Neda Mashhadi, Miao Chen, Debjani Mukherjee, Keith E. Taylor, Nihar Biswas, 2016, A Short Review of Techniques for Phenolic Removal from Wastewater, *Curr Pollution Rep*, 2, pp. 157-167.
2. Sylvain La Camera, Guillaume Gouzerh, Sandrine Dhondt, Laurent Hoffmann, Bernard Fritig, Michel Legrand, Thierry Heitz, 2004, Metabolic reprogramming in plant innate immunity: the contributions of phenylpropanoid and oxylipin pathways, *Immunological Reviews*, 198, pp. 267-284.
3. Ingrid C. McCall, KA and Charles A. Parkos, 2009, Effect of phenolic on barrier function of a human intestinal epithelial cell line corelate with altered tight junction protein localization, *Toxicology and Applied pharmacology*, 241, pp. 61-70.
4. H. S. Arruda, I. A. Neri-Numa, L. A. Kido, M. Roberto, M. Junior, G. M. Pastore, 2020, *J. Funct. Foods*, 75, 104203.
5. Ramatisa Ladeia Ramos, Victor Rezende Moreira, Miriam Cristina Santos Amaral, 2024, Phenolic compounds in water: Review of occurrence, risk, and retention by membrane technology, *Journal of Environmental Management*, Volume 351, 119772.
6. Raul Pinero, Juan Garcia and Maria Jose Cocero, 2005, Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant. A green route with methanol and methanol - water mixtures, *Green Chemistry*, 7, pp. 380-387.
7. U.S. Environmental Protection Agency, 2010, BPA Action Plan.
8. Henry Lee, Kris Neville, 1967, *Handbook of epoxy resins*, pp. 324-361.
9. A. J. Blasco, A. G. Crevillen, M. C. Gonzalez and A. Escarpa, 2007, *Electroanalysis*, 19, pp. 2275.
10. M.L. Chen, J.H. Chen, L. Ding, Z. Xu, L. Wen, L.B. Wang, Y.H. Cheng, 2017, Study of the detection of BPA based on a nano-sized metal-organic framework crystal and an aptamer, *Analytical Methods*, 9, pp. 906–909.
11. J. Zhang, X. Xu, L. Chen, 2018, An ultrasensitive electrochemical BPA Sensor based on hierarchical Ce-metal-organic framework modified with cetyltrimethylammonium bromide, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 261, pp. 425-433.
12. J. Ma, J. Yuan, Y. Xu, Y. Jiang, W. Bai, J. Zheng, 2022, Ultrasensitive

electrochemical determination of BPA in food samples based on a strategy for activity enhancement of enzyme: Layer-by-layer self-assembly of tyrosinase between two-dimensional porphyrin metal–organic framework nanofilms, *Chemical Engineering Journal,* 446, 137001.

13. Trần Thanh Tâm Toàn, Hoàng Trọng Nhân, Bùi Đức Điệp, Mai Xuân Tịnh, Nguyễn Hải Phong, 2018, Nghiên cứu biến tính điện cực làm việc bằng graphen oxide dạng khử để xác định acid ascorbic, paracetamol và caffein bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế, T13, Số 2, tr. 87-96.
14. Trần Thúc Bình, Nguyễn Thị Quỳnh Trang, Châu Viết Thạch, 2017, Xác định đồng thời paracetamol và caffein trong hỗn hợp bằng phương pháp trắc quang kết hợp thuật toán lọc Kalman, *Tạp Chí Phân Tích Hóa, Lý và Sinh Học*, 22(3), tr. 14-21.
15. Ruiz-Medina A., Fernández-de Córdova M.L., Ayora-Cañada M.J., et al, 2000, A flow-through solid phase UV spectrophotometric biparameter Sensor for the sequential determination of ascorbic acid and paracetamol, *Analytica Chimica Acta*, 404, pp. 131-139.
16. Momin M.Y., Yeole P.G., Puranik M.P and S. J. Wadher, Reverse phase HPLC 110 method for determination of aceclofenac and paracetamol in tablet dosage form, 2006, *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences,* 68, pp. 387-389.
17. Sarakbi A., Aydogmus Z., Sidali T., et al., 2011, Simultaneous determination of acetaminophen (paracetamol) and ascorbic acid in pharmaceutical formulations by LC coupled to a screen printed carbon based amperometric detector, *Electroanalysis,* 23, pp. 29-36.
18. Linna Guo, Lin Hao, Yufan Zhang, Xiumin Yang, Qianqian Wang, Zhi Wang, Chun Wang, Metal-Organic Framework Precursors Derived Ni-Doping Porous Carbon Spheres For Sensitive Electrochemical Detection Of Acetaminophen
19. L. Li, Y. Xu, D. Zhong, N. Zhong, 2020, CTAB-surface-functionalized magnetic MOF@MOF compositee adsorbent for Cr(VI) efficient removal from aqueous solution, *Physicochemical and Engineering Aspects,* 586, 124255.
20. O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R.A. Fischer, C. Wöll, 2009, Growth mechanism of metal-organic frameworks: Insights into the nucleation by employing a step-by-

step route, Angewandte Chemie - International Edition, 48, pp. 5038-5041.

