BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

ĐOÀN TIẾN ĐẠT

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

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

ĐOÀN TIẾN ĐẠT

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

Ngành: Hóa Hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Xác nhận của Học viện Khoa học và Công nghệ	Người hướng dẫn 1	Người hướng dẫn 2
KT. GIÁM ĐỐC PHÓ GIÁM ĐỐC HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM Nguyễn Thị Trung	*(Ký, ghi rõ họ tên)* **PGS.TS. Hoàng Mai Hà**	*(Ký, ghi rõ họ tên)* **TS. Phạm Thị Hải Yến**

HÀ NỘI – 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án này là công trình nghiên cứu của riêng tôi, dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Hoàng Mai Hà và TS. Phạm Thị Hải Yến. Các kết quả nghiên cứu là trung thực, không trùng lặp và chưa từng công bố trong tài liệu khác.

Hà Nội, ngày 28 tháng 05 năm 2025

Tác giả luận án

NCS. Đoàn Tiến Đạt

LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình nghiên cứu và hoàn thành bản luận án, tôi đã nhận được rất nhiều sự giúp đỡ quý báu của các thầy cô giáo, các nhà khoa học thuộc nhiều lĩnh vực cùng đồng nghiệp và bạn bè.

Với lòng kính trọng và biết ơn, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến PGS.TS. Hoàng Mai Hà và TS. Phạm Thị Hải Yến đã luôn tận tình hướng dẫn, góp ý, chỉ bảo, động viên và tạo điều kiện cho tôi hoàn thành bản luận án này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Viện Hóa học, tập thể cán bộ nghiên cứu phòng Vật liệu tiên tiến, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã ủng hộ, tạo mọi điều kiện thuận lợi giúp tôi thực hiện và hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo và bộ phận đào tạo của Học viện Khoa học và Công nghệ đã đào tạo và giúp đỡ tôi trong quá trình hoàn thiện luận án. Đồng thời, tôi cũng xin gửi lời tri ân sâu sắc đến quý thầy cô giảng viên của Học viện, những người đã tận tâm giảng dạy và luôn đồng hành, hướng dẫn tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Cuối cùng, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến gia đình, người thân và bạn bè đã luôn quan tâm, động viên và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Hà nội, ngày 28 tháng 05 năm 2025

Tác giả luận án

NCS. Đoàn Tiến Đạt

`

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN i

LỜI CẢM ƠN ii

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT vi

DANH MỤC BẢNG BIỂU ix

MỞ ĐẦU 1

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN 4

1.1. TỔNG QUAN VỀ MỘT SỐ LOẠI VẬT LIỆU DÙNG TRONG ĐIỆN CỰC CẤU TRÚC NANO ỨNG DỤNG CHẾ TẠO LINH KIỆN QUANG ĐIỆN TỬ VÀ CẢM BIẾN ĐIỆN HOÁ 4

1.1.1 Vật liệu nano cacbon 4

1.1.2. Vật liệu polyme dẫn 5

1.1.3. Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF) 6

1.1.4. Vật liệu nano kim loại 7

1.2. TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC DẺO CẤU TRÚC NANO TRONG LINH KIỆN QUANG ĐIỆN TỬ. 8

1.2.1. Tổng quan về đế plastic sử dụng trong điện cực dẻo trong suốt 8

1.2.2 Các phương pháp chế tạo điện cực dẻo cấu trúc nano 10

1.2.2. Tình hình nghiên cứu sử dụng các loại điện cực dẻo cấu trúc nano trong linh kiện quang điện tử trên thế giới 13

1.2.3. Tình hình nghiên cứu về điện cực dẻo cấu trúc nano trong nước..... 17

1.3. TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC CẤU TRÚC NANO CHỨA NHÓM CHỨC HỮU CƠ TRONG CẢM BIẾN ĐIỆN HOÁ 20

1.3.1. Một số phương pháp biến tính, chế tạo điện cực cấu trúc nano chứa nhóm chức hữu cơ trong cảm biến điện hóa 20

1.3.2. Tình hình nghiên cứu sử dụng điện cực cấu trúc nano chứa nhóm chức hữu cơ trong cảm biến điện hóa trên thế giới 22

1.3.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước về điện cực cấu trúc nano chứa nhóm chức hữu cơ ứng dụng trong cảm biến điện hóa 27

`

1.3.4. Những vấn đề còn tồn tại và định hướng nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong cảm biến điện hóa 29
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 31
2.1. TỔNG HỢP VẬT LIỆU 33
2.1.1. Tổng hợp sợi nano bạc bằng phương pháp polyol 33
2.1.2. Phương pháp tổng hợp graphene oxit 35
2.1.3. Tổng hợp PEDOT:PSS 36
2.1.4. Phương pháp oxi hóa cacbon nanotube 36
2.1.5. Phương pháp tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại hợp kim FeMg-BDC 37
2.1.6. Phương pháp tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại CuBTC 38
2.2. CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC DẺO VÀ LINH KIỆN OPV 39
2.2.1. Quy trình xử lý đế PET trước khi chế tạo điện cực 39
2.2.2. Quy trình chế tạo điện cực cấu trúc nano 39
2.2.3. Chế tạo linh kiện pin mặt trời hữu cơ OPV 40
2.3. CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC ĐIỆN CỰC CẤU TRÚC NANO CHỨA NHÓM CHỨC HỮU CƠ CHO CẢM BIẾN ĐIỆN HOÁ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC 41
2.3.1. Chế tạo điện cực cấu trúc nano chứa nhóm chức hữu cơ cho cảm biến điện hoá phát hiện thuốc kháng sinh 41
2.3.2. Chế tạo điện cực cấu trúc nano chứa nhóm chức hữu cơ cho cảm biến điện hoá phát hiện kim loại nặng 42
2.3.3. Đánh giá đặc tính điện hoá của các điện cực 43
2.3.4. Phương pháp phân tích chất ô nhiễm trong nước bằng cảm biến điện hoá 43
2.3.5. Chuẩn bị mẫu thực trong phân tích điện hoá 44
2.4. Phương pháp và thiết bị nghiên cứu 45
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 47
3.1. KẾT QUẢ TỔNG HỢP VẬT LIỆU 47
3.1.1. Tổng hợp sợi nano bạc 47
3.1.2. Tổng hợp graphene oxit 48

`

3.1.3. Tổng hợp PEDOT:PSS 51
3.1.4. Oxi hoá cacbon nanotube 53
3.1.5. Tổng hợp vật liệu MOF lưỡng kim FeMg-BDC 54
3.1.6. Chế tạo vật liệu tổ hợp CuBTC-CNT 59
3.2. KẾT QUẢ CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC DẺO TRONG SUỐT VÀ LINH KIỆN PIN MẶT TRỜI HỮU CƠ 61
3.2.1. Hình thái, cấu trúc, tính chất quang điện của điện cực quang khắc PET/x-PVCn/$AgNW_{ép}$ 61
3.2.2. Tính chất của linh kiện OPV sử dụng điện cực quang khắc trên đế PET 68
3.3. KẾT QUẢ CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CẤU TRÚC NANO CHỨA NHÓM CHỨC HỮU CƠ ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN ĐIỆN HOÁ 71
3.3.1. Điện cực cấu trúc nano chứa các nhóm chức hữu cơ trong cảm biến điện hoá phát hiện thuốc kháng sinh 71
3.3.2. Cảm biến điện hoá phát hiện Pb^{2+} dựa trên điện cực điện cực rGO/FeMg-BDC 93
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ 109
TÀI LIỆU THAM KHẢO 110
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN . 123
PHỤ LỤC 124

`

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tiếng anh	Diễn giải
AAS	Atomic Absorbtion Spectrometric	Phương pháp phổ hấp thu nguyên tử
AFM	Atomic force microscope	Kính hiển vi lực nguyên tử
AgNP	Silver nanoparticles	Hạt nano bạc
AgNW	Silver nanowires	Sợi nano bạc
AuNP	Gold nanoparticles	Hạt nano vàng
CE	Counter electrode	Điện cực đối
CNTs	Cacbon nanotubes	Ống nano cacbon
CPE	Carbon paste electrode	Điện cực carbon bột nhão
CV	Cyclic voltammetry	Volt-Ampere quét thế vòng
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
EG	Ethylene glycol	Etylen glycol
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	Phổ tổng trở điện hoá
EQE	External Quantum Efficiency	Phổ hiệu suất lượng tử
FoM	The figure of merit	Chỉ số liên hệ giữa độ truyền qua và điện trở màng
FTO	Fluorine doped tin oxide	Oxit thiếc pha tạp Flo
GCE	Glassy cacbon electrode	Điện cực cacbon thủy tinh
GO	Graphene oxide	Graphene oxit
ICP-MS	Inductively-coupled plasma mass spectrometry	Phương pháp phổ khối plasma cảm ứng

`

IPA	Isopropanol	Isopropanol
ITO	Indium tin oxide	Oxit thiếc indi
LOD	Limit of detection	Giới hạn phát hiện
LOQ	Limit of quantitation	Giới hạn định lượng
LSV	Linear Sweep Voltammetry	Volt-Ampere quét thế tuyến tính
MOF	Metal-organic framework	Vật liệu khung hữu cơ kim loại
MWCNTs	Multi-walled cacbon nanotubes	Ống nano cacbon đa tường
OLED	Organic light-emitting diode	Đi-ốp phát quang hữu cơ
OPV	Organic photovoltaic solar cell	Pin mặt trời hữu cơ
PBS	Phosphate buffer solution	Dung dịch đệm photphat
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) :polystyrene sulfonate	Polyme dẫn Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) :polystyrene sulfonate
PEN	Polyethylene naphthalate	Polyethylen naphthalat
PET	Polyethylene terephthalate	Polyethylen terephthalat
Ppy	Polypyrrole	Polypyrol
PVP	Polyvinylpyrolidone	Chất hoạt động bề mặt Polyvinylpyrolidone
RE	Reference electrode	Điện cực so sánh
Rev	Recovery	Độ thu hồi
RSD	Relative standard deviation	Độ lệch chuẩn tương đối
SEM	Scan electron microscopy	Hiển vi điện tử quét

`

SWASV	Square-wave anodic stripping voltammetry	Volt-Ampere quét sóng vuông hòa tan anot
SWCNT	Single-walled Cacbon Nanotubes	Ống nano cacbon đơn tường
TEM	Transmission electron microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
WE	Working electrode	Điện cực làm việc
WHO	World Health Organization	Tổ chức y tế Thế giới
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Quang phổ điện tử tia X
XRD	X-Ray Diffraction	Giản đồ nhiễu xạ tia X

`

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Một số công trình công bố về các điện cực tổ hợp trong phân tích điện hóa các chất ô nhiễm trong môi trường nước 27

Bảng 2.1. Hóa chất và dụng cụ, thiết bị thí nghiệm sử dụng trong luận án.....31

Bảng 2.2. Thành phần vật liệu trong các điện cực.....42

Bảng 3.1. Diện tích hoạt động bề mặt BET, thể tích lỗ xốp và đường kính lỗ xốp của các vật liệu MOF 59

Bảng 3.2. Giá trị độ truyền qua và điện trở màng của các điện cực 65

Bảng 3.3. Giá trị độ truyền qua và điện trở tấm của điện cực PET/x-PVCn/AgNWép khi sử dụng dung dịch AgNW với các nồng độ khác nhau..67

Bảng 3.4. Thông số quang điện của các linh kiện OPV.....69

Bảng 3.5. Tổng trở điện hoá và diện tích hoạt động bề mặt điện hoá của các điện cực 75

Bảng 3.6. Một số công trình công bố về cảm biến điện hoá phát hiện ENR...81

Bảng 3.7. Kết quả phân tích ENR trong mẫu thực của cảm biến điện hoá sử dụng điện cực rCNT/GCE 83

Bảng 3.8. Một số công trình công bố về cảm biến điện hoá phát hiện ENR...91

Bảng 3.9. Kết quả phân tích ENR trong mẫu thực của cảm biến điện hoá sử dụng điện cực CuBTC-CNT@CPE.....93

Bảng 3.10. Hiệu suất của các cảm biến điện hóa khác nhau để xác định Pb2+ 105

Bảng 3.11. Kết quả phân tích Pb2+ mẫu thực của cảm biến điện hoá sử dụng điên cực FeMg-BDC 107

`

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1. Các cấu trúc khác nhau của vật liệu nano cacbon [3] 4

Hình 1.2. Cấu trúc polyacetylene.....5

Hình 1.3. Cấu trúc PEDOT:PSS 5

Hình 1.4. Cấu trúc một số polyme dẫn thường dùng trong phân tích điện hóa: a) poly(phenylen vinylen), b) poly(pyrrole), c) polyaniline [12].....6

Hình 1.5. Cấu trúc một số vật liệu MOF [13] 7

Hình 1.6. Công thức cấu tạo của polyme, PI, PC, PES, PET và PEN [14, 15].9

Hình 1.7. a) Nguyên lý của phương pháp phun phủ, b) phương pháp drop-casting, c) phương pháp doctor-blading, d) phương pháp Mayer [16].....12

Hình 1.8. Quy trình chế tạo điện cực bằng phương pháp phủ quay [16].....13

Hình 1.9. Ảnh SEM cho thấy màng ITO bị rạn vỡ sau khi uốn cong 13

Hình 1.10. Độ truyền qua và điện trở của điện cực CNT so với điện cực ITO thương mại (a), Bề mặt điện cực CNT (b).....14

Hình 1.11. a) Độ bền cơ học của điện cực sợi nano bạc so với điện cực ITO và FTO, b) Độ truyền qua trong vùng quang phổ Vis-NIR (vùng ánh sáng khả kiến và cận hồng ngoại) của ITO, AZO, AgNW, CNT và PEDOT:PSS 15

Hình 1.12. Bề mặt điện cực ITO và graphene trước và sau khi uốn 15

Hình 1.13. So sánh độ bền của điện cực dẻo AgNW/GO và điện cực AgNW: a) độ bền trong dung môi, b) độ bền trong không khí ẩm theo thời gian, c) độ bền khi sử dụng băng dính dán lên bề mặt rồi gỡ ra, d) độ bền uốn.....16

Hình 1.14. Điện cực cấu trúc sandwich dựa trên vật liệu AgNW và PEDOT:PSS 17

Hình 1.15. Sợi nano bạc của nhóm nghiên cứu tại viện Khoa học và Công nghệ Tiên tiến, trường Đại học Bách Khoa Hà Nội tổng hợp. Ảnh SEM (a) và nhiễu xạ XRD (b) của mẫu sợi nano bạc sau khi tổng hợp 18

Hình 1.16. Phương pháp lắng phân trong chế tạo điện cực sợi nano bạc 19

Hình 1.17. a) Hình dạng điện cực chuẩn dùng trong chế tạo linh kiện quang điện tử [31], b) Điện cực ITO thương mại trên đế PET 19

Hình 1.18. Các bước chế tạo điện cực bằng phương pháp phủ nhỏ giọt 20

`

Hình 1.19. Chế tạo điện cực CPE bằng phương pháp phối trộn [32].....21

Hình 1.20. Chế tạo điện cực bằng phương pháp điện hóa 21

Hình 1.21. Sơ đồ thiết lập hệ điện hóa cùng với sự phân loại các vật liệu điện cực trong phương pháp phân tích điện hóa [7].....22

Hình 1.22 Giản đồ mô tả quy trình chế tạo vật liệu tấm nanocacbon (cCNS) (a), mô tả sự chế tạo điện cực biến tính PGA/cCNCs/GCE và sự phát hiện Cd(II), Pb^{2+} (b) [48].....26

Hình 2.1. Sơ đồ quy trình tổng hợp dung dịch nano bạc dạng sợi.....34

Hình 2.2. Sơ đồ quy trình tổng hợp GO.....35

Hình 2.3. Sơ đồ quy trình tổng hợp PEDOT:PSS.....36

Hình 2.4. Sơ đồ quy trình tổng hợp FeMg-BDC.....37

Hình 2.5. Sơ đồ quy trình tổng hợp MOF CuBTC 38

Hình 2.6. Quy trình chế tạo điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW bằng phương pháp phủ quay, kết hợp với phương pháp ép cơ học.....40

Hình 3.1. a) Ảnh SEM sợi nano bạc với các độ phóng đại khác nhau, b) Cơ chế hình thành sợi nano bạc.....47

Hình 3.2 a) Phổ hấp thụ UV-VIS của dung dịch sợi nano bạc sau tinh chế....48

Hình 3.3. Ảnh TEM của graphene oxit phân tán trong nước 49

Hình 3.4. a) Phổ UV-Vis, b) phổ IR, c) giản đồ XRD của graphene oxit, d) Thế zeta của graphene oxit phân tán trong nước 50

Hình 3.5. Sơ đồ phản ứng tổng hợp graphene oxit 50

Hình 3.6. Sơ đồ phản ứng tổng hợp PEDOT:PSS 51

Hình 3.7. Ảnh SEM của hạt nano PEDOT:PSS.....51

Hình 3.8. a) Phổ UV-VIS, b) Phổ FT-IR, d) Giản đồ phân tích nhiệt của vật liệu PEDOT:PSS, c) Thế zeta của PEDOT:PSS phân tán trong nước.....52

Hình 3.9. Ảnh SEM của a) CNT ban đầu và b) CNT đã được oxi hoá.....53

Hình 3.10. Phổ hồng ngoại của CNTs ban đầu và CNTs oxi hóa.....53

Hình 3.11. Sơ đồ phản ứng oxi hoá CNT 54

`

Hình 3.12. Ảnh SEM của các mẫu a) Fe-BDC, b) FeMg-BDC(1/1), c) FeMg-BDC(1/2), d) FeMg-BDC(1/4), e) Mg-BDC và f) ảnh SEM kết hợp với EDS mapping của mẫu FeMg-BDC(1/2) 55

Hình 3.13. Phổ XPS của FeMg-BDC: a) Toàn phần, b) Mg1s, c) Fe2p, d) O1s 56

Hình 3.14. Cấu trúc của MOF lưỡng kim FeMg-BDC 57

Hình 3.15. a) Phổ XRD của các mẫu vật liệu MOF, b) Phổ EDX của mẫu Fe-Mg-BDC(1/2) và c) Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp của các mẫu vật liệu MOF.....58

Hình 3.16. (a, b) ảnh SEM của CuBTC-CNT ở các độ phóng đại khác nhau.60

Hình 3.17. c) Giản đồ XRD, d) phổ FTIR của CuBTC và CuBTC-CNT.....60

Hình 3.18. Phổ XPS a) toàn phần, b) C1s, c) O1s, và d) Cu2p của CuBTC-CNT 61

Hình 3.19. a) Cấu trúc điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNWép sau khi chế tạo và ảnh SEM vùng b) được chiếu xạ, c) không được chiếu xạ UV trên bề mặt điện cực 62

Hình 3.20. a) Phản ứng đóng rắn của PVCn [31] và b) phổ hấp thụ ánh sáng UV-VIS của PVCn trước và sau khi đóng rắn 63

Hình 3.21. a) Góc tiếp xúc của giọt nước trên các bề mặt PET và PET/x-PVCn, bề mặt của các điện cực: b) PET/AgNW và c) PET/x-PVCn/AgNW; Sự phân bố điện trở trên bề mặt các điện cực: d) PET/AgNW và e) PET/x-PVCn/AgNW; Ảnh SEM bề mặt các điện cực: f) PET/AgNW và g) PET/x-PVCn/AgNW...64

Hình 3.22. Ảnh SEM và AFM bề mặt điện cực (a, e) PET/AgNW, (b, f) PET/x-PVCn/AgNW, (c, g) PET/x-PVCn/AgNWép. h) Độ truyền qua của các điện cực, i) Sự thay đổi điện trở màng của điện cực PET/x-PVCn/AgNW và PET/x-PVCn/AgNWép sau bước rung siêu âm trong THF 65

Hình 3.23. a) Sự thay đổi điện trở của các điện cực sau khi uốn và ảnh SEM bề mặt điện cực b) PET/ITO, c) PET/x-PVCn/AgNWép sau khi uốn 10000 lần 67

Hình 3.24. Cấu trúc các phân tử PM6 và Y6 sử dụng làm lớp hoạt động trong linh kiện OPV [31].....68

`

Hình 3.25. a) Hình ảnh linh kiện OPV sau khi chế tạo, b) Cấu trúc vùng năng lượng của các lớp trong linh kiện OPV, c) Đường đặc tuyến J-V và d) Phổ hiệu suất lượng tử EQE của các linh kiện 69

Hình 3.26. Sự thay đổi trong giá trị PCE của các linh kiện OPV sử dụng điện cực PET/ITO và điện cực PET/x-PVCn/AgNWép khi bị uốn cong với bán kính là a) 8 mm, b) 6mm. 70

Hình 3.27. Đường cong J-V của các linh kiện OPV sử dụng điện cực PET/ITO khi bị uốn cong với bán kính uốn a) 8 mm, b) 6mm. Đường cong J-V của các linh kiện OPV sử dụng điện cực PET/x-PVCn/AgNWép khi bị uốn cong với bán kính uốn c) 8 mm, d) 6mm 71

Hình 3.28. a) Tín hiệu CV trong phạm vi điện thế từ 0 V đến -1,4 V với tổng số 10 chu kỳ của điện cực oCNT/GCE và GCE trần, b) Phổ FT-IR của các điện cực.....72

Hình 3.29. Ảnh SEM của a) CNT/GCE, b) oCNT/GCE, c) rCNT/GCE 73

Hình 3.30. a) Phổ tổng trở điện hoá của các điện cực, b) Phản ứng oxi hóa khử của cặp Fe(III)/Fe(II) trên các điện cực, c) Phản ứng oxi hóa khử của cặp Fe(III)/Fe(II) trên điện cực rCNT/GCE tại các tốc độ quét thế khác nhau.....74

Hình 3.31. Tín hiệu CV của điện cực rCNT/GCE trong phép đo xác định ENR 76

Hình 3.32. (a, b) Tín hiệu LSVs và chiều cao đỉnh oxi hoá của các điện cực, (c, b) Tín hiệu LSVs và chiều cao đỉnh oxi hoá của các điện cực rCNT/GCE với các nồng độ oCNT khác nhau 77

Hình 3.33. a) Tín hiệu LSVs và b) chiều cao đỉnh oxi hoá b) của điện cực rCNT/GCE trong các chất điện ly khác nhau. c) Tín hiệu LSV và d) chiều cao, vị trí đỉnh oxi hoá của điện cực rCNT/GCE trong đệm PBS với pH từ 5 đến 9 78

Hình 3.34. Cơ chế phản ứng oxi hóa của ENR đã được đề xuất [56] 79

Hình 3.35. Ảnh hưởng của thời gian thích luỹ đến tín hiệu oxi hoá của ENR với các nồng độ a) 1 µM và b) 0,05 µM 80

Hình 3.36. Tín hiệu điện hoá của ENR tại các nồng độ khác nhau với thời gian tích luỹ a) 120s và b) 600s. 81

Hình 3.37. a) Độ tái lặp và b) độ lặp lại của điện cực rCNT/GCE 82

`

Hình 3.38. Ảnh hưởng của các chất a) vô cơ và b) hữu cơ đến tín hiệu của ENR 83

Hình 3.39. a) Tín hiệu điện hoá của ENR trong mẫu thịt tôm và b) đường chuẩn được xây dựng từ phương pháp thêm chuẩn 84

Hình 3.40. (a, b) Ảnh SEM của bề mặt của điện cực CuBTC-CNT@CPE, c) Ảnh SEM-EDX của CuBTC-CNT@CPE.....84

Hình 3.41. a) Phản ứng oxi hóa khử của cặp Fe(III)/Fe(II) trên các điện cực, b) Phổ tổng trở điện hoá của các điện cực.....86

Hình 3.42. a) Tín hiệu CV của CPE, CNT@CPE, CuBTC@CPE và CuBTC-CNT@CPE trong dung dịch PBS (pH 7,0) chứa 200 μM ENR ở tốc độ quét 0,3 V s.−1, b) biểu đồ volt-ampere sóng vuông của các điện cực trong dung dịch PBS (pH 7,0) chứa 0,5 μM ENR.....86

Hình 3.43. Tín hiệu SWVs và chiều cao đỉnh oxi hoá của điện cực CuBTC-CNT@CPE với các hàm lượng CNT từ 1-4%. 88

Hình 3.44. Tín hiệu SWV của ENR trên điện cực CuBTC-CNT@CPE trong các điều kiện khác nhau 89

Hình 3.45. Đường chuẩn của các điện cực CuBTC-CNT@CPE trong ba phạm vi nồng độ ENR: a) 1–12 μM, b) 0,1–1,0 μM và c) 0,01–0,20 μM.....90

Hình 3.46. a) Độ lặp lại và b) độ tái lặp của điện cực CuBTC-CNT@CPE....92

Hình 3.47. Ảnh FESEM bề mặt điện cực: (a, b) FeMg-BDC; (b, c) GO/FeMg-BDC và (e, f) rGO/FeMg-BDC.....94

Hình 3.48. (a, b) Phổ tổng trở điện hoá của các điện cực, c) Phản ứng oxi hóa khử của cặp Fe(III)/Fe(II) trên các điện cực, d) Phổ Raman của các vật liệu điện cực.....95

Hình 3.49. Phản ứng oxi hóa khử của cặp Fe(III)/Fe(II) trên điện cực rGO/FeMg-BDC với các tốc độ quét thế khác nhau 96

Hình 3.50. a) Tín hiệu SWASV và b) biểu đồ cột thể hiện dòng điện cực đại tại các điện cực khác nhau trong dung dịch đệm KCl 0,1 M (KBS) pH = 3 chứa 1 μg/L Pb2+ và thời gian tích lũy là 120 giây 97

Hình 3.51. Cơ chế hấp phụ Pb2+ lên bề mặt FeMg-BDC 98

`

Hình 3.52. Tín hiệu điện hoá của Pb trên điện cực a) FeMg-BDC và b) rGO/FeMg-BDC sau các lần đo.....98

Hình 3.53. Hình ảnh SEM của bề mặt điện cực FeMg-BDC (a, b) trước và (c, d) sau phép đo đầu tiên, (e, f) sau phép đo thứ ba 99

Hình 3.54. Hình ảnh SEM của bề mặt điện cực rGO/FeMg-BDC (a, b) trước và (c, d) sau 10 lần đo.....99

Hình 3.55. Tín hiệu SWASV trên điện cựu rGO/FeMg-BDC với: a) các tỉ lệ Fe/Mg khác nhau, b) các nồng độ FeMg-BDC khác nhau và c) các nồng độ GO khác nhau. (Hình chèn) biểu độ cột thể hiện chiều cao đỉnh tín hiệu điện hoá tương ứng. d) Cường độ dòng cực đại trên điện cực rGO/FeMg-BDC với các nồng độ GO khác nhau qua 10 lần đo liên tiếp. Tất cả các phép đo được thực hiện trong dung dịch điện ly KCl-HCl 0,1 M chứa 1 µg/L Pb2+ 100

Hình 3.56. Tín hiệu SWASV trên điện cực rGO/FeMg-BDC trong a) các dung dịch đệm khác nhau, b) các giá trị pH khác nhau, c) các thế tích lũy khác nhau, d) mối tương quan giữa thời gian tích lũy và dòng điện cực đại của Pb2+ trên điện cực rGO/FeMg-BDC. Tất cả các phép đo được thực hiện trong dung dịch điện ly KCl-HCl 0,1 M chứa 1 µg/L Pb2+ 102

Hình 3.57. Tín hiệu SWASV của cảm biến điện hóa dựa trên điện cực rGO/FeMg-BDC để xác định Pb2+ và mối quan hệ tuyến tính giữa dòng điện cực đại và nồng độ Pb2+. (a, b) từ 0,01 – 0,5 µg/L; (c, d) từ 0,5 đến 50 µg/L. 104

Hình 3.58. (a, b) Độ tái lặp và (c, d) độ bền theo thời gian của điện cực rGo/FeMg-BDC trong phân tích Pb2+.....106

Hình 3.59. Ảnh hưởng của các a) ion vô cơ và b) hợp chất hữu cơ đến tín hiệu điện hoá của Pb2+ trên điện cực rGO/FeMg-BDC.....106

Hình 3.60. (a, c, e) Tín hiệu SWASV và (b, d, f) đồ thị tuyến tính tương ứng của cảm biến sử dụng điện cực rGO/FeMg-BDC ở các nồng độ Pb2+ khác nhau trong nước biển Hạ Long, nước sông Hồng, mẫu nước Hồ Tây.....108

MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh toàn cầu ngày càng chú trọng đến các giải pháp năng lượng bền vững và một môi trường sống xanh, công nghệ chế tạo pin mặt trời hữu cơ (OPV) và cảm biến điện hóa đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu nhờ tiềm năng phát triển mạnh mẽ.

OPV, với ưu điểm mỏng nhẹ, linh hoạt và chi phí sản xuất thấp, được kỳ vọng sẽ thay thế các công nghệ pin silicon truyền thống. Hiệu suất và độ bền của linh kiện OPV phụ thuộc nhiều vào chất lượng của điện cực. Hiện nay, điện cực indium (ITO) tin oxide thường được sử dụng rộng rãi trong OPV, tuy nhiên, điện cực ITO có nhược điểm là giòn về mặt cơ học và nguồn cung indium đang trở nên khan hiếm. Do đó, các nhà khoa học đang nghiên cứu phát triển các loại điện cực mềm dẻo, giá rẻ và dễ gia công dựa trên các vật liệu như graphene, cacbon nanotube, sợi nano bạc, và polyme dẫn. Những nỗ lực ban đầu đã cho thấy khả năng chế tạo điện cực có độ truyền qua cao và độ dẫn tốt. Tuy nhiên, do hạn chế về độ bền và độ gồ ghề bề mặt, các điện cực này vẫn còn nhiều thách thức khi ứng dụng trong linh kiện quang điện tử [1].

Bên cạnh lĩnh vực năng lượng, chất lượng môi trường sống cũng là một lĩnh vực được chú trọng trong xu hướng phát phiển hiện nay. Các cảm biến điện hóa, với khả năng phát hiện một loạt các chất ô nhiễm như hợp chất hữu cơ độc hại và kim loại nặng ở nồng độ thấp, cùng với tính cơ động cao và chi phí vận hành hợp lý đang đóng vai trò quan trọng trong việc xây dựng các hệ thống giám sát môi trường hiệu quả. Hiệu quả phân tích của các cảm biến điện hóa phụ thuộc nhiều vào chất lượng của điện cực làm việc - nơi các quá trình oxi hóa khử xảy ra, cung cấp các tín hiệu phân tích. Do đó, việc phát triển các cảm biến điện hóa yêu cầu thiết kế và chế tạo các điện cực có khả năng tích lũy chất phân tích hiệu quả và khả năng truyền tải electron tốt. Các vật liệu điện cực có cấu trúc nano, với diện tích bề mặt lớn, độ dẫn điện cao và đặc biệt là chứa các nhóm chức hữu cơ hỗ trợ quá trình tích lũy chất phân tích, đang trở thành tâm điểm nghiên cứu nhằm nâng cao độ nhạy và độ chọn lọc của cảm biến [2].

Với mục tiêu phát triển các điện cực cấu trúc nano đáp ứng các yêu cầu về độ truyền qua, độ dẫn điện, độ bền và độ gồ ghề bề mặt để ứng dụng trong linh kiện pin mặt trời hữu cơ, cũng như các điện cực cấu trúc nano chứa các nhóm chức hữu cơ có khả năng truyền tải điện tích tốt và diện tích hoạt động

bề mặt lớn để ứng dụng trong cảm biến điện hóa, Luận án với tiêu đề "***Nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong linh kiện pin mặt trời hữu cơ và cảm biến điện hoá***" đã được lựa chọn.

Mục tiêu nghiên cứu của luận án:

Luận án hướng tới mục tiêu:

❖ Chế tạo được điện cực cấu trúc nano dẻo, trong suốt, có độ dẫn điện và độ truyền qua cao trên đế plastic mềm dẻo ứng dụng trong pin mặt trời hữu cơ.

❖ Chế tạo được điện cực cấu trúc nano có diện tích hoạt động bề mặt lớn, khả năng truyền tải điện tích cao trên cơ sở các vật liệu chứa nhóm chức hữu cơ, ứng dụng trong cảm biến điện hóa phát hiện chất ô nhiễm trong nước với độ nhạy cao.

Các nội dung nghiên cứu chính:

❖ Nội dung 1: Tổng hợp và biến tính một số vật liệu nano phù hợp chế tạo điện cực ứng dụng trong linh kiện pin mặt trời hữu cơ và cảm biến điện hoá.

❖ Nội dung 2: Chế tạo điện cực cấu trúc nano dẻo, trong suốt trên nền PET mềm dẻo ứng dụng trong linh kiện pin mặt trời hữu cơ.

❖ Nội dung 3: Chế tạo điện cực cấu trúc nano chứa các nhóm chức hữu cơ ứng dụng trong cảm biến điện hóa phát hiện ion kim loại nặng và dư lượng kháng sinh trong nước.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án:

❖ Về nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong linh kiện pin mặt trời hữu cơ dẻo: Điện cực quang khắc dựa trên sợi nano bạc (AgNW), được chế tạo bằng phương pháp ép cơ học sử dụng polyme nhạy quang polyvinyl cinnamate (PVCn) có độ phân giải cao (có vùng dẫn điện và không dẫn điện rõ ràng). Bên cạnh đó điên cực quang khắc sau khi chế tạo cũng có tính dẫn điện tốt, độ bền hóa học và cơ học cao. Những điện cực này thích hợp để chế tạo linh kiện OPV. Các kết quả thu được có ý nghĩa khoa học và có tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn, đóng góp cho hướng nghiên cứu chế tạo điện cực dẻo trong suốt ứng dụng trong linh kiện quang điện tử.

❖ Về nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong cảm biến điện hoá phát hiện chất ô nhiễm: Các điện cực biến tính với vật liệu tiên tiến như vật liệu khung hữu cơ – kim loại (MOF) và các loại vật liệu nano carbon được chức năng hoá như oCNT (CNT dạng oxi hoá), GO (Graphene oxit) đã

chế tạo có khả năng nâng cao hiệu quả phân tích ion kim loại nặng và dư lượng kháng sinh trong môi trường nước. Với ưu điểm là độ nhạy, độ chính xác cao, tiết kiệm thời gian, chi phí phân tích, đặc biệt thuận lợi cho phân tích ngoài hiện trường, các cảm biến có tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn để hỗ trợ quan trắc, đánh giá chất lượng môi trường nước.

Đóng góp mới của luận án:

❖ Đã chế tạo thành công điện cực dẻo, trong suốt có cấu trúc nano PET/x-PVCn/$AgNW_{ép}$ bằng phương pháp quang khắc kết hợp ép cơ học. Điện cực PET/x-PVCn/$AgNW_{ép}$ có độ dẫn điện tốt, độ truyền qua cao và độ gồ ghề bề mặt thấp. Điện cực này đã được ứng dụng chế tạo linh kiện OPV có hiệu suất chuyển hoá năng lượng đạt 11,24%, tương đương so với với linh kiện sử dụng điện cực ITO thương mại. Ngoài ra, linh kiện OPV sử dụng điện cực quang khắc PET/x-PVCn/$AgNW_{ép}$ còn có độ bền uốn cao.

❖ Đã chế tạo thành công các cảm biến điện hoá mới dựa trên các loại vật liệu tiên tiến cấu trúc nano chứa các nhóm chức hữu cơ trên các nền điện cực GCE và CPE:

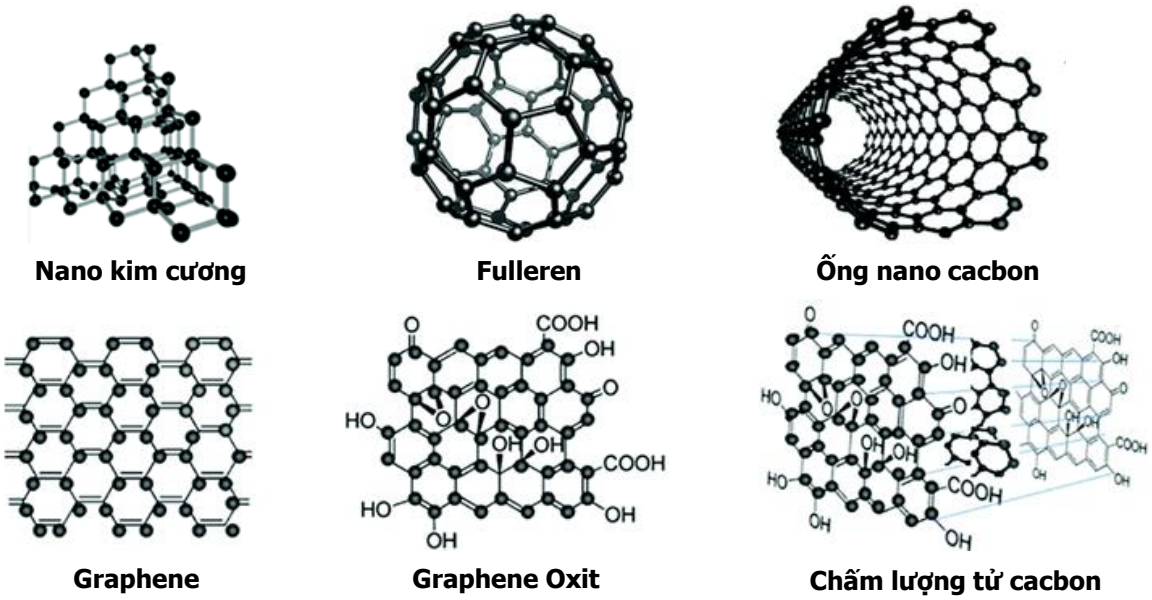
- Điện cực GCE biến tính với rCNT: Vật liệu rCNT đã được sử dụng để biến tính bề mặt điện cực GCE và các nghiên cứu trong luận án đã chứng minh rằng rCNT cải thiện khả năng truyền tải điện tích của điện cực, qua đó tăng cường khả năng nhận biết ENR của cảm biến.
- Điện cực CPE biến tính với MOF CuBTC và CNT: Với khả năng xúc tác điện hoá mạnh của CuBTC và độ dẫn điện tốt của CNT, điện cực CuBTC-CNT@CPE có khả năng phân tích ENR với độ nhạy cao và giới hạn phát hiện đạt 0,003 μM.
- Điện cực GCE biến tính với rGO và MOF lưỡng kim FeMg-BDC: Với hiệu ứng hiệp đồng giữa MOF lưỡng kim FeMg-BDC và rGO, điện cực rGO/FeMg-BDC sau khi chế tạo có độ nhạy và độ bền cao khi phân tích Pb^{2+} trong nước, với giới hạn phát hiện đạt 9 ng/L và tín hiệu ổn định sau 10 lần đo liên tiếp.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ MỘT SỐ LOẠI VẬT LIỆU DÙNG TRONG ĐIỆN CỰC CẤU TRÚC NANO ỨNG DỤNG CHẾ TẠO LINH KIỆN QUANG ĐIỆN TỬ VÀ CẢM BIẾN ĐIỆN HOÁ

1.1.1 Vật liệu nano cacbon

Trong những năm gần đây, vật liệu cacbon cấu trúc nano với các dạng thù hình khác nhau như graphene (GR), cacbon vô định hình, fullerene, ống nano cacbon (CNTs) và chấm lượng tử cacbon (Hình 1.1) trở thành loại vật liệu tiên tiến thu hút nhiều sự quan tâm trong các ứng dụng về quang điện tử và cảm biến điện hóa.