21. H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, 2013, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science,* 341.
22. M. Ptak, K.L. Svane, I.E. Collings, W. Paraguassu, 2020, Effect of alkali and trivalent metal ions on the high-pressure phase transition of $[C_2H_5NH_3]MI0.5MIII0.5(HCOO)_3$(MI= Na, K and MIII= Cr, Al) heterometallic perovskites, *Journal of Physical Chemistry C*, 124, pp. 6337-6348.
23. J. Zhang, Y. Cui, G. Qian, 2018, Rational Designed Metal-Organic Frameworks for Storage and Separation of Hydrogen and Methane, *Current Organic Chemistry*, 22, pp. 1792-1808.
24. L. Chen, H. Wang, Chemical Science Bimetallic metal – organic frameworks and their derivatives, (2020) 5369–5403.
25. N. Raza, T. Kumar, V. Singh, K.H. Kim, Recent advances in bimetallic metal-organic framework as a potential candidate for supercapacitor electrode material, Coordination Chemistry Reviews. 430 (2021) 213660.
26. M. Ding, W. Shi, L. Guo, Z.Y. Leong, A. Baji, H.Y. Yang, 2017, Bimetallic metal-organic framework derived porous carbon nanostructures for high performance membrane capacitive desalination, *Journal of Materials Chemistry A,* 5, pp. 6113-6121.
27. L. Chen, H.F. Wang, C. Li, Q. Xu, 2020, Bimetallic metal-organic frameworks and their derivatives, *Chemical Science*, 11, pp. 5369–5403.
28. Q. Liu, H. Cong, H. Deng, 2016, Deciphering the Spatial Arrangement of Metals and Correlation to Reactivity in Multivariate Metal-Organic Frameworks, *Journal of the American Chemical Society,* 138, pp. 13822–13825.
29. X. Yang, Q. Xu, 2017, Bimetallic Metal-Organic Frameworks for Gas Storage and Separation, *Crystal Growth and Design,* 17, pp. 1450–1455.
30. Yang Q., Xu Q., Jiang H.L., 2017, Metal-organic frameworks meet metal nanoparticles: Synergistic effect for enhanced catalysis, *Chemical Society Reviews,* 46 , pp. 4774–4808.
31. Liu M., Wu J., Hou H., 2019, Metal–Organic Framework (MOF)- Based Materials as Heterogeneous Catalysts for C−H Bond Activation, *Chemistry - A European Journal*, 25, pp. 2935-2948.

32. Zhu J., Li P.Z., Guo W., et al., 2018, Titanium-based metal–organic frameworks for photocatalytic applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 359, pp. 80-101.
33. Liu L., Zhou Y., Liu S., et al., 2018, The Applications of Metal−Organic Frameworks in Electrochemical Sensors, *ChemElectroChem*, 5, pp. 6–19.
34. Hosseinian A., Amjad A., Hosseinzadeh-Khanmiri R., et al., 2017, Nanocompositee of ZIF-67 metal – organic framework with reduced graphene oxide nanosheets for high-performance supercapacitor applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 18040.
35. Muschi M., Serre C, 2019, Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic compositees, *Coordination Chemistry Reviews*, 387, pp. 262–272.
36. C. Dey, T. Kundu, B.P. Biswal, A. Mallick, R. Banerjee, 2014, Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 70, pp. 3–10.
37. G.L. Wen, B. Liu, D.F. Liu, F.W. Wang, L. Li, L. Zhu, D.M. Song, C.X. Huang, Y.Y. Wang, 2020, Four congenetic zinc(II) MOFs from delicate solvent-regulated strategy: Structural diversities and fluorescent properties, *Inorganica Chimica Acta*, 502.
38. Y. Liang, W.G. Yuan, S.F. Zhang, Z. He, J. Xue, X. Zhang, L.H. Jing, D. Bin Qin, 2016, Hydrothermal synthesis and structural characterization of metal-organic frameworks based on new tetradentate ligands, *Dalton Transactions*, 45, pp. 1382–1390.
39. H.T. Vu, M.B. Nguyen, T.M. Vu, G.H. Le, T.T.T. Pham, T.D. Nguyen, T.A. Vu, 2020, Synthesis and Application of Novel Nano Fe-BTC/GO Compositees as Highly Efficient Photocatalysts in the Dye Degradation, *Topeaks in Catalysis*, 63, pp. 1046–1055.
40. M.B. Nguyen, G.H. Le, T. Duy, Q.K. Nguyen, T. Trang, T. Pham, T. Lee, T.A. Vu, 2021, Bimetallic Ag-Zn-BTC/GO compositee as highly efficient photocatalyst in the photocatalytic degradation of reactive yellow 145 dye in water, *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126560.
41. Z.Q. Li, L.G. Qiu, T. Xu, Y. Wu, W. Wang, Z.Y. Wu, X. Jiang, 2009, Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework $Cu_3(BTC)_2$ at ambient

temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method, *Materials Letters,* 63, pp. 78–80.

42. F. Zhang, T. Zhang, X. Zou, X. Liang, G. Zhu, F. Qu, 2017, Electrochemical synthesis of metal organic framework films with proton conductive property, *Solid State Ionics,* 301, pp. 125–132.
43. R. Seetharaj, P. V. Vandana, P. Arya, S. Mathew, 2019, Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture, *Arabian Journal of Chemistry,* 12, pp. 295-315.
44. C.A.F. De Oliveira, F.F. Da Silva, I. Malvestiti, V.R.D.S. Malta, J.D.L. Dutra, N.B. Da Costa, R.O. Freire, S.A. Júnior, 2013, Effect of temperature on formation of two new lanthanide metal-organic frameworks: Synthesis, characterization and theoretical studies of Tm(III)-succinate, *Journal of Solid State Chemistry,* 197, pp. 7-13.
45. H. Jiang, Q. Wang, H. Wang, Y. Chen, M. Zhang, 2016, Temperature effect on the morphology and catalytic performance of Co-MOF-74 in low-temperature NH3-SCR process, *Catalysis Communications,* 80, pp. 24-27.
46. G. Kaur, R.K. Rai, D. Tyagi, X. Yao, P.Z. Li, X.C. Yang, Y. Zhao, Q. Xu, S.K. Singh, 2016, Room-temperature synthesis of bimetallic Co-Zn based zeolitic imidazolate frameworks in water for enhanced CO_2 and H_2 uptakes, Journal of Materials Chemistry A. 4, pp. 14932–14938.
47. J.A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez, M.G. Orcajo, 2011, Effect of Zn/Co ratio in MOF-74 type materials containing exposed metal sites on their hydrogen adsorption behaviour and on their band gap energy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, pp.10834–10844.
48. Z. Zhou, L. Mei, C. Ma, F. Xu, J. Xiao, Q. Xia, Z. Li, 2016, A novel bimetallic MIL-101(Cr, Mg) with high CO_2 adsorption capacity and CO_2/N_2 selectivity, *Chemical Engineering Science,* 147, pp. 109–117.
49. C. Hon Lau, R. Babarao, M.R. Hill, 2013, A route to drastic increase of CO_2 uptake in Zr metal organic framework UiO-66, *Chemical Communications,* 49, pp. 3634–3636.
50. D. Tian, N. Song, M. Zhong, X. Lu, C. Wang, 2020, Bimetallic MOF Nanosheets Decorated on Electrospun Nanofibers for High-Performance Asymmetric

Supercapacitors, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12, pp. 1280–1291.

51. Y. Jiao, J. Pei, D. Chen, C. Yan, Y. Hu, Q. Zhang, G. Chen, 2017, Mixed-metallic MOF based electrode materials for high performance hybrid supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, pp. 1094–1102.
52. K. Saravanan, M. Nagarathinam, P. Balaya, J.J. Vittal, 2010, Lithium storage in a metal organic framework with diamondoid topology-A case study on metal formates, *Journal of Materials Chemistry*, 20, pp. 8329–8335.
53. S.H. Kim, Y.J. Lee, D.H. Kim, Y.J. Lee, 2018, Bimetallic Metal-Organic Frameworks as Efficient Cathode Catalysts for Li-O_2 Batteries, ACS Applied *Materials and Interfaces*, 10, pp. 660–667.
54. J. Castells- Gil, N.M. Padial, N. Almora- Barrios, J. Albero, A.R. Ruiz- Salvador, J. González- Platas, H. García, C. Martí- Gastaldo, 2018, Chemical Engineering of Photoactivity in Heterometallic Titanium–Organic Frameworks by Metal Doping, Angewandte Chemie. 130, pp. 8589–8593.
55. L. Zou, D. Feng, T.F. Liu, Y.P. Chen, S. Yuan, K. Wang, X. Wang, S. Fordham, H.C. Zhou, 2016, A versatile synthetic route for the preparation of titanium metal-organic frameworks, *Chemical Science*, 7, pp. 1063–1069.
56. Y. Gu, Y. Wu, L. Li, W. Chen, F. Li, S. Kitagawa, 2017, Controllable Modular Growth of Hierarchical MOF-on-MOF Architectures, *Angewandte Chemie*, 129, pp. 15864–15868.
57. B. Hu, J.Y. Yuan, J.Y. Tian, M. Wang, X. Wang, L. He, Z. Zhang, Z.W. Wang, C. Sen Liu, 2018, Co/Fe-bimetallic organic framework-derived carbon-incorporated cobalt–ferric mixed metal phosphide as a highly efficient photocatalyst under visible light, *Journal of Colloid and Interface Science*, 531, pp. 148–159.
58. H. Chen, K. Shen, J. Chen, X. Chen, Y. Li, 2017, Hollow-ZIF-templated formation of a ZnO@C-N-Co core-shell nanostructure for highly efficient pollutant photodegradation, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, pp. 9937–9945.
59. X.L. Wang, L.Z. Dong, M. Qiao, Y.J. Tang, J. Liu, Y. Li, S.L. Li, J.X. Su, Y.Q. Lan, 2018, Exploring the Performance Improvement of the Oxygen Evolution Reaction in a Stable Bimetal–Organic Framework System, *Angewandte Chemie - International Edition*, 57, pp. 9660–9664.

60. C. Hu, P. Pan, H. Huang, H. Liu, 2022, Cr-MOF-Based Electrochemical Sensor for the Detection of P-Nitrophenolic, *Biosensors* , 12, pp. 1–8.
61. Y. Yan, X. Bo, L. Guo, 2020, MOF-818 metal-organic framework-reduced graphene oxide/multiwalled carbon nanotubes compositee for electrochemical sensitive detection of phenolicic acids, *Talanta,* 218, 121123.
62. M.B. Nguyen, V.T. Hong Nhung, V.T. Thu, D.T. Ngoc Nga, T.N. Pham Truong, H.T. Giang, P.T. Hai Yen, P.H. Phong, T.A. Vu, V.T. Thu Ha, 2020, An electrochemical Sensor based on copper-based metal-organic framework-reduced graphene oxide compositees for determination of 2,4-dichlorophenolic in water, *RSC Advances,* 10, pp. 42212–42220.
63. Y. Chen, W. Huang, K. Chen, T. Zhang, Y. Wang, J. Wang, 2019, A novel electrochemical Sensor based on core-shell-structured metal-organic frameworks: The outstanding analytical performance towards chlorogenic acid, *Talanta,* 196, 85–91.
64. Y. Wang, H. Chen, X. Hu, H. Yu, 2016, Highly stable and ultrasensitive chlorogenic acid Sensor based on metal-organic frameworks/titanium dioxide nanocompositees, *Analyst,* 141, pp. 4647–4653.
65. H. Meskher, F. Achi, S. Ha, B. Berregui, F. Babanini, H. Belkhalfa, 2022, Sensitive rGO/MOF based electrochemical Sensor for penta-chlorophenolic detection: a novel artificial neural network (ANN) application, *Sensors & Diagnostics,* 1, pp. 1032–1043.
66. H. Chen, X. Wu, C. Lao, Y. Li, Q. Yuan, W. Gan, 2019, MOF derived porous carbon modified rGO for simultaneous determination of hydroquinone and catechol, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 835, pp. 254–261.
67. M.B. Nguyen, N.H. Anh, V. Thi Thu, P. Thi Hai Yen, P. Hong Phong, L. Quoc Hung, N.T.T. Ngan, T.Q. Hai, V. Thi Thu Ha, 2022, A novel bimetallic MOFs combined with gold nanoflakes in electrochemical Sensor for measuring BPA, *RSC Advances,* 12, pp. 33825–33834.
68. C.T.P. Da Silva, F.R. Veregue, L.W. Aguiar, J.G. Meneguin, M.P. Moisés, S.L. Fávaro, E. Radovanovic, E.M. Girotto, A.W. Rinaldi, 2016, AuNp@MOF compositee as electrochemical material for determination of BPA and its oxidation behavior study, *New Journal of Chemistry*, 40, pp. 8872–8877.