Hình 1.1. Các cấu trúc khác nhau của vật liệu nano cacbon [3]

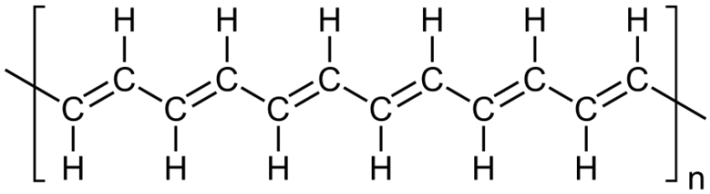
Trong lĩnh vực quang điện tử, vật liệu nano cacbon được sử dụng chủ yếu là graphene và ống nano cacbon. Graphene và CNT là một dạng thù hình của cacbon bao gồm các nguyên tử cacbon được sắp xếp chặt chẽ với nhau theo hình lục giác đều. Các nguyên tử cacbon được lai hóa sp^2 [4, 5]. Mạng lưới liên kết π đóng vai trò dẫn điện cho graphene và CNT tạo ra tương tác yếu giữa các lớp graphene hay giữa các ống CNT với nhau. Với cấu trúc như vậy, graphene và CNT hiện tính dẫn điện tốt và độ bền cao phù hợp để chế tạo điện cực dẻo trong suốt trong các linh kiện quang điện tử [6].

Đối với ứng dụng về cảm biến điện hóa, vật liệu nano cacbon có tiềm năng rất lớn do vẫn giữ được bản chất bền vững, vùng thế làm việc rộng, ngoài ra cacbon dạng nano có khả năng truyền electron cao, một số loại có diện tích bề

mặt riêng lớn, có nhiều tâm hoạt động có khả năng xúc tác điện hóa [7]. Do đó, nano cacbon được ứng dụng đặc biệt rộng rãi với hầu hết các đối tượng môi trường có thể phân tích bằng phương pháp điện hóa.

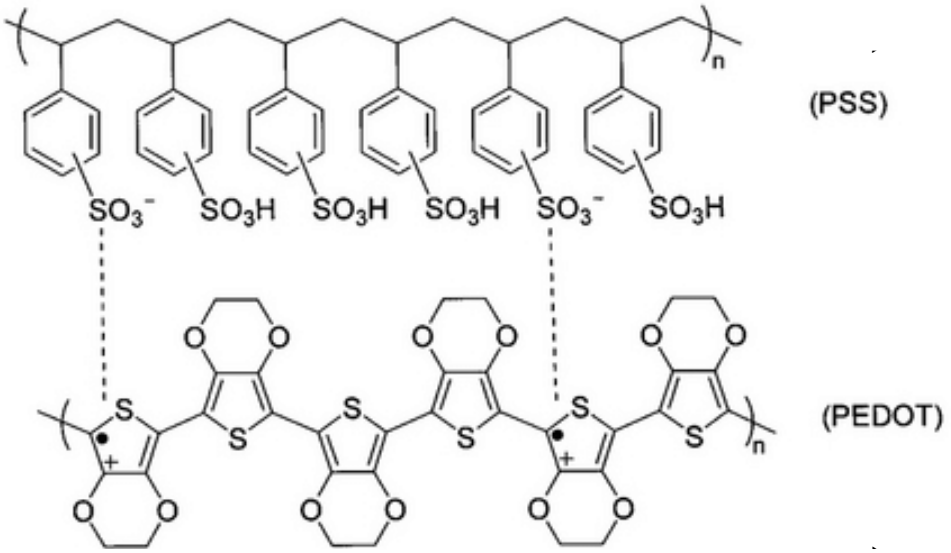
1.1.2. Vật liệu polyme dẫn

Polyme dẫn điện đầu tiên được phát hiện là polyacetylene (PA) (Hình 1.2) vào năm 1958 bởi nhà hóa học người Ý Giulio Natta. Kể từ đó, nhiều polyme dẫn điện khác đã được tổng hợp thành công và ngày càng được ứng dụng rộng rãi. So với các polyme hữu cơ truyền thống, polyme dẫn điện thể hiện những đặc tính ưu việt về độ dẫn điện, hoạt tính oxy hóa khử và ái lực điện tử. Điều này mang lại tiềm năng to lớn cho việc phát triển chúng như vật liệu chế tạo điện cực trong các linh kiện quang điện tử và cảm biến điện hóa.



Hình 1.2. Cấu trúc polyacetylene

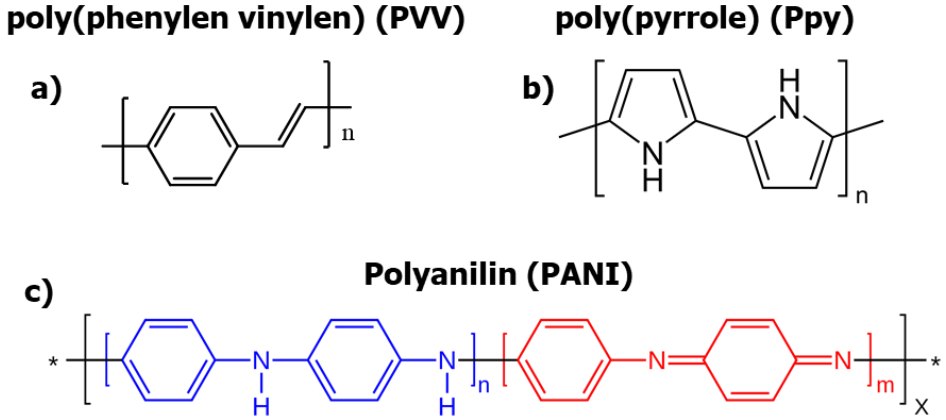
Trong lĩnh vực quang điện tử, polyme dẫn được sử dụng nhiều nhất là PEDOT:PSS. PEDOT:PSS có công thức cấu tạo như Hình 1.3. Polyme dẫn PEDOT:PSS thường được sử dụng như lớp truyền tải lỗ trống trong pin mặt trời hỗ trợ việc phân tách hạt exciton thành điện tử và lỗ trống.



Hình 1.3. Cấu trúc PEDOT:PSS

Trong hệ PEDOT:PSS, phân tử PEDOT đóng vai trò là chất truyền tải điện tích. Các phân tử PSS đóng vai trò như chất cung cấp liên kết hydrogen giúp PEDOT phân tán tốt trong dung dịch. Chính nhờ đặc điểm này mà PEDOT:PSS rất phù hợp cho các phương pháp chế tạo đơn giản dành cho dung dịch như phủ quay, inkjet printing. Ngoài ra PEDOT:PSS có ưu điểm là độ mềm dẻo và độ truyền qua cao. Tuy nhiên nhược điểm cố hữu của PEDOT:PSS là độ dẫn điện thấp chỉ 0,3 S/cm, không thể so sánh được với kim loại hay graphene. Do đó, PEDOT:PSS thường được kết hợp với các loại vật liệu có khả năng dẫn điện tốt như sợi nano kim loại, CNT, graphene để chế tạo điện cực tổ hợp [8].

Đối với các ứng dụng trong chế tạo cảm biến điện hoá, do các polyme dẫn có cấu trúc xốp (PCPs) và có diện tích bề mặt lớn có thể cung cấp nhiều tâm hoạt động thúc đẩy phản ứng giữa bề mặt vật liệu và chất phân tích, độ dẫn điện của PCPs lớn do điện trở chuyển điện tích giảm so với polyme cấu trúc dạng đặc chắc. Các polyme dẫn dùng trong cảm biến điện hóa có thể được chế tạo bằng các phương pháp như phương pháp trùng hợp hóa học, phương pháp trùng hợp điện hóa. Các nhà nghiên cứu điều chỉnh các điều kiện trùng hợp ban đầu: các tiền chất, chất pha tạp, điều kiện dòng điện, thời gian…, để thu được các cấu trúc vật liệu phù hợp với từng đối tượng nghiên cứu. Một số loại polyme dẫn thường được sử dụng trong biến tính điện cực làm cảm biến điện hóa là polyaniline, poly(pyrrole), poly(phenylen vinylen) (Hình 1.4).

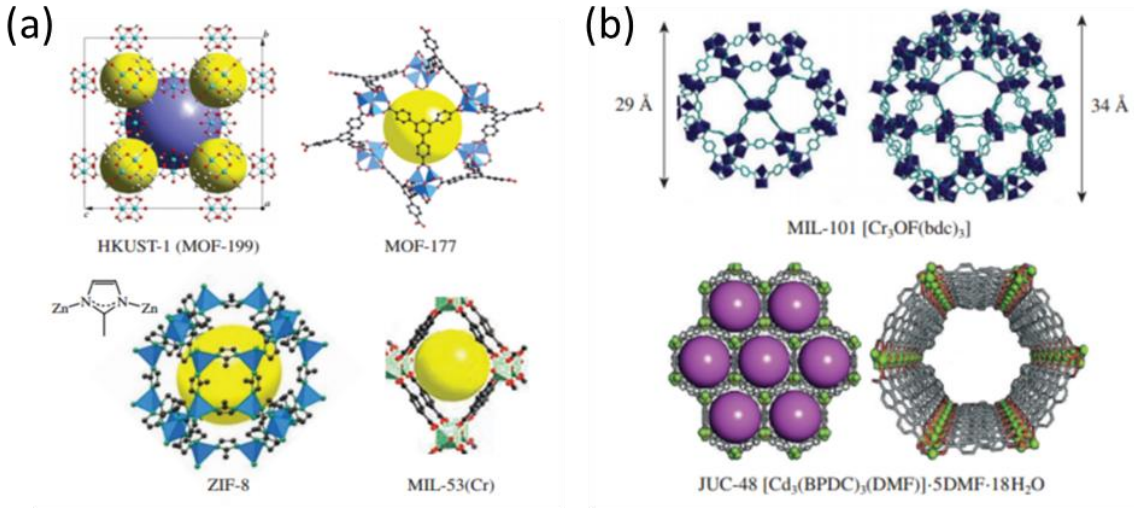


Hình 1.4. Cấu trúc một số polyme dẫn thường dùng trong phân tích điện hóa: a) poly(phenylen vinylen), b) poly(pyrrole), c) polyaniline [9]

1.1.3. Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF)

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (Metal-Organic Frameworks, MOF) là một nhóm vật liệu xốp lai vô cơ - hữu cơ, được tổng hợp từ kim loại và các

phân tử hữu cơ (Hình 1.5) [10]. MOFs có cấu trúc mạng không gian đa chiều với diện tích bề mặt rất lớn và khả năng tùy biến cao, làm cho chúng có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực cảm biến điện hoá.



Hình 1.5. Cấu trúc một số vật liệu MOF [10]

1.1.4. Vật liệu nano kim loại

Bên cạnh nano cacbon, việc sử dụng các nano kim loại để chế tạo điện cực đã được ứng dụng rộng rãi trong quá trình phát triển các linh kiện quang điện tử và cảm biến điện hóa hiện đại.

Trong các linh kiện quang điện tử, vật liệu nano kim loại được sử dụng chủ yếu là dạng sợi nano. Các sợi nano kim loại (NW) là một loại vật liệu đầy hứa hẹn khác có khả năng thay thế ITO cho các linh kiện quang điện tử linh hoạt, vì các NW kim loại có tính dẫn điện vượt trội, độ trong suốt quang học và độ bền cơ học cao. Các kim loại NW có thể được phân tán trong dung dịch và sau đó được phủ thành màng để tạo thành các điện cực trong suốt (TCE) với quy mô lớn thông qua các quy trình giải pháp như quay phủ (spin-coating), Mayer rod coating, spray coating, ink-jet printing hoặc drop casting. Quy trình sản xuất có chi phí thấp, thân thiện với môi trường và có thể lặp lại [1]. Tuy nhiên, hạn chế của điện cực dựa trên sợi nano kim loại là độ bền kém do xảy ra quá trình oxy hóa của các sợi nano kim loại, các mối nối giữa các sợi nano có thể gây ra độ gồ ghề cao và điện trở tấm không đều.

Đối với các ứng dụng trong cảm biến điện hoá, vật liệu nano kim loại được sử dụng đa dạng hơn. Các hạt và sợi nano đều có hoạt tính xúc tác điện hóa rất tốt giúp thúc đẩy các phản ứng điện hóa xảy ra thuận lợi. Các đặc tính trên giúp

tăng cường hiệu quả làm việc của cảm biến điện hóa như làm tăng độ nhạy, độ bền, giảm thời gian đáp ứng của cảm biến điện hóa. Ngoài ra nano kim loại còn rất linh hoạt trong việc kết hợp với các loại vật liệu khác tạo ra vật liệu tổ hợp giúp tích hợp các ưu điểm của từng loại vật liệu biến tính. Tuy nhiên, một hạn chế của loại vật liệu này là có khả năng bị phá hủy (oxi hóa) ở vùng thế dương lớn, do đó ít phù hợp sử dụng cho các đối tượng có sự oxi hóa khử ở vùng này [11]. Một số nano kim loại được tập trung nghiên cứu có thể kể đến là nano vàng, nano platin, nano bạc…Trong những thập kỷ qua, vàng và các vật liệu nano dựa trên vàng ứng dụng để chế tạo cảm biến điện hóa đã được báo cáo với số lượng lớn. Bằng cách thay đổi các phương pháp và các điều kiện tổng hợp, vàng nano dễ dàng được chế tạo thành các cấu trúc hình thái đa dạng khác nhau như hình cầu, hình que, hình tam giác, hình khối và dây nano tùy vào mục đích nghiên cứu [12]. Bên cạnh nano vàng, kể từ năm 2010, theo thống kê của Scopus, hơn 1200 bài báo đã được xuất bản liên quan đến vật liệu điện cực nano kim loại khác [13].

1.2. TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC DẺO CẤU TRÚC NANO TRONG LINH KIỆN PIN MẶT TRỜI HỮU CƠ.

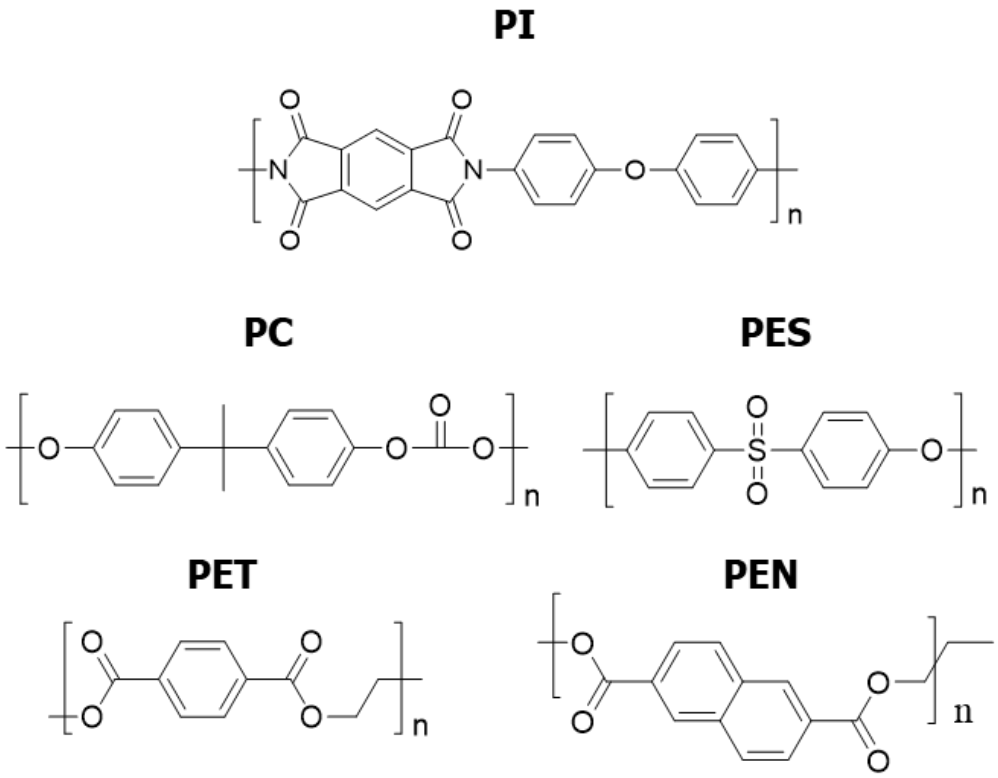
1.2.1. Tổng quan về đế plastic sử dụng trong điện cực dẻo trong suốt

Bên cạnh các thành phần như lớp truyền tải hạt mang điện, lớp hoạt động..., để chế tạo các linh kiện quang điện tử dẻo, cần thiết phải sử dụng đế dẻo thay thế cho đế thuỷ tinh giòn và dễ vỡ. Các đế dẻo thường được làm từ kim loại (titan, thép không rỉ…) hoặc plastic như polyimide (PI), Polycacbonat (PC), Polyeste sulfon (PES) polyethylen terephthalat (PET), polyethylen naphthalat (PEN) (Hình 1.6). Trong đó đế plastic đặc biệt thu hút sự quan tâm nghiên cứu nhờ quy trình sản xuất đơn giản và giá thành thấp. Ngoài ra các đế plastic có thể có độ trong suốt cao trong vùng ánh sáng khả kiến cho phép ánh sáng truyền vào (trong pin năng lượng mặt trời) và truyền ra (trong diode phát quang) với độ hao hụt thấp.

Polyimide (PI) là một polyme nhiệt rắn được biết đến với những đặc tính vượt trội như khả năng chịu nhiệt độ cao, độ bền cơ học xuất sắc và tính chất cách điện tuyệt vời. Do đó, PI đóng vai trò quan trọng trong việc chế tạo điện cực dẻo. Tuy nhiên, một hạn chế đáng kể của PI là độ truyền quang thấp, chỉ

đạt tối đa 79%, điều này gây cản trở cho các ứng dụng yêu cầu độ trong suốt cao [14, 15].

Polycarbonate (PC) và Polyeste sulfon (PES) là hai loại nhựa nhiệt dẻo với độ bền cao và khả năng chịu lực tốt. Cả PC và PES đều có độ truyền quang lên đến 90%, tương đương với đế thủy tinh, làm cho chúng phù hợp cho các ứng dụng đòi hỏi độ trong suốt cao. Tuy nhiên, PC có nhược điểm là khá cứng, khó uốn cong hay kéo dãn, do đó bị hạn chế sử dụng trong các ứng dụng yêu cầu độ mềm dẻo. Đối với PES, mặc dù mềm dẻo hơn, nhưng vật liệu này lại có độ bền nhiệt độ thấp, làm tuổi thọ của các linh kiện [14, 15].



Hình 1.6. Công thức cấu tạo của polyme, PI, PC, PES, PET và PEN [14, 15]

Trong khi đó, PET và PEN là các polyeste, PET được tổng hợp qua phản ứng este hoá giữa ethylene glycol và axit terephthalic, PEN được tổng hợp từ ethylen glycol và axit naphthalene-2,6-dicarboxylic. Với đặc điểm chống ẩm và nước tốt (<0,14%), độ dẻo cơ học cao (Young's modulus 2800-3100 MPa, tensile strength 55-75 MPa), tỉ trọng thấp (1.35-1.38 g/mL), PET được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như đóng gói, chất cách nhiệt… PEN có đặc điểm gần tương tự như PET, nhưng với cấu trúc 2 vòng thơm ngưng tụ trong mạch polyme, PEN có độ bền cao hơn, khả năng kháng nhiệt và kháng

oxi hoá tốt hơn. Với các đặc điểm trên, PET và PEN cũng có thể được ứng dụng làm đế dẻo trong linh kiện quang điện tử. Tuy nhiên, nhược điểm của hai vật liệu này là độ bền nhiệt kém (nhiệt độ chuyển thuỷ tinh của PET là 65-77 ^{o}C, của PEN là 113-125 ^{o}C).

Gần đây, trên thế giới đã xuất hiện sản phẩm thương mại hoá HS-PET (heat stabilized PET) có thể chịu nhiệt tốt hơn, chỉ bị biến dạng cong từ nhiệt độ 180 ^{o}C. Tại nhiệt độ 250 ^{o}C, cả 2 loại vật liệu PET nóng chảy và mất đi tính chất cơ học. Vật liệu HS-PEN (heat stabilized PEN) có thể duy trì được độ ổn định cơ học tại nhiệt độ lên tới 250 ^{o}C mặc dù bị biến dạng nghiêm trọng.

Màng HS-PET có độ truyền qua quang học hơn 90% trong vùng ánh sáng khả kiến. HS-PEN có độ truyền quang thấp hơn, 88,7% trong khoảng 600-800 nm, tuy nhiên độ truyền quang bị giảm chỉ còn 80% tại bước sóng 400 nm. Nguyên nhân là vòng naphthalene trong mạch polyme của PEN hấp thụ bước sóng dài hơn so với vòng benzene trong mạch PET. (Độ dày của các màng được đề cập đều là 125 µm).

Để ứng dụng trong thực tế, thiết bị quang điện tử đặc biệt là pin mặt trời cần phải hoạt động ổn định trong điều kiện ánh sáng ngoài trời có tia UV. Màng HS-PEN sau khi tiếp xúc với ánh sáng UV 150 phút chỉ bị giảm 1% độ truyền quang, với màng HS-PET là 0,6%. Mặt khác trong quá trình sản xuất linh kiện quang điện tử, đế plastic cần phải bền với các dung môi hữu cơ. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, với thí nghiệm nhúng các đế plastic có tráng ITO trong các dung môi như acetone, ethanol, isopropanol, toluene, xylene, chlorobenzene từ 2 đến 3h, các đế HS-PET và HS-PEN không bị hư hại và điện trở qua đế không bị thay đổi. Với những tính chất nêu trên, đế HS-PET và HS-PEN phù hợp để ứng dụng chế tạo điện cực dẻo trong linh kiện quang điện tử.

1.2.2 Các phương pháp chế tạo điện cực dẻo cấu trúc nano

Điện cực dẻo cấu trúc nano thường được chế tạo bằng cách phủ các loại vật liệu cấu trúc nano lên trên nền đế Plastic mềm dẻo. PET (polyethylen terephthalat) và PEN (polyethylen naphthalat) là những vật liệu có giá thành thấp, độ bền nhiệt và độ mềm dẻo cao giúp điện cực dẻo trong suốt sau khi chế tạo có khả năng chịu được sự biến dạng và kéo dài thời gian sử dụng. Hiện nay, có thể kể đến một số kỹ thuật chế tạo điện cực như: phương pháp phủ quay, phương pháp drop-casting, phương pháp phun phủ, phương pháp doctor

blading, phương pháp lăn truyền (roll-to-roll). Ưu điểm chung của những phương pháp này là: tiến hành ở nhiệt độ không quá cao, thân thiện với môi trường, chi phí thấp và tiêu hao ít năng lượng. Bên cạnh đó, kỹ thuật phủ bằng dung dịch có thể được tiến hành trên bất kì loại đế nào và linh hoạt với mọi loại diện tích bề mặt đế.

1.2.2.1 Phương pháp phun phủ

Nguyên lý của phương pháp phun phủ là dựa vào một dòng khí nén qua một ống phun và chuyển dung dịch thành những giọt vô cùng nhỏ sau đó phun lên bề mặt đế. Lúc này, bề mặt đế thường được gia nhiệt để khi có dòng phun tới thì dung môi sẽ bay hơi nhằm tránh hiện tượng kết tụ (Hình 1.7a). Trong phương pháp này, có một số thông số kỹ thuật ảnh hưởng đến hiệu suất của phương pháp như: tốc độ phủ, tốc độ dòng, áp suất phun, khoảng cách phun, nhiệt độ đế. Áp suất phun có thể được điều chỉnh để tạo ra các giọt vô cùng nhỏ cũng như tạo ra độ đồng đều cao trên đế [16].

1.2.2.2. Phương pháp phủ nhỏ giọt

Phương pháp phủ nhỏ giọt được tiến hành bằng việc nhỏ và làm khô một thể tích dung dịch lên bề mặt đế (Hình 1.7b). Theo phương pháp này, dung dịch phủ thường phân tán một cách ngẫu nhiên xung quanh vết giọt mực và tạo thành một vòng cà phê. Tại đó, các chất dẫn điện thường nằm ở rìa của giọt mực và dẫn tới độ gồ ghề cao. Phương pháp này có nhược điểm là không tạo được bề mặt đồng đều và do vậy khó có thể áp dụng trong quy mô công nghiệp [16].

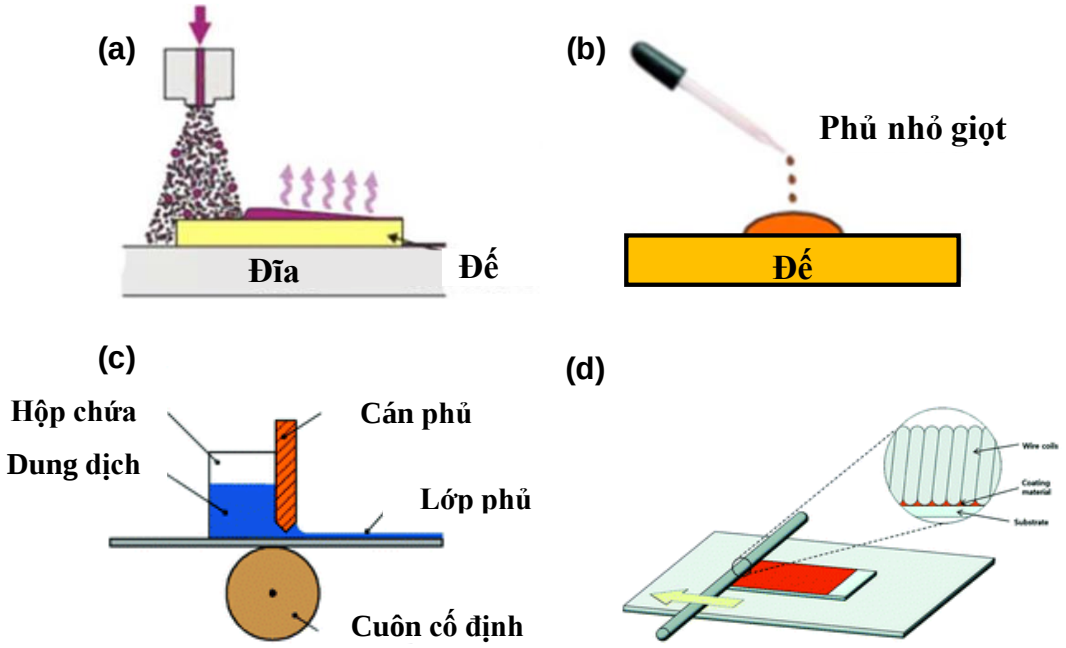
1.2.2.3. Phương pháp phủ lưỡi dao

Đây là một kỹ thuật phổ biến để tạo ra màng mỏng dẫn điện có diện tích bề mặt lớn. Ưu điểm của phương pháp là tiết kiệm được chi phí cũng như cách tiến hành đơn giản. Nguyên lý của phương pháp này được thể hiện qua Hình 1.7c. Đầu tiên, dung dịch được nhỏ trước một lưỡi dao và khi kéo lưỡi dao này khắp bề mặt đế thì sẽ tạo ra điện cực có diện tích bề mặt lớn. Trong phương pháp này, độ dày của lớp dẫn điện phụ thuộc chủ yếu vào khoảng cách từ mép thanh kéo tới bề mặt đế [16].

1.2.2.4. Phương pháp phủ lăn

Phương pháp phủ lăn cũng là một phương pháp khá đơn giản và có thể được áp dụng trong quy mô lớn. Nguyên lý của phương pháp là đưa dung dịch

phủ lên bề mặt đế và sau đó sử dụng thanh Mayer để phân tán đều dung dịch khắp bề mặt (Hình 1.7d). Trong phương pháp này, các thông số cần tối ưu là đường kính thanh mayer và khoảng cách của thanh mayer. Nó được sử dụng rộng rãi để tạo màng mỏng dẫn điện trong suốt do tính chính xác cao, độ đồng đều tốt và chi phí thấp [16].



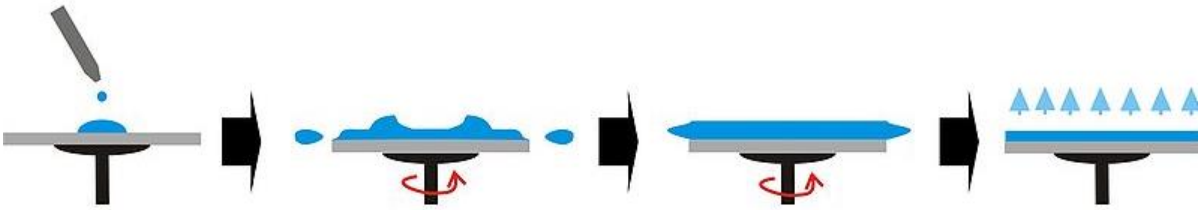
Hình 1.7. a) Nguyên lý của phương pháp phun phủ, b) phương pháp drop-casting, c) phương pháp phủ lưỡi, d) phương pháp phủ lăn [16]

1.2.2.5. Phương pháp phủ quay

Phương pháp phủ quay được đánh giá là một trong những phương pháp phổ biến nhất để chế tạo điện cực dẻo từ dung dịch. Nhìn chung, quy trình tiến hành của phương pháp được mô tả như sau:

- Dung dịch phủ được phân tán lên một bề mặt đế phẳng đã được giữ bằng hút chân không.
- Sau đó, đế được quay ở tốc độ cao. Lúc này, lực li tâm giúp cho dung dịch phủ được phân tán đều trên mặt đế. Đồng thời dung môi cũng bay đi và để lại một lớp chất dẫn điện mỏng trên bề mặt đế (Hình 1.8).
- Độ dày lớp dẫn điện có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi tốc độ quay và nồng độ của dung dịch phủ.

Thông thường, sau khi tiến hành quá trình phủ quay, điện cực được đưa đi xử lý nhiệt. Quá trình xử lý nhiệt này có vai trò cải thiện chất lượng điện cực.



Hình 1.8. Quy trình chế tạo điện cực bằng phương pháp phủ quay [16]

1.2.3. Tình hình nghiên cứu sử dụng các loại điện cực dẻo cấu trúc nano trong linh kiện quang điện tử trên thế giới

Hình 1.9. Ảnh SEM cho thấy màng ITO bị rạn vỡ sau khi uốn cong

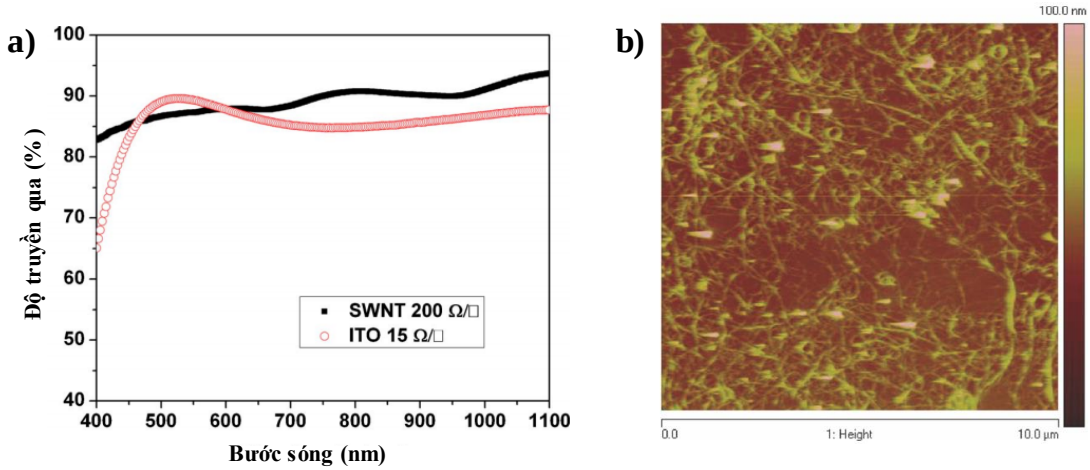
Điện cực trong suốt là một cấu tử quan trọng trong các linh kiện OLED và OPV. Thông thường, các điện cực này được chế tạo bằng các oxit kim loại như ITO hoặc ZnO pha tạp Al. Trong đó, điện cực ITO là điện cực được ứng dụng nhiều nhất nhờ điện trở thấp, độ truyền qua cao và công thoát phù hợp cho việc truyền tải điện tích với các chất bán dẫn hữu cơ [1]. Tuy nhiên, do nguồn cung indium đang dần cạn kiệt và màng ITO có nhược điểm là giòn, dễ bị phá hủy dưới tác động cơ học (Hình 1.9) [17, 18], các nhà nghiên cứu đang tập trung phát triển các loại điện cực có độ dẫn điện tốt, độ truyền qua cao, cơ tính tốt, mềm dẻo, chi phí sản xuất thấp để thay thế cho màng ITO.

Trong những năm gần đây, điện cực dựa trên sợi bạc, graphene, CNT và PEDOT:PSS đang thu hút được nhiều sự chú ý và có tiềm năng thay thế cho điện cực ITO truyền thống.

1.2.3.1. Điện cực dẻo dựa trên ống nano cacbon

Điện cực dẻo ống nano cacbon (CNT) được chế tạo bằng cách phủ dung dịch thô CNT lên bề mặt PET, điện cực này đáp ứng được nhu cầu về cơ tính cũng như độ truyền qua mong muốn, liên kết mạng giữa CNT và bề mặt PET khá chắc chắn có thể chịu được tác động của siêu âm khi làm sạch, hay ngâm

trong các dung môi khác nhau. Giá thành sản xuất thấp có thể tổng hợp được từ graphite với lượng lớn. Tuy nhiên nhược điểm cố hữu của điện cực ống nano cacbon đó là tính dẫn điện. Để có độ truyền qua trên 85% tại bước sóng 550 nm điện trở của điện cực ống nano cacbon lên đến 200 ohm (Hình 1.10). Đồng thời, được cấu tạo bởi các ống nano chồng chéo lên nhau vì vậy độ gồ ghề bề mặt cũng là một vấn đề của điện cực CNT [19, 20].

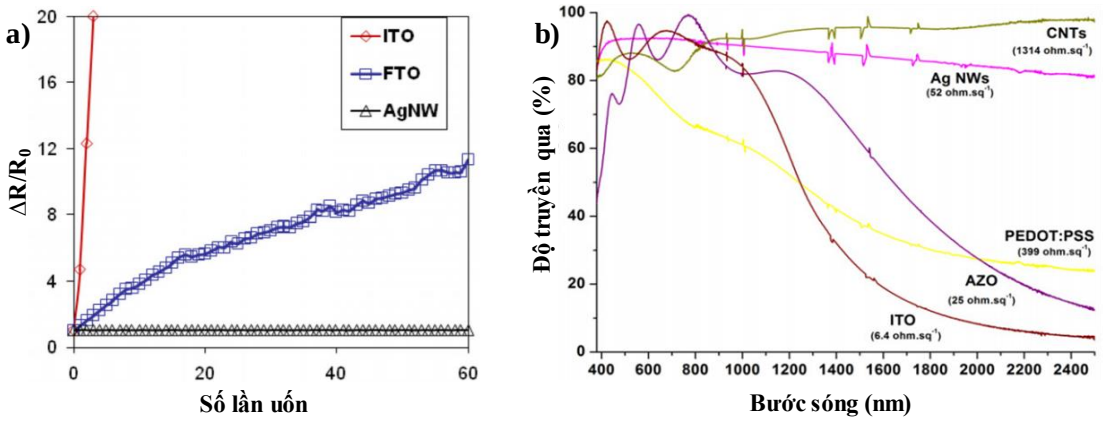


Hình 1.10. Độ truyền qua và điện trở của điện cực CNT so với điện cực ITO thương mại (a), Bề mặt điện cực CNT (b)

1.2.3.2. Điện cực dẻo dựa trên AgNW

Thông thường được điện cực dẻo AgNW chế tạo bằng phương pháp phủ quay dung dịch AgNW phân tán trong IPA lên bề mặt đế PET. Điện cực sợi nano bạc thu được có độ truyền qua và tính dẫn điện xấp xỉ so với điện cực ITO tiêu chuẩn (độ truyền qua trên 85% với điện trở tấm khoảng 20 ohm) kết quả này vượt xa điện cực CNT về tính dẫn điện [21]. Đặc biệt, điện cực sợi nano bạc còn thể hiện cơ tính tuyệt vời nhờ vào những đặc tính cơ bản của sợi kim loại. Khi thử nghiệm độ bền của điện cực sợi nano bạc, một số nhóm nghiên cứu tiến hành uốn điện cực với đường cong bán kính 4 mm sau đó khảo sát và so sánh sự thay đổi điện trở của các điện cực với sợi nano bạc với điện cực ITO hay FTO. Kết quả cho thấy, điện cực AgNW có độ bền vượt trội hơn so với những điện cực còn lại (Hình 1.11). Bên cạnh đó, đối với những vật liệu như ITO và FTO, giá trị độ truyền qua của điện cực sử dụng hai loại vật liệu này bị giảm mạnh trong vùng bước sóng hồng ngoại gần, trong khi đó giá trị độ truyền qua của điện cực AgNW vẫn cho thấy sự ổn định. Do đó, điện cực AgNW có thể sử dụng thay thế cho điện cực ITO hay FTO trong những ứng dụng chế tạo

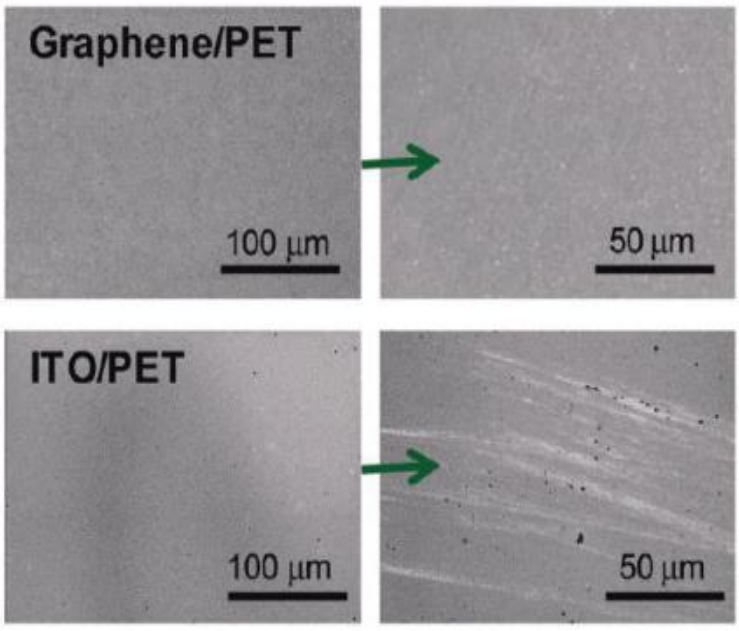
linh kiện cho pin mặt trời khai thác ánh sáng trong vùng hồng ngoại gần (Hình 1.11b) [21].



Hình 1.11. a) Độ bền cơ học của điện cực sợi nano bạc so với điện cực ITO và FTO, b) Độ truyền qua trong vùng quang phổ Vis-NIR (vùng ánh sáng khả kiến và cận hồng ngoại) của ITO, AZO, AgNW, CNT và PEDOT:PSS

1.2.3.3. Điện cực dẻo dựa trên graphene

Điện cực graphene được chế tạo bằng phương pháp phủ quay đơn giản đang cho thấy những ưu điêm và tiềm năng thay thế điện cực ITO truyền thống (Hình 1.12).

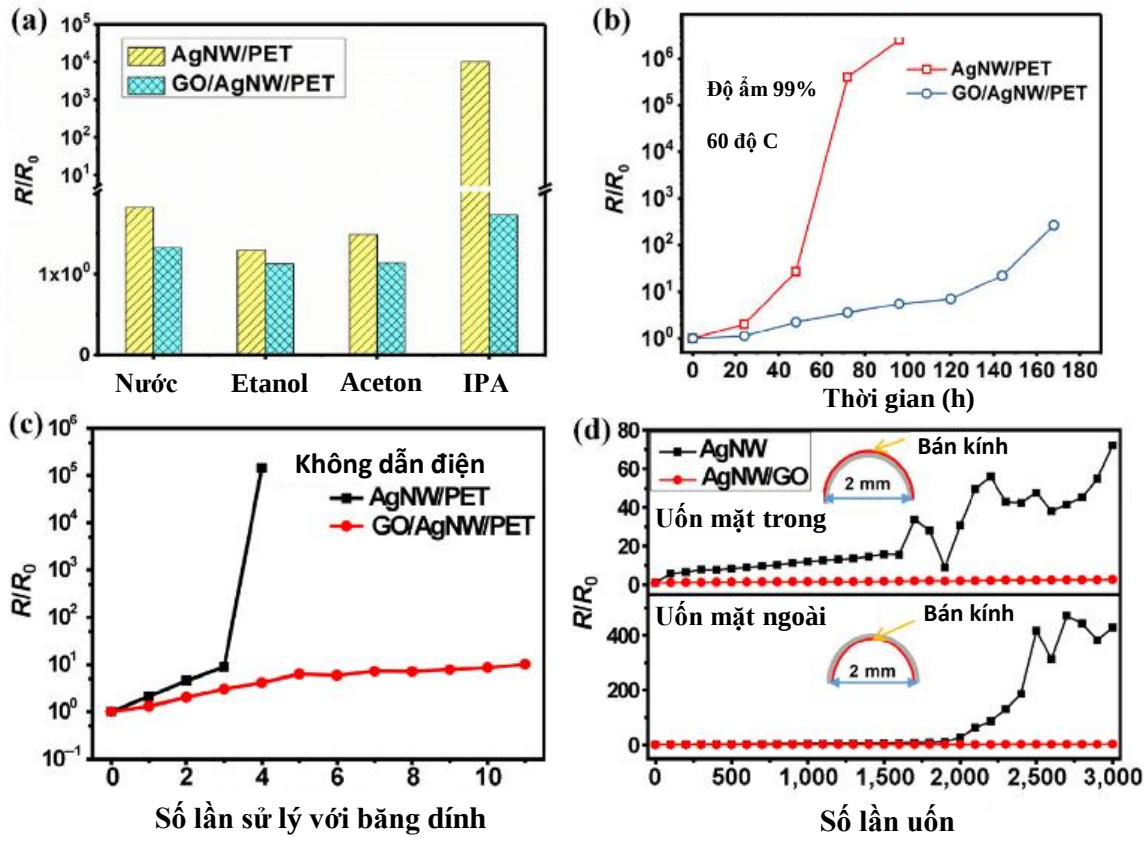


Hình 1.12. Bề mặt điện cực ITO và graphene trước và sau khi uốn

Graphene đơn lớp có độ truyền qua lên đến 97,7% và có giá trị điện trở là 2000 Ω, khi ta tăng số lớp graphene độ truyền qua giảm, theo nghiên cứu của Li và cộng sự mỗi lớp graphene sẽ làm giảm đi khoảng 2,3% độ truyền qua.

Điện cực với 4 lớp graphene có độ truyền qua 90% và có điện trở rơi vào khoảng 350 Ω [22]. Bên cạnh đó với tính chất của graphene, điện cực dẻo sử dụng graphene có độ bền uốn vượt trội so với điện cực ITO thương mại. Mặc dù sở hữu nhiều đặc tính ưu việt, điện cực dẻo trong suốt dựa trên màng graphene trong các linh kiện quang điện tử vẫn còn những nhược điểm như khó thực hiện ở quy mô lớn, độ lặp lại không tốt cũng như khó khăn trong việc tạo mẫu (patterning). Việc chuyển graphene giữa các đế trong quá trình sản xuất đảm bảo chất lượng tốt, tính chất đồng nhất cao vẫn là thách thức để thương mại hóa chúng.

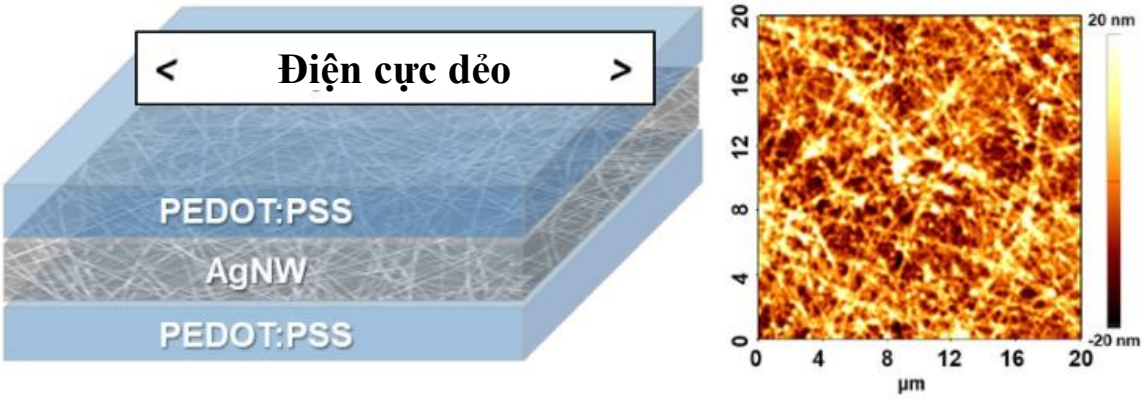
I.2.3.4. Điện cực dẻo tổ hợp



Hình 1.13. So sánh độ bền của điện cực dẻo AgNW/GO và điện cực AgNW: a) độ bền trong dung môi, b) độ bền trong không khí ẩm theo thời gian, c) độ bền khi sử dụng băng dính dán lên bề mặt rồi gỡ ra, d) độ bền uốn

Mỗi loại vật liệu đều có ưu và nhược điểm riêng, và việc kết hợp chúng giúp tận dụng những lợi ích của từng loại vật liệu. Để khắc phục vấn đề liên quan đến độ gồ ghề bề mặt và độ bền của điên cực AgNW, nhiều nghiên cứu đã sử dụng vật liệu tổ hợp AgNW/GO hay AgNW/PEDOT:PSS. Zhong Zhang

và đồng nghiệp đã chế tạo điện cực AgNW/GO bằng phương pháp phủ quay từng lớp lên bề mặt đế PET. Sau khi chế tạo, các lớp GO bao bọc lên trên mạng lưới sợi nano bạc, giúp các sợi nano bạc liên kết với nhau chắc chắn hơn, đồng thời giúp mạng lưới sợi nano bạc tương tác tốt hơn với đế. Do đó, điện cực tổ hợp PET/AgNW/GO có bề mặt rất mịn và cho thấy tính chất quang, điện và độ bền cơ học, hoá học vượt trội so với các điện cực PET/AgNW (Hình 1.13) [4].



Hình 1.14. Điện cực cấu trúc sandwich dựa trên vật liệu AgNW và PEDOT:PSS

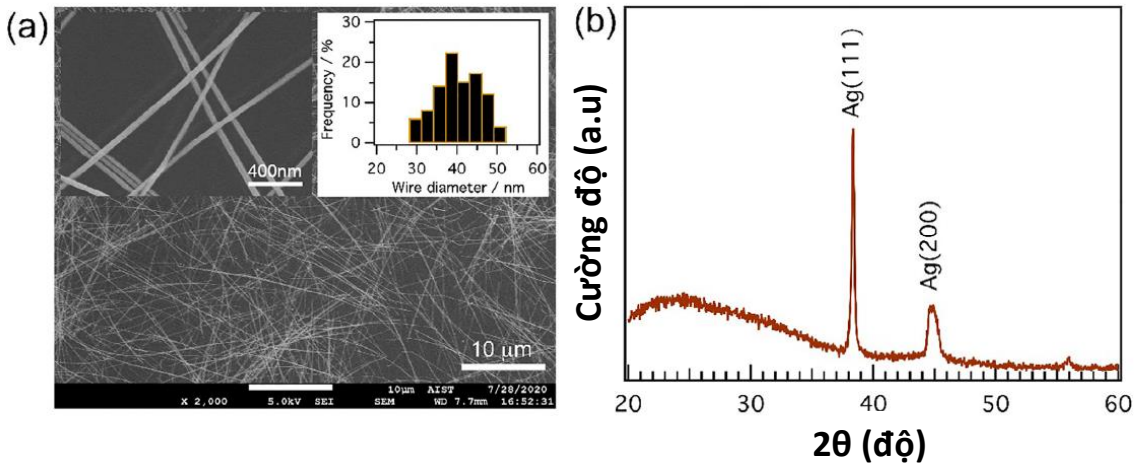
Năm 2021, nhóm nghiên cứu của GS. Dong Hong Choi đã chế tạo thành công điện cực tổ hợp dựa trên vật liệu AgNW và PEDOT:PSS. Điện cực với cấu trúc sandwich sau khi chế tạo có độ gồ ghề bề mặt thấp, giá trị R_q = 8 nm. Điện cực còn có tính dẫn điện và độ truyền qua tương đương với điện cực ITO thương mại với giá điện trở tấm chỉ là 22 Ω/sq và độ truyền qua đạt 82% (Hình 1.14). Trong nghiên cứu này, PEDOT:PSS đã lấy đầy vào khoảng trống giữa những sợi nano bạc. Điều đó giúp cho bề mặt điện cực bớt gồ ghề và tăng tính dẫn điện cho điện cực. Ngoài ra, với lớp PEDOT:PSS được phủ lên đế PET trước khi phủ AgNW, lớp polyme này đóng vai trò như lớp đệm giúp AgNW phân bố đồng đều hơn trên bề mặt đế giúp điện cực có độ truyền qua tốt hơn điện cực AgNW thông thường [23].

1.2.4. Tình hình nghiên cứu về điện cực dẻo cấu trúc nano trong nước

Trong những năm gần đây, ngành công nghiệp quang điện tử đã phát triển mạnh và có đóng góp lớn cho nền kinh tế Việt Nam. Một số nghiên cứu về tổng hợp vật liệu, chế tạo điện cực ứng dụng trong linh kiện OPV và OLED cũng đã được thực hiện:

- Về tổng hợp vật liệu, nhiều nhóm nghiên cứu trong nước đã tổng hợp

thành công graphene, graphene oxit cho các ứng dụng khác nhau [24, 25]. Một số nhóm nghiên cứu tại Viện Hoá học – Viện Hàn Lâm KHCN Việt Nam [26] và viện Khoa học và Công nghệ Tiên tiến – trường Đại học Bách Khoa Hà Nội [27] đã chế tạo thành công sợi nano bạc dùng trong chế tạo điện cực trong suốt. Sợi nano bạc sau khi tổng hợp được có tỷ lệ chiều dài/đường kính phù hợp cho việc chế tạo điện cực trong suốt (Hình 1.15).



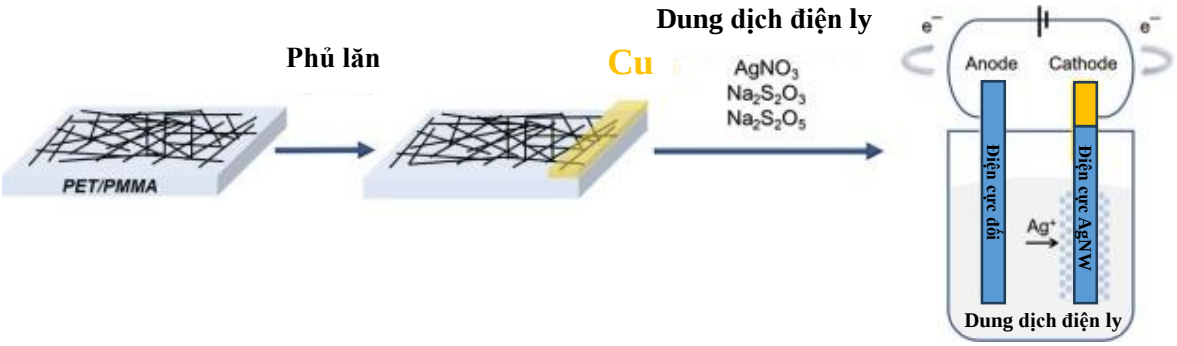
Hình 1.15. Sợi nano bạc của nhóm nghiên cứu tại viện Khoa học và Công nghệ Tiên tiến, trường Đại học Bách Khoa Hà Nội tổng hợp. Ảnh SEM (a) và nhiễu xạ XRD (b) của mẫu sợi nano bạc sau khi tổng hợp

- Về chế tạo điện cực trong suốt, đã có nhiều nghiên cứu chế tạo thành công điện cực trong suốt bằng những loại vật liệu mới như AgNW, graphene, PEDOT:PSS tiêu biểu như: Nhóm nghiên cứu của các tác giả Hoàng Thị Thu, Huỳnh Trần Mỹ Hòa, Trần Quang Trung tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Thành phố Hồ Chí Minh đã chế tạo được điện cực dẫn điện trong suốt dựa trên tổ hợp sợi nano bạc và graphene [28]. Tuy nhiên, phương pháp chế tạo còn phức tạp và điện cực chế tạo chưa được ứng dụng trong chế tạo linh kiện quang điện tử.

- Nhóm nghiên cứu của TS. Phạm Văn Trình tại Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã chế tạo được điện cực dẫn điện trong suốt dựa trên tổ hợp MWCNT/PEDOT:PSS trên đế thủy tinh. Điện cực có độ truyền qua 80,3% ở bước sóng 550 nm và điện trở 14,5 Ω/sq [29]. Nhóm nghiên cứu của TS. Nguyễn Duy Cường, trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã chế tạo được nhiều loại điện cực trong suốt dựa trên vật liệu sợi nano bạc. Trong công bố năm 2021, TS. Nguyễn Duy Cường cùng cộng sự đã chế

tạo thành công điện cực dựa trên vật liệu sợi nano bạc trên đế PET có điện trở màng là 27,3 Ω/sq và độ truyền qua đạt 89% [27].

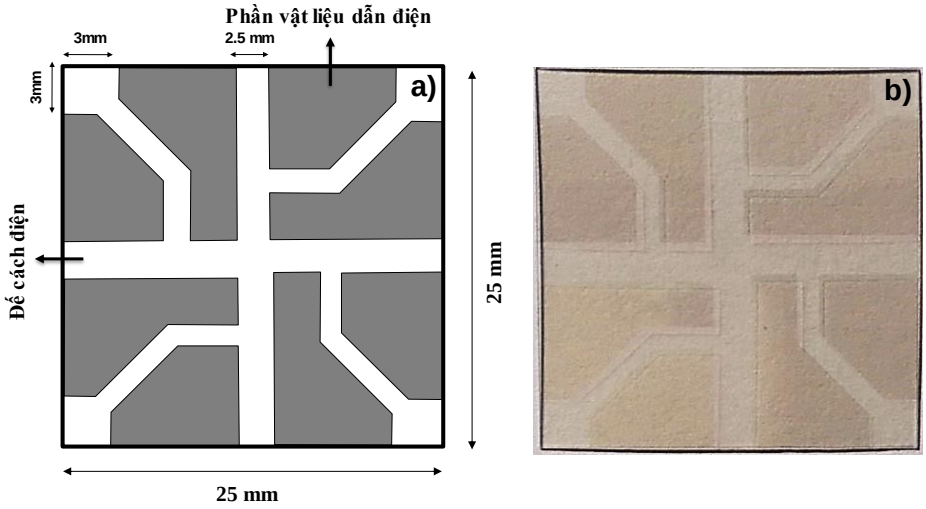
Gần đây nhất, nhóm nghiên cứu của TS. Nguyễn Duy Cường đã chế tạo thành công điện cực sợi nano bạc có sử dụng phương pháp điện phân (Hình 1.16). Điện cực sau khi chế tạo có điện trở màng ~ 8,5 Ω/sq và độ truyền qua đạt 85,4% [30].



Hình 1.16. Phương pháp lắng phân trong chế tạo điện cực sợi nano bạc

1.2.5. Những vấn đề còn tồn tại và định hướng nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong linh kiện pin mặt trời hữu cơ

Những năm gần đây, kết quả chế tạo điện cực trong suốt trên thế giới đã có nhiều bước tiến. Tuy nhiên, đa phần những điện cực sau khi chế tạo đều có một nhược điểm đó là độ gồ ghề bề mặt cao và tương tác kém giữa vật liệu và đế polyme. Đồng thời, hầu hết các nghiên cứu chưa quan tâm đến việc tạo hình điện cực theo hình dạng mong muốn như Hình 1.17 để phục vụ việc chế tạo linh kiện quang điện tử.



Hình 1.17. a) Hình dạng điện cực chuẩn dùng trong chế tạo linh kiện quang điện tử [31], b) Điện cực ITO thương mại trên đế PET

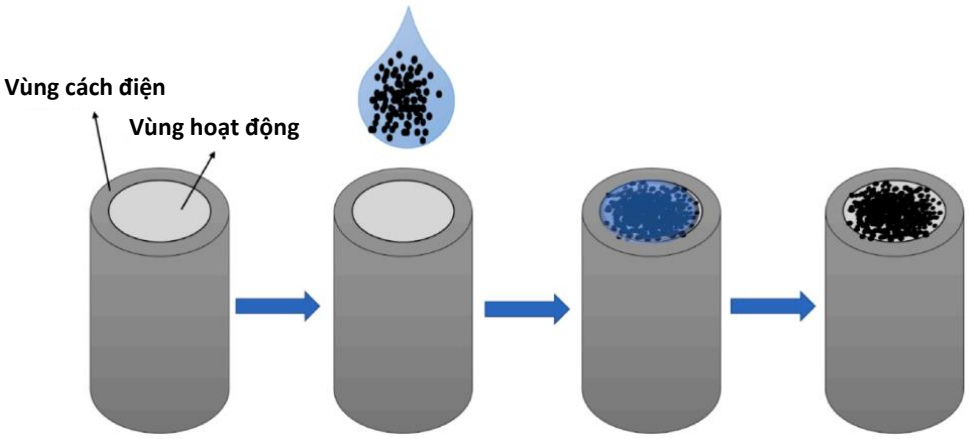
Vì vậy trong luận án này, điện cực quang khắc dựa trên vật liệu AgNW đã được chế tạo bằng cách sử dụng polyme nhạy quang PVCn kết hợp với phương pháp ép cơ học. Điện cực quang khắc PET/x-PVCn/$AgNW_{ép}$ sau khi chế tạo có độ độ gồ ghề bề mặt thấp và có độ phân giải sắc nét (phần dẫn và không dẫn điện tách biệt nhau). Đồng thời, với quy trình chế tạo đơn giản và nhanh chóng, điện cực PET/x-PVCn/$AgNW_{ép}$ có thể được sản xuất với quy mô lớn. Bên cạnh đó điện cực quang khắc cũng được sử dụng để chế tạo linh kiện OPV. Kết quả cho thấy linh kiện OPV sử dụng điện cực PET/x-PVCn/$AgNW_{ép}$ có hiệu suất chuyển đổi năng lượng (PCE) tương tương và độ bền uốn vượt trội so với linh kiện OPV sử dụng điện cực ITO trên đế PET.

1.3. TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC CẤU TRÚC NANO CHỨA NHÓM CHỨC HỮU CƠ TRONG CẢM BIẾN ĐIỆN HOÁ

1.3.1. Một số phương pháp biến tính, chế tạo điện cực cấu trúc nano chứa nhóm chức hữu cơ trong cảm biến điện hóa

1.3.1.1. Phương pháp phủ nhỏ giọt

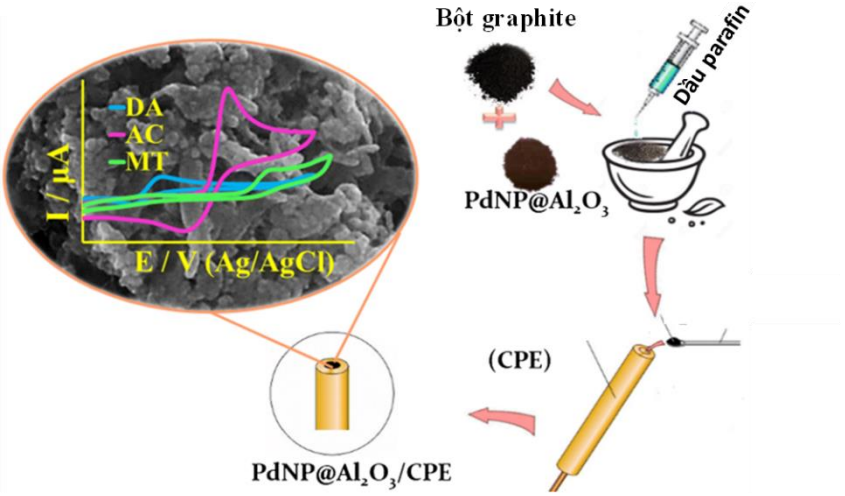
Phương pháp phủ nhỏ giọt là một kỹ thuật được sử dụng để tạo màng mỏng trên bề mặt của điện cực (Hình 1.18). Trong trường hợp chế tạo cảm biến điện hoá, phương pháp này có thể được áp dụng để tạo các lớp vật liệu khác lên điện cực. Phương pháp phủ nhỏ giọt đơn giản, không đòi hỏi nhiều nguyên vật liệu và có thể được sử dụng để tạo màng mỏng cho các ứng dụng cảm biến điện hoá. Tuy nhiên, việc kiểm soát độ dày của màng và đảm bảo tính đồng nhất của lớp phủ là một thách thức.



Hình 1.18. Các bước chế tạo điện cực bằng phương pháp phủ nhỏ giọt

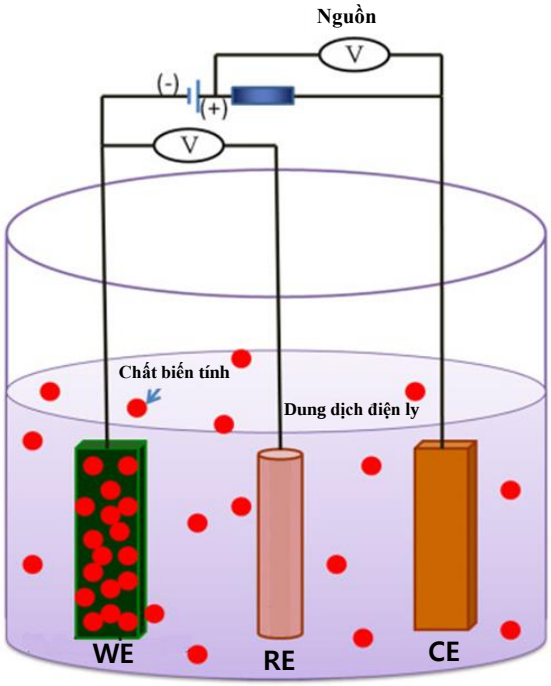
1.3.1.2. Phương pháp phối trộn

Phương pháp phối trộn được dùng để chế tạo các điện cực cacbon bột nhão (CPE) biến tính với nano MOF, nano kim loại và vật liệu trên cơ sở graphene, CNT biến tính (Hình 1.19). Các vật liệu cấu thành điện cực: bột graphite, dầu paraffin, vật liệu biến tính được trộn với nhau theo tỉ lệ nhất định thành hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp vật liệu được nhồi vào thân của điện cực có cấu trúc đặc thù cho loại điện cực này.



Hình 1.19. Chế tạo điện cực CPE bằng phương pháp phối trộn [32]

1.3.1.3. Phương pháp điện hóa

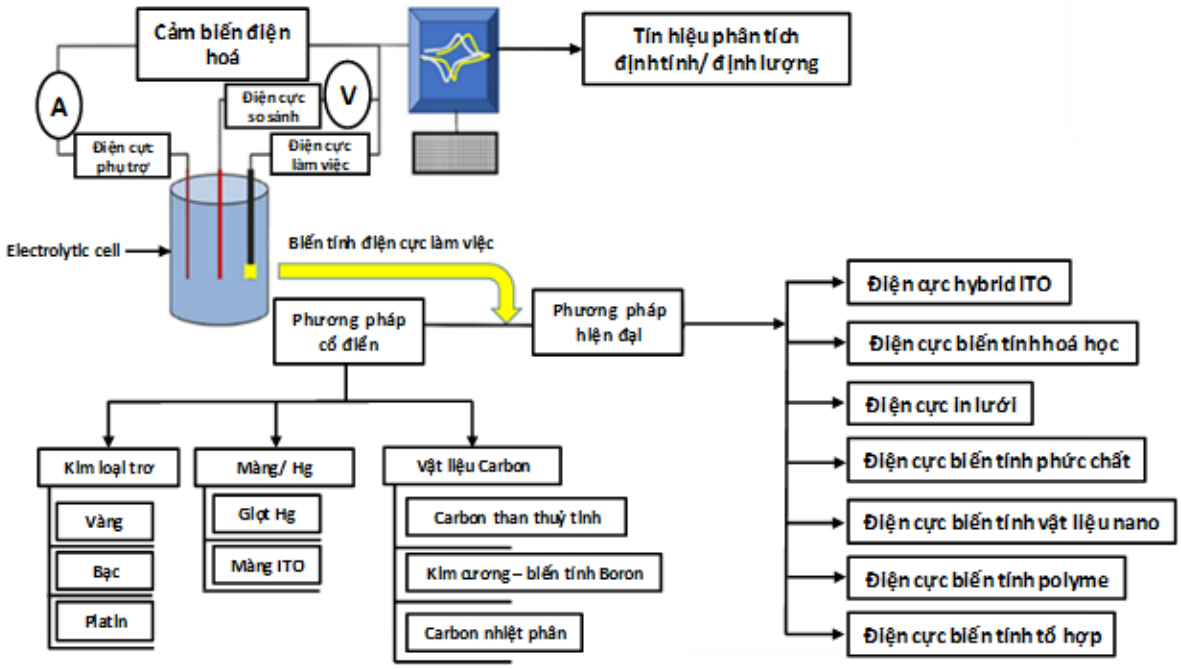


Hình 1.20. Chế tạo điện cực bằng phương pháp điện hóa

Phương pháp điện hóa được sử dụng để biến tính nhiều loại vật liệu điện cực: Điện cực biến tính bởi polyme chức năng (poly pyrole, polyamid…) và nano kim loại (vàng, platin…): được chế tạo bằng kỹ thuật CV trong dung dịch monome tương ứng hoặc axit chloroauric. Điện cực cần được biến tính đóng vai trò là điện cực làm việc trong hệ 3 điện cực (Hình 1.20). Các điều kiện thế, số chu kỳ, thời gian tổng hợp được khảo sát để thu được cấu trúc điện cực như mong muốn.

1.3.2. Tình hình nghiên cứu sử dụng điện cực cấu trúc nano chứa nhóm chức hữu cơ trong cảm biến điện hóa trên thế giới

Đối với các phương pháp phân tích điện hóa, vật liệu điện cực làm việc đóng vai trò đặc biệt quan trọng. Việc biến tính điện cực làm việc mang lại hiệu quả đặc biệt rõ ràng trong việc nâng cao hiệu suất của quá trình phân tích. Việc lựa chọn vật liệu biến tính điện cực phụ thuộc vào nhiều yếu tố như đặc tính, kích thước, cấu trúc của vật liệu cũng như đối tượng phân tích cụ thể.



Hình 1.21. Sơ đồ thiết lập hệ điện hóa cùng với sự phân loại các vật liệu điện cực trong phương pháp phân tích điện hóa [7]

Ngày nay, các loại vật liệu truyền thống như điện cực giọt thủy ngân, màng thủy ngân cũng như các loại điện cực cacbon, kim loại kích thước lớn dần dần được thay thế bằng các loại vật liệu tiên tiến như vật liệu nano cacbon, nano kim loại quý, oxit kim loại, vật liệu polyme, vật liệu khung hữu cơ kim loại và các loại vật liệu tổ hợp của các vật liệu trên. Với các tính chất đặc biệt

như tốc độ chuyển điện tích nhanh, diện tích hoạt động bề mặt lớn, có khả năng xúc tác điện hóa, thay đổi được các nhóm chức thích hợp để tăng khả năng làm giàu chất phân tích, độ bền cao; các loại vật liệu tiên tiến được phát triển với nhiều loại kích thước, hình dạng ứng dụng cho phân tích đa dạng các hợp chất vô cơ và hữu cơ trong môi trường. Hình 1.21 là sơ đồ thiết lập hệ điện hóa cùng với sự phân loại các vật liệu điện cực khác nhau trong phương pháp phân tích điện hóa.

1.3.2.1. Điện cực sử dụng vật liệu nano cacbon chứa các nhóm chức chức năng

Với ưu điểm về độ bền và độ dẫn điện, vật liệu nano carbon đã được ứng dụng rộng rãi trong các cảm biến điện hoá phân tích chất ô nhiễm trong môi trường nước. Tuy nhiên, các cảm biến dựa trên vật liệu nano carbon thường có nhược điểm đó là độ chọn lọc kém. Đồng thời khả năng phân tán trong các dung môi kém cũng là một hạn chế của loại vật liệu này. Để khắc phục những vấn đề này, nhiều nhà khoa học đã tập trung vào việc biến tính vật liệu nano carbon. Các nhóm chức năng như carboxyl, hydroxyl và epoxy sau khi được gắn lên bề mặt vật liệu có thể tạo liên kết hóa học hoặc lực Van der Waals với các phân tử đích, nâng cao độ chọn lọc của cảm biến [33]. Đồng thời, khi được biến tính với các nhóm chức phù hợp cũng có thể giúp nano carbon phân tán tốt trong dung môi, tạo thuận lợi cho việc chế tạo điện cực [34]. Sự kết hợp giữa nano carbon và các nhóm chức năng có tiềm năng lớn để phát triển các cảm biến điện hóa với hiệu suất cao.

Sau khi biến tính bề mặt điện cực làm việc bằng vật liệu nano carbon chức năng hoá, cảm biến điện hóa được sử dụng nhằm phát hiện các chất nguy hại tới môi trường như kim loại nặng hay các chất ô nhiễm hữu cơ như được đề cập trong một số nghiên cứu dưới đây.

Tác giả Faria, Lucas V. đã sử dụng vật liệu graphene oxit được khử hóa học (rGO) làm cảm biến xác định ciprofloxacin trong mẫu dược phẩm và mẫu sữa. Cảm biến cho độ nhạy cao, với tín hiệu gấp 5 lần so với cảm biến chưa biến tính [35]. Nhóm của tác giả Li đã chế tạo cảm biến điện hóa từ N-doped/ cacbon chấm lượng tử - graphene oxit (NCQDs-GO) để xác định đồng thời Cd^{2+} và Pb^{2+}. Bề mặt NCQD/GO có diện tích hoạt động điện hóa rất lớn và các nhóm chức chứa oxy, cung cấp các vị trí hoạt động để hấp phụ hiệu quả các ion kim loại nặng bằng tương tác tĩnh điện nhằm cải thiện độ nhạy của cảm biến.

Cảm biến cho khoảng tuyến tính rộng, giới hạn phát hiện thấp (7,45 µg/L đối với Cd^{2+} và 1,17 µg/L với Pb^{2+}), độ tái lặp và độ chọn lọc tốt [36].

Bên cạnh việc sử dụng GO và rGO, điện cực biến tính bằng ống nano cacbon chứa các nhóm chức năng cũng được sử dụng trong nhiều cảm biến. Như trong nghiên cứu của tác giả S. Mohajeri và đồng nghiệp, CNT được gắn các nhóm chức chứa oxy đã được sử dụng để chế tạo cảm biến có hiệu quả cao trong việc phát hiện ion S^{2-} với giới hạn phát hiện (LOD) là 0,26 µM [37].

1.3.2.2. Điện cực sử dụng vật liệu polyme dẫn

Đi vào các ứng dụng cụ thể của các điện cực biến tính với polyme, có thể thấy các ion kim loại nặng có kích thước nhỏ dễ dàng được khuếch tán vào cấu trúc xốp của bề mặt lớp polyme trên điện cực dẫn đến tăng khả năng phát hiện chúng bằng loại cảm biến này [38]. Cảm biến điện hóa để xác định Cd^{2+}, Pb^{2+} được chuẩn bị trên cơ sở điện cực Bi/PANi/graphene với lớp polyanilin (PANi) xốp và các hạt nano Bi cho thấy độ nhạy cao, có khả năng giảm được sự thụ động của điện cực khi hoạt động trong môi trường đệm acetat. Trong khi đó, vật liệu điện cực PGA/rGO đã chứng minh được đặc tính xúc tác điện hóa tốt với phản ứng của Pb^{2+} [39].

Bên cạnh các ion kim loại, một số hợp chất hữu cơ như dopamin, axit ascobic, axit uric, glucozo, các thuốc kháng sinh, … cũng dễ dàng được phân tích khi sử dụng các cảm biến từ polyme. Nghiên cứu kết hợp PANi với hạt vàng nano đã tạo nên một điện cực có khả năng phân tích đồng thời dopamine và axit uric [40]. Cũng bằng việc biến tính điện cực với PANi, nhóm tác giả Pradeep KumarBrahman đã chế tạo cảm biến có khả năng phân tích tốt thuốc kháng sinh amoxicillin trong môi trường có chứa các micella [41]. Trong khi đó, polyglutamic axit lại được kết hợp với graphene để tăng hiệu quả phân tích AMX bằng phương pháp SWV [42].

Hiện nay nhiều nhà khoa học cũng đã tập trung nghiên cứu, phát triển loại điện cực polyme in dấu phân tử (MIP). Đây là loại điện cực polyme được tổng hợp để phù hợp với một chất phân tích nhất định, do đó nó trở thành vật liệu lý tưởng để bắt chọn lọc và làm giàu chất phân tích lên bề mặt điện cực, từ đó làm tăng độ nhạy cũng như độ chọn lọc của phép phân tích. Các polyme thường được dùng để chế tạo loại điện cực MIP có thể kể đến là: PANi, Ppy, o-

phenylenediamin..., các đối tương phân tích có thể kể như erythromycin, chloramphenicol, amoxicillin, tetracyclin...[43, 44].

1.3.2.3. Điện cực sử dụng vật liệu MOF

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (Metal-Organic Framework/ MOF) là vật liệu được tạo thành từ ion kim loại liên kết với nhau qua các cầu hữu cơ. Hiện nay, MOF đang được phát triển mạnh mẽ trong lĩnh vực điện hóa, đặc biệt là cảm biến điện hóa. Vật liệu MOF có nhiều tính chất đặc biệt như có cấu trúc tinh thể, khung cấu trúc linh động dễ dàng biến tính, có độ xốp cao; kích thước hình dạng lỗ xốp, nhóm chức hóa học bên trong lỗ xốp rất đa dạng có thể thay đổi theo mục đích sử dụng, có độ bền cao... Với diện tích bề mặt lớn (diện tích hiệu dụng lên tới 10000 m^2/g [45]), MOF giúp làm tăng cường khả năng làm giàu các đối tượng cần phân tích lên bề mặt điện cực biến tính, làm tăng hiệu quả của tín hiệu phân tích, cải thiện độ nhạy của phép phân tích. Bên cạnh đó, nhiều loại MOF, đặc biệt các loại MOF có kích thước nano, có hoạt tính điện hóa cao được sử dụng trực tiếp như chất xúc tác điện hóa trong nhiều nghiên cứu phân tích điện hóa. Để nâng cao hiệu quả hoạt động của cảm biến điện hóa, vật liệu MOF thường được kết hợp với một số vật vật liệu khác có độ dẫn cao như kim loại hoặc vật liệu cacbon để tăng cường độ dẫn điện tổng hợp của vật liệu biến tính.

Bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp vật liệu Zn-MOF lên trên bề mặt điện cực GE bằng kỹ thuật áp dòng tĩnh và doping thêm Cu lên mạng lưới cấu trúc, điện cực Cu/Zn-mMOF đem lại hoạt tính xúc tác cao cho phản ứng oxi hóa điện hóa của amoxicillin nhằm phân tích amoxicillin trong mẫu huyết tương và mẫu thuốc, cho độ thu hồi tốt (93-101%) [46]. Năm 2017, Wangqing Zhang cùng với cộng sự đã dùng MIL-101(Cr)/XC-72 biến tính điện cực than thủy tinh bằng phương pháp nhỏ giọt nhằm xác định hàm lượng chloramphenicol với LOD thấp, khoảng 1,5 nM [47].

1.3.2.4. Điện cực sử dụng vật liệu tổ hợp sử dụng trong phân tích điện hóa

Bên cạnh việc phát triển các loại vật liệu đơn lẻ làm điện cực cho cảm biến điện hóa phân tích các chất ô nhiễm môi trường, ngày nay các nhà khoa học tập trung chủ yếu vào loại vật liệu compozit. Đây là loại vật liệu được chế tạo bằng việc kết hợp nhiều loại vật liệu cơ sở, do đó nó có ưu điểm vượt trội khi cộng hưởng thế mạnh của từng loại vật liệu riêng rẽ, hỗ trợ nhau để giảm đi những

khuyết điểm của từng loại. Điều này có hiệu quả rất lớn trong chế tạo cảm biến điện hóa, làm tăng đột biến tín hiệu phân tích, cải thiện độ chọn lọc, độ nhạy và độ bền của cảm biến khi so với việc dùng một loại vật liệu đơn lẻ. Có thể nhận thấy gần đây có không nhiều các nghiên cứu sử dụng đơn lẻ một loại vật liệu, đa phần các nghiên cứu tìm được là có sự kết hợp của nhiều loại vật liệu khi biến tính điện cực.

Hình 1.22 Giản đồ mô tả quy trình chế tạo vật liệu tấm nanocacbon (cCNS) (a), mô tả sự chế tạo điện cực biến tính PGA/cCNCs/GCE và sự phát hiện Cd^{2+}, Pb^{2+} (b) [48]

Hình 1.22 mô tả quá trình tổng hợp vật liệu tổ hợp, biến tính điện cực nền để phân tích đồng thời Cd^{2+} và Pb^{2+} [48]. Ở đây, sợi polyme pGA được tổng hợp lên tấm nano cacbon đã chứa nhóm chức từ đó đã giúp tăng diện tích bề mặt làm việc, tăng khả năng hấp thu các ion kim loại Cd^{2+} và Pb^{2+} và tăng hiệu quả trao đổi điện tích trên cảm biến.

Nhìn chung, việc kết hợp các loại vật liệu cơ sở thành vật liệu điện cực tổ hợp sử dụng trong chế tạo cảm biến điện hóa rất đa dạng và phong phú; tùy vào đối tượng phân tích mà các nhà nghiên cứu sử dụng các loại vật liệu có nhóm chức, hoạt tính xúc tác phù hợp cho quá trình hấp phụ làm giàu chất phân tích lên bề mặt điện cực nhằm tăng cường tín hiệu điện hóa. Bảng 1.1 trình bày một vài công trình đã công bố sử dụng loại điện cực tổ hợp ứng dụng trong phân tích kim loại nặng và thuốc kháng sinh.