69. X. Wang, X. Lu, L. Wu, J. Chen, 2015, 3D metal-organic framework as highly efficient biosensing platform for ultrasensitive and rapid detection of BPA, *Biosensors and Bioelectronics*, 65, pp. 295–301.

70. D. Huang, X. Huang, J. Chen, R. Ye, Q. Lin, S. Chen, 2021, An Electrochemical Bisphenolic: a Sensor Based on Bimetallic Ce-Zn-MOF, *Electrocatalysis*, 12, pp. 456–468.

71. T.S. Sunil Kumar Naik, S. Singh, P. N, R. Varshney, B. Uppara, J. Singh, N.A. Khan, L. Singh, M. Zulqarnain Arshad, P. C. Ramamurthy, 2023, Advanced experimental techniques for the sensitive detection of a toxic BPA using UiO-66-NDC/GO-based electrochemical cảm biến, *Chemosphere*, 311, pp. 137104.

72. Serp Philippe, Machado Bruno, 2015, Nanostructured Carbon Meterials Catalysis, *Royal Society of Chemistry*, 40.

73. Garg Bhaskar, Bisht Tanuja, and Ling Yong – Chien, 2014, Graphene - Based Nanomaterials as Heterogeneous Acid Catalysts: A Comprehensive Perspective, *Molecules*, 19, pp. 14582 - 14614.

74. Wan Xiangjian, Huang Yi, and Chen Yongsheng, 2011, Focusing on Energy and Optoelectronic Applications: A Journey for Graphene and Graphene Oxide at Large Scale, *Accounts of Chemical Research*, 45, 4, pp. 598 - 607.

75. Loos Marcio, 2015, Carbon Nanotube Reinforced Compositees, *William Andrew*, pp. 73-101.

76. Rosa Axet M., R. Bacsa Revathi, F. Machado Bruno, Serp Philippe, 2011, *Handbook of Carbon Nano Meterials*, Francis D'Souza and Karl M Kadish, 5, pp. 39 - 183.

77. Razali Mohd Hasmizam, Ahmad Amirah, Azaman Mohamad Azri, Amin Khairul Anuar Mat, 2016, Physicochemical Properties of Carbon Nanotubes (CNT's) Synthesized at Low Temperature using Simple Hydrothermal Method, *International Journal of Applied Chemistry*, 12, 3, pp. 237 - 280.

78. Birch M. Eileen, Ruda - Eberenz Toni A., Chai Ming, Andrews Ronnee, Hatfield Randal L, 2013, Properties that Influence the Specific Surface Areas of Carbon Nanotubes and Nanofibers, *Amm. Occup. Hyg.*, Oxford University Press.

79. Peigney A., Laurent Ch., Dumortier O., Rousset A, 1998, Carbon Nanotubes - Fe-Alumina Nanocompositees. Part I: Influence of the Fe Content on the Sythesis of

Powders, *J Eur Ceram Soc*, 18, pp. 2005 - 2013.

80. Raymundo - Pin□ero E., Azais P., Cacciaguerra T., Cazorala - Amoros D., Linares-Solano A., Besguin F., 2005, KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization, *Carbon*, 43, pp. 786 - 795.
81. Shih Yang-hsin, Li Mei-syue, 2008, Adsorption of selected volatile organic vapors on multiwall carbon nanotubes, *Jounal of Hazardous Materials*, 154, pp. 21 - 28.
82. Li Xiaona, Zhao Huimin, Quan Xie, Chen Shuo, Zhang Yaobin, Yu Hongtao, 2011, Adsorption of ionizable organic contaminants on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents, *Journal of Hazardous Materials,* 186, pp. 407 - 415.
83. Wang Xilong, Liu Yan, Tao Shu, Xing Baoshan, 2010, Relative importance of multiple mechanisms in sorption of organic compounds by multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 48, pp. 3721 - 3728.
84. Lin Daohui, Xing Baoshan, 2008, Adsorption of Phenolicic Compounds by Carbon Nanotubes: Role of Aromaticity and Substitution of Hydroxyl Groups, Environ. Sci. Technol., 42, pp 7254 - 7259.
85. Pan Bo, Xing Baoshan, 2008, Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (24), pp. 9005 - 9013.
86. Apul Onur Guven, Karanfil Tanju, 2015, Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: A critical review, *Water Research,* 68, pp. 34 - 55.
87. Lin Daohui, Xing Baoshan, 2008, Adsorption of Phenolicic Compounds by Carbon Nanotubes: Role of Aromaticity and Substitution of Hydroxyl Groups, Environ. Sci. Technol., 42, pp. 7254 - 7259.
88. Pan Bo, Xing Baoshan, 2008, Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (24), pp. 9005 - 9013.
89. Joseph R. Stetter, William R. Penrose, Shen Yao, 2003, Sensors, chemical Sensors, electrochemical Sensors and ECS, *Journal of The Electrochemical Society,* 150, pp. 11-16.
90. Chung- Chiun Liu, Second Edition, Ed. Joseph D. Bronzino, 2000, Electrochemical Sensors, *The biomedical Engineering Handbook,* Boca Raton: CRC press LLC.
91. F. Arduini et al., 2016, Electrochemical biosensor based on nanomodified screenprinted electrodes: Recent applications in clinical analysis, *TrAC – Trends*

Anal. Chem., 79, pp. 114–126.