Bảng 1.1. Một số công trình công bố về các điện cực tổ hợp trong phân tích điện hóa các chất ô nhiễm trong môi trường nước

Vật liệu	Đối tượng phân tích	Kỹ thuật điện hóa	Giới hạn phát hiện (nM)	TLTK
Fe_2O_3/G/Bi	Zn(II) Cd(II)	DPASV	1,68 0,71	[49]
Graphene/PANi/ polystyrene	Pb(II) Cd(II)	ASV	15,9 39,4	[50]
Active graphene-Nafion/Bi	Zn(II) Cd(II) Pb(II)	DPASV	8,72 0,62 0,24	[51]
Nanocacbon đơn tường/GCE	CAP /DOX	DPV	10-50	[52]
Co–Fe3O4 NS/GO/GCE	CAP	DPV	1,04	[53]
Cu–Ag NPs/GCE	SMZ	SV	460	[54]
PGA/3D-GCE	AMX	SV	180	[42]
GNP/RGO/PGE	Penicillin	EIS	0,8	[55]
MIL-101(Cr)/XC-72	Chloramphenicol	DPV	0,3	[47]
$CaWO_4$/rGO	Enrofloxacin	CV	21	[56]

1.3.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước về điện cực cấu trúc nano chứa nhóm chức hữu cơ ứng dụng trong cảm biến điện hóa

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của các loại vật liệu tiên tiến, cùng với yêu cầu cấp thiết cần kiểm tra, quan trắc các chất ô nhiễm môi trường một cách nhanh chóng, chính xác với chi phí thấp, cảm biến điện hóa đang ngày càng được các nhà khoa học trong nước quan tâm phát triển. Nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc chế tạo các cảm biến để phát hiện các kim loại nặng như cadimi, chì, thủy ngân... trong đó có thể kể đến 1 số nhóm nghiên cứu mạnh về lĩnh vực này như nhóm nghiên cứu của nhóm tác giả Trần Đại Lâm. Nhóm tác giả đã chế tạo thành công vật liệu Graphene/poly(diaminonaphthalen) ứng dụng làm điện cực làm việc trong cảm biến điện hóa xác định ion Hg^{2+} hay Cd^{2+} và Pb^{2+} [57]. Nhóm cũng đã nghiên cứu chế tạo vật liệu tiên tiến kết hợp giữa nano cacbon, nano kim loại và polyme

làm tăng độ nhạy và độ chọn lọc khi phân tích chất hữu cơ dopamine, atrazine [58, 59].

Một nhóm nghiên cứu mạnh khác về vật liệu nano cacbon trong cảm biến điện hóa có thể kể đến là nhóm nghiên cứu của nhóm tác giả Nguyễn Văn Chúc. Vật liệu graphene được nhóm nghiên cứu kết hợp với các loại vật liệu khác như các polyme, các oxit kim loại để ứng dụng trong phân tích các đối tượng như As^{5+}, lactose và glucose, glyphosate [60, 61].

Tác giả Vũ Thị Thu đã có nhiều công bố trên các tạp chí uy tín trong và ngoài nước với các nghiên cứu về phân tích điện hóa sử dụng các vật liệu điện cực như: graphene kết hợp với polyme dẫn PEDOT, nano vàng, oxit kim loại Fe_3O_4 hay vật liệu MOF Cu. Các nghiên cứu của nhóm đã khẳng định tính ưu việt của các vật liệu nghiên cứu trong việc tăng diện tích làm việc, tăng khả năng làm giàu chất phân tích và khả năng xúc tác cho phản ứng của chúng. Từ đó đã tăng khả năng phân tích các đối tượng như thuốc giảm đau paracetamol, acetaminophen, glucose, H_2O_2 [62-64].

Viện Hóa học là một đơn vị có nhiều năm kinh nghiệm với nhiều công bố trong lĩnh vực cảm biến điện hóa. Các đối tượng ô nhiễm môi trường được quan tâm là đa dạng. Từ các kim loại nặng Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, As^{5+} đến các hợp chất hữu cơ độc hại như các hợp chất phenol, thuốc bảo vệ thực vật, các chất cần kiểm soát như các chất kháng sinh. Các nhóm nghiên cứu trong Viện Hóa học như nhóm nghiên cứu của các tác giả Vũ Thị Thu Hà, Phạm Thị Hải Yến đã có những sự kết hợp nghiên cứu nhằm phát triển nhiều loại vật liệu tiên tiến, từ đó cải thiện hơn nữa hiệu quả của quá trình phân tích cũng như mở rộng thêm các đối tượng phân tích khác. Cụ thể một số kết quả nghiên cứu có thể kể đến việc tổng hợp vật liệu điện cực nano có cấu trúc xốp đặc biệt của vàng và của bismuth để tăng khả năng phát hiện thủy ngân, cadimi và chì trên cơ sở các ưu điểm của vật liệu như: diện tích hoạt động lớn, chứa nhiều điểm xúc tác điện hóa cho phản ứng của các kim loại nặng [65, 66].

Ngoài ra, điện cực nano bạc dạng sợi (AgNW) khi kết hợp với graphene oxit (GO) cũng thể hiện hiệu ứng điện hóa tốt đối với Pb^{2+}. Đặc biệt, các vật liệu này được biến tính trên nền nhựa polyethylene terephthalat (PET) rẻ tiền, mềm dẻo. Độ dẫn điện của điện cực vẫn được đảm bảo sau khi phủ các lớp vật

liệu AgNW và GO lên tấm PET, thể hiện ở điện trở của điện cực thấp, ở cỡ 10 ohm [67].

Đối với các chất kháng sinh cần kiểm tra theo dõi trong chăn nuôi như amoxicillin, ciprofloxacin, chloramphenicol, các nhà nghiên cứu thuộc viện Hóa học đã có những nghiên cứu để phát triển các điện cực có cấu trúc nano để nâng cao hiệu quả phân tích [68]. Kết quả bước đầu cho thấy, điện cực graphite bóc lớp bằng điện hóa đã làm tăng đáng kể (9,7 lần) tín hiệu của amoxicillin khi so với điện cực graphite ban đầu.

1.3.4. Những vấn đề còn tồn tại và định hướng nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong cảm biến điện hóa

Đánh giá tổng quan những trông trình đã công bố trong nước cũng như trên toàn thế giới, các cảm biến điện hóa đang ngày càng được hoàn thiện thể hiện qua độ chọn lọc, độ nhạy ngày càng cao. Tuy nhiên vẫn còn một số nhược điểm trong từng loại vật liệu khi dùng để chế tạo điện cực trong cảm biến điện hóa và đã được giải quyết trong Luận án, cụ thể như sau:

❖ Các nghiên cứu trước đây đã chứng minh tiềm năng của CNT trong việc nâng cao độ nhạy của cảm biến điện hoá sử dụng điện cực GCE. Tuy nhiên, hạn chế về khả năng phân tán trong dung môi của CNT thường dẫn đến lớp phủ không đồng đều trên bề mặt điện cực, ảnh hưởng đến hiệu quả phân tích của cảm biến. Để khắc phục vấn đề này, NCS đã áp dụng phương pháp oxy hóa để tạo ra các nhóm chức năng chứa oxy trên bề mặt CNT, nhằm tăng cường khả năng phân tán trong nước và cải thiện độ bám dính của vật liệu lên GCE. Tiếp theo, quá trình khử điện hóa được thực hiện để khôi phục độ dẫn điện của CNT đồng thời vẫn giữ lại các nhóm chức năng đã tạo thành. Kết quả là, điện cực biến tính bằng CNT dạng khử đã cho thấy hiệu quả phân tích tốt đối với ENR trong môi trường nước

❖ Vật liệu khung hữu cơ-kim loại (MOF) với cấu trúc xốp và diện tích bề mặt riêng lớn đã được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực cảm biến điện hóa. Tuy nhiên, do hạn chế cố hữu về độ dẫn điện của MOF, những điện cực GCE hay CPE khi được biến tính với MOF thường có khả năng truyền tải điện tích giảm Vì vậy, trong luận án này, NCS đã đề xuất hai giải pháp để khắc phục nhược điểm trên. Đầu tiên, NCS đã sử dụng MOF CuBTC phối trộn với CNT để biến tính điện cực CPE dùng trong cảm biến điện hóa phân tích ENR. Trong khi

CuBTC hỗ trợ các đặc tính hấp phụ và xúc tác của điện cực, CNT tăng cường độ ổn định và độ dẫn điện của điện cực. Hiệu ứng hiệp đồng giữa CuBTC và CNT tăng cường hiệu suất phân tích ENR của điện cực CPE biến tính.

Bên cạnh đó, vật liệu MOF lưỡng kim FeMg-BDC cũng đã được tổng hợp. Vật liệu MOF lưỡng kim FeMg-BDC giải quyết được nhược điểm cố hữu của các MOF đơn kim về độ dẫn điện. Điện cực GCE sau khi biến tính với FeMg-BDC có khả năng truyền tải điện tích được cải thiện đáng kể. Tuy nhiên, điện cực GCE/FeMg-BDC có độ bền kém khi phân tích trong môi trường nước. Vì vậy, một lớp màng rGO cũng được sử dụng để phủ lên bề mặt lớp vật liệu MOF để tăng độ bền cho điện cực. Điện cực GCE/FeMg-BDC/rGO sau khi chế tạo có khả năng phân tích Pb^{2+} trong môi trường nước với độ nhạy và độ bền cao.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Bảng 2.1. Hóa chất và dụng cụ, thiết bị thí nghiệm sử dụng trong luận án

Dụng cụ, hoá chất			
STT	**Tên**	**Thông số kỹ thuật**	**Xuất xứ**
1	Ethylene glycol	Độ tinh khiết 99,9%	Fisher - Anh
2	Polyvinylpyrrolidone (PVP)	Độ tinh khiết 99%, khối lượng phân tử trung bình 360 000 Da	Sigma- Mỹ
3	Dung môi Chloroform	Tiêu chuẩn tinh khiết phân tích	Fisher - Anh
4	Dung môi Methanol	Tiêu chuẩn tinh khiết phân tích	Fisher - Anh
5	Dung môi Acetone	Tiêu chuẩn tinh khiết phân tích	Fisher - Anh
6	Dung môi Iso-propanol	Tiêu chuẩn tinh khiết phân tích	Fisher - Anh
7	Dung môi Ethanol	Tiêu chuẩn tinh khiết phân tích	Fisher - Anh
8	Dung môi N,N'-dimethylformamide (DMF)	Tiêu chuẩn tinh khiết phân tích	Fisher - Anh
9	Dung môi Tetrahydrofuran (THF)	Tiêu chuẩn tinh khiết phân tích	Fisher - Anh
10	Axit H_2SO_4	Nồng độ 98%	Sigma - Mỹ
11	Axit HNO_3	Nồng độ 70%	Sigma - Mỹ
12	Cacbon nanotube	>95% cacbon	Sigma - Mỹ
13	Graphite powder	Kích thước hạt ≤20 μm	Sigma - Mỹ

14	$AgNO_3$	Độ tinh khiết 99,9%	Fisher
15	$NiCl_2$	Độ tinh khiết 98%	Sigma - Mỹ
16	$FeCl_3.6H_2O$	Độ tinh khiết 99%	Sigma - Mỹ
17	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	Độ tinh khiết 99%	Sigma - Mỹ
18	$CuCl_2.2H_2O$	Độ tinh khiết 99%	Sigma - Mỹ
19	Đế PET (polyethylene terephthalate)	Cỡ 300x300x0,25mm, trong suốt	Sigma - Mỹ
20	ITO trên đế PET	Cỡ 300x300x0,25mm, độ dẫn điện ~ 30 Ω/sq	Sigma - Mỹ
21	Potassium phosphate monobasic (KH_2PO_4)	Độ tinh khiết ≥ 99%	Sigma - Mỹ
22	Potassium phosphate dibasic (K_2HPO_4)	Độ tinh khiết ≥ 98%	Sigma - Mỹ
23	Kali clorua (KCl)	ACS reagent, độ tinh khiết 99%	Sigma - Mỹ
24	Axit Terephtalic	Độ tinh khiết 99%	Sigma - Mỹ
25	$NaNO_3$	Độ tinh khiết 99%	Sigma - Mỹ
26	$KMnO_4$	Độ tinh khiết 99,5%	Sigma - Mỹ
27	Dung dịch Enrofloxacin 1000	Tiêu chuẩn tinh khiết phân tích	Sigma - Đức
28	Dung dịch Pb^{2+} chuẩn 1000 µg/L	Tiêu chuẩn tinh khiết phân tích	Sigma - Đức
29	Điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl	Đầu dẫn gốm, đường kính 6 mm	Thụy sĩ
30	Điện cực than thủy tinh	Đường kính 3 mm	Thụy sĩ

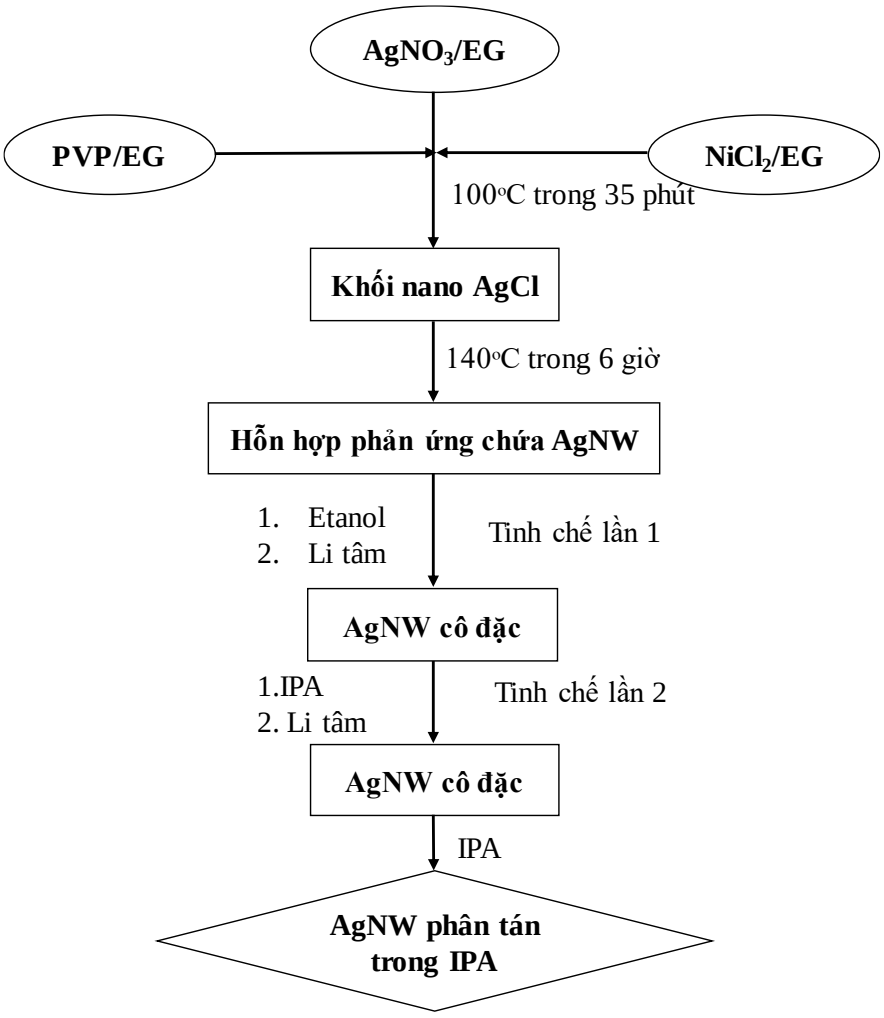
31	Điện cực đối Pt	Đường kính 2 mm	Sigma - Mỹ
32	Đầu típ pipet tự động	Thể tích 20 µL	Sigma - Mỹ
33	Đầu típ pipet tự động	Thể tích 200 µL	Sigma - Mỹ
34	Pipet Dragonlab	1000-5000 µL	Dlab-Mỹ
35	Pipet Dragonlab	2-20 µL	Dlab-Mỹ

Thiết bị		
STT	**Tên**	**Xuất xứ**
1	Tủ sấy thép không rỉ	Memmert – Đức
2	Máy phủ quay, WS-650Mz-23NPP	Laurell Technologies Corporation – Mỹ
3	Máy ép cơ học	Xiangyng - Trung Quốc
4	Đèn chiếu tia UV, LF-215.LS	Vilber Lourmat - Pháp
5	Bể rung siêu âm, Elmasonic S 100H	Elma - Đức
6	Cân kỹ thuật điện tử hiện số, Ohaus PA 4102	Ohaus – Mỹ
7	Máy ly tâm lạnh, Z326K	Hermle-Đức
8	Hệ đo điện hoá AUTOLAB potentiostat PGS302N	Metrohm, Hà Lan

2.1. TỔNG HỢP VẬT LIỆU

2.1.1. Tổng hợp sợi nano bạc bằng phương pháp polyol

Sợi nano bạc được tổng hợp bằng phương pháp polyol, với tiền chất $AgNO_3$ là nguồn cung cấp ion bạc, ethylen glycol ($HOCH_2CH_2OH$) đóng vai trò là dung môi đồng thời là chất khử, $NiCl_2$ là chất xúc tác, có tác dụng kiểm soát lượng ion Ag^+ trong dung dịch bằng cách tạo hạt nano AgCl. PVP đóng vai trò là chất hoạt động bề mặt, định hướng phát triển sợi của tinh thể AgNW [26]. Quy trình công nghệ tổng hợp dung dịch nano bạc dạng sợi được mô tả theo sơ đồ trong Hình 2.1 chi tiết như sau:



Hình 2.1. Sơ đồ quy trình tổng hợp dung dịch nano bạc dạng sợi

A, Tổng hợp sợi nano bạc bằng phương pháp polyol

- Bước 1: Chuẩn bị các dung dịch:
  + Dung dịch $NiCl_2$ 7,5 mM trong EG (32 ml)
  + Dung dịch PVP 0,188 M trong EG (800 ml)
  + Dung dịch $AgNO_3$ 0,15 M trong EG (400 ml)
- Bước 2: Đưa lần lượt 800 ml dd PVP/EG, 32 ml $NiCl_2$/EG, 400 ml $AgNO_3$/EG vào bình. Cuối cùng, thêm EG cho đủ 2 L dung dịch.
- Bước 3: Đưa hệ vào bát dầu ra nhiệt để hệ đạt 100°C trong 30 phút.
- Bước 4: Hết 30 phút tăng nhiệt độ của hệ lên 140°C, giữ nhiệt độ ổn định ở 140°C trong 6 giờ.

B, Tinh chế dung dịch sợi nano bạc

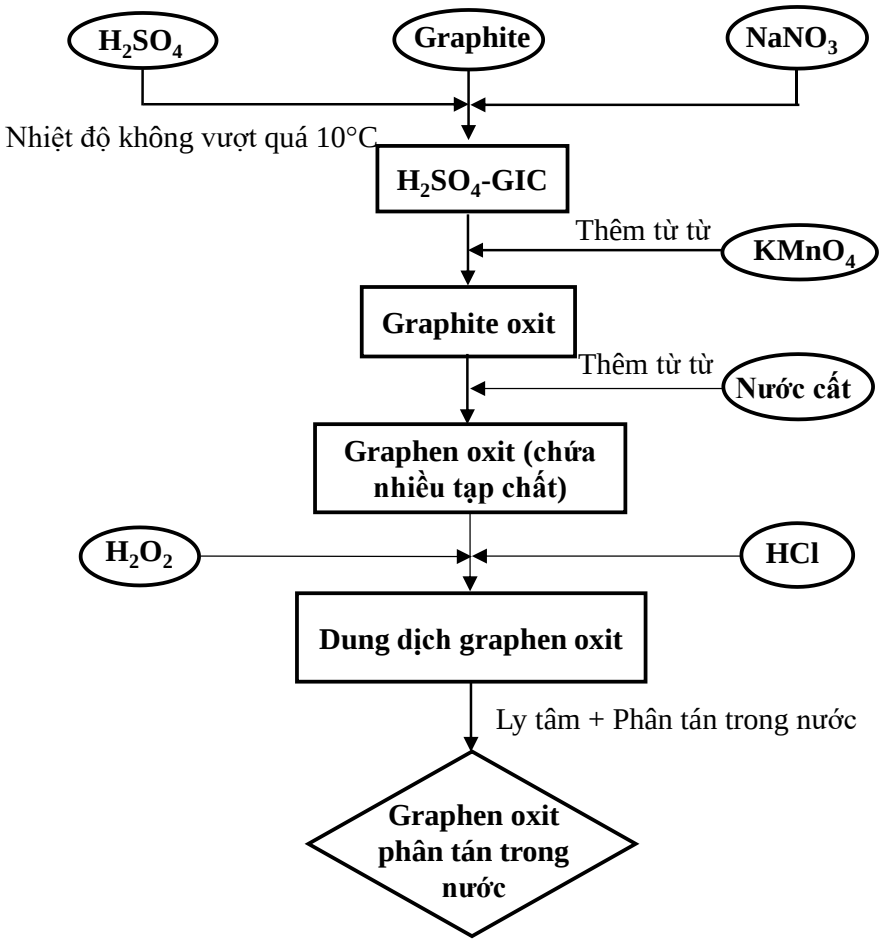
- Bước 1: Dung dịch sợi nano bạc thô sau tổng hợp được cho vào ống li tâm, sau đó thêm etanol (tỉ lệ dung dịch AgNW/Etanol là 1:4). Li tâm ở

tốc độ 7000 vòng/ phút trong 5 phút

- Bước 2: Lọc chất rắn phân tán lại trong isopropanol (IPA) với tỉ lệ 1:1 (so với dung dịch bạc ban đầu). Li tâm ở tốc độ 4000 vòng trong 5 phút.
- Bước 3: Phần bạc thu được phân tán lại trong 1000 ml IPA. Ta thu được dung dịch sợi nano bạc nồng độ 0,4% (4 mg/ml)

2.1.2. Phương pháp tổng hợp graphene oxit

Graphene oxit được tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến [69], quy trình được mô tả trong sơ đồ Hình 2.2 cụ thể như sau:



Hình 2.2. Sơ đồ quy trình tổng hợp GO

Bước 1: Đặt cốc chứa 96 ml H_2SO_4 đặc trong chậu muối đá cho tới khi nhiệt độ hệ giảm xuống dưới 5°C.

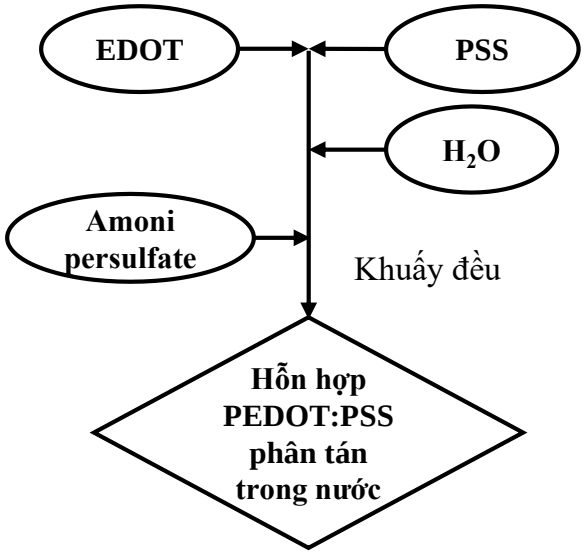
Bước 2: Thêm lần lượt 2 g graphit và 1 g $NaNO_3$ vào cốc, khuấy đều trong 60 phút.

Bước 2: Thêm từ từ 12 g $KMnO_4$ trong vòng 1-3 h vào hỗn hợp trên, đảm bảo nhiệt độ của hệ không vượt quá 10 °C. Sau đó, bỏ hệ ra khỏi chậu muối đá và để phản ứng diễn ra ở nhiệt độ phòng trong 90 phút.

Bước 3: Tiếp theo, nâng nhiệt độ của hệ lên 35°C, khuấy đều trong 2 h. Thêm từ từ 90 ml nước cất bằng phễu nhỏ giọt để tránh hiện tượng quá nhiệt.
Bước 4: Nâng nhiệt độ của hệ lên 80 °C, khuấy đều trong 30 phút rồi thêm 200 ml nước cất trong 10-20 phút để làm mát hệ phản ứng.
Bước 5: Thêm từ từ 10 ml H_2O_2 vào hệ phản ứng, khuấy tiếp trong 20-30 phút.
Bước 6: Sau khi kết thúc phản ứng, dung dịch được ly tâm, phần chất rắn thu được được phân tán trong 80 ml HCl 0,1 M
Bước 7: Graphene phân tán trong HCl tiếp tục được lọc rửa bằng máy ly tâm với nước tới khi pH của dung dịch lọc khoảng 6 - 7. Graphene oxit thu được có dạng Gel nồng độ 1% và được pha loãng tới nồng độ 0,05% để dùng cho công việc chế tạo điện cực.

2.1.3. Tổng hợp PEDOT:PSS

Quy trình tổng hợp polyme dẫn PEDOT:PSS được mô tả như trong sơ đồ Hình 2.3 cụ thể như sau [70]:
Bước 1: Phân tán 0,71 g EDOT và 1 g PSSNa trong 100 ml nước, khuấy trong 60 phút trong khí trơ N_2, tốc độ 800 rpm.
Bước 2: 2 mL dung dịch ammoni persulfate và 2 mL dung dịch $FeCl_3$ (0,2M) được thêm từ từ vào dung dịch. Tiếp tục khuấy trong 1h ở nhiệt độ phòng. Thu được PEDOT:PSS phân tán trong nước với nồng độ 2%.



Hình 2.3. Sơ đồ quy trình tổng hợp PEDOT:PSS

2.1.4. Phương pháp oxi hóa cacbon nanotube

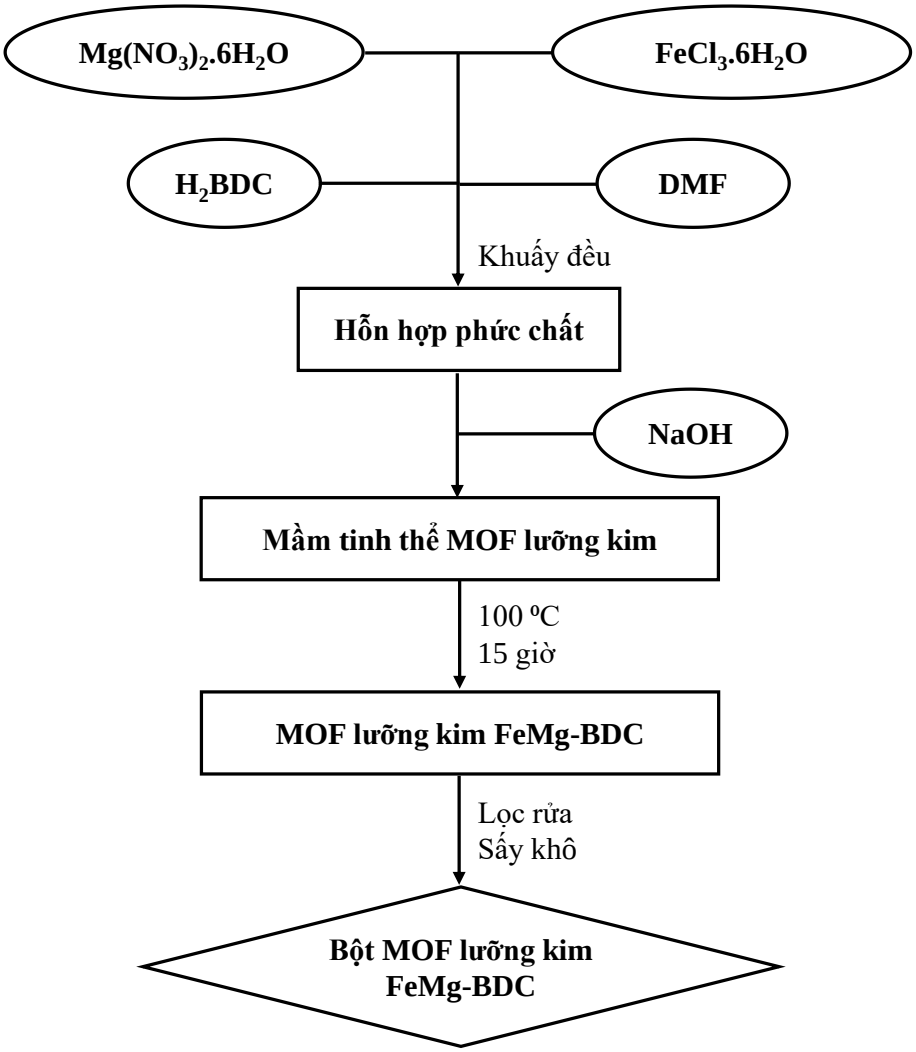
Cacbon nanotube dạng oxi hóa (oCNT) được tổng hợp bằng cách oxi hóa CNT bởi hỗn hợp 2 axit đậm đặc H_2SO_4 và HNO_3 [71, 72]. Quy trình oxi hóa

CNT được thực hiện như sau:

5 gam CNT được phân tán trong 250 mL dung dịch H_2SO_4 đặc/HNO_3 (tỉ lệ 2 axit là 3/2). Hỗn hợp được gia nhiệt ở 50 ^oC và khuấy trong 20 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, chất rắn được lọc, rửa bằng nước cất nhiều lần để loại bỏ hoàn toàn axit dư. Sau đó, hỗn hợp CNT đã oxi hóa được sấy chân không ở 100 ^oC trong 24 giờ.

2.1.5. Phương pháp tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại hợp kim FeMg-BDC

Vật liệu khung hữu cơ kim loại lưỡng kim FeMg-BDC với các tỷ lệ mol Fe/Mg khác nhau được tổng hợp theo quy trình như sơ đồ Hình 2.4 cụ thể như sau [73, 74]:



Hình 2.4. Sơ đồ quy trình tổng hợp FeMg-BDC

Bước 1: 1 mmol muối kim loại có tỷ lệ mol Fe^{3+}/Mg^{2+} thay đổi (1/1, 1/2, 1/4) kết hợp với 1 mmol H_2BDC được hòa tan trong 10 mL DMF và khuấy liên tục

để thu được dung dịch đồng nhất.

Bước 2: Sau đó, nhanh chóng bơm 2 mL dung dịch NaOH 0,2 M vào dung dịch hỗn hợp trên và khuấy liên tục trong 15 phút.

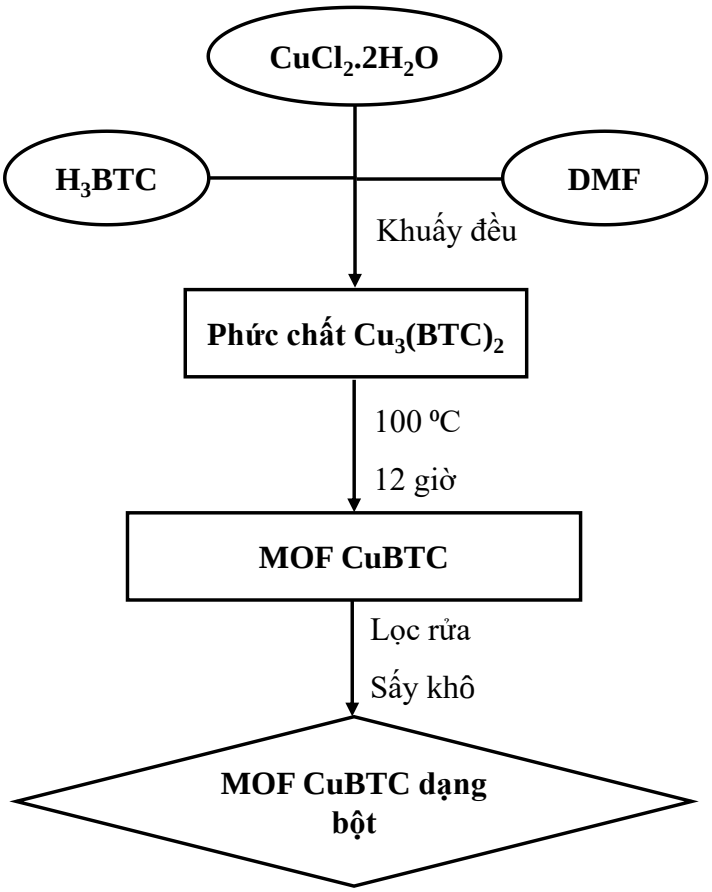
Bước 3: Hỗn hợp được chuyển vào Autoclave và đun nóng không khuấy trong lò ở 100°C trong 15 giờ. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, huyền phù thu được được giữ lại bằng cách ly tâm, lọc rửa nhiều lần bằng DMF và metanol. Cuối cùng, mẫu đã rửa được sấy khô ở 60°C trong 24 giờ trong chân không để loại bỏ hoàn toàn lượng nước còn dư.

Ba sản phẩm được tổng hợp được ký hiệu là Fe/Mg-BDC(1/1), Fe/Mg-BDC(1/2) và Fe/Mg-BDC(1/4). Đồng thời, Fe-BDC và Mg-BDC đơn kim cũng được tổng hợp thông qua quy trình tương tự được mô tả ở trên chỉ sử dụng $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ hoặc $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ làm tiền chất.

2.1.6. Phương pháp tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại CuBTC

Vật liệu khung hữu cơ kim loại CuBTC được tổng hợp bằng phương pháp thuỷ nhiệt [75] được mô tả theo sơ đồ Hình 2.5 cụ thể như sau:

.



Hình 2.5. Sơ đồ quy trình tổng hợp MOF CuBTC

Bước 1: 1,68 g axit trimesic được thêm vào 60 mL N,N'-dimethylformamid (DMF). Khuấy mạnh để tạo thành dung dịch đồng nhất (Dung dịch BTC).

Bước 2: Thêm 2,05 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ vào 100 mL nước cất. Siêu âm dung dịch trong 30 phút để $CuCl_2$ tan hoàn toàn (Dung dịch Cu^{2+}).

Bước 3: Nhỏ từ từ dung dịch Cu^{2+} vào dung dịch BTC và khuấy liên tục trong 60 phút.

Bước 4: Chuyển hỗn hợp vào Autoclave và đun nóng ở 100 °C trong 12 giờ.

Bước 5: Làm nguội hỗn hợp đến nhiệt độ phòng. Lọc sản phẩm và rửa bằng DMF và etanol để loại bỏ các chất chưa phản ứng. Sấy khô vật liệu CuBTC thu được ở 80 °C qua đêm

Vật liệu CuBTC sau khi tổng hợp được trộn với CNT theo tỉ lệ 10:3 về khối lượng để chế tạo điện cực CPE.

2.2. CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC DẺO VÀ LINH KIỆN OPV

2.2.1. Quy trình xử lý đế PET trước khi chế tạo điện cực

Bước 1: Đế PET được cắt thành kích thước 2 × 2 cm

Bước 2: Ngâm đế PET trong nước cất và rung siêu âm trong vòng 10 phút.

Bước 3: Ngâm đế PET trong IPA và rung siêu âm trong vòng 10 phút 2 lần.

Bước 4: Làm sạch đế bằng súng phun khí nitơ và sấy khô trong 5 phút ở nhiệt độ 80 ºC.

2.2.2. Quy trình chế tạo điện cực cấu trúc nano

2.2.2.1. Chế tạo điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW bằng phương pháp phủ quay từng lớp kết hợp với phương pháp ép cơ học.

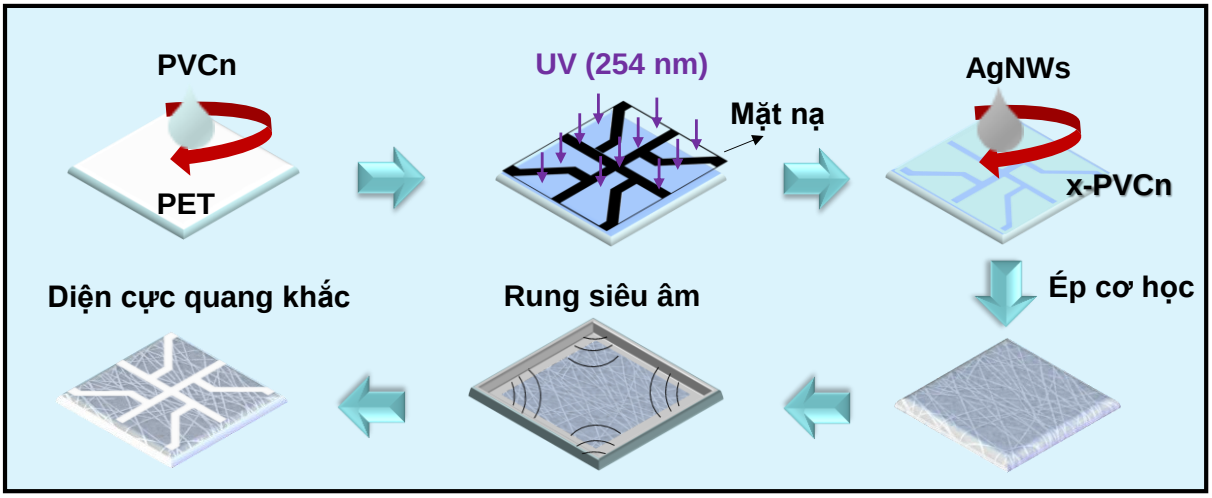
Chi tiết quy trình chế tạo điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW (Hình 2.6) như sau:

Bước 1: Đế PET sau khi xử lý được phủ quay với dung dịch PVCn nồng độ 2%, sau đó đế PET được chiếu tia UV qua mặt nạ trong 15 phút.

Bước 2: Sau đó, dung dịch AgNW 0,4% được phủ quay lên bề mặt điện cực và được làm khô ở 120 ºC trong 10 phút.

Bước 3: Tiếp theo, điện cực được ép bằng máy ép thủy lực với áp suất 10 MPa trong 10 giây.

Bước 4: Cuối cùng điện cực được xử lý bằng siêu âm trong dung môi THF 1 phút để loại bỏ phần không được chiếu UV. Điện cực thu được là điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ sẽ được sử dụng để chế tạo linh kiện OPV.



Hình 2.6. Quy trình chế tạo điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW bằng phương pháp phủ quay, kết hợp với phương pháp ép cơ học

Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của lớp x-PVCn và tác dụng của phương pháp ép cơ học đến hình thái bề mặt, tính chất quang, điện của điện cực quang khắc, các điện cực PET/x-PVCn/AgNW và PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ được chế tạo mà không sử dụng mặt nạ và không trải qua bước rung siêu âm trong THF.

2.2.3. Chế tạo linh kiện pin mặt trời hữu cơ OPV

Linh kiện OPV được chế tạo bằng cách sử dụng cấu trúc Điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ (cực dương)/PEDOT:PSS/PM6:Y6/LiF:Al (cực âm) [76]. Quy trình chế tạo cụ thể như sau:

Bước 1: Để tạo lớp hoạt động, PM6 và Y6 với tỷ lệ 1:1,2 về khối lượng được hòa tan trong cloroform (1,5% trọng lượng) và khuấy ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ [77].

Bước 2: Dung dịch PEDOT:PSS được phủ quay trên các điện cực quang khắc và được ủ nhiệt ở 120 °C trong 30 phút để tạo lớp vận truyền lỗ trống.

Bước 3: Lớp hoạt động được phủ quay trên lớp PEDOT:PSS ở tốc độ 3000 vòng/phút trong 40 giây và được ủ nhiệt ở 120 ° C trong 10 phút.

Bước 4: Cuối cùng, các lớp LiF và Al có độ dày lần lượt là 10 nm và 100 nm, được lắng đọng bằng cách bốc bay nhiệt qua mặt nạ trong hệ chân không 3,0 ×

10^{-6} Torr để làm cực âm cho linh kiện [23]. Linh kiện sử dụng điện cực quang khắc PET/x-PVCn/$AgNW_{ép}$ kí hiệu là linh kiện B.

Đồng thời linh kiện OPV sử dụng dụng điện cực dương ITO trên đế PET với cấu trúc PET/ITO/PEDOT:PSS/Y6:PM6/LiF:Al (Linh kiện A) và linh kiện sử dụng điện cực PET/AgNW (Linh kiện C) với cấu trúc PET/AgNW/PEDOT:PSS/Y6:PM6/LiF:Al cũng được chế tạo dùng làm các linh kiện đối chiếu.

2.3. CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC ĐIỆN CỰC CẤU TRÚC NANO CHỨA NHÓM CHỨC HỮU CƠ CHO CẢM BIẾN ĐIỆN HOÁ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC

2.3.1. Chế tạo điện cực cấu trúc nano chứa nhóm chức hữu cơ cho cảm biến điện hoá phát hiện thuốc kháng sinh

2.3.1.1. Chế tạo điện cực rCNT/GCE

Điện cực rCNT/GCE được chế tạo bằng phương pháp phủ nhỏ giọt kết hợp khử điện hóa. Dung dịch oCNT với các nồng độ khác nhau được chuẩn bị bằng cách cân lượng oCNT tương ứng và hòa tan trong nước và rung siêu âm trong 15 phút. Bề mặt GCE đầu tiên được làm sạch bằng cách mài trên giấy nhám độ nhám 10k và được rửa sạch, sấy khô ở dưới đèn hồng ngoại trong 15 phút. Sau đó, 4 µL dung dịch oCNT đã chuẩn bị ở trên được phủ nhỏ giọt lên bề mặt của GCE và được làm khô bằng đèn hồng ngoại trong thời gian 15 phút. Điện cực thu được được ký hiệu là oCNT/GCE. Điện cực oCNT/GCE được khử điện hóa bằng phương pháp Volt-Ampere quét thế vòng trong khoảng thế từ 0 đến -1,4 V để thu được điện cực rCNT/GCE.

Nồng độ dung dịch oCNT biến tính điện cực được khảo sát với các giá trị từ 0,005 đến 0,04% (w/w) để lựa chọn nồng độ tối ưu.

2.3.1.2. Chế tạo điện cực CuBTC-CNT@CPE

Bốn loại điện cực bao gồm CPE, điện cực bột cacbon biến tính CuBTC (CuBTC@CPE), điện cực bột cacbon biến tính CNT (CNT@CPE) và điện cực CuBTC-CNT@CPE được chế tạo bằng phương pháp phối trộn. Các thành phần điện cực được cân chính xác với các tỷ lệ khác nhau (Bảng 2.2) và trộn đều trong cối mã não với paraphin đóng vai trò làm chất kết dính trong 30 phút.

Hỗn hợp thu được sau đó được nhồi vào điện cực làm việc có đường kính 5 mm để thu được các điện cực làm việc.

Bảng 2.2. Thành phần vật liệu trong các điện cực

Điện cực	Thành phần (% khối lượng)				
	Prafin	**Graphite**	**CuBTC**	**CNT**	**CuBTC-CNT**
CPE	20	80	-	-	-
CuBTC@CPE	20	70	10	-	-
CNT@CPE	20	77	-	3	-
CuBTC-CNT@CPE	20	67	-	-	13

2.3.2. Chế tạo điện cực cấu trúc nano chứa nhóm chức hữu cơ cho cảm biến điện hoá phát hiện kim loại nặng

2.3.2.1. Chế tạo điện cực rGO/FeMg-BDC

Điện cực được chế tạo bằng phương pháp phủ nhỏ giọt kết hợp với khử điện hóa. Dung dịch MOF được chuẩn bị bằng cách phân tán đều vật liệu trong nước DI, sử dụng sóng siêu âm trong 15 phút. Dung dịch GO được chuẩn bị bằng cách phân tán đều GO dạng gel trong nước DI.

Bề mặt GCE đầu tiên được đánh bóng bằng giấy nhám 10k, sau đó, được làm sạch bằng etanol và sấy khô. Sau đó, 4 µL dung dịch MOF được phủ nhỏ giọt lên bề mặt của GCE, sau đó sấy khô bằng đèn hồng ngoại trong 15 phút. Các điện cực MOF thu được được dán nhãn là điện cực Fe-BDC, Mg-BDC và FeMg-BDC. Sau đó, điện cực FeMg-BDC được biến tính với GO bằng phương pháp nhỏ giọt 4 µL GO để tạo ra điện cực GO/FeMg-BDC. Các điện cực GO/FeMg-BDC được khử điện hóa bằng phương pháp Volt-Ampere quét thế vòng trong khoảng thế từ 0 đến -1 V, trong dung dịch PBS 0,1 M, pH 7, 10 chu kỳ để thu được điện cực rGO/FeMg-BDC.

Các yếu tố như nồng độ dung dịch GO, tỉ lệ nguyên tố Fe:Mg trong MOF lưỡng kim và nồng độ dung dịch MOF lưỡng kim được khảo sát để lựa chọn

điều kiện chế tạo điện cực phù hợp cho tín hiệu phân tích điện hóa tốt nhất.

2.3.3. Đánh giá đặc tính điện hoá của các điện cực

Các đặc tính điện hoá của điện cực như khả năng truyền tải điện tích, diện tích bề mặt hoạt động điện hoá được được nghiên cứu bằng phương pháp Volt-Ampere quét thế vòng (CV) và phổ tổng trở điện hoá (EIS)

Phương pháp Volt-Ampere quét thế vòng

Các điện cực được quét CV với tốc độ nhất định từ -0,8 V đến 0,4 V trong dung dịch điện ly PBS (0,1M, pH=7) chứa 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$. Kết quả CV thu được thể hiện khả năng hoạt động điện hoá của điện cực: Chiều cao đỉnh oxi hoá (I_p) thể hiện diện tích hoạt động điện hoá của điện cực và khoảng cách giữa hai đỉnh oxi hoá và đỉnh khử (ΔE_p) đại diện cho tốc độ truyền tải điện tích trên bề mặt điện cực.

Phương pháp phổ tổng trở điện hoá

Phổ tổng trở điện hoá của điện cực được tiến hành trong dung dịch điện ly KCl 0,1M chứa 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ tại thế mạch hở với tần số quét từ 0 đến 2500 Hz. Sơ đồ Nyquist của phổ tổng trở của điện cực được phân tích và đưa ra mạch tương đương để tính toán các thông số điện của các quá trình điện cực. Giá trị điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) tính toán được đại diện cho khả năng chuyển điện tích trên bề mặt điện cực.

2.3.4. Phương pháp phân tích chất ô nhiễm trong nước bằng cảm biến điện hoá

Ion kim loại nặng được phân tích bằng kỹ thuật Volt-Ampere hòa tan anot trong nền điện ly. Điện cực biến tính được ngâm và điện phân kết tủa làm giàu trước khi được quét thế anot để ghi tín hiệu oxi hóa của kim loại nặng.

Dư lượng kháng sinh được phân tích bằng kỹ thuật Volt-Ampere hòa tan hấp phụ trong nền điện ly. Điện cực biến tính được ngâm hấp phụ làm giàu ở trạng thái mạch hở trước khi quét thể anot để ghi tín hiệu oxi hoá của dư lượng kháng sinh.

Thành phần vật liệu điện cực, pH của môi trường điện ly, thời gian hấp phụ làm giàu được khảo sát để tối ưu hóa các thông số phân tích trước khi xây dựng đường chuẩn.

2.3.5. Chuẩn bị mẫu thực trong phân tích điện hoá

2.3.4.1. Chuẩn bị mẫu thực cho phép phân tích ENR với cảm biến điện hoá sử dụng điện cực rCNT/GCE

Để đánh giá khả năng làm việc của cảm biến điện hóa sử dụng điện cực rCNT/GCE, cảm biến đã được áp dụng để xác định nồng độ enrofloxacin (ENR) trong mẫu thịt tôm thương phẩm thu thập từ một chợ địa phương tại Hà Nội, Việt Nam. Mẫu đối chứng được thêm ENR đến nồng độ 100 µg/kg bằng cách bổ sung một lượng chính xác chất vào mẫu thịt tôm xay nhuyễn. Hỗn hợp sau đó được đồng nhất hóa và để lắng 12 giờ ở nhiệt độ phòng để đảm bảo ENR phân bố đồng đều trong mẫu. Quy trình chiết xuất ENR từ mẫu tăng cường được thực hiện theo phương pháp đã báo cáo trước đây [78]. Cụ thể, 1,113 x 10^{-8} mol ENR trong mẫu pha đã được chiết xuất bằng 10 mL dung dịch HCl 0,7 M. Sau đó, dịch chiết thu được được pha loãng gấp 10 lần bằng dung dịch đệm phosphate có chứa kali hydroxit (PBS-KOH) để điều chỉnh độ pH đến 8 trước khi tiến hành phân tích.

Lưu ý: mẫu thịt tôm được kiểm tra nồng độ ENR trước khi thêm ENR bằng phương pháp GC-MS/MS và kết quả cho thấy không có mặt của ENR trong mẫu ban đầu.

2.3.4.2. Chuẩn bị mẫu thực cho phép phân tích ENR với cảm biến điện hoá sử dụng điện cực CuBTC-CNT@CPE

Để đánh giá hiệu suất của cảm biến trong điều kiện thực tế, các mẫu nước từ ba nguồn khác nhau đã được sử dụng: nước biển Vịnh Hạ Long, nước Hồ Tây và nước máy từ Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tất cả các mẫu được thu thập trực tiếp tại nguồn và bảo quản trong các thuỷ tinh tối màu, lưu trữ ở 4 °C (theo tiêu chuẩn TVCN 6663-3-2016) để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo. Sau khi loại bỏ cặn, các mẫu được pha loãng hai lần với đệm PBS (0,2 M) và được chỉnh pH đến pH=7. Cuối cùng, ENR được thêm vào mẫu đến các nồng độ nhất định trước khi phân tích bằng cảm biến điện hoá.

Lưu ý: các mẫu nước mặt được kiểm tra nồng độ ENR trước khi thêm chuẩn bằng phương pháp GC-MS/MS và kết quả cho thấy không có mặt của ENR trong các mẫu ban đầu.

2.3.4.3. Chuẩn bị mẫu thực cho phép phân tích Pb^{2+} với cảm biến điện hoá sử dụng điện cực rGO/FeMg-BDC

Nước biển Vịnh Hạ Long (Hạ Long, Quảng Ninh, Việt Nam, có tọa độ cụ thể là 20°56'44.3"B, 107°02'38.7"Đ), nước Hồ Tây (Tây Hồ, Hà Nội, Việt Nam, có tọa độ cụ thể là 21°04'08.1"B, 105°48'45.1"Đ) và nước Sông Hồng (Tây Hồ, Hà Nội, Việt Nam, có tọa độ cụ thể là 21°05'27.0"B, 105°48'43.4"Đ) đã được sử dụng để đánh giá hiệu suất của cảm biến trong việc xác định Pb^{2+} trong các mẫu thực tế. Các mẫu nước được thu thập tại chỗ trong các chai polyethylene và axit nitric được thêm vào để ổn định mẫu (Theo tiêu chuẩn TVCN 6663-3-2016). Để tránh pha loãng mẫu, KCl được thêm vào các mẫu nước dưới dạng chất điện phân ([KCl] = 0,1M). Sau đó, các mẫu được điều chỉnh pH bằng HCl đến độ pH thích hợp và sử dụng như dung dịch đệm KCl-HCl thông thường.

2.4. Phương pháp và thiết bị nghiên cứu

- Hình thái của các vật liệu cấu trúc nano được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, Hitachi S-4800) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JOEL JEM1010)
- Hình thái, cấu trúc và độ gồ ghề bề mặt của các điện cực được nghiên cứu bằng kính hiển vi lực nguyên tử (AFM, XE-100) ở chế độ không tiếp xúc
- Tính chất quang của vật liệu và điện cực được nghiên cứu bằng phổ hấp thụ UV-Vis (HP 8453) trong dải từ 190-1100nm, phổ huỳnh quang (Hitachi's F-7000FL Spectrophotometer)
- Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD, D8 ADVANCE) với chùm Cu-Kα có λ = 1.5406 Å
- Phổ hồng ngoại (FT-IR) được ghi trên máy đo PerkinElmer FT-IR trong dải 450–4000 cm−1
- Thế zeta được đo trên hệ Anton Paar Litesizer 500 sử dụng kỹ thuật tán xạ ánh sáng động (DLS)
- Tính chất nhiệt của vật liệu được xác định bằng các thiết bị phân tích nhiệt vi sai Mettler DSC 821e, vi trọng Mettler TGA 50
- Điện trở của điện cực được xác định bằng máy đo điện trở bốn đầu dò Jandel RM3000

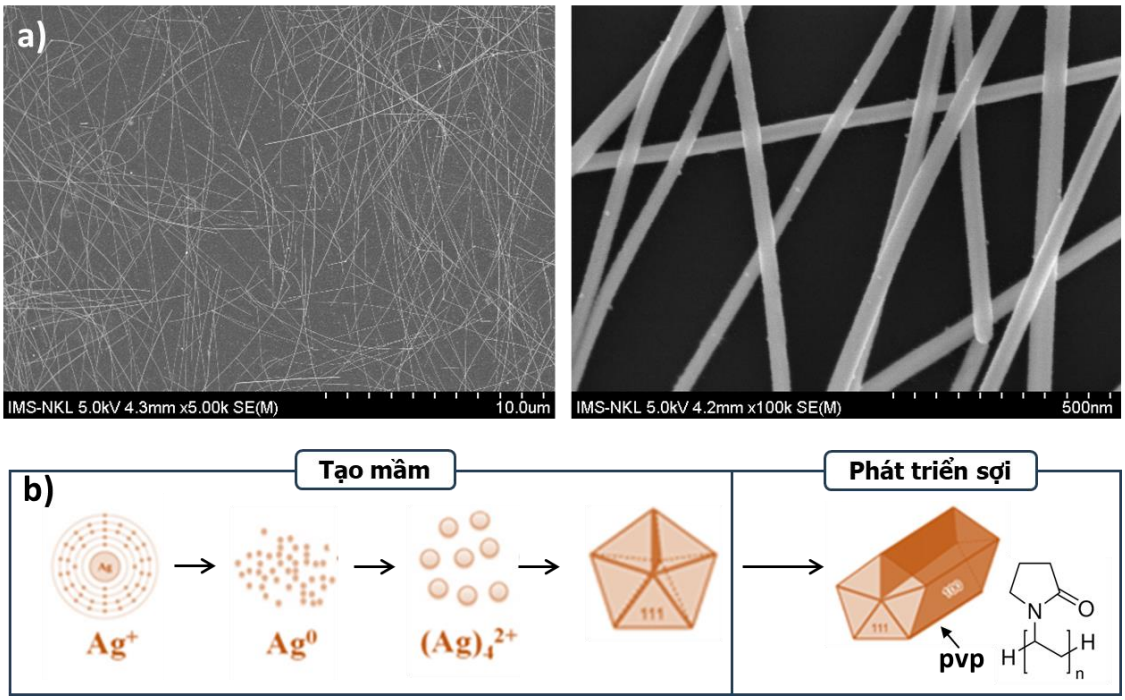
- Độ ưa nước của bề mặt điện cực được đánh giá qua góc tiếp xúc giọt nước và được thực hiện trên trên máy đo góc General Type Phonenix 300 (S.E.O, Hàn Quốc)
- Các đường cong mật độ dòng điện-điện áp (J-V) của pin mặt trời được đo trên hệ Keithley 2400 (nguồn AM 1,5G, 100 mW/cm)
- Phổ hiệu suất lượng tử (EQE) được ghi lại bằng hệ thiết bị EQX 3100 McScience Inc
- Các thí nghiệm uốn được thực hiện bằng máy thử uốn màng mỏng, có thể tùy chỉnh các điều kiện uốn khác nhau bao gồm bán kính và số lần uốn
- Phép đo điện hoá được đo trên hệ AUTOLAB potentiostat PGS302N (Metrohm, Netherlands)

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. KẾT QUẢ TỔNG HỢP VẬT LIỆU

3.1.1. Tổng hợp sợi nano bạc

3.1.1.1. Hình thái, cấu trúc của sợi nano bạc



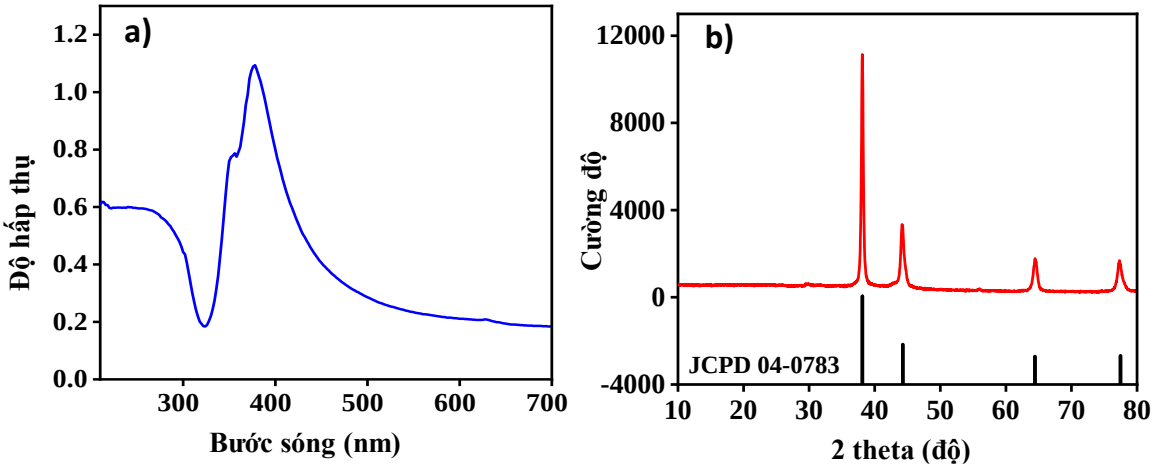
Hình 3.1. a) Ảnh SEM sợi nano bạc với các độ phóng đại khác nhau, b) Cơ chế hình thành sợi nano bạc

Từ ảnh SEM (Hình 3.1) có thể thấy rằng sợi bạc với kích thước nano đã được tổng hợp thành công. Sợi bạc tổng hợp bằng phương pháp polyol có đường kính trung bình khoảng 35 nm và chiều dài khoảng 12 µm, tỉ lệ chiều dài trên đường kính là xấp xỉ 300 lần. Ngoài ra, có thể thấy sau khi tinh chế, dung dịch sợi bạc nano thu được có độ tinh khiết cao, đã loại bỏ hầu hết những hạt nano bạc có kích thước lớn sinh ra trong quá trình tổng hợp sợi nano.

Cơ chế hình thành AgNW bởi phương pháp polyol được mô tả như Hình 3.1b. Các nguyên tử bạc được hình thành từ quá trình khử $AgNO_3$ và kết hợp với ion Ag^+ tạo nên các cụm Ag_4^{2+}. Khi nồng độ các nguyên tử bạc đạt đến giá trị siêu bão hòa, các cụm này tạo mầm tinh thể dưới dạng ngũ giác đều. Phân tử PVP và ion Cl^- giúp ngăn ngừa sự kết tụ, tạo hiệu ứng bảo vệ không gian và kiểm soát lượng ion Ag^+ trong dung dịch. Đồng thời, PVP bao bọc mặt phẳng [100], định hướng tinh thể phát triển theo mặt phẳng [111] tạo ra sợi nano bạc [21].

3.1.1.2. Tính chất của sợi nano bạc

Dung dịch sợi nano bạc sau tinh chế được xác định phổ hấp thụ ánh sáng bằng thiết bị quang phổ UV-Vis. Phổ UV-Vis của sợi nano bạc có đỉnh tại bước sóng 375 nm, đặc trưng cho cộng hưởng plasmonic dọc bậc 4. Với đỉnh hấp thụ gần như nằm ngoài vùng khả kiến và độ hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến và hồng ngoại gần khá thấp (Hình 3.2a), kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây về tổng hợp sợi nano bạc [21, 26]. Do đó, sợi nano bạc có tiềm năng ứng dụng trong chế tạo điện cực cho màn hình phát quang và pin mặt trời hữu cơ hoạt động trong vùng UV-VIS và hồng ngoại gần, cho phép ánh sáng trong các vùng này đi qua điện cực đến lớp hoạt động của linh kiện với ít tổn hao [26].



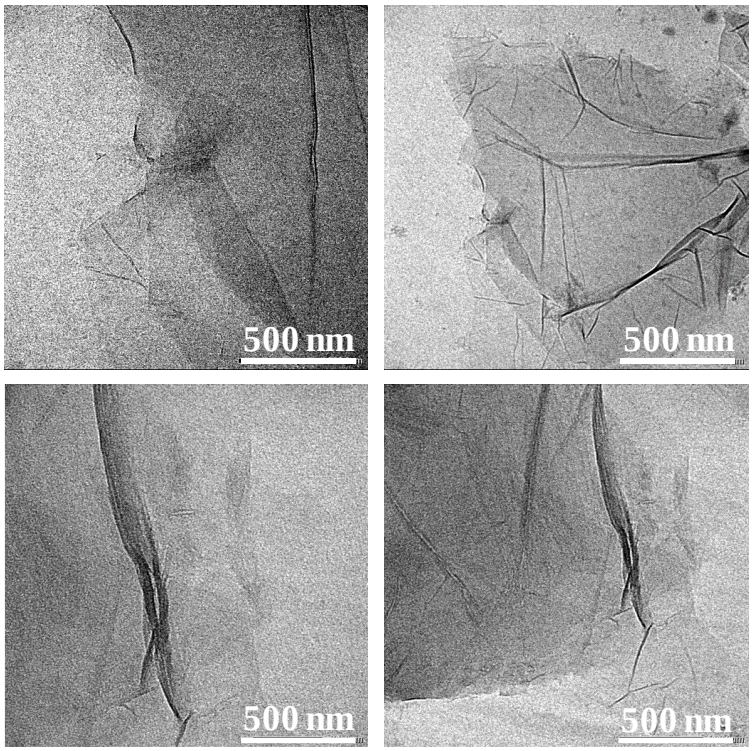
Hình 3.2 a) Phổ hấp thụ UV-VIS và b) giản đồ XRD của AgNW

Bên cạnh đó, giản đồ XRD của mẫu sợi nano bạc (Hình 3.2b) thể hiện 4 pic nhiễu xạ của kim loại bạc ở các vị trí 38,12°, 44,11°, 64,55° và 77,26° lần lượt tương ứng với các mặt phẳng (111), (200), (220) và (311) (JCPDS số 04-0783) khẳng định chắc chắn rằng sợi nano bạc đã được tổng hợp thành công [69].

3.1.2. Tổng hợp graphene oxit

3.1.2.1. Hình thái của graphene oxit

Ảnh TEM của mẫu graphene phân tán trong nước được thể hiện trong Hình 3.3 cho thấy GO tồn tại trong nước ở dạng những màng rất mỏng và phân tán khá tốt, không bị kết tụ thành đám, điều này chứng minh sự bóc tách tốt các lớp graphit thành graphene oxit.



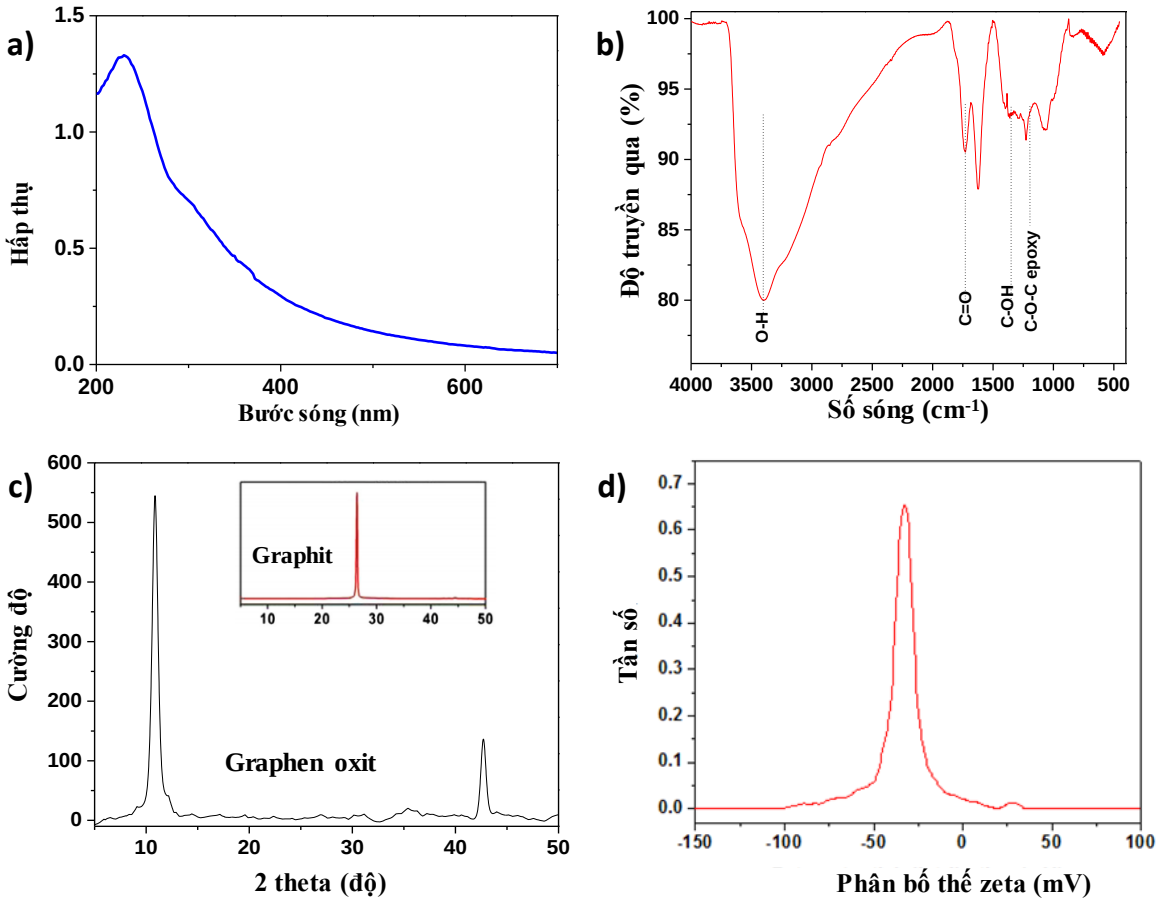
Hình 3.3. Ảnh TEM của graphene oxit phân tán trong nước

3.1.2.2. Cấu trúc, tính chất của graphene oxit

Các tính chất cụ thể của graphene oxit sau khi tổng hợp đã được nghiên cứu và kết quả được thể hiện trong Hình 3.4. Hình 3.4a mô tả phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch graphene oxit phân tán trong nước, kết quả cho thấy: graphene oxit có một pic hấp thụ mạnh ở bước sóng 230 nm và GO hấp thụ ánh sáng yếu trong vùng khả kiến. Điều này chứng minh rằng GO là những lớp rất mỏng có độ trong suốt cao.

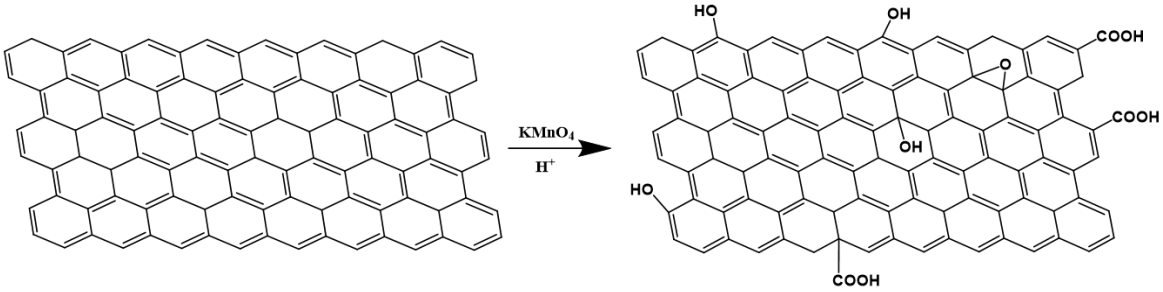
Phổ FT-IR của graphene oxit (Hình 3.4b) chỉ ra sự hình thành các nhóm chức chứa oxi trên các bề mặt của graphene. Cụ thể là peak rộng ở 3420 cm^{-1} được quy gán cho nhóm –OH, peak hấp thụ ở 1720 cm^{-1} được gây ra bởi dao động kéo dãn của nhóm C=O, và dao động kéo dãn của nhóm epoxy C-O được thể hiện bởi đỉnh hấp thụ ở 1180 cm^{-1}. Các đặc trưng phổ của mẫu thu được rất tương đồng với những nghiên cứu được công bố trước đó về graphene oxit. Giản đồ XRD (Hình 3.4c) thể hiện sự dịch chuyển pic (001) từ $2\theta = 26{,}3°$ của graphite sang $2\theta = 11°$ của graphene oxit. Điều này một lần nữa chứng minh graphene oxit đã được tổng hợp thành công, phù hợp với các nghiên cứu đã được công bố [79, 80]. Hình 3.4d thể hiện thế zeta của graphene oxit với một đỉnh hấp thụ nhọn và thế trung bình của graphene oxit là khoảng -33 mV. Dữ kiện này cho thấy GO tồn tại khá bền trong môi trường nước do mật độ lớn

điện tích âm của các nhóm COO^- được gắn trên màng GO sau khi oxi hóa góp phần tạo ra lực đẩy giữa các màng GO.



Hình 3.4. a) Phổ UV-Vis, b) phổ IR, c) giản đồ XRD của graphene oxit, d) Thế zeta của graphene oxit phân tán trong nước

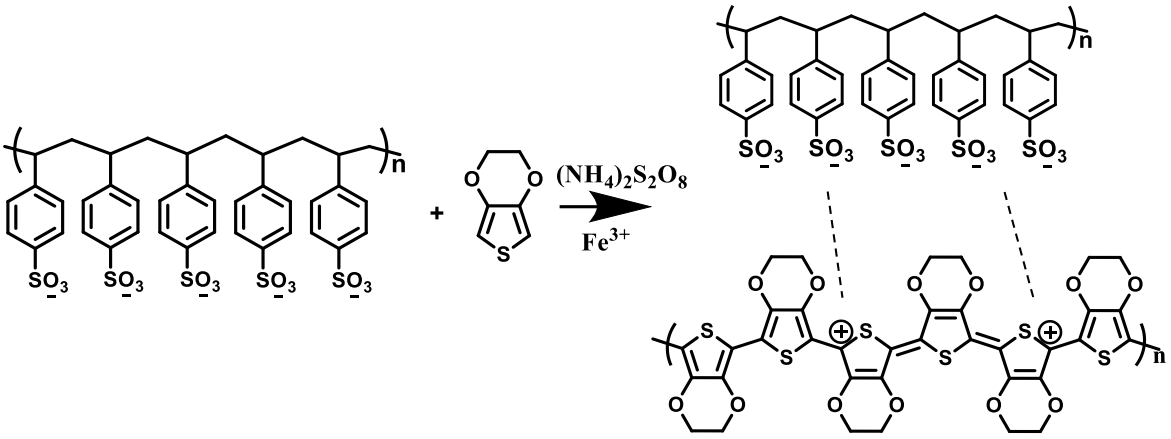
Những kết quả trên thể hiện graphene oxit đã được tổng hợp thành công. Graphene oxit sau khi tổng hợp là những lớp rất mỏng, trong suốt, ở dạng gel, có chứa các nhóm chức hữu cơ trên bề mặt (Hình 3.5) nên có khả năng phân tán tốt trong nước, phù hợp cho việc chế tạo điện cực bằng phương pháp phủ quay hay phủ nhỏ giọt.



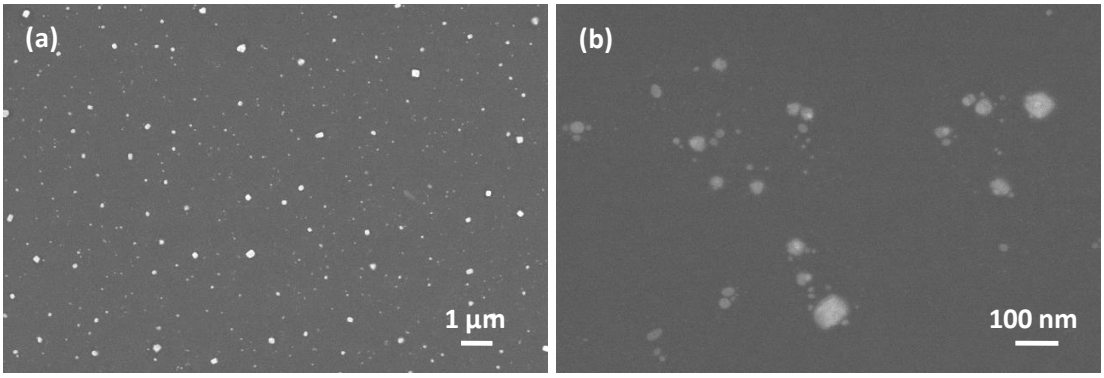
Hình 3.5. Sơ đồ phản ứng tổng hợp graphene oxit

3.1.3. Tổng hợp PEDOT:PSS

Cơ chế hình thành PEDOT:PSS được mô tả trong Hình 3.6.



Hình 3.6. Sơ đồ phản ứng tổng hợp PEDOT:PSS



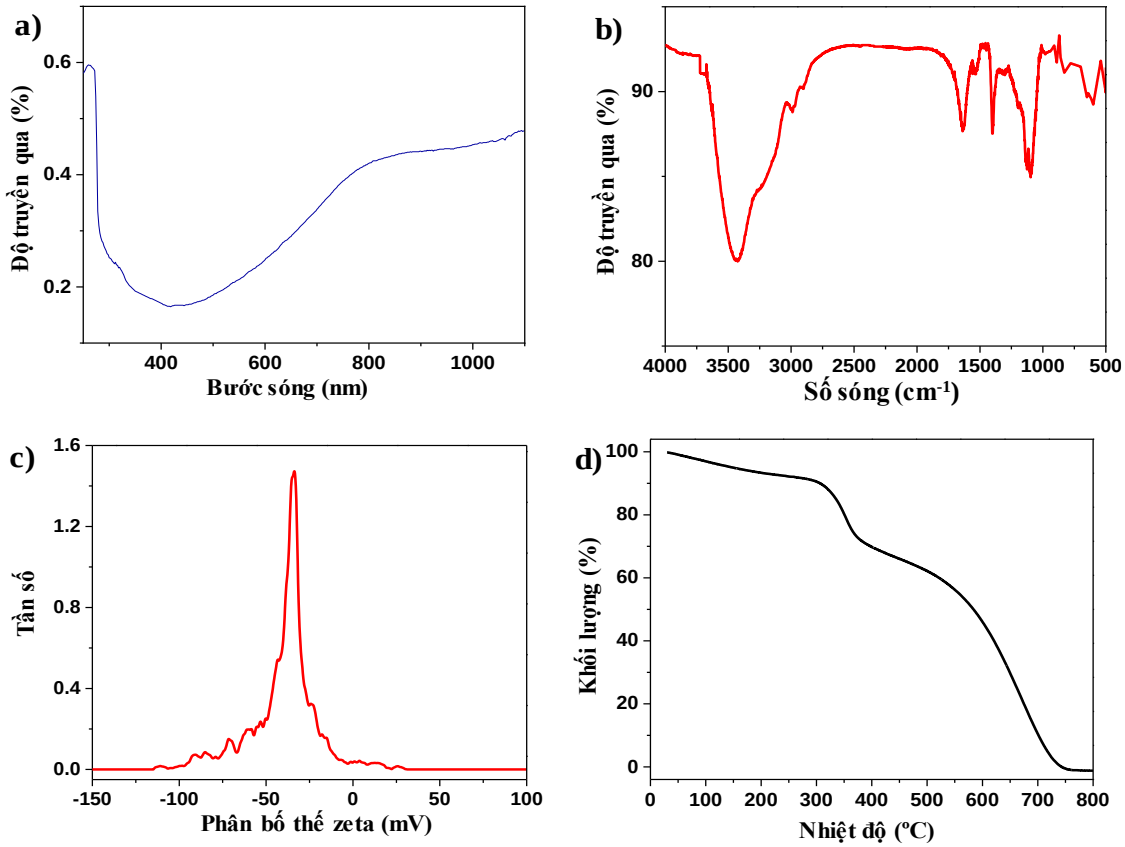
Hình 3.7. Ảnh SEM của hạt nano PEDOT:PSS

PEDOT:PSS sau khi tổng hợp được phân tán trong nước với nồng độ 2%. Dung dịch này có độ bền cao và được bảo quản ở 4 °C. Hình 3.7 thể hiện ảnh SEM của mẫu PEDOT:PSS đã tổng hợp được. Sự tạo thành các hạt có kích thước từ vài nanomet tới vài chục nanomet giúp PEDOT:PSS có khả năng phân tán bền trong nước.

Phổ UV-Vis của mẫu PEDOT:PSS đã tổng hợp được thể hiện trên Hình 3.8a, dải hấp thụ trải rộng trên 600 nm cho thấy sự tạo thành mạch liên hợp có độ dài lớn. PEDOT:PSS có độ truyền qua cao hơn trong cùng hồng ngoại gần.

Hình 3.8b biểu diễn phổ FT-IR với các pic đặc trưng của PEDOT:PSS. Hai pic nhọn cường độ trung bình ở 1398 cm^{-1} và 1631 cm^{-1} được quy gán cho dao động kéo dãn của liên kết C-C và C=C trên vòng thiophen. Pic hấp thụ ở 1093 cm^{-1} và 1130 cm^{-1} được gây ra bởi dao động kéo dãn của cầu nối ete C-O-C của cầu ete trên các vòng EDOT. Dải hấp thụ ở 820-980 cm^{-1} do dao động của liên kết S-C trên mạch PEDOT tạo ra [26]. Pic hấp thụ ở 600 cm^{-1} được

gán cho dao động kéo dãn của nhóm S=O của nhóm sulfonic [27]. Các pic hấp thụ cường độ thấp dưới 3000 cm^{-1} do dao động của liên kết C-H trong chất hoạt động bề mặt PSS. Dải hấp thụ rộng với cường độ lớn ở khoảng 3400 cm^{-1} do nước và các nhóm its của chất hoạt động bề mặt PSS gây ra.



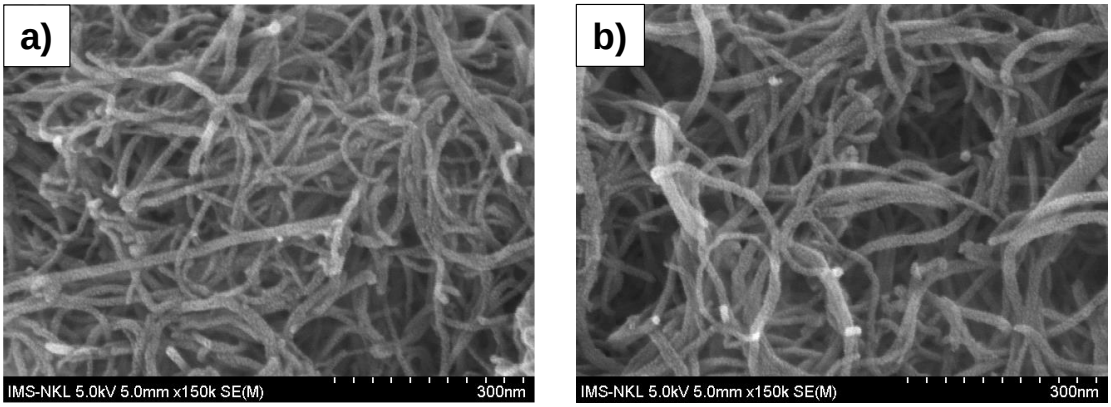
Hình 3.8. a) Phổ UV-VIS, b) Phổ FT-IR, d) Giản đồ phân tích nhiệt của vật liệu PEDOT:PSS, c) Thế zeta của PEDOT:PSS phân tán trong nước

Dựa vào Hình 3.8c có thể thấy thế zeta của hạt PEDOT:PSS tổng hợp được có phân bố khá rộng với thế zeta trung bình là -33,7 mV. Điều này chứng tỏ giữa các hạt PEDOT:PSS có tương tác tĩnh điện cao và có xu hướng đẩy nhau làm cho chúng ít bị kết tụ do đó hệ phân tán có độ bền và ổn định cao. Độ bền nhiệt của PEDOT:PSS đã được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt (Hình 3.8d). Dựa trên giản đồ phân tích nhiệt có thể thấy trong giai đoạn đầu tiên từ 22°C tới 300°C có sự giảm khối lượng khá chậm (dưới 10%). Sự giảm khối lượng này được quy gán cho sự bay hơi của dung môi nước chưa được loại bỏ hoàn toàn trong quá trình làm khô. Từ 300°C quá trình mất khối lượng khá mạnh và quá trình này được gán cho sự phân hủy của chất hoạt động bề mặt PSS. Với độ bền nhiệt trong khoảng nhiệt độ dưới 300 °C, PEDOT:PSS phù hợp trong các ứng dụng chế tạo điện cực trong suốt.