92. M. Tudorache and C. Bala, 2007, Biosensor based on screen-printing technology, and their applications in environmental and food analysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 388, 565–578.
93. M. I. Prodromidis and A. Economou, 2017, New Trends in Antibody-Based Electrochemical Biosensors , *Compr. Anal. Chem,* 77, pp. 55–100.
94. V. Perumal and U. Hashim, 2014, Advances in biosensors : Principle, architecture and applications, *J. Appl. Biomed,* 12, pp. 1–15.
95. Huijie Hou, Kemal M. Zeinu, Shun Gao, Bingchuan Liu, Jiakuan Yang, Jingping Hu, 2018, Recent Advances and Perspective on Design and Synthesis of Electrode Materials for Electrochemical Sensing of Heavy Metals, *Energy & Environmental Materials,* 1, pp. 113-131.
96. K. Scida, P.W. Stege, G. Haby, G.A. Messina, C.D. García, 2011, Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review, *Analytica Chimica Acta,* 691, pp. 6–17.
97. Z.C. Zhang, J.F. Hui, Z.G. Guo, Q.Y. Yu, B. Xu, X. Zhang, Z.C. Liu, C.M. Xu, J. Sen Gao, X. Wang, 2012, Solvothermal synthesis of Pt-Pd alloys with selective shapes and their enhanced electrocatalytic activities, *Nanoscale*, 4, pp. 2633–2639.
98. X. Gong, Y. Bi, Y. Zhao, G. Liu, W.Y. Teoh, 2014, Graphene oxide-based electrochemical cảm biến: A platform for ultrasensitive detection of heavy metal ions, *RSC Advances*, 4 pp. 24653–24657.
99. M. Govindhan, B.R. Adhikari, A. Chen, 2014, Nanomaterials-based electrochemical detection of chemical contaminants, *RSC Advances*, 4, pp. 63741–63760.
100. X. Huang, D. Huang, J.Y. Chen, R. Ye, Q. Lin, S. Chen, 2020, Fabrication of novel electrochemical Sensor based on bimetallic Ce-Ni-MOF for sensitive detection of BPA, *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 412, pp. 849–860.
101. C. Li, Y. Zhou, X. Zhu, B. Ye, M. Xu, 2018, Construction of a sensitive BPA electrochemical Sensor based on metal-organic framework/graphene compositees, *International Journal of Electrochemical Science,* 13, 4855–4867.
102. P.M. Jahani, S. Tajik, R. Alizadeh, M. Mortazavi, H. Beitollahi, 2020, Highly electrocatalytic oxidation of BPA at glassy carbon electrode modified with metal-

organic framework MOF-508a and its application in real sample analysis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 7, pp. 161-170.

103. X. lei Zhang, S. mei Li, S. Chen, F. Feng, J. quan Bai, J. rong Li, 2020, Ammoniated MOF-74(Zn) derivatives as luminescent Sensor for highly selective detection of tetrabromoBPA, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 187, 109821.
104. C. Xu, L. Liu, C. Wu, K. Wu, 2020, Unique 3D heterostructures assembled by quasi-2D Ni-MOF and CNTs for ultrasensitive electrochemical sensing of BPA, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 310, 127885.
105. J. Li, X. Shan, D. Jiang, W. Wang, Z. Chen, 2020, An electrochemiluminescence aptasensor based on Ru(bpy)32+ encapsulated titanium-MIL-125 metal-organic framework for BPA assay, *Microchimica Acta*, 187, pp. 2-9.
106. Aya A. Mouhamed, Ahmed H. Nadim, Amr M. Mahmoud, Nadia M. Mostafa and Basma M. Eltanany, 2024, Bimetallic MOF-based electrochemical sensor for determination of paracetamol in spiked human plasma, *BMC Chemistry*, 18:148.
107. Jing Wang, Sen Liu, Jiahuan Luo, Shaogang Hou, Haixiang Song, Yongsheng Niu and Chuanxiang Zhang, 2020, Conductive Metal-Organic Frameworks for Amperometric Sensing of Paracetamol, *Frontiers in Chemistry*, 8, 594093.
108. M. Manjunatha Charithra, Dr. J. G. Manjunatha, 2020, Electrochemical Sensing of Paracetamol Using Electropolymerised and Sodium Lauryl Sulfate Modified Carbon Nanotube Paste Electrode, *Analytical Chemistry*, 5, pp. 9323-9329.
109. Nguyễn Thị Thanh Tú, Nguyễn Hải Phong, Dương Thị Kim Chung, Trần Vĩnh Thiện, Nguyễn Đức Anh Vũ, 2018, Tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại Zif-67 và biến tính điện cực than thủy tinh để xác định dopamine và paracetamol, *Tạp chí Khoa học Đại học Huế,* Tập 127, Số 1B, Tr. 163-173.
110. Meareg Amare, 2019, Voltammetric determination of paracetamol in tablet formulation using Fe (III) doped zeolite-graphite compositee modified GCE, *Heliyon*, 5, e01663.
111. Hoàng Kim Huế, 2018, *Nghiên cứu sự hấp phụ 2,4-D và 2,4,5-T trong môi trường nước bằng vật liệu ống nano cacbon (CNTs),* Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Hà Nội.
112. Manh B. Nguyen, Vu Thi Hong Nhung, Vu Thi Thu, Dau Thi Ngoc Nga, Thuan

Nguyen Pham Truong, Hoang Truong Giang, Pham Thi Hai Yen, Pham Hong Phong, Tuan A. Vu and Vu Thi Thu Ha, 2020, An electrochemical sensor based on copper-based metal-organic framework-reduced graphene oxide compositees for determination of 2,4-dichlorophenol in water, *RSC Adv*, 10, pp. 42212-42220.