3.1.4. Oxi hoá cacbon nanotube

3.1.4.1. Hình thái của CNT và CNT sau khi oxi hoá

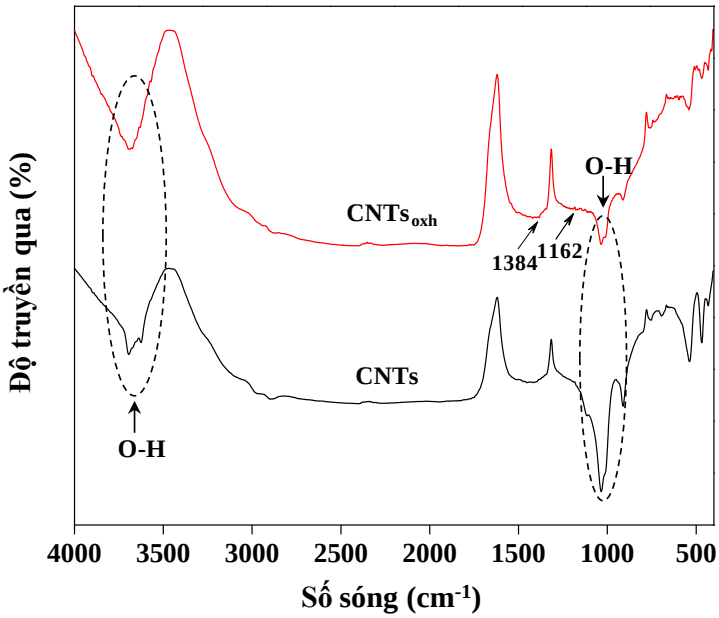
Hình thái của CNT trước và sau khi biến tính bằng cách oxi hoá được nghiên cứu bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM và được thể hiện qua Hình 3.9. Từ Hình 3.9 có thể thấy rằng ống CNT đều khá dài, ít khuyết tật với độ đồng đều các ống khá cao. Ngoài ra, đường kính trung bình của ống đều dao động từ 15-20 nm. Quan sát Hình 3.9b có thể thấy rằng CNT không bị phá vỡ cấu trúc trong quá trình oxi hoá.



Hình 3.9. Ảnh SEM của a) CNT ban đầu và b) CNT đã được oxi hoá

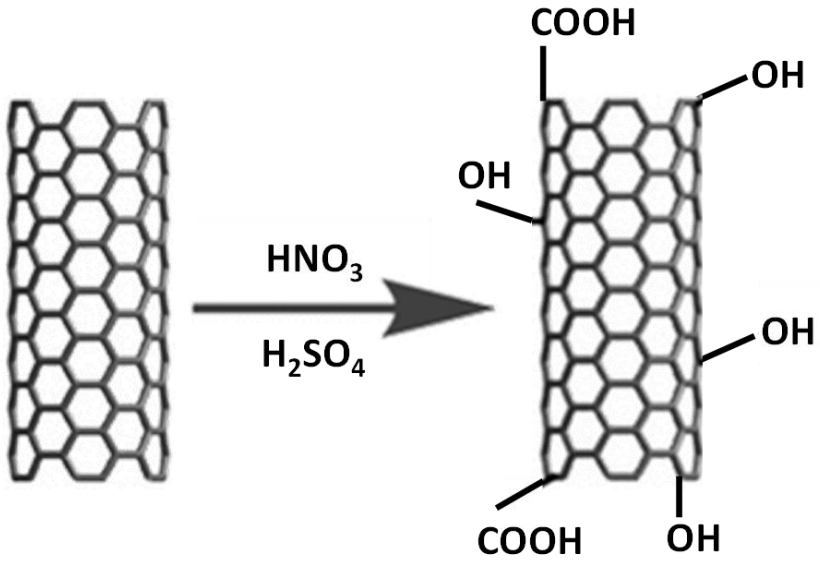
3.1.4.2. Phổ hấp thụ hồng ngoại FT-IR

Để xác định các nhóm chức đặc trưng của vật liệu CNT, phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại FT-IR đã được sử dụng. Hình 3.10 thể hiện phổ hồng ngoại của CNT ban đầu và mẫu CNTs oxi hóa ($CNTs_{oxh}$).



Hình 3.10. Phổ hồng ngoại của CNTs ban đầu và CNTs oxi hóa

Quan sát Hình 3.10 có thể thấy rằng các đỉnh hấp thụ ở các bước sóng 3640 và 1048 cm^{-1} được cho là sự hiện diện của các nhóm hydroxyl (-OH) trên bề mặt CNT. Trên phổ IR của CNTs oxi hóa, quan sát thấy đỉnh hấp thụ mới xuất hiện ở bước sóng 1162 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O trong nhóm COOH. Mặt khác, một đỉnh hấp thụ của nhóm -OH ở khoảng bước sóng 3640 cm^{-1} cũng được quan sát thấy trong mẫu CNT đã oxi hóa. Bên cạnh đó, trên phổ IR của CNT oxi hóa, xuất hiện đỉnh hấp thụ ở bước sóng 1384 cm^{-1} được cho là do dao động biến dạng của -OH trong nhóm -COOH. Sự xuất hiện các dao động đặc trưng cho nhóm -COOH của mẫu CNTs oxi hóa đã chỉ ra rằng bề mặt của CNT đã được oxi hóa và hình thành nhóm -OH và -COOH trên bề mặt CNT phù hợp với sơ đồ phản ứng đề xuất trong Hình 3.11. Việc oxi hoá CNT sẽ làm giảm năng lượng liên kết bề mặt giữa các ống CNT, tăng khả năng tương tác bề mặt vật liệu với dung môi ưa nước qua các nhóm chức chứa oxy như (-OH, -COOH hay C-O-C) (Hình 3.11) do đó khả năng phân tán của CNT được cải thiện [80-82].



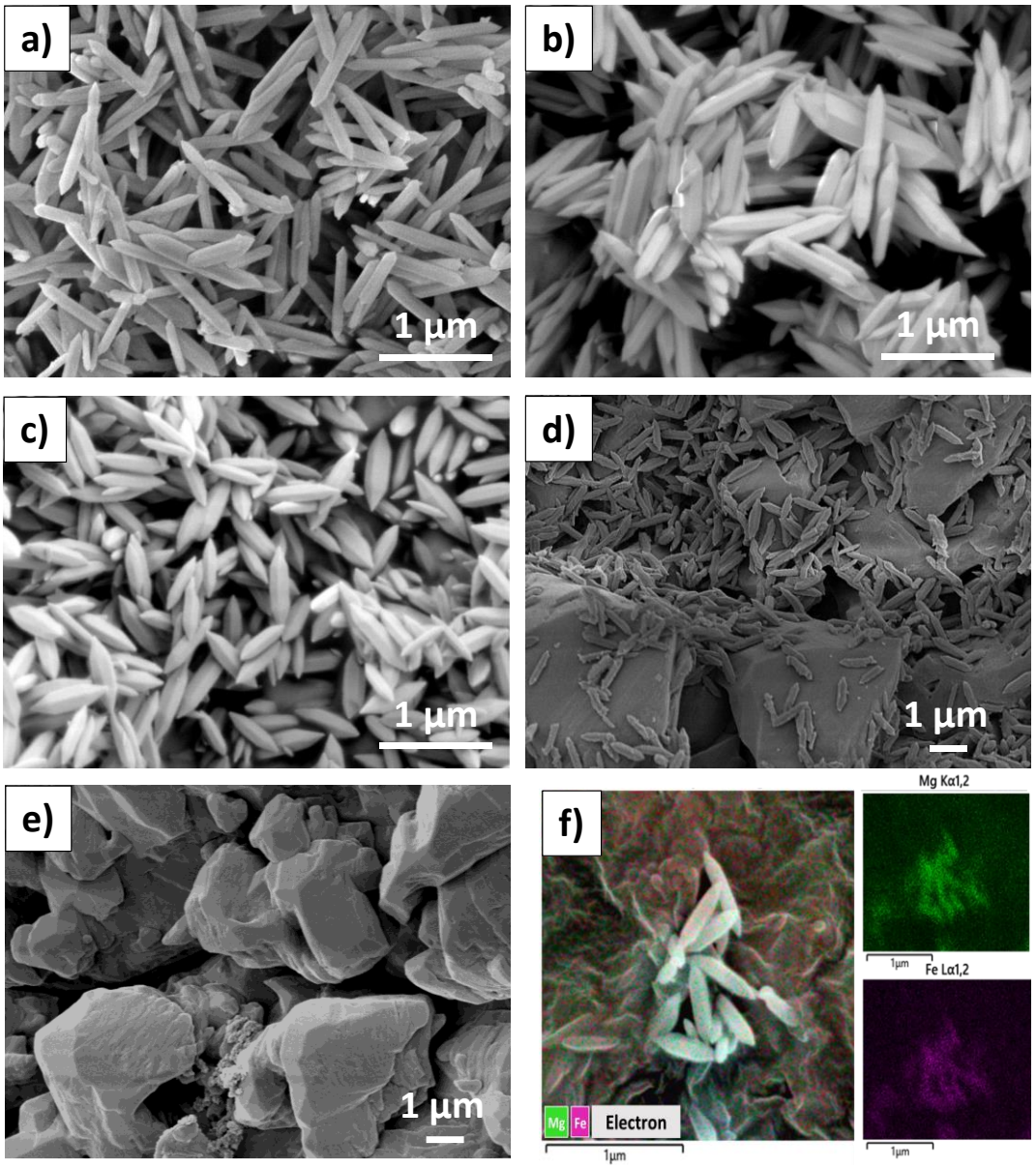
Hình 3.11. Sơ đồ phản ứng oxi hoá CNT

3.1.5. Tổng hợp vật liệu MOF lưỡng kim FeMg-BDC

3.1.5.1. Hình thái cấu trúc vật liệu MOF lưỡng kim Fe/Mg sau khi tổng hợp

Fe-BDC đơn kim loại được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng tiền chất là $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ và H_2BDC. Dựa trên các quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Hình 3.12a), Fe-BDC nguyên chất thể hiện hình thái giống hình que lục giác đồng nhất với các đầu nhọn, với chiều dài khoảng 800–

1000 mm và đường kính trung bình 100 nm. Trong khi đó, vật liệu Mg-MOF tinh khiết được chế tạo thông qua phản ứng thủy nhiệt tương tự sử dụng H_2BDC và $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ thay vì $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Kết quả của quá trình tổng hợp, Mg-MOF thu được thể hiện cấu trúc tinh thể được đặc trưng bởi hình thái không rõ ràng và kích thước không đều (Hình 3.12e).



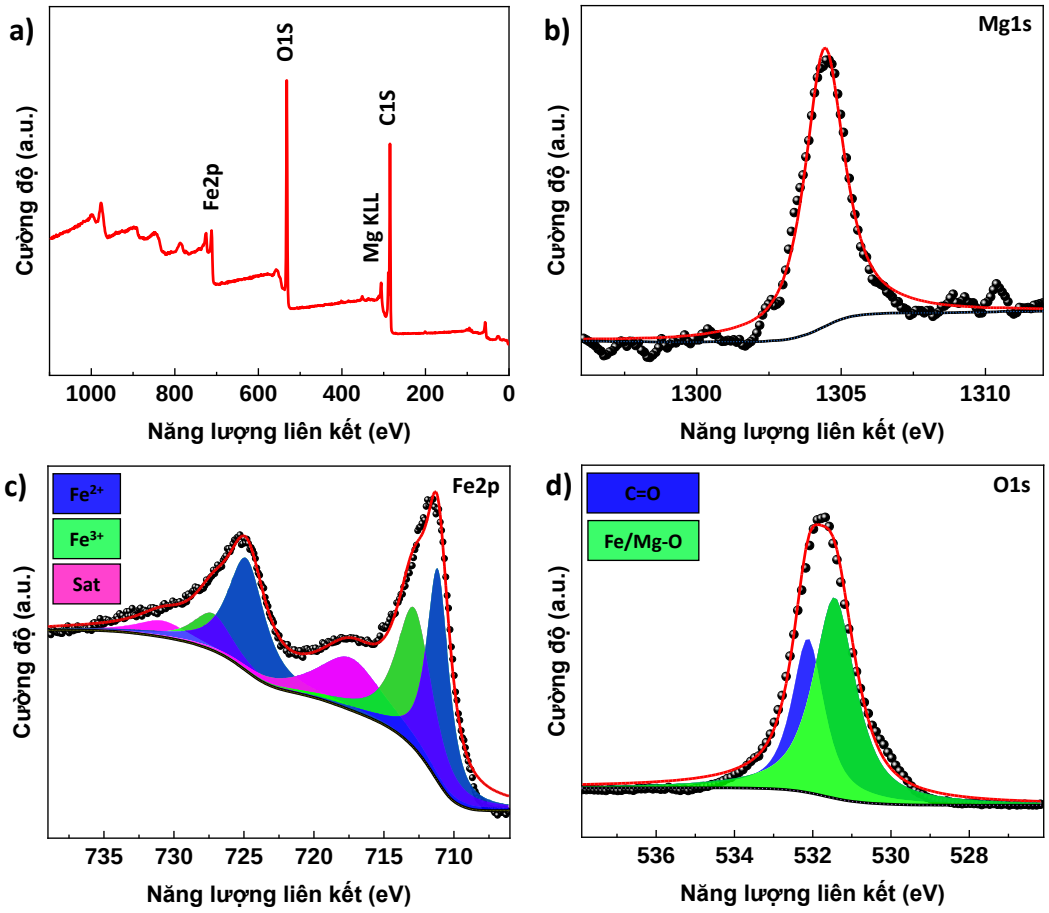
Hình 3.12. Ảnh SEM của các mẫu a) Fe-BDC, b) FeMg-BDC(1/1), c) FeMg-BDC(1/2), d) FeMg-BDC(1/4), e) Mg-BDC và f) ảnh SEM kết hợp với EDS mapping của mẫu FeMg-BDC(1/2)

Vật liệu lưỡng kim FeMg-BDC được chế tạo thông qua quy trình thủy nhiệt tương tự với sự có mặt của cả $FeCl_3$ và $Mg(NO_3)_2$. Ảnh SEM (Hình 3.12b, c, d) cho thấy khung FeMg-BDC lưỡng kim duy trì hình thái tinh thể tương tự

với Fe-DBC. Tuy nhiên, sự kết hợp của Mg trong khung FeMg-BDC dẫn đến sự thay đổi nhỏ về đường kính và chiều dài của chúng. Rõ ràng, khi tăng thành phần Mg trong vật liệu, các tinh thể nano FeMg-BDC (1/1 và 1/2) lưỡng kim trở nên ngắn hơn và rộng hơn, kèm theo tỷ lệ L/D nhỏ hơn so với Fe-BDC đơn kim.

Mẫu FeMg-BDC (1/1) có chiều dài từ 700 – 800 nm và đường kính trung bình đạt 120 nm. Trong khi đó, FeMg-BDC (1/2) có chiều dài từ 500 – 600 nm và đường kính trung bình đạt 150 nm. Đối chiếu với kết quả đã được công bố [73, 74] cho thấy MOF lưỡng kim đã được tổng hợp thành công. Tuy nhiên, khi tỉ lệ Fe/Mg = 1/4, hình ảnh FE-SEM của mẫu FeMg-BDC (1/4) cho thấy sự hiện diện của các tinh thể giống như hạt gạo của MOF lưỡng kim cùng với các tinh thể giống với hình thái của Mg-BDC đơn kim. Quan sát này cho thấy hiệu suất thấp của phản ứng tổng hợp MOF lưỡng kim với tỷ lệ Fe/Mg là ¼. Do đó, sản phẩm thu được sẽ xuất hiện dưới dạng hỗn hợp, bao gồm cả MOF lưỡng kim và Mg-BDC đơn kim.

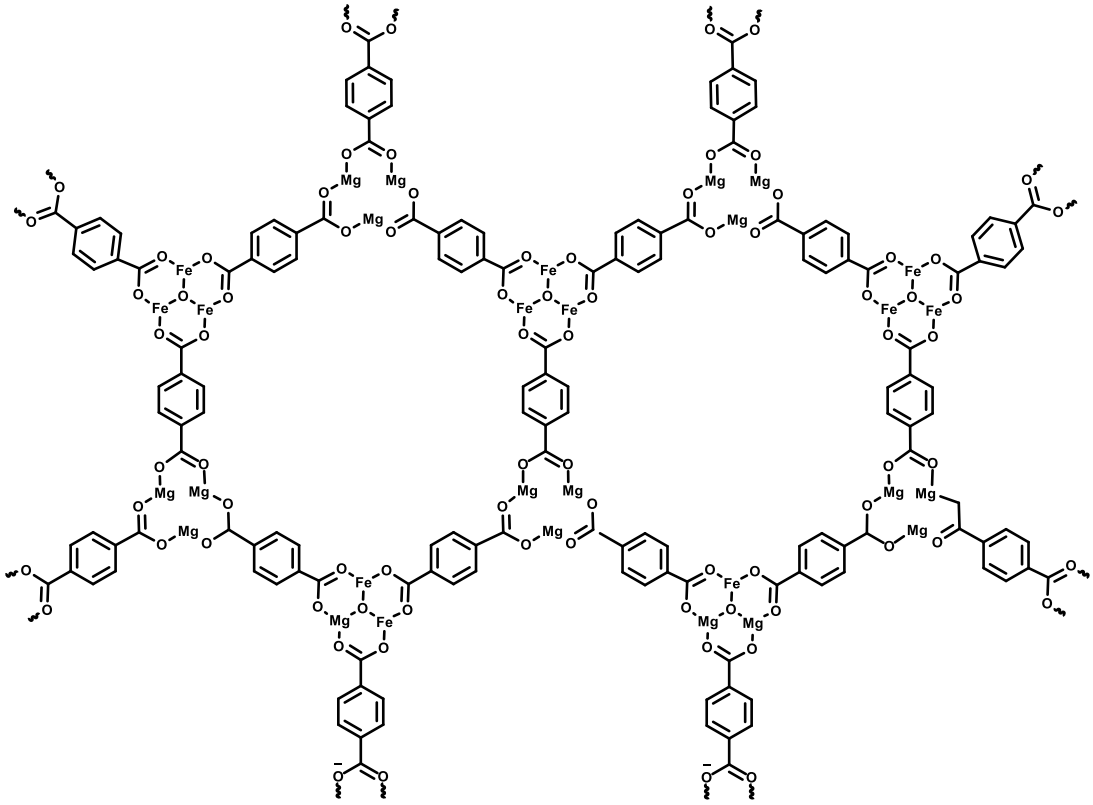
3.1.5.2. Các tính chất của vật liệu MOF lưỡng kim Fe/Mg sau khi tổng hợp



Hình 3.13. Phổ XPS của FeMg-BDC: a) Toàn phần, b) Mg1s, c) Fe2p, d) O1s

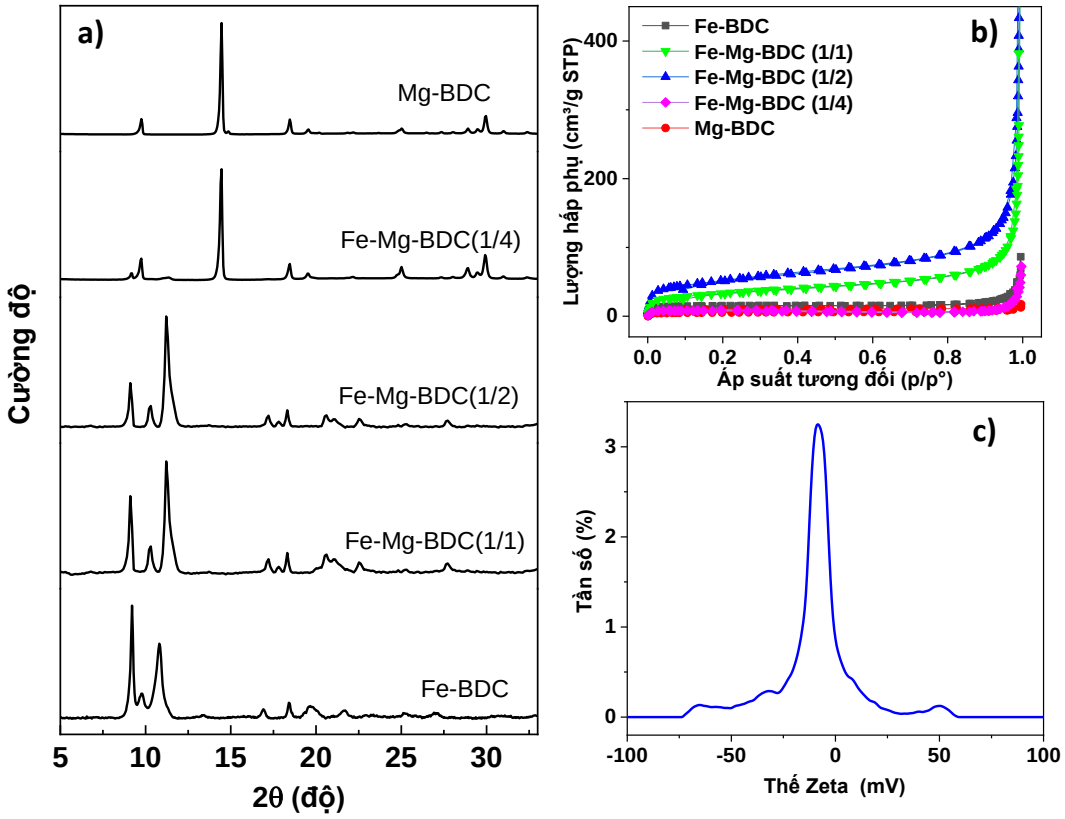
Để nghiên cứu về sự phân bố của các kim loại trong tinh thể lưỡng kim-MOF, ảnh SEM kết hợp EDS đã được thực hiện. Phổ EDS của MOF lưỡng kim FeMg-BDC(1/2) xác nhận sự hiện diện của cả Fe và Mg trong tinh thể (Hình 3.12f). Hơn nữa, Hình 3.12f cho thấy sự phân bố đồng đều của Fe và Mg xác nhận sự cùng tồn tại và phân tán đồng nhất của cả hai tâm kim loại Fe và Mg trong MOF lưỡng kim FeMg-BDC.

Bên cạnh đó, thành phần nguyên tố và trạng thái hóa học của các nguyên tố trong FeMg-BDC cũng đã được nghiên cứu thông qua phổ quang điện tử tia X (XPS). Phổ toàn phần trong Hình 3.13a cho thấy sự hiện diện của Fe, Mg, C và O. Đỉnh Mg1s ở 1304,4 eV xác nhận sự kết hợp của Mg vào cấu trúc của MOF lưỡng kim (Hình 3.13b). Phổ Fe2p của Fe-Mg-BDC (Hình 3.13c) được phân tách thành hai đỉnh đặc trưng của đỉnh Fe 2p3/2 ở 711,4 và đỉnh Fe 2p1/2 ở 725,08 eV [74]. Ngoài ra, phổ Fe2p cũng chỉ ra sự hiện diện của Fe^{2+} (711,15, 724,77 eV) và Fe^{3+} (712,85, 727,43 eV) với các đỉnh chuyển tiếp (717,85, 731,26 eV). Trong phổ O1s (Hình 3.13d), sự hiện diện của hai đỉnh riêng biệt ở 531,48 và 532,14 eV tương ứng với các nhóm oxy liên kết với cả nhóm carboxyl của phối tử BDC và các liên kết Fe/Mg-O trong MOF lưỡng kim [74]. Qua đó, công thức cấu tạo của MOF lưỡng kim được đề xuất như Hình 3.14.



Hình 3.14. Cấu trúc của MOF lưỡng kim FeMg-BDC

Ngoài việc kiểm tra hình thái và chi tiết thành phần của chúng, trạng thái kết tinh của vật liệu MOF đơn kim và lưỡng kim cũng đã được nghiên cứu thông qua phân tích nhiễu xạ tia X (XRD). Trong Hình 3.15a, tất cả các mẫu đều thể hiện các đỉnh sắc nét và nổi bật, biểu thị độ kết tinh cao của MOF tổng hợp được. Đáng chú ý, vị trí cực đại của các trục nano lưỡng kim gần giống với vị trí cực đại của MOF Fe-BDC, thay vì MOF Mg-MOF. Mặc dù có những khác biệt nhỏ về cường độ, nhưng quan sát này giải thích tại sao lưỡng kim có cấu trúc khung tinh thể khá giống với cấu trúc khung tinh thể của Fe-BDC. Trong trường hợp cả Fe-Mg-BDC(1/4), phổ XRD thu được có vị trí các pic nhiễu xạ tương tự như phổ của Mg-BDC, chứng tỏ hầu hết sản phẩm thu được đều là dạng tinh thể của Mg-BDC.



Hình 3.15. a) Phổ XRD của các mẫu vật liệu MOF, b) Phổ EDX của mẫu Fe-Mg-BDC(1/2) và c) Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp của các mẫu vật liệu MOF

Diện tích bề mặt riêng và độ xốp của vật liệu MOF tổng hợp được nghiên cứu thông qua phân tích hấp phụ và giải hấp phụ nitơ. Hình 3.15b và Bảng 3.1 chỉ ra rằng diện tích bề mặt của Fe-BDC và Mg-BDC được tổng hợp lần lượt là 47,54 và 17,26 m^2/g. Đáng chú ý là diện tích bề mặt BET của MOF lưỡng

kim FeMg-BDC (1/1) và FeMg-BDC (1/2) lần lượt là 129,02 và 182,24 m^2/g, cao hơn rõ rệt so với MOF đơn kim Fe-BDC và Mg-BDC. Hiện tượng quan sát được có thể là do sự phối hợp của hai kim loại có trong MOF lưỡng kim, làm tăng số lượng khuyết tật tinh thể và chỗ trống trong khung. Những khiếm khuyết về cấu trúc này sau đó tạo ra các vị trí hoạt động bổ sung, dẫn đến tăng diện tích bề mặt có sẵn [73, 74]. Trong trường hợp FeMg-BDC(1/4), do sản phẩm thu được chủ yếu là MOF đơn kim của Mg nên mẫu này có diện tích bề mặt BET thấp là 22,37 m^2/g phù hợp với ảnh SEM trong Hình 3.12d.

Bảng 3.1. Diện tích hoạt động bề mặt BET, thể tích lỗ xốp và đường kính lỗ xốp của các vật liệu MOF

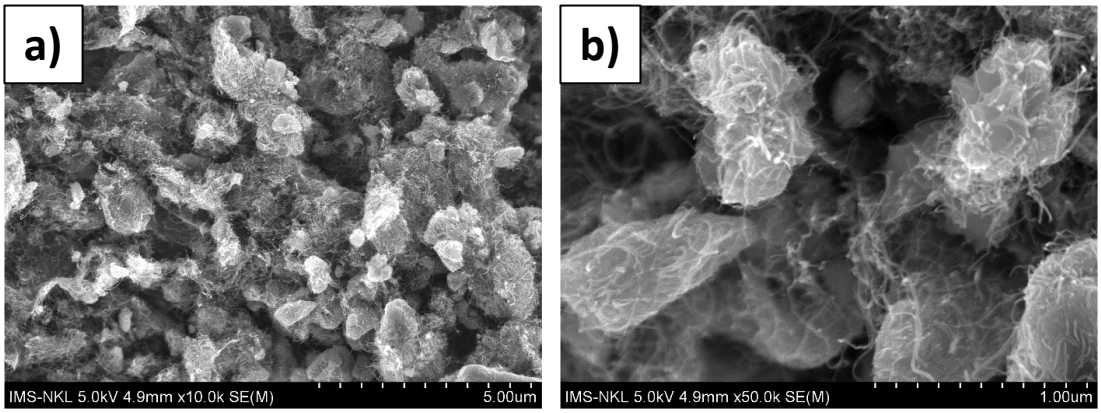
Vật liệu	**Diện tích bề mặt BET m^2/g**	**Thể tích lỗ xốp cm^3/g**	**Đường kính lỗ xốp nm**
Fe-BDC	47,53	0,09	3,39
Fe-Mg-BDC (1/1)	129,02	0,55	5,45
Fe-Mg-BDC (1/2)	182,24	1,36	16,44
Fe-Mg-BDC (1/4)	22,37	0,08	4,31
Mg-BDC	17,26	0,02	2,39

Điện thế zeta của MOF lưỡng kim FeMg-BDC cũng đã được nghiên cứu (Hình 3.15c). Điện thế zeta đo được đối với mẫu MOF lưỡng kim là khoảng –10,8 mV. Điện tích này bắt nguồn từ các nhóm chức carboxylat (–COO−) trên bề mặt MOF, phân ly trong môi trường nước, để lại các vị trí mang điện tích âm. Các vị trí này sẽ tạo điều kiện cho sự hấp phụ các cation Pb^{2+} trong nước thông qua lực hút tĩnh điện [83, 84], cho thấy tiềm năng ứng dụng để phân tích các ion kim loại nặng bằng cảm biến điện hoá.

3.1.6. Chế tạo vật liệu tổ hợp CuBTC-CNT

3.1.6.1. Hình thái cấu trúc vật liệu tổ hợp CuBTC-CNT

Hình 3.16a, b cho thấy hình ảnh SEM của vật liệu CuBTC-CNT, trong đó các sợi CNT bao phủ đồng đều trên bề mặt bát diện của CuBTC. Điều này chứng tỏ CNT đã được kết hợp thành công với CuBTC.

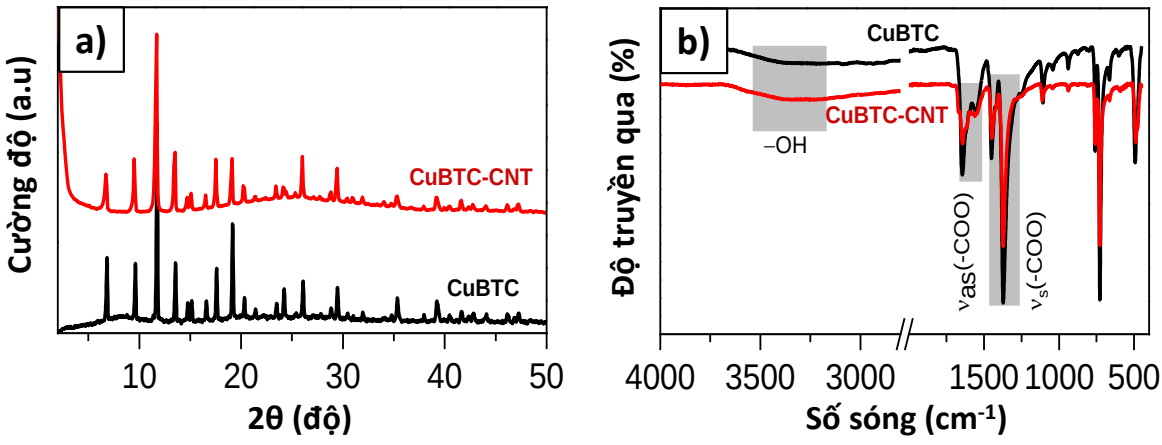


Hình 3.16. (a, b) ảnh SEM của CuBTC-CNT ở các độ phóng đại khác nhau

3.1.6.2. Các tính chất của vật liệu tổ hợp CuBTC-CNT sau khi tổng hợp

Hình 3.17a trình bày giản đồ XRD của vật liệu CuBTC-CNT, với các đỉnh nhiễu xạ tại 2θ = 7,0°, 9,71°, 11,83°, 13,6°, 15,3°, 16,6°, 17,7° và 19,3°, tương ứng với các mặt phẳng (200), (220), (222), (400), (331), (422), (511) và (440) của tinh thể CuBTC [85]. Kết quả này xác nhận rằng vật liệu CuBTC đã được tổng hợp thành công.

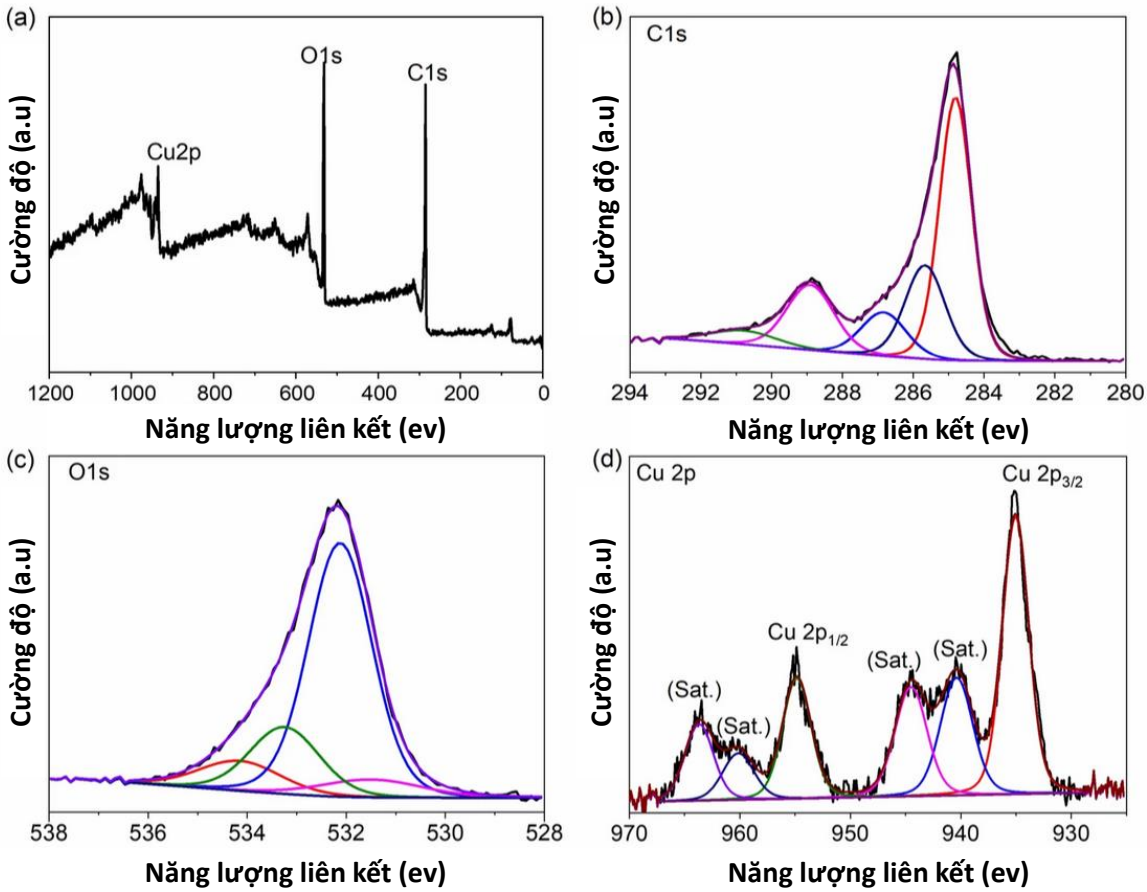
Phổ FTIR (Hình 3.17b) của vật liệu CuBTC và CuBTC-CNT cho thấy sự xuất hiện của các dao động không đối xứng và đối xứng của các nhóm carboxylate trong phối tử BTC tại 1643, 1552 cm^{-1} và 1449, 1370 cm^{-1}. Đỉnh rộng tại khoảng 3356 cm^{-1} tương ứng với các nhóm hydroxyl trong phối tử hữu cơ và các phân tử nước. Các dải hấp thụ tại 663 và 1107 cm^{-1} được gán cho dao động của các liên kết C–O–Cu [86].



Hình 3.17. a) Giản đồ XRD, b) phổ FTIR của CuBTC và CuBTC-CNT

Phổ XPS toàn phần của mẫu CuBTC-CNT (Hình 3.18a) cho thấy các đỉnh tại 284 eV (C1s), 532 eV (O1s) và 934 eV (Cu 2p) [87]. Trong phổ XPS

C1s có độ phân giải cao (Hình 3.18b), các năng lượng liên kết tại 284,81, 285,67, 286,84, 288,91 và 290,79 eV tương ứng với các liên kết C=C, C–C, C–OH, C=O và O=C–O [88, 89]. Phổ XPS O1s có độ phân giải cao (Hình 3.18c) cho thấy các năng lượng liên kết tại 531,50, 532,12, 532,25 và 534,15 eV, tương ứng với các liên kết Cu–O, các loài O hấp phụ hóa học, O trong nhóm O–C=O và C–OH. Cuối cùng, phổ XPS Cu2p có độ phân giải cao (Hình 3.18d) cho thấy hai đỉnh tại 935,05 và 954,85 eV, tương ứng với Cu2p3/2 và Cu2p1/2 [87]. Các đỉnh khác tại 940,38, 944,50, 960,14 và 963,68 eV liên quan đến các dao động chuyển tiếp của ion Cu^{2+}.

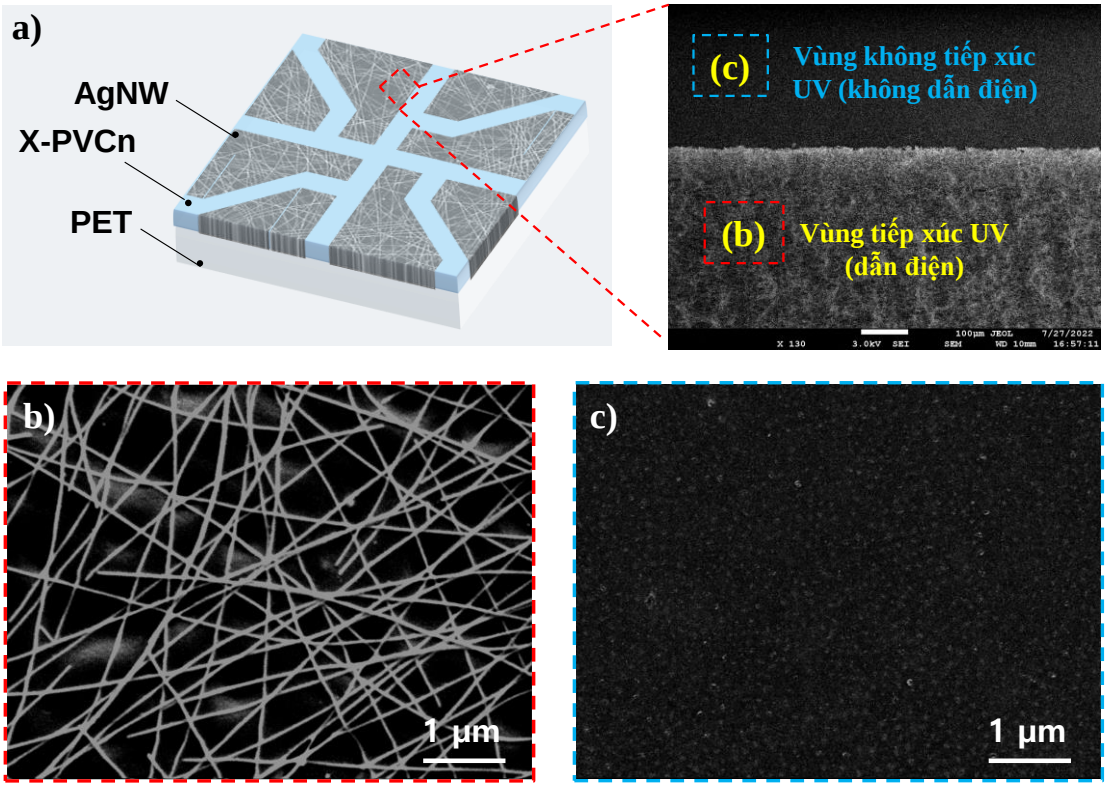


Hình 3.18. Phổ XPS a) toàn phần, b) C1s, c) O1s, và d) Cu2p của CuBTC-CNT

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

3.2.1. Hình thái, cấu trúc, tính chất quang điện của điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$

3.2.1.1. Hình thái bề mặt của điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$



Hình 3.19. a) Cấu trúc điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ sau khi chế tạo và ảnh SEM vùng b) được chiếu xạ, c) không được chiếu xạ UV trên bề mặt điện cực

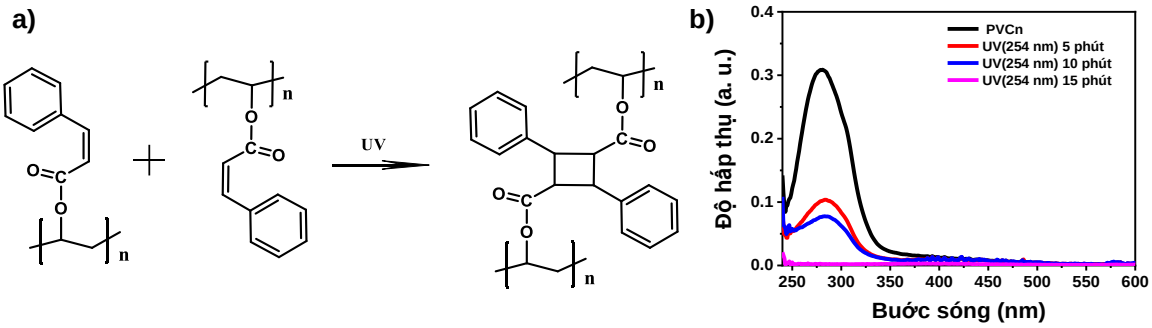
Hình ảnh SEM cho thấy điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ đã được chế tạo thành công. Các điện cực sau khi chế tạo có độ phân giải cao, thể hiện ranh giới rõ ràng giữa vùng được chiếu tia UV và vùng không được chiếu (Hình 3.19a). Tại vùng được chiếu tia UV, lớp PVCn được đóng rắn, bảo vệ AgNW không bị rửa trôi bởi THF (Hình 3.19b). Trong khi đó, tại vùng không được tiếp xúc với tia UV, lớp PVCn không được đóng rắn sẽ bị rửa trôi kéo theo lớp AgNW bên trên và vùng này không dẫn điện (Hình 3.20c).

3.2.1.2. Tác dụng của lớp PVCn đến sự phân bố của AgNW trên bề mặt đế

Bên cạnh chức năng đóng rắn bảo vệ lớp AgNW trong quá trình tạo hình cho điện cực (Hình 3.19), lớp màng x-PVCn còn giúp cải thiện sự phân bố của các AgNW trên đế PET.

Nhìn chung, khi màng mỏng được chế tạo bằng phương pháp phủ quay, chất lượng lớp phủ bị ảnh hưởng đáng kể bởi các đặc tính của bề mặt đế. Với vật liệu sợi nano bạc có tính ưa nước, khi được phủ quay lên bề mặt đế PET kỵ nước sẽ tạo một lớp màng không đồng nhất do sự tương tác kém giữa dung dịch

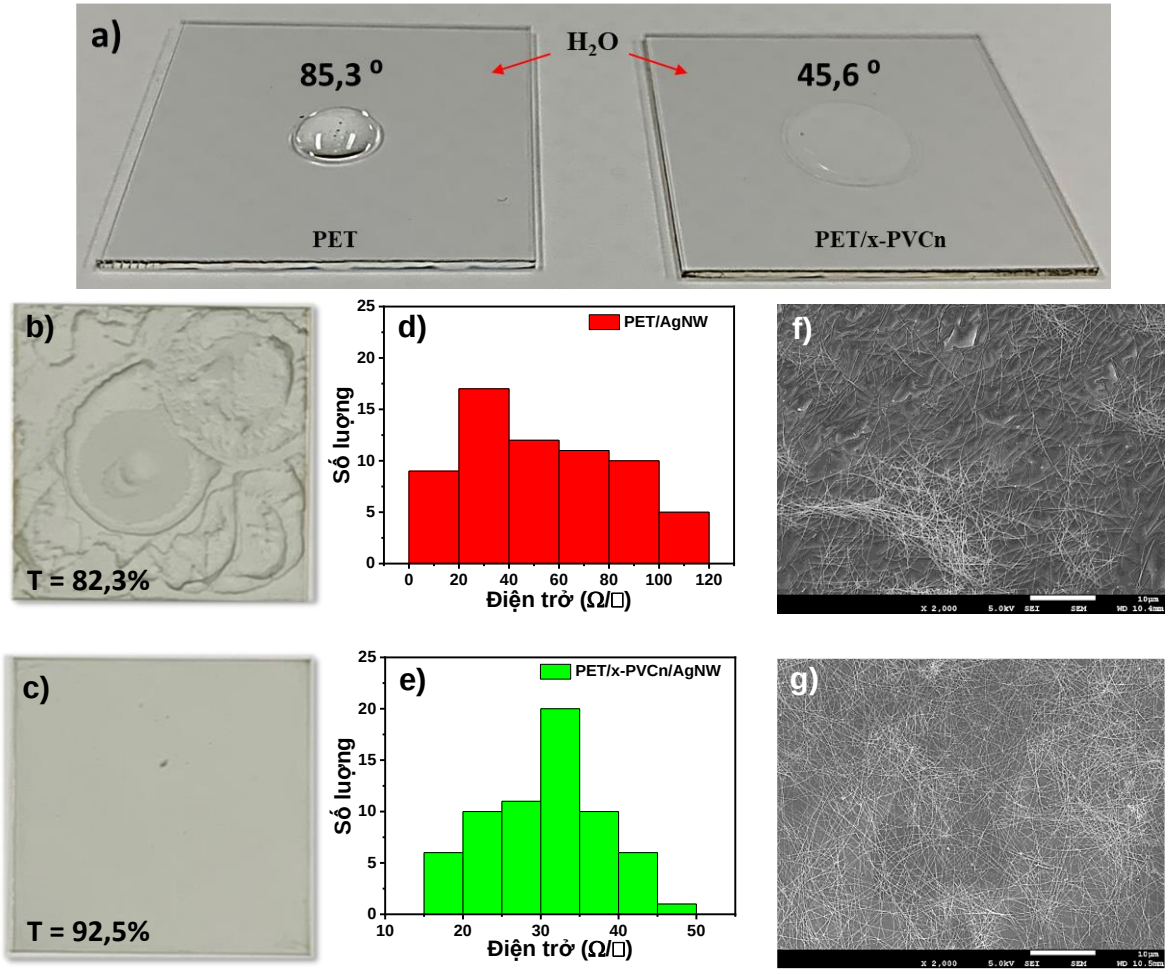
AgNW với bề mặt polyme [31, 77]. Để giải quyết vấn đề này, một số nghiên cứu đã sử dụng vật liệu graphene oxit làm lớp phủ lót trên bề mặt PET trước khi phủ quay dung dịch AgNW. Tuy nhiên, phương pháp này không đem lại hiệu quả cao do GO cũng là một loại vật liệu ưa nước nên rất khó để tạo một màng GO đồng đều trên đế PET. Trong nghiên cứu này, một lớp màng polyme là x-PVCn đã được sử dụng làm lớp đệm để cải thiện sự phân bố của sợi nano bạc trên đế PET.



Hình 3.20. a) Phản ứng đóng rắn của PVCn [31] và b) phổ hấp thụ ánh sáng UV-VIS của PVCn trước và sau khi đóng rắn

PVCn sau khi đóng rắn (x-PVCn) hình thành một màng polyme trong suốt và có tính ưa nước. Quá trình chiếu tia UV kích thích các nhóm cinnamate trong cấu trúc PVCn, dẫn đến sự đứt gãy các liên kết đôi C=C. Các gốc tự do sinh ra từ quá trình này nhanh chóng tái tổ hợp, tạo thành các liên kết chéo bền vững (Hình 3.20a). Đồng thời, sự giảm mật độ liên kết đôi C=C (nguyên nhân chính gây hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến) đã góp phần làm tăng độ trong suốt của màng polymer [31] (Hình 3.20b). Dựa vào góc tiếp xúc của giọt nước với bề mặt đế PET và đế PET/x-PVCn (Hình 3.21a) có thể thấy rằng x-PVCn giúp làm tăng độ ưa nước của đế PET. Qua đó giúp sợi nano bạc phân bố đồng đều hơn trong quá trình phủ quay chế tạo điện cực so với khi không có lớp x-PVCn (Hình 3.21b,c). Để đánh giá mức độ hiệu quả của lớp x-PVCn, sự phân bố điện trở màng của hai mẫu điện cực là PET/AgNW và PET/x-PVCn/AgNW có diện tích 4 cm × 4 cm đã được khảo sát kĩ lưỡng. Điên cực được chia thành 64 ô vuông có cùng kích thước, sau đó đo điện trở màng của từng ô để so sánh sự khác biệt giữa hai mẫu điện cực. Dữ liệu điện trở màng được mô tả dưới dạng biểu đồ (Hình 3.21d,e). Giá trị điện trở màng của điện cực PET/AgNW là 62,3 ± 27,2 Ω/sq so với 31,3 ± 6,5 Ω/sq của điện cực PET/x-PVCn/AgNW. Mặc dù trên bề mặt điện cực PET/AgNW có những điểm dẫn điện rất tốt (giá trị điện

trở màng là 14 Ω/sq), tuy nhiên có một số điểm khác trên điện cực này, giá trị điện trở màng lên đến 120 Ω/sq, chứng tỏ sự phân bố AgNW không đồng đều. Trong khi đó, trên điện cực PET/PVCn/AgNW giá trị điện trở màng trên các ô đồng đều hơn và không vượt quá 50 Ω/sq.



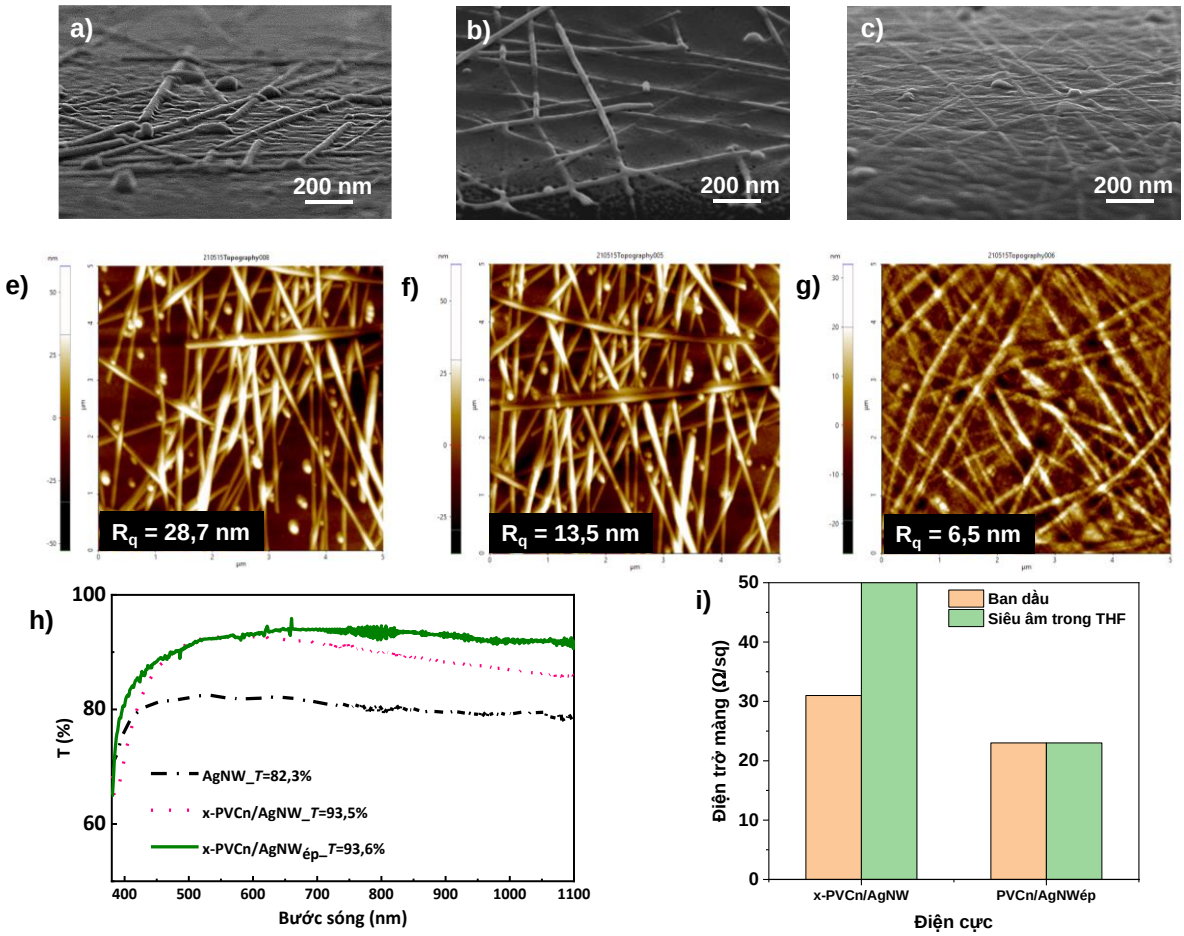
Hình 3.21. a) Góc tiếp xúc của giọt nước trên các bề mặt PET và PET/x-PVCn, bề mặt của các điện cực: b) PET/AgNW và c) PET/x-PVCn/AgNW; Sự phân bố điện trở trên bề mặt các điện cực: d) PET/AgNW và e) PET/x-PVCn/AgNW; Ảnh SEM bề mặt các điện cực: f) PET/AgNW và g) PET/x-PVCn/AgNW

Hình ảnh SEM bề mặt các điện cực cũng thể hiện sự phân bố không đồng đều của các sợi nano bạc trên bề mặt PET (Hình 3.21f). Ngược lại, Hình 3.21g cho thấy các sợi nano bạc đã được phân bố đều hơn trên bề mặt điện cực nhờ sự có mặt của lớp nền x-PVCn. Bên cạnh đó, do AgNW phân bố đồng đều trên bề mặt, điện cực PET/x-PVCn/AgNW còn có độ truyền qua cao hơn so với điện cực PET/AgNW thông thường [69].

3.2.1.3. Tác dụng của phương pháp ép cơ học trong chế tạo điện cực

Bảng 3.2. Giá trị độ truyền qua và điện trở màng của các điện cực

Điện cực	Độ truyền qua (%)	Điện trở màng (Ω/sq)	Độ gồ ghề bề mặt (nm)
PET/AgNW	82,3	62,3 ± 27,1	28,7
PET/x-PVCn/AgNW	93,5	31,3 ± 6,5	13,5
PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$	93,6	23,5 ± 3,1	6,5

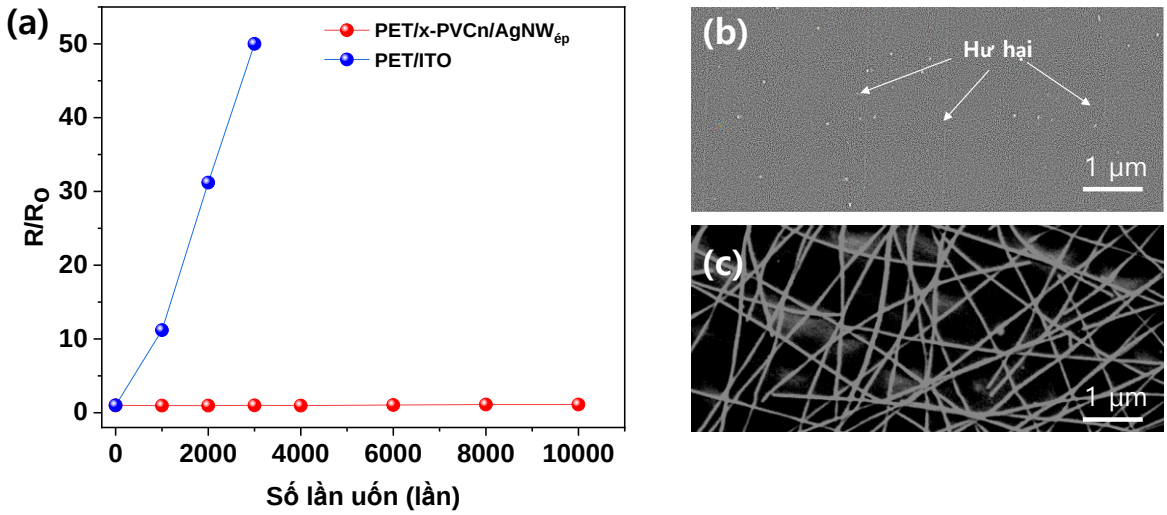


Hình 3.22. Ảnh SEM và AFM bề mặt điện cực (a, e) PET/AgNW, (b, f) PET/x-PVCn/AgNW, (c, g) PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$. h) Độ truyền qua của các điện cực, i) Sự thay đổi điện trở màng của điện cực PET/x-PVCn/AgNW và PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ sau bước rung siêu âm trong THF

Kết quả trong Bảng 3.2 chỉ ra rằng phương pháp ép cơ học giúp tăng độ dẫn điện mà không làm giảm độ truyền qua của điện cực PET/x-PVCn/AgNW. Hiện tượng này được giải thích là do sau khi ép, các mối nối trở nên liên kết chặt chẽ hơn, giúp điện tích di chuyển dễ dàng trong mạng lưới AgNW [90-92]. Quan sát ảnh SEM trong Hình 3.22a-c cho thấy phương pháp ép cơ học còn giúp mạng lưới AgNW ép chặt xuống lớp polymer x-PVCn, làm cho bề mặt điện cực mịn hơn. Giá trị độ gồ ghề bề mặt của các điện cực, phân tích bằng phương pháp AFM (Hình 3.22e-g) cho thấy điện cực PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ có độ gồ ghề bề mặt R_q = 6,5 nm, trong khi điện cực PET/x-PVCn/AgNW có R_q = 13,5 nm. Kết quả này khẳng định hiệu quả của phương pháp ép cơ học trong việc giảm độ gồ ghề bề mặt của điện cực sử dụng vật liệu AgNW. Bên cạnh đó, sự thay đổi điện trở màng của điện cực PET/x-PVCn/AgNW và PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ sau bước rung siêu âm trong THF cũng đã được nghiên cứu. Kết quả trong Hình 3.22i cho thấy đối với điện cực PET/x-PVCn/AgNW, sau khi rung siêu âm trong THF, điện cực không dẫn điện, chứng tỏ mạng lưới AgNW đã bị rửa trôi. Ngược lại, với điện cực PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ giá trị điện trở màng gần như không thay đổi. Kết quả này cho thấy tầm quan trọng của phương pháp ép cơ học đến việc tạo hình cho lớp vật liệu trên bề mặt điện cực.

Bên cạnh đó, độ bền uốn của điện cực quang khắc trên đế PET cũng đã được nghiên cứu. Để đánh giá độ bền uốn của điện cực, các thử nghiệm uốn được thực hiện với bán kính uốn là 6 mm. Các giá trị điện trở màng (R_s) và hình ảnh SEM bề mặt các điện cực được trình bày trong Hình 3.23 chỉ ra sự khác biệt rõ rệt giữa điện cực PET/x-PVCn/AgNWép so với điện cực ITO thương mại trên đế PET. Hình 3.23a minh họa sự thay đổi tương đối về điện trở (R/R_0) của các điện cực trên đế PET sau 10000 làn uốn. Kết quả cho thấy, ngay cả sau 10000 chu kỳ uốn, điện cực PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ vẫn cho thấy độ dẫn điện ổn định thông qua tỷ lệ R/R_0, đồng thời ảnh SEM cũng chỉ ra rằng bề mặt điện cực không bị hư hại (Hình 3.23c). Ngược lại, chỉ sau 3000 lần uốn điện cực PET/ITO có độ dẫn điện giảm mạnh – giá trị điện trở của điện cực tăng gần 50% so với ban đầu. Sự gia tăng này phản ánh sự kém bền của điện cực sử dụng vật liệu ITO. Hình ảnh SEM của màng PET/ITO sau 3000 chu kỳ uốn chỉ ra sự xuất hiện các vết nứt, do tính giòn của vật liệu ITO (Hình 3.23b).

Với khả năng dẫn điện tốt và độ bền uốn cao, điện cực PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ có tiềm năng ứng dụng trong chế tạo các linh kiện quang điện tử hữu cơ dẻo.



Hình 3.23. a) Sự thay đổi điện trở của các điện cực sau khi uốn và ảnh SEM bề mặt điện cực b) PET/ITO, c) PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ sau khi uốn 10000 lần

3.2.1.4. Lựa chọn nồng độ AgNW tối ưu trong chế tạo điện cực PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$

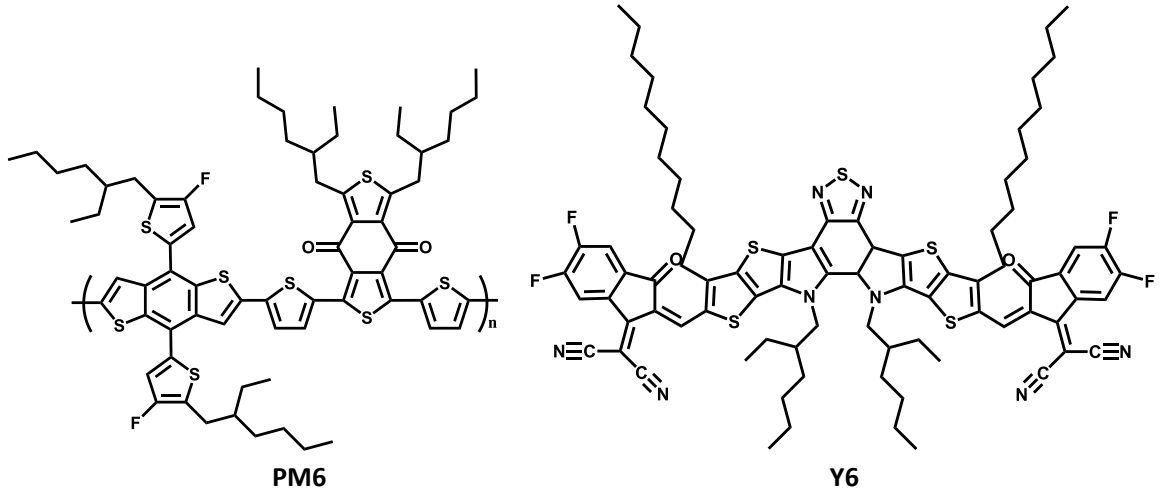
Để nghiên cứu lựa chọn nồng độ AgNW tối ưu trong chế tạo điện cực quang khắc, dung dịch AgNW với các nồng độ 0,2%, 0,3%, 0,4% và 0,5% đã được sử dụng. Giá trị độ truyền qua và điện trở màng của các điện cực trong Bảng 3.3 cho thấy khi nồng độ AgNW tăng, độ dẫn điện của điện cực tăng lên và độ truyền qua giảm xuống. Do đó, trong nghiên cứu này, giá trị FoM đã được sử dụng để đánh giá và lựa chọn nồng độ dung dịch AgNW thích hợp. Kết quả cho thấy dung dịch AgNW 0,4% là lựa chọn tối ưu nhất.

Bảng 3.3. Giá trị độ truyền qua và điện trở tấm của điện cực PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ khi sử dụng dung dịch AgNW với các nồng độ khác nhau

Nồng độ AgNW (%)	**Độ truyền qua (%)**	**Điện trở màng (Ω/sq)**	**FoM**
0,2	97,7	62,5 ± 13,3	12,7
0,3	95,5	42,3 ± 4,5	14,9
0,4	**93,6**	**23,5 ± 4,5**	**20,5**
0,5	89,4	20,5 ± 16,8	15,9

3.2.2. Tính chất của linh kiện OPV sử dụng điện cực quang khắc trên đế PET

Các linh kiện pin mặt trời hữu cơ (OPV) đã được chế tạo với PM6 và Y6 được sử dụng làm vật liệu lớp hoạt động (Hình 3.24). Trong đó linh kiện sử dụng điện cực PET/ITO, điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ và điện cực PET/AgNW kí hiệu lần lượt là linh kiện A, B và C



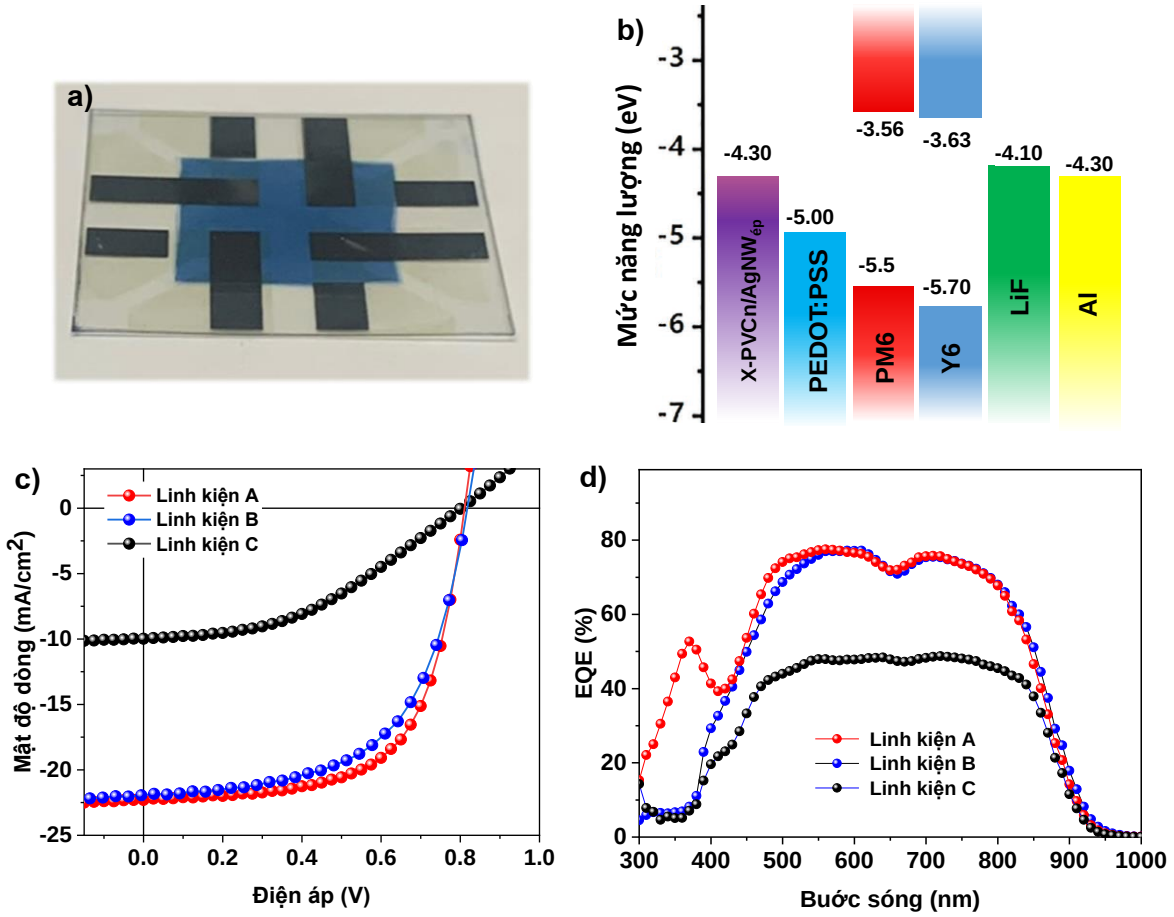
Hình 3.24. Cấu trúc các phân tử PM6 và Y6 sử dụng làm lớp hoạt động trong linh kiện OPV [31]

Hình ảnh thực tế và cấu trúc vùng năng lượng của linh kiện thể sử dụng điện cực PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ thể hiện trong Hình 3.25a,b. Các thông số quang điện của các linh kiện được thể hiện trong Bảng 3.4 và Hình 3.25c. Linh kiện A sử dụng điện cực ITO trên đế PET có các điện áp mạch hở (V_{oc}) là 0,81 V, dòng điện ngắn mạch (J_{sc}) là 22,21 mA/cm^2, hệ số điền đầy (FF) là ~ 0,64 và hệ số chuyển đổi năng lượng PCE là 11,81%. Linh kiện B sử dụng điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ có V_{oc} = 0,81 V, J_{sc} = 22,27 mA/cm^2, FF ~ 0,61 và PCE = 11,24%. Đối với linh kiện C, V_{oc} = 0,80 V, J_{sc} = 10,34 mA/cm^2, FF ~ 0,42 và PCE = 3,46%. Linh kiện C sử dụng điện cực AgNW cho hiệu suất quang điện thấp nhất đạt 3,46%. Kết quả này được giải thích là do điện cực AgNW có độ dẫn điện và độ truyền qua kém nhất. Đồng thời, điện cực này có giá trị độ gồ ghề bề mặt lớn khiến cho sự tiếp xúc giữa điện cực và lớp hoạt động kém. Linh kiện sử dụng điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ (Linh kiện B) có hệ số chuyển đổi năng lượng PCE là 11,24%. Các giá trị này tương tương so hiệu suất chuyển đổi năng lượng của linh kiện sử dụng điện cực

ITO trên đế PET (11,54%) và cao hơn so với một số linh kiện OPV sử dụng điện cực dẻo trong suốt được công bố gần đây [31, 77, 92].

Bảng 3.4. Thông số quang điện của các linh kiện OPV

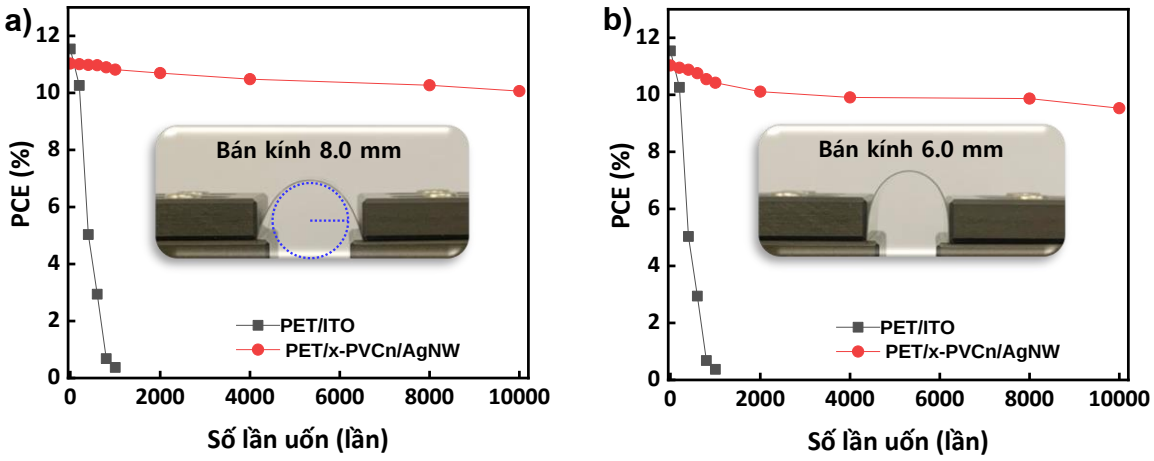
Linh kiện	Lớp hoạt động	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF (%)	PCE [%]
Linh kiện A	PM6:Y6	0,81	22,31	63,86	11,54
Linh kiện B	PM6:Y6	0,81	22,27	61,15	11,24
Linh kiện C	PM6:Y6	0,80	10,34	41,78	3,46



Hình 3.25. a) Hình ảnh linh kiện OPV sau khi chế tạo, b) Cấu trúc vùng năng lượng của các lớp trong linh kiện OPV, c) Đường đặc tuyến J-V và d) Phổ hiệu suất lượng tử EQE của các linh kiện

Hiệu suất PCE của linh kiện B thấp hơn so với linh kiện A chủ yếu do mật độ dòng quang (J_{sc}) thấp hơn một chút. Sự khác biệt này có thể được giải

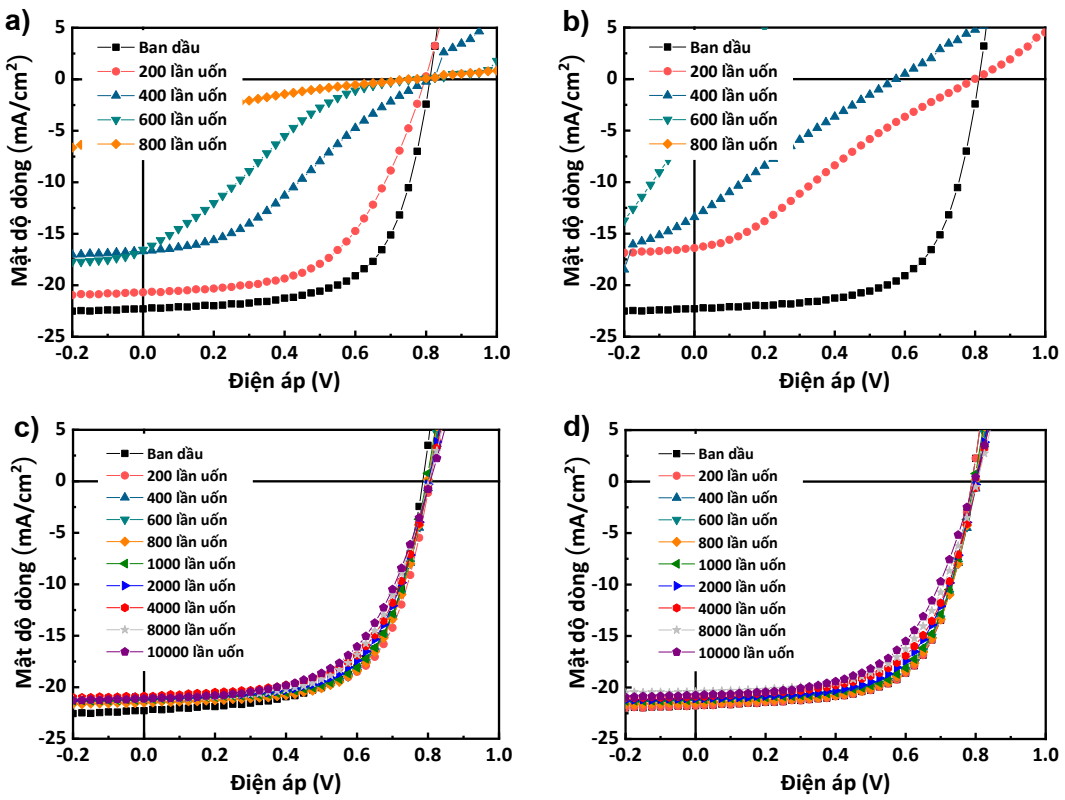
thích bởi độ truyền qua của điện cực PET/ITO cao hơn so với điện cực PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ trong các dải bước sóng từ 300 – 400 nm và 450 – 500 nm. Kết quả đo phổ hiệu suất lượng tử (EQE) thể hiện trong Hình 3.25d hoàn toàn phù hợp với các kết quả xác định hiệu suất chuyển hóa năng lượng của các linh kiện.



Hình 3.26. Sự thay đổi trong giá trị PCE của các linh kiện OPV sử dụng điện cực PET/ITO và điện cực PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ khi bị uốn cong với bán kính là a) 8 mm, b) 6mm.

Bện cạnh đó, linh kiện sử dụng điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ cũng cho thấy độ bền uốn vượt trội so với linh kiện sử dụng điện cực ITO (Hình 3.27). Linh kiện A cho thấy giá trị PCE giảm mạnh khi bị uốn cong và bị hỏng hoàn toàn qua 1000 lần uốn với bán kính 8 mm. Với linh kiện B, giá trị PCE của linh kiện chỉ suy giảm 8,9% sau 10000 lần uốn tại bán kính 8 mm (Hình 3.26a). Khi uốn với đường cong bán kính 6 mm, linh kiện A bị hỏng sau khoảng 500 lần uốn. Linh kiện B sau 10000 lần uốn vẫn giữ được giá trị PCE bằng 86,3% so với giá trị ban đầu (Hình 3.26b). Kết quả này cho thấy linh kiện OPV sử dụng điên cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW có độ bền uốn cao.

Hình 3.27 minh họa đặc tuyến J-V của các linh kiện OPV khi bị uốn cong dưới bán kính 6 mm và 8 mm. Có thể quan sát rằng giá trị J_{sc} của linh kiện OPV sử dụng điện cực PET/ITO giảm mạnh khi bị uốn cong, điều này lý giải sự suy giảm PCE của linh kiện. Trái lại, các linh kiện OPV sử dụng điện cực quang khắc có giá trị J_{sc} ít thay đổi, điều này giải thích vì sao linh kiện vẫn hoạt động ổn định sau khi bị uốn.



Hình 3.27. Đường cong J-V của các linh kiện OPV sử dụng điện cực PET/ITO khi bị uốn cong với bán kính uốn a) 8 mm, b) 6mm. Đường cong J-V của các linh kiện OPV sử dụng điện cực PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ khi bị uốn cong với bán kính uốn c) 8 mm, d) 6mm

3.3. KẾT QUẢ CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CẤU TRÚC NANO CHỨA NHÓM CHỨC HỮU CƠ ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN ĐIỆN HOÁ

3.3.1. Điện cực cấu trúc nano chứa các nhóm chức hữu cơ trong cảm biến điện hoá phát hiện thuốc kháng sinh

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

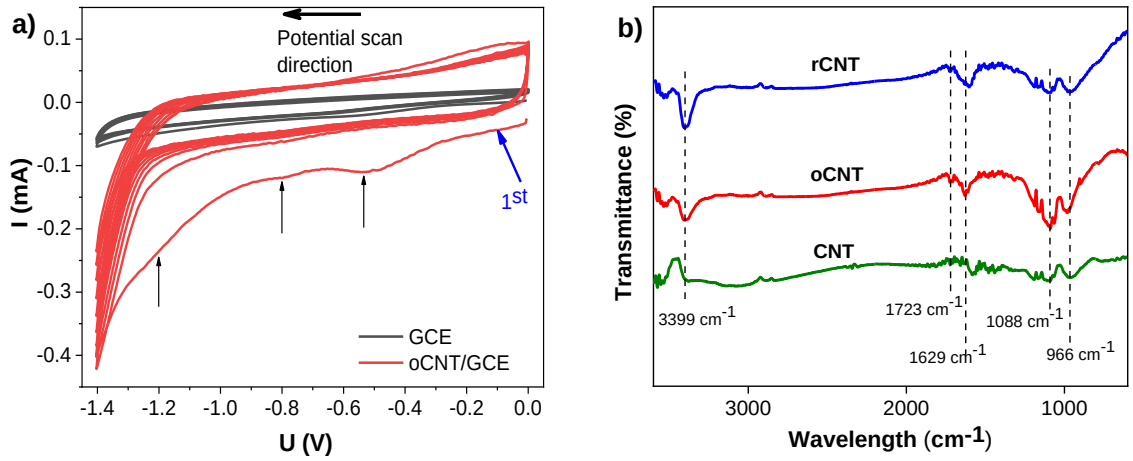
a) Tính chất của điện cực

Đặc trưng của lớp vật liệu trên bề mặt điện cực

Tín hiệu khử điện hóa của điện cực oCNT/GCE thu được bằng phương pháp CV trong phạm vi điện thế từ 0 V đến -1,4 V trong dung dịch PBS 0,2 M ở pH=7 với tổng số 10 chu kỳ và được so sánh với tín hiệu CV của điện cực GCE trần (Hình 3.28a). Tín hiệu CV của điện cực GCE trần không thể hiện sự có mặt của các đỉnh khử. Với điện cực oCNT/GCE, ở chu kỳ quét đầu tiên, có

thể quan sát thấy ba đỉnh khử ở các vị trí -0,5 V, -0,8 V và -1,2 V. Những tín hiệu này cho thấy sự hiện diện của quá trình khử điện hóa của các nhóm epoxy và cacbonyl trên oCNT để tạo ra các nhóm C-OH [93]. Kết quả này tương ứng với cường độ tăng cường của tín hiệu -OH và sự giảm cường độ dải C=O và C-O-C được quan sát thấy trong phổ FT-IR của rCNT. Ở các chu kỳ tiếp theo, các đỉnh khử điện hóa này giảm dần và lặp lại tại 3 chu kì cuối cho thấy lớp oCNT trên bề mặt điện cực được khử dần và đạt trạng thái ổn định sau khi hoàn thành 10 chu kỳ khử.