113. Manh B. Nguyen, Do Trung Sy, Vu Thi Kim Thoa, Nguyen Tuan Hong, Huan V. Doan, 2022, Bimetallic Co-Fe-BTC/CN nanocompositee synthesised via a microwave-assisted hydrothermal method for highly efficient Reactive Yellow 145 dye photodegradation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 140, 104543.
114. Manh B. Nguyen, Linh Ho Thuy Nguyen, Hoa Thi Lai, Huan V. Doan, Ngoc Quang Tran, Ngoc Xuan Dat Mai, Lam Dai Tran, Philip Anggo Krisbiantoro, Kevin C.-W. Wu, Tan Le Hoang Doan, 2024, Tuning the compositeion of highly stable mixed-metal MOFs by microwave-assisted hydrothermal method for ultra-high selective and simultaneous capture of CO_2 and H_2S, 497, 154479.
115. Manh B. Nguyen, Huan V. Doan, Doan Le Hoang Tan, Tran Dai Lam, 2024, Advanced g-C_3N_4 and bimetallic FeNi-BTC integration with carbon quantum dots for removal of microplastics and antibiotics in aqueous environments, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 112965.
116. Ho Soon Min, 2022, Scanning Electron Microscopy Analysis of Thin Films, *Research Aspects in Chemical and Materials Sciences*, 5, pp. 16-28.
117. Niemantsverdriet JW, 2007, Spectroscopy in catalysis: an introduction, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA;Weinheim*, pp. 41–182.
118. McCusker LB, 1994, Advances in powder diffraction methods for zeolite structure analysis, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 84(C), pp. 341–56.
119. Stuart B., 2004, Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications, *John Wiley & Sons, Ltd*, pp. 18-24
120. Scherb C, 2009, *Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks, Dissertation, Faculty of Chemistry and Pharmacy*, Ludwig Maximilians University, Munich, pp. 32–44.
121. Moulder JF., 1995, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Phys. Electron., 230–32.

122. Luo Z, Yao J., 2017, *Raman investigations of atomic/molecular clusters and aggregates, In Raman Spectroscopy and Applications*. InTech.

123. Nguyễn Tiến Tài, 2008, *Phân tích nhiệt ứng dụng trong vật liệu,* Nhà Xuất Bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ.

124. A. Munawar, M. A. Tahir, A. Shaheen, P. A. Lieberzeit, W. S. Khan, and S. Z. Bajwa, 2018, Investigating nanohybrid material based on 3D CNTs@Cu nanoparticle compositee and imprinted polymer for highly selective detection of chloramphenicol, *J. Hazard. Mater,* 342, pp. 96–106.

125. N. Sebastian, W. C. Yu, and D. Balram, 2019, Electrochemical detection of an antibiotic drug chloramphenicol based on a graphene oxide/hierarchical zinc oxide nanocompositee, *Inorg. Chem. Front.,* 6, pp. 82–93.

126. R. S. B. Feier, I. Ionel, C. Cristea, B. Feier, I. Ionel, C. Cristea, and R. Săndulescu, Electrochemical behaviour of several penicillins at high potential, New J. Chem. 41 (2013) pp. 1-3.

127. T. S. Chen and K. L. Huang, Electrochemical detection and degradation of acetaminophen in aqueous solutions, International Journal of Electrochemical Science, 7 (2012) 6877–6892.

128. W. Wen et al., 2012, One-step fabrication of poly(o-aminophenolic)/multi-walled carbon nanotubes compositee film modified electrode and its application for levofloxacin determination in pharmaceuticals, *Sensors and Actuators, B: Chemical,* 74, pp. 202-209.

129. R. Yang, J. Zhao, M. Chen, T. Yang, S. Luo, and K. Jiao, 2015, Electrocatalytic determination of chloramphenicol based on molybdenum disulfide nanosheets and self-doped polyaniline, *Talanta,* 131, pp. 619-623.

130. L. Lijun et al., 2007, The determination of salbutamol sulfat based on a flowinjection coupling irreversible biamperometry at poly(aminosulfonic acid)- modified glassy carbon electrode, *Analytical Letters,* 40, pp. 3290–3308.

131. J. J. Feminus, R. Manikandan, S. S. Narayanan, and P. N. Deepa, 2019, Determination of gallic acid using poly(glutamic acid): graphene modified electrode, *J. Chem. Sci,* 131.

132. J. Wang, 2006, Analytical electrochemistry, *John Wiley & Sons,* Inc: Hoboken, New Jersey.

133. X. Sun, X. Gu, W. Xu, W.J. Chen, Q. Xia, X. Pan, X. Zhao, Y. Li, Q.H. Wu, 2019, Novel Hierarchical Fe(III)-Doped Cu-MOFs With Enhanced Adsorption of Benzene Vapor, *Frontiers in Chemistry*, 7, pp. 1–9.

134. J. Xu, J. Liu, Z. Li, X. Wang, Y. Xu, S. Chen, Z. Wang, 2019, Optimized synthesis of Zr(iv) metal organic frameworks (MOFs-808) for efficient hydrogen storage, *New Journal of Chemistry*, 43, pp. 4092–4099.

135. M. Haghighi, S. Gooneh-Farahani, 2020, Insights to the oxidative desulfurization process of fossil fuels over organic and inorganic heterogeneous catalysts: advantages and issues, *Environmental Science and Pollution Research*, 27 pp. 39923–39945.

136. Antonysamy Jeyaseelan , Munirah D. Albaqami, Natrayasamy Viswanathan, Facile design of metal ion fabricated benzene-1,3,5-tricarboxylic acid based metal organic frameworks for defluoridation of water, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 104995.

137. Xiang Li, Hongli Liu, Xiaoshan Jia, Guiying Li, Taicheng An, Yanpeng Gao, 2018, Novel approach for removing brominated flame retardant from aquaticenvironments using Cu/Fe-based metal-organic frameworks, *Science of the Total Environment*, 621, pp. 1533-1541.

138. Mahmoud Samy, Mona G. Ibrahim, Manabu Fujii, Kamal E. Diab, Marwa ElKady, Mohamed Gar Alalm, 2021, CNTs/MOF-808 painted plates for extended treatment of pharmaceutical and agrochemical wastewaters in a novel photocatalytic reactor, Chemical Engineering Journal, 406, 127152.

139. C. Xu, Y. Pan, G. Wan, H. Liu, L. Wang, H. Zhou, S.H. Yu, H.L. Jiang, 2019, Turning on Visible-Light Photocatalytic C-H Oxidation over Metal-Organic Frameworks by Introducing Metal-to-Cluster Charge Transfer, *Journal of the American Chemical Society*, 141, pp. 19110–19117.

140. A.S. Eltaweil, E.M. Abd El-Monaem, G.M. El-Subruiti, M.M. Abd El-Latif, A.M. Omer, 2020, Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/carboxylated-GO compositee for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions, *RSC Advances*, 10, pp. 19008–19019.

141. M.D. Donohue, G.L. Aranovich, 1998, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Advances in Colloid and Interface Science*, 76, pp. 137–152.

142. W.W. Lestari, M. Arvinawati, R. Martien, T. Kusumaningsih, 2018, Green and facile synthesis of MOF and nano MOF containing zinc(II) and benzen 1,3,5-tri carboxylate and its study in ibuprofen slow-release, *Materials Chemistry and Physics,* 204, pp. 141–146.

143. X. Lei, Z. Deng, Y. Zeng, S. Huang, Y. Yang, H. Wang, L. Guo, L. Li, 2021, A novel compositee of conductive metal organic framework and molecularly imprinted poly (ionic liquid) for highly sensitive electrochemical detection of BPA, *Sensors and Actuators, B: Chemical,* 339, 129885.

144. M. Bellusci, P. Guglielmi, A. Masi, F. Padella, G. Singh, N. Yaacoub, D. Peddis, D. Secci, 2018, Magnetic Metal–Organic Framework Compositee by Fast and Facile Mechanochemical Process, *Inorganic Chemistry,* 57, pp. 1806–1814.

145. Lian, X.; Yan, B., 2016, A postsynthetically modified MOF hybrid as a ratiometric flourescent Sensor for anion recognition anda detection. *Dalton Trans,* 45, pp. 18668-18675.

146. Pangkumhang, B.; Jutaporn, P.; Sorachoti, K.; Khamdahsag, P.; Tanboonchuy, V, 2019, Applicability of iron (III) Trimesic (Fe-BTC) to enhance lignin separation from pulp and paper wastewater, *Sains Malays*, 48, pp. 199–208.

147. Jianmei Gu, Jianquan Li and Qingyu Ma, 2022, A Facile and General Approach to Enhance Water Resistance of Metal-Organic Frameworks by the Post-Modification with Aminopropyltriethoxylsilane, *Nanomaterials, 12(7),* 1134.

148. Liudi Ji, Junxing Hao, Kangbing Wu and Nianjun Yang, 2019, Potential-Tunable Metal−Organic Frameworks: Electrosynthesis, Properties, and Applications for Sensing of Organic Molecules, *Journal of Physical Chemistry,* 123, pp. 2248-2255.

149. Minyuan Li and Mircea Dinca, 2014, Selective formation of biphasic thin films of metal- organic frameworks by potential controlled cathodic electrodeposition, *Chem. Sci.,* 5, pp. 107-111.

150. Dinca, Minyuan Li and Mircea, 2014, Selective formation of biphasic thin films of metal–organic frameworks by potential-controlled cathodic electrodeposition, *Chemical Science,* 5, pp. 107-111.

151. Liudi Ji, Junxing Hao, Kangbing Wu, and Nianjun Yang, 2019, Potential-Tunable Metal−Organic Frameworks: Electrosynthesis, Properties, and

Applications for Sensing of Organic Molecules, *The Journal of Physical Chemistry*, 123, pp. 2248-2255.