Các đặc tính của vật liệu CNT, CNT bị oxy hóa (oCNT) và CNT khử (rCNT), được đánh giá bằng quang phổ FT-IR. Như được mô tả trong Hình 3.28b phổ của tất cả các vật liệu đều có đỉnh hấp thụ ở 3399 cm^{-1} (đặc trưng của liên kết O-H trong nhóm hydroxyl) và khoảng 1588 cm^{-1} (đặc trưng của liên kết C=C trong vòng thơm). Sau quá trình oxy hóa, phổ của oCNT thể hiện dải cường độ mới ở 1723 cm^{-1} (đặc trưng của liên kết C=O trong axit cacboxylic) và ở 1088 cm^{-1} và 966 cm^{-1} (đặc trưng của liên kết C-O trong epoxy). Những kết quả này cho thấy sự hình thành các nhóm chức chứa oxy trên oCNT [94, 95], khẳng định CNT đã bị oxi hoá thành oCNT.

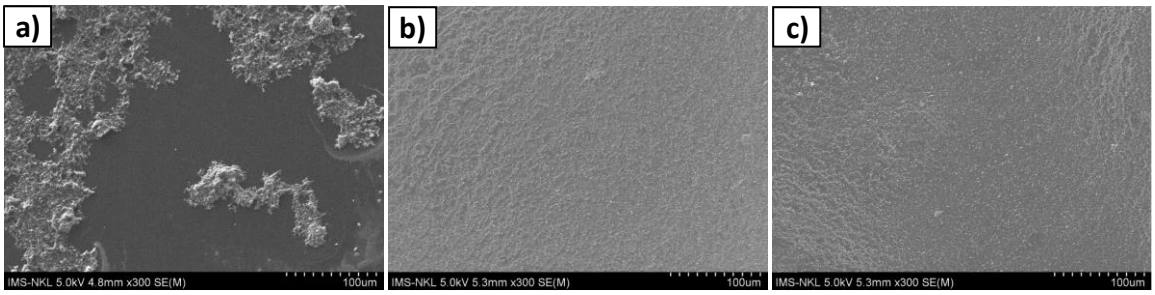


Hình 3.28. a) Tín hiệu CV trong phạm vi điện thế từ 0 V đến -1,4 V với tổng số 10 chu kỳ của điện cực oCNT/GCE và GCE trần, b) Phổ FT-IR của các điện cực.

Sau khi khử điện hóa, trên quang phổ IR của oCNT, dải dao động tương ứng với liên kết C=O thể hiện tín hiệu không đáng kể và cường độ của các dải C-O giảm. Ngược lại, cường độ của dải OH lại tăng so với trạng thái ban đầu. Hiện tượng này cho thấy rằng quá trình khử điện hóa đã khử các liên kết C=O

và C-O-C có trong oCNT, dẫn đến sự hình thành các nhóm C-OH trên rCNT. Những kết quả này chứng minh rõ ràng quá trình khử điện hóa oCNT thành rCNT. Thông qua quá trình khử này, khả năng truyền điện tích của các điện cực dự kiến sẽ được cải thiện.

Đặc trưng bề mặt điện cực



Hình 3.29. Ảnh SEM của a) CNT/GCE, b) oCNT/GCE, c) rCNT/GCE

Nhìn chung, khi một lớp vật liệu được hình thành trên bề mặt GCE bằng lớp phủ nhỏ giọt, trạng thái của lớp phủ phụ thuộc rất nhiều vào sự phân tán của vật liệu trong dung môi. Trong trường hợp CNT, có thể thấy rằng hình thái không đồng nhất của lớp CNT trên bề mặt GCE do CNT không tan trong nước (Hình 3.29a). Đối với oCNT, sau quá trình oxy hóa, oCNT với các nhóm chức chứa oxy có thể hòa tan tốt trong nước tạo thành dung dịch đồng nhất. Do đó, điện cực GCE biến tính oCNT có bề mặt đồng nhất (Hình 3.29b). Đối với điện cực rCNT/GCE, sau quá trình khử điện hóa, bề mặt điện cực hầu như không thay đổi, chứng tỏ quá trình khử điện hóa không ảnh hưởng đến lớp vật liệu (Hình 3.27c).

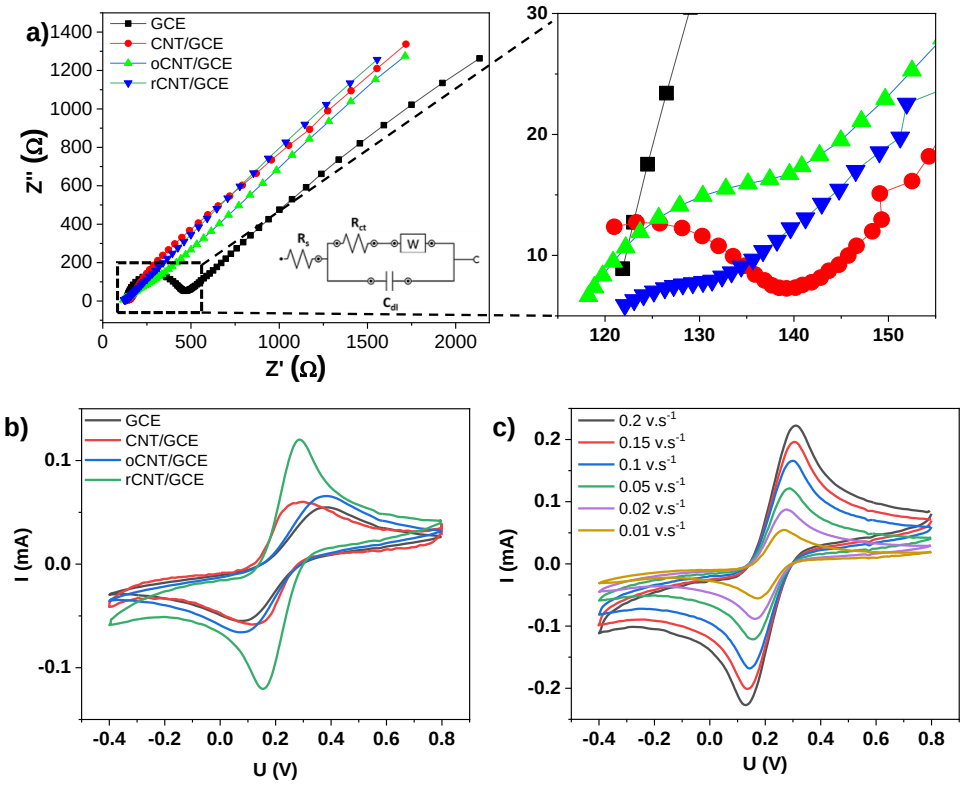
Đặc tính điện hoá của điện cực

Tính chất điện hóa của điện cực được đánh giá qua phổ tổng trở EIS và kết quả quét CV của GCE trần và các điện cực biến tính được thực hiện trong dung dịch PBS với pH=7 chứa 5mM $K_3[Fe(CN)_6]$.

Đối với kết quả đo EIS, sơ đồ Nyquist của các điện cực được thể hiện trong Hình 3.30a. Theo phân tích của EIS, GCE trần có giá trị R_{ct} cao nhất (~350 Ω). Đối với điện cực CNT/GCE, giá trị R_{ct} thấp hơn nhiều so với điện cực GCE (27 Ω) vì CNT có khả năng xúc tác điện hóa và khả năng chuyển điện tử tốt trên bề mặt điện cực. Giá trị R_{ct} của oCNT/GCE là 50,3 Ω, cao hơn điện cực CNT/GCE do quá trình oxy hóa đã tạo ra các khuyết tật trong cấu trúc ống oCNT. Từ đó làm gián đoạn mạch liên hợp dẫn đến giảm khả năng dẫn điện

của ống nano cacbon dạng oxi hóa. Khi oCNT/GCE trải qua quá trình khử điện hóa, mạch liên hợp π-π được tái cấu trúc, làm phục hồi khả năng chuyển điện tử trên điện cực rCNT/GCE. Điều này được thể hiện qua giá trị R_{ct} thấp của điện cực rCNT/GCE (23,7 Ω). Khi so sánh với điện cực CNT/GCE, tổng trở của điện cực rCNT/GCE thấp hơn do lớp vật liệu rCNT phân bố đồng đều hơn trên bề mặt điện cự GCE.

Các đường đo CV được trình bày trong Hình 3.30b được dùng để đánh giá khả năng hoạt động điện hóa của các điện cực. Chiều cao đỉnh oxi hóa (I_p) được sử dụng để đánh giá diện tích hoạt động điện hóa của các điện cực. Trong khi đó, khoảng cách giữa hai pic (ΔE_p) đại diện cho tốc độ truyền điện tích trên bề mặt điện cực. Tín hiệu CV cho thấy điện cực rCNT/GCE có giá trị I_p cao nhất và giá trị ΔE_p thấp nhất, tiếp theo là điện cực CNT/GCE, oCNT/GCE và cuối cùng là điện cực GCE trần. Kết quả này cho thấy rCNT và CNT làm tăng diện tích hoạt động bề mặt điện hóa cũng như tốc độ truyền tải điện tích trên bề mặt điện cực, phù hợp với kết quả EIS.



Hình 3.30. a) Phổ tổng trở điện hoá của các điện cực, b) Phản ứng oxi hóa khử của cặp Fe(III)/Fe(II) trên các điện cực, c) Phản ứng oxi hóa khử của cặp Fe(III)/Fe(II) trên điện cực rCNT/GCE tại các tốc độ quét thế khác nhau

Để nghiên cứu kĩ hơn về đặc tính điện hóa của các điện cực, phương pháp quét thế Volt–Ampere quét thế vòng đã được sử dụng trên điện cực rCNT/GCE với các tốc độ quét thế khác nhau. Kết quả trong Hình 3.30c,d cho thấy dòng oxi hóa khử cực đại tăng tỷ lệ thuận với căn bậc hai của tốc độ quét thế. Kết quả này cho thấy điện cực rCNT/GCE có khả năng hoạt động điện hóa tốt.

Sau đó, giá trị diện tích bề mặt hoạt động điện hóa được xác định bằng phương trình Randles–Sevcik (I).

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \text{ (I) [96]}$$

Trong công thức trên, Ip, n, A, D, C và v lần lượt đại diện cho dòng điện cực đại, số lượng electron trao đổi, diện tích hoạt động điện hóa của điện cực, hệ số khuếch tán của thành phần phản ứng, nồng độ chất phản ứng điện hóa và tốc độ quét thế.

Bảng 3.5. Tổng trở điện hoá và diện tích hoạt động bề mặt điện hoá của các điện cực

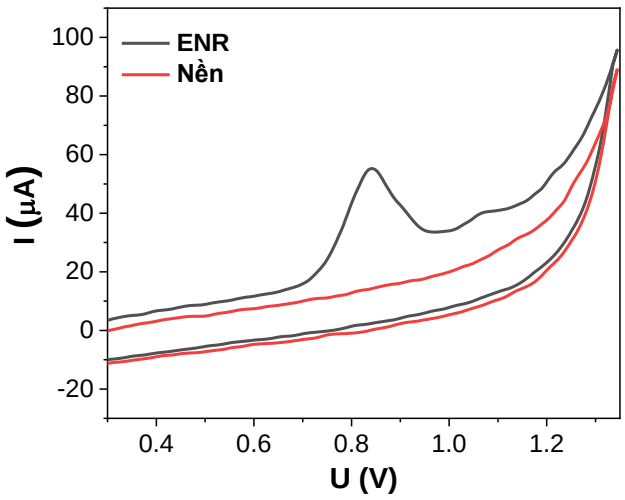
Electrode	**R_{ct} (Ω)**	**EASA (cm^2)**
GCE	350	0,07
CNT/GCE	27	0,075
oCNT/GCE	50,3	0,08
rCNT/GCE	23,7	0,131

Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa thu được của các điện cực trần GCE, CNT/GCE, oCNT/GCE và rCNT/GCE lần lượt được tính toán là 0,067, 0,075, 0,08 và 0,131 cm^2 (Bảng 3.5). Với các tính chất bề mặt và điện hóa như trên, điện cực rCNT/GCE được kỳ vọng sẽ phù hợp cho các cảm biến điện hóa để phát hiện ENR với hiệu quả cao.

b) Lựa chọn điện cực phù hợp cho phép đo điện hoá xác định ENR

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

Tính chất điện hóa của ENR trên các điện cực được đánh giá qua đường đo CV trong dung dịch PBS (pH=7) chứa 10 µM ENR với tốc độ quét cố định 0,3 V/s (Hình 3.31).

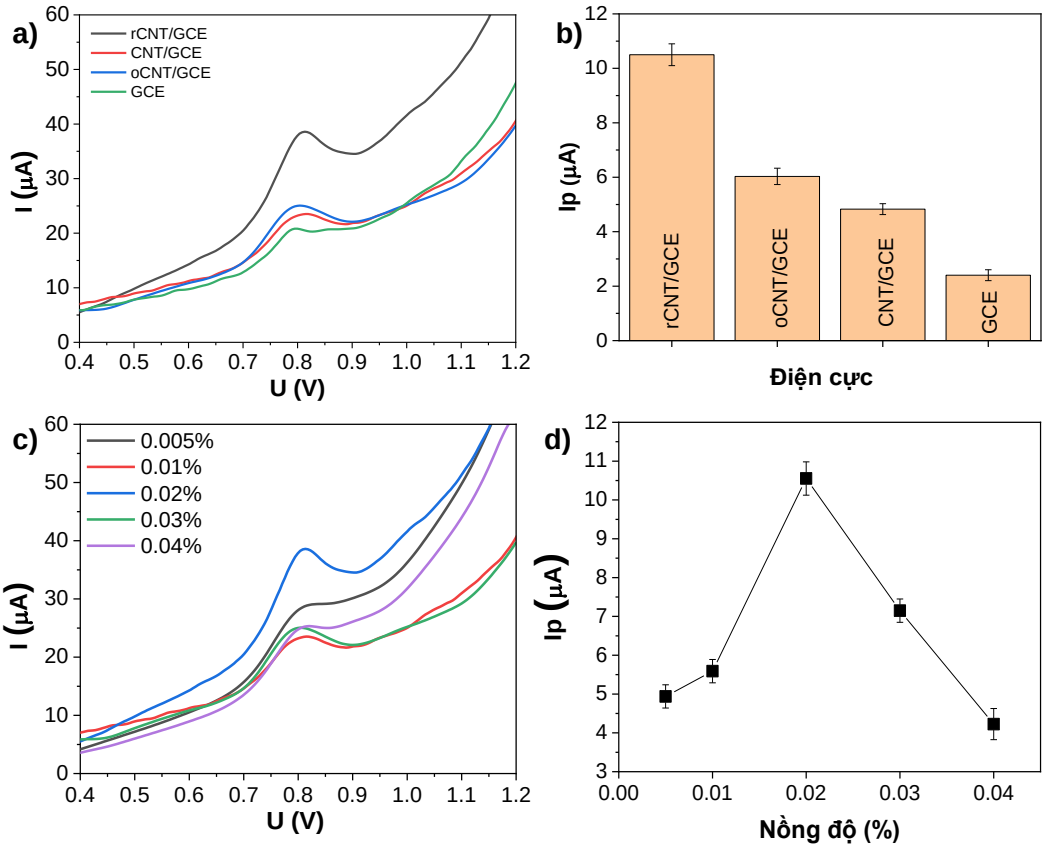


Hình 3.31. Tín hiệu CV của điện cực rCNT/GCE trong phép đo xác định ENR

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

Ảnh hưởng của vật liệu điện cực đến tín hiệu điện hoá của ENR

Hình 3.32a trình bày tín hiệu LSV trên các điện cực: GCE trần, CNT/GCE, oCNT/GCE và rCNT/GCE trong dung dịch đệm phốt phát (PBS) 0,1 M, pH=7 chứa 1µM ENR với tốc độ quét cố định 0,3 V/s và thời gian tích lũy là 120 giây. Điện cực GCE biến tính CNT có phản ứng dòng oxy hóa cao hơn điện cực GCE, được giải thích là do diện tích bề mặt hoạt động lớn hơn và hoạt động xúc tác điện hóa của CNT. Trong trường hợp của điện cực oCNT/GCE, mặc dù khả năng truyền điện tích giảm nhẹ nhưng nhóm chức chứa oxy hiện diện trên bề mặt của nó thiết lập các tương tác liên kết mạnh với ENR. Kết quả là có sự tăng cường tích lũy ENR trên bề mặt điện cực, dẫn đến tín hiệu quan sát được tốt hơn so với GCE trần. Mặt khác, điện cực rCNT/GCE với khả năng chuyển điện tử tốt và sở hữu diện tích bề mặt hoạt động điện hóa lớn nhất nên điện cực này thể hiện tín hiệu điện hóa cao hơn đáng kể so với GCE trần và các điện cực GCE biến tính khác. Dựa trên kết quả thu được, có thể kết luận rằng rCNT/GCE là điện cực phù hợp nhất để phát hiện điện hóa ENR.



Hình 3.32. (a, b) Tín hiệu LSVs và chiều cao đỉnh oxi hoá của các điện cực, (c, b) Tín hiệu LSVs và chiều cao đỉnh oxi hoá của các điện cực rCNT/GCE với các nồng độ oCNT khác nhau

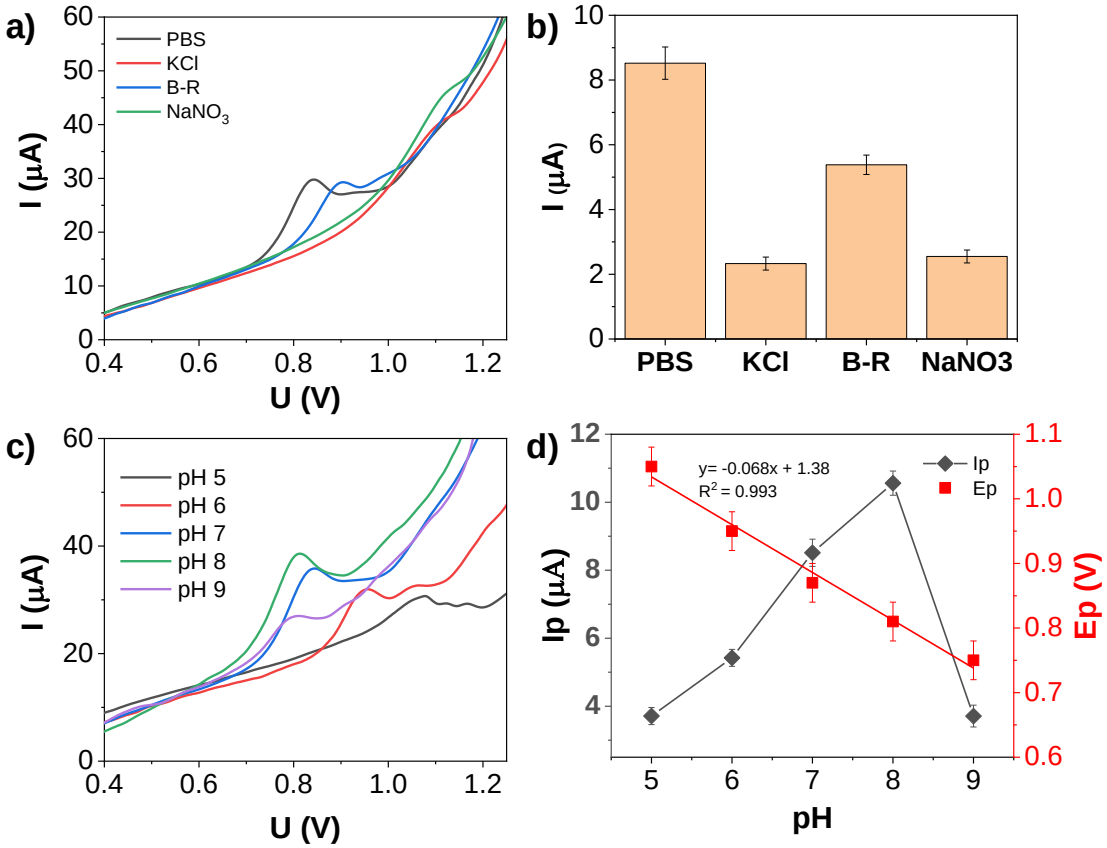
Ảnh hưởng của nồng độ oCNT đến tín hiệu điện hoá của ENR

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ oCNT đến khả năng phân tích ENR của điện cực rCNT/GCE, các điện cực được chế tạo bằng cách sử dụng các dung dịch có nồng độ oCNT khác nhau (0,005%, 0,01%, 0,02%, 0,03% và 0,04%). Đường LSV thu được của các điện cực này trong PBS 0,1 M (pH=7) chứa 1 µM ENR ở tốc độ quét 0,3 V/s và thời gian tích lũy là 120 giây được hiển thị trong Hình 3.32c. Kết quả trong Hình 3.32d cho thấy phản ứng dòng điện trên điện cực rCNT/GCE tăng lên khi tăng nồng độ oCNT, đạt giá trị cao nhất ở mức 0,02%. Dòng điện cực đại giảm dần được quan sát thấy khi nồng độ oCNT tiếp tục tăng lên 0,03% và 0,04%. Kết quả này được cho là do nồng độ oCNT cao hơn dẫn đến lớp phủ dày hơn, dẫn đến việc chồng chéo lên nhau của các ống CNT làm giảm diện tích bề mặt hoạt động và cản trở sự truyền điện tích trên bề mặt điện cực. Do đó, dung dịch oCNT có nồng độ 0,02% được lựa chọn để chế tạo các điện cực phục vụ các phân tích điện hóa tiếp theo.

c) Tối ưu hoá các điều kiện phân tích

Dung dịch chất điện ly

Tác động của các dung dịch đệm khác nhau, bao gồm natri nitrat, kali clorua, dung dịch đệm phốt phát (PBS) và dung dịch đệm Britton-Robinson (B-R) đến tín hiệu ENR đã được nghiên cứu một cách có hệ thống ở pH=7. Với dung dịch đệm natri nitrat và kali clorua, tín hiệu ENR xuất hiện không rõ ràng. Trong khi đó, hai dung dịch đệm PBS và B-R thể hiện đỉnh oxy hóa ENR rõ ràng hơn, với vị trí đỉnh píc thu được tại vị trí khoảng 0,85 V. Tín hiệu ENR cao nhất ghi được là trong dung dịch đệm PBS: cao hơn khoảng 1,5 lần so với tín hiệu quan sát được trong đệm B-R (Hình 3.33a). Vì vậy, trong các nghiên cứu tiếp theo, dung dịch đệm PBS là lựa chọn để tăng cường độ nhạy của các phân tích điện hóa ENR.

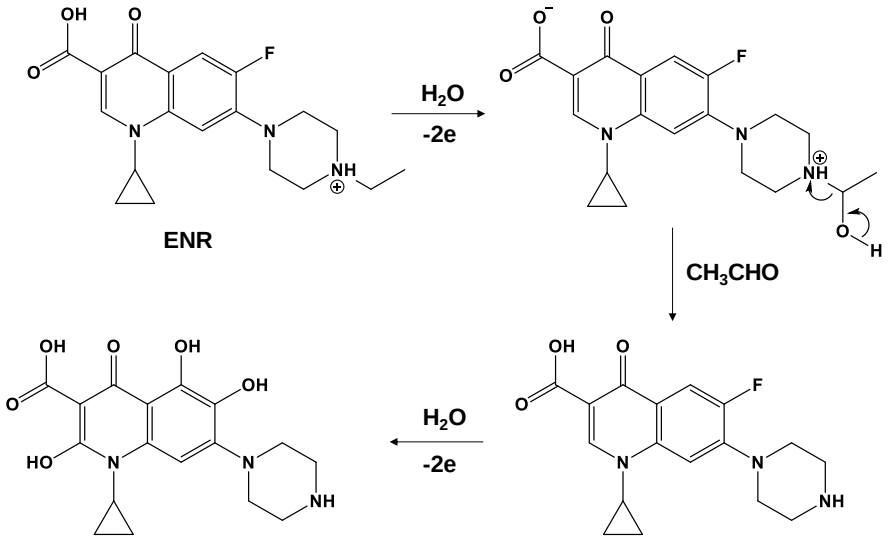


Hình 3.33. a) Tín hiệu LSVs và b) chiều cao đỉnh oxi hoá b) của điện cực rCNT/GCE trong các chất điện ly khác nhau. c) Tín hiệu LSV và d) chiều cao, vị trí đỉnh oxi hoá của điện cực rCNT/GCE trong đệm PBS với pH từ 5 đến 9

Độ pH của dung dịch

Để kiểm tra ảnh hưởng pH dung dịch điện ly đến tín hiệu của ENR, độ

pH của dung dịch đệm PBS chứa 1 µM ENR được thay đổi từ 5 đến 9 (Hình 3.31b). Khi pH tăng từ 5 lên 8, dòng diện cực đại tăng dần kèm theo hình dạng đỉnh oxi hóa thu được rõ ràng hơn. Tuy nhiên, ở pH=9, dòng điện cực đại bắt đầu giảm. Do đó, pH=8 được chọn là pH tối ưu cho quá trình oxy hóa ENR (Hình 3.33c).



Hình 3.34. Phản ứng oxi hóa của ENR đã được đề xuất [56]

Ngoài ra, vị trí đỉnh oxy hóa của ENR cũng có sự thay đổi tuyến tính khi độ pH thay đổi. Như mô tả trong Hình 3.31d, có thể thấy mối tương quan tuyến tính giữa vị trí điện thế cực đại (E_p) và giá trị pH, với phương trình hồi quy tuyến tính là:

$$Ep\ (V) = -0{,}068\ (pH) + 1{,}38,\ R^2 = 0{,}993.$$

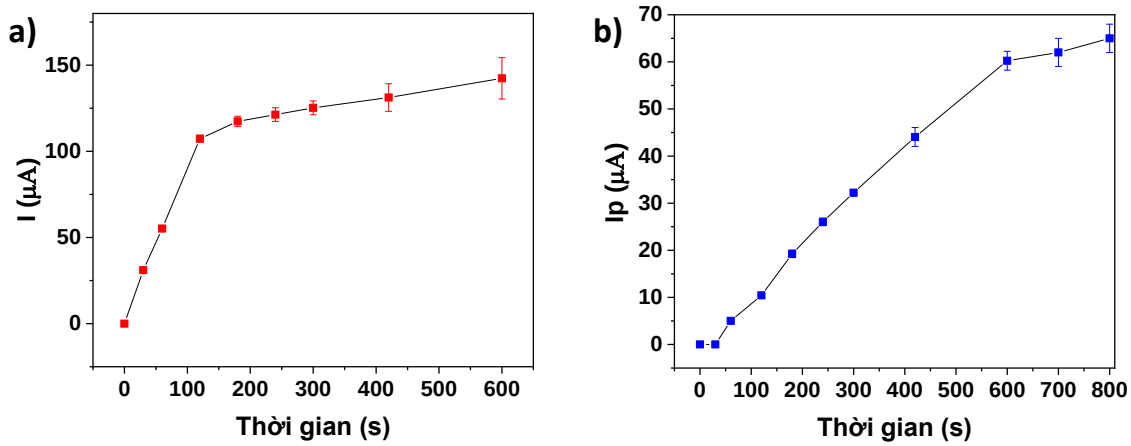
Đáng chú ý, giá trị độ dốc thu được là -0,068 V/pH gần đúng với giá trị lý thuyết là -0,059 V/pH được đưa ra bởi phương trình Nernst (Phương trình II) cho một quá trình điện hóa có số proton và electron bằng nhau.

$$Ep = -\ (0{,}0592m/n)\ pH + b \qquad (II)$$

Ở đây, m và n là số lượng proton và electron tham gia vào quá trình oxy hóa điện hóa ENR. Như vậy, có thể kết luận phản ứng oxy hóa ENR trên điện cực rCNT/GCE có sự tham gia của proton với số lượng proton bằng số lượng electron trao đổi trong phản ứng. Kết quả này phù hợp với các kết quả đã được công bố của N. Karuppusamy và cộng sự trên tạp chí Nanoscale năm 2022 [56]. Theo đó cơ chế oxy hóa điện hóa của ENR được đề xuất như mô tả trong Sơ đồ Hình 3.34.

Thời gian tích luỹ

Ảnh hưởng của thời gian tích lũy (t_{acc}) đã được nghiên cứu từ 0 giây đến 600 giây trong dung dịch PBS ở pH=8 chứa 1 µM và 0,05 µM ENR (Hình 3.35). Đối với dung dịch 1 µM ENR, mức tăng dòng điện cực đại thể hiện sự gia tăng nhanh chóng khi t_{acc} tăng từ 0 giây lên 120 giây, sau đó là tốc độ tăng chậm hơn khi t_{acc} được kéo dài đến 600 giây. Trong khi đó, tín hiệu cực đại với dung dịch chứa 0,05 µM ENR cho thấy mức tăng ổn định khi tăng t_{acc}. Do đó, thời gian tích lũy là 120 giây đã được chọn để phát hiện ENR với các mức nồng độ cao. Đối với các dung dịch có nồng độ thấp hơn, thời gian tích lũy thích hợp là 600s.



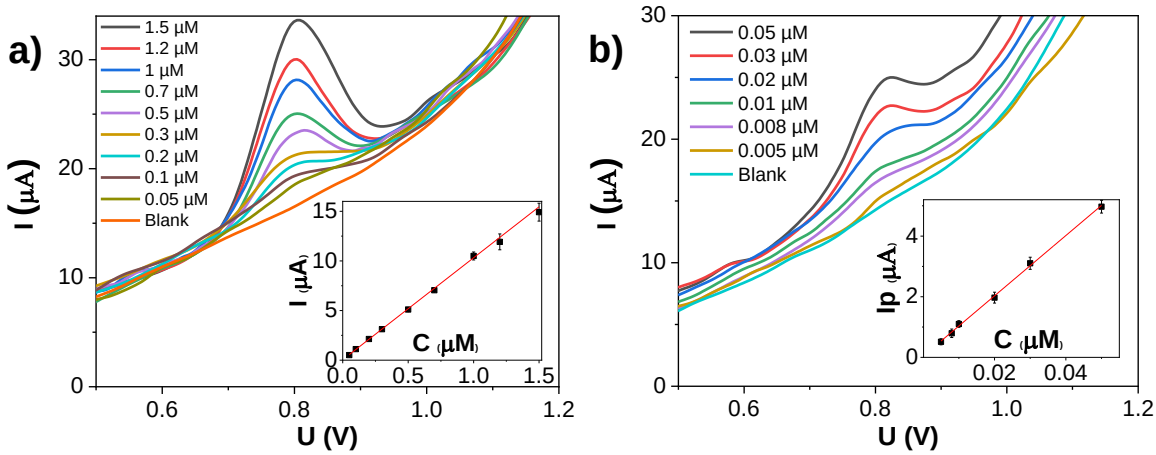
Hình 3.35. Ảnh hưởng của thời gian thích luỹ đến tín hiệu oxi hoá của ENR với các nồng độ a) 1 µM và b) 0,05 µM

d) Đường chuẩn giữa tín hiệu điện hoá và nồng độ ENR

Đường chuẩn giữa tín hiệu điện hóa thu được với các nồng độ ENR khác nhau (trong khoảng từ 0,05 đến 1,5 µM) được xây dựng bằng phương pháp LSV trong dung dịch PBS 0,1 M (pH=8) (Hình 3.36a). Các điều kiện phân tích bao gồm tốc độ quét 0,3 V/s và thời gian tích lũy là 120 giây. Các kết quả thu được cho thấy dòng điện cực đại tăng tuyến tính với nồng độ ENR. Hình 3.36a (hình nhỏ) hiển thị mối quan hệ tuyến tính giữa các giá trị dòng điện cực đại và nồng độ ENR khác nhau, thể hiện qua phương trình hồi quy tuyến tính I_p (µA) = 10,269 (µM) + 0,0493 với hệ số R^2 = 0,9994.

Ngoài ra, đường chuẩn cũng được xây dựng ở nồng độ ENR thấp hơn, từ 0,005 đến 0,05 µM, sử dụng thời gian tích lũy là 600 giây (Hình 3.36b). Mối quan hệ giữa dòng điện cực đại và nồng độ ENR được mô tả bằng phương trình

hồi quy tuyến tính I_p (µA) = 99,423 (µM) + 0,0412 với hệ số xác định R^2 = 0,9991. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) được tính toán lần lượt là 0,002 µM và 0,006 µM trong khoảng nồng độ 0,005 – 0,05 µM. Đáng chú ý, giá trị LOD này thấp hơn đáng kể so với nồng độ ENR cho phép trong sữa và mô cơ theo quy định của Liên minh Châu Âu (100 ppb ~ 0,27 µM) [97].



Hình 3.36. Tín hiệu điện hoá của ENR tại các nồng độ khác nhau với thời gian tích luỹ a) 120s và b) 600s.

Bảng 3.6 trình bày một số kết quả nghiên cứu đã công bố về việc sử dụng cảm biến điện hóa phân tích ENR. Dữ liệu chỉ ra rằng LOD trong nghiên cứu này thấp hơn nhiều kết quả đã báo cáo [56, 98-101].

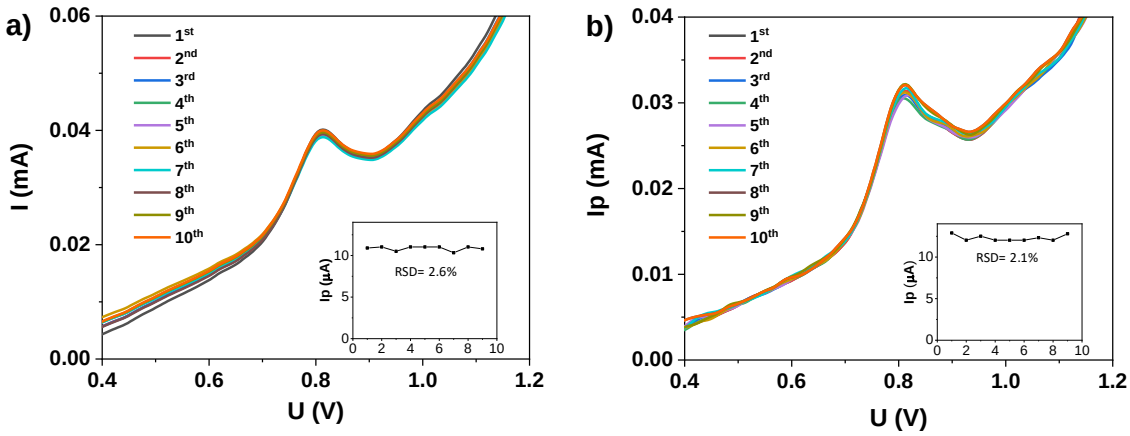
Bảng 3.6. Một số công trình công bố về cảm biến điện hoá phát hiện ENR

Điện cực	Phương pháp	Khoảng tuyến tính (µM)	LOD (µM)	TLTK
GCE	SWV	1,0–30,0	1,64 ± 0,3	[54]
Fe_3O_4/MWCNT/CPE	DPV	0,3–100	0,09	[103]
TAPB-PDA-COFs/AuNPs/GCE	SWV	0,05–10 10–120	0,041	[104]
APT-BDD	DPV	0,07–2,8	0,016	[105]
CoCH-6 h/GCE	CV	0,5 − 65	0,1	[106]
rCNT/GCE	LSV	0,005-1,5	0,002	**Nghiên cứu này**

e) Độ tái lặp và độ lặp lại của điện cực rCNT/GCE trong phân tích ENR

Hình 3.37a trình bày độ tái lặp của các điện cực rCNT/GCE khi đo lặp lại bằng phương pháp LSV. Mười điện cực rCNT/GCE khác nhau được đo trong dung dịch PBS 0,1 M (pH = 8) chứa 1 µM ENR, với thời gian tích lũy là 120 giây. Kết quả cho thấy các đường LSV thu được có độ trùng lặp cao, với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của tín hiệu chỉ 2,6%. Điều này chứng tỏ cảm biến chế tạo có tính ổn định và khả năng tái tạo tốt.

Độ lặp lại của điện cực rCNT/GCE đã được nghiên cứu bằng cách tiến hành mười phép đo liên tiếp trên cùng một điện cực trong PBS 0,1 M (pH=8) chứa 1 µM ENR với thời gian tích lũy là 120 giây (Hình 3.37b). Giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của các tín hiệu thu được chỉ là 2.1%, khẳng định tính ổn định cao của điện cực trong quá trình đo lặp lại. Kết quả này cho thấy điện cực rCNT/GCE có khả năng đo lặp lại tốt.

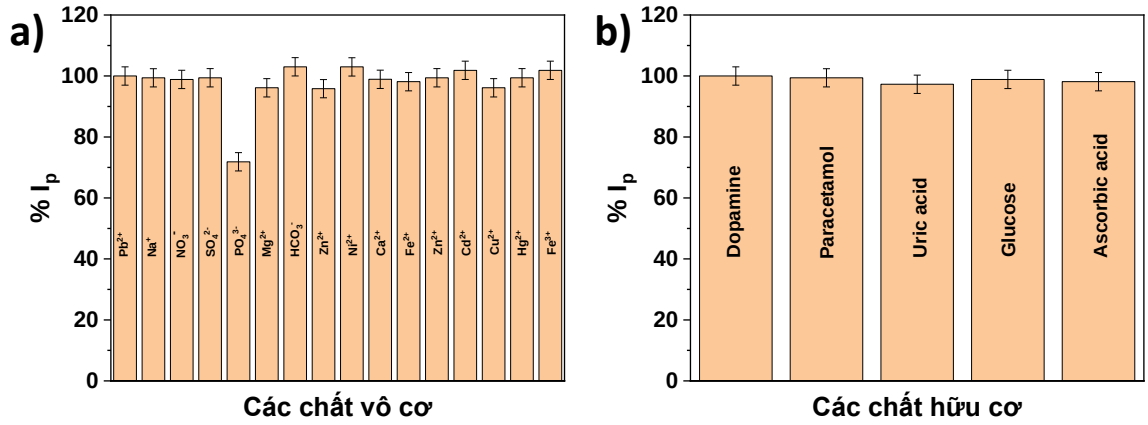


Hình 3.37. a) Độ tái lặp và b) độ lặp lại của điện cực rCNT/GCE

f) Tính chọn lọc điện cực rCNT/GCE trong phân tích ENR

Độ chọn lọc là một thông số thiết yếu trong nghiên cứu cảm biến điện hóa