152. Stephen SY Chui, Samuel MF Lo, Jonathan PH Charmant, A Guy Orpen, Ian D Williams, 1999, A chemically functionalizable nanoporous material [Cu3(TMA)2(H2O)3]n, *Science*, 283, pp. 1148-1150.
153. Rob Ameloot, Linda Stappers, Jan Fransaer, Luc Alaerts, Bert F Sels, Dirk E De Vos, 2009, Patterned growth of metal-organic framework coatings by electrochemical synthesis, *Chemistry of Materials*, 21, pp. 2580-2582.
154. Chonggxiong Duan, Jinhao Huo, Feier Li, Minhui Yang, Hongxia Xi, 2018, Ultrafast room-temperature synthesis of hierarchically porous metal-organic frameworks by a versatile cooperative template strategy, *Journal of Materials Science*, 53, pp. 16276-16287.
155. Saeed Shahrokhian, Alnaz Khaki-Sanati, Hadi Hosseini, 2018, Direct growth of metal-organic frameworks thin film arrays on glassy carbon electrode based on rapid conversion step mediated by copper clusters and hydroxide nanotubes for fabrication of a high performance non-enzymatic glucose sensing platform, *Biosensors and Bioelectronics*, 112, pp. 100-107.
156. Yonghai Song, Mengli Xu, Coucong Gong, Yuan Shen, Linyu Wang, Yi Xie, Li Wang, 2018, Ratiometric electrochemical glucose biosensor based on GOD/AuNPs/Cu-BTC MOFs/macroporous carbon integrated electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 257, pp. 792-799.
157. Fuping Tian, Chenxia Qiao, Renyu Zheng, Qiaofeng Ru, Xin Sun, Yifu Zhang, 2019, Changgong Meng, Synthesis of bimetallic organic framework Cu/Co-BTC and the improved performance of thiophene adsorption adsorption, *RSC Advances*, 9, 15642.
158. Sun-Mi Hwang, Song Yi Choi, Min Hye Youn, Wonhee Lee, Ki Tae Park, Kanna Gothandapani, Andrews Nirmala Grace, Soon Kwan Jeong, 2020 Investigation on electroreduction of CO_2 to formic acid using $Cu_3(BTC)_2$ metal-organic framework (Cu-MOF) and graphene oxide, *ACS Omega*, 5, pp. 23919-23930.
159. Minyuan Li, Mircea Dinca, 2011, Reductive electrosynthesis of crystalline metal organic frameworks, *Journal of the American chemical society*, 133, pp. 12926-12929.

160. Saber Alizadeh, Davood Nematollahi, 2017, Electrochemically assisted self-assembly technique for the fabrication of mesoporous metal-organic framework thin films; composing of 3D hexagonally packed crystals with 2D honeycomb-like mesopores, *Journal of the American Chemical Society*, 13, pp. 4753-4761.

161. OM Yaghi, Hailian Li, TL Groy, 1996, Construction of Porous Solids from Hydrogen-Bonded Metal Complexes of 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid, *Journal of the American Chemistry Society*, 118, pp. 9096-9101.

162. Melvin S Samuel, Kirankumar Venkat Savunthari, Selvarajan Ethiraj, 2021, Synthesis of a copper (II) metal-organic framework for photocatalytic degradation of rhodamine B dye in water, *Environmental Science and Pollution Research*, 28, pp. 40835-40843.

163. Ravi Nivetha, Aparna Sajeev, Aleena Mary Paul, Kannan Gothandapani, Subashini Gnanasekar, Preetam Bhardwaj, George Jacob, Raja Sellappan, Vimala Raghavan, Krishna Chandar, Sudhagar Pitchaimuthu, Soon Kwan Jeong and Andrews Nirmala Grace, 2020, Cu based Metal Organic Framework (Cu-MOF) for electrocatalytic hydrogen evolution reaction, *Materials Research Express*, 7, 114001.

164. Manh B. Nguyen, Vu Thi Hong Nhung, Vu Thi Thu, Dau Thi Ngoc Nga, Thuan Nguyen Pham Truong, Hoang Truong Giang, Pham Thi Hai Yen, Pham Hong Phong, Tuan A. Vu and Vu Thi Thu Ha, 2020, An electrochemical Sensor based on copper-based metal–organic framework-reduced graphene oxide compositees for determination of 2,4-dichlorophenolic in water, *RSC Advances*, 10, pp. 42212-42220.

165. Xiang Li, Hongli Liu, Xiaoshan Jia, Guiying Li, Taicheng An, Yanpeng Gao, 2018, Novel approach for removing brominated flame retardant from aquaticenvironments using Cu/Fe-based metal-organic frameworks: A case ofhexabromocyclododecane (HBCD), *Science of the Total Environment*, 621, pp. 1533-1541.

166. Saira Shams, Waqas Ahmad, Amjad Hussain Memon, Yun Wei, Qipeng Yuan, and Hao Liang, 2019, Facile synthesis of laccase mimic Cu/H_3BTC MOF for efficient dye degradation and detection of phenolicic pollutants, *RSC Advances*, 9, pp. 40845–40854.

167. Peng Hu, Xiaoming Zhu, Xiaohui Luo, Xiaofeng Hu, Liudi Ji, 2020, Cathodic electrodeposited Cu-BTC MOFs assembled from Cu(II) and trimesic acid for electrochemical determination of BPA, *Microchimica Acta*, 187.

168. Yaqing Xu, Zhiyue Gao, Wen Chen, Er Wang, Yan Li, 2019, Preparation and application of malachite green molecularly imprinted/gold nanoparticle compositee film–modified glassy carbon electrode, *Ionics*, 5, pp. 1177-1185.

169. Vu Cam Nhung, Nguyen Ngoc Tien, Dau Thi Ngoc Nga, Pham Do Chung, Nguyen Thi Thanh Ngan, Vu Cam Tu, Vu Thi Thu, 2022, Facile preparation of highly uniform and stable AuNPs/rGO-PEDOT:PSS hybrid film for electrochemical detection of pharmaceutical residue in water, *Journal of Nanoparticle Research*, 24.

170. Anne-Christine Macherey, Patrick M. Dansette, 2008, Biotransformations Leading to Toxic Metabolites: Chemical Aspect, *The Practice of Medicinal Chemistry*, pp. 674-696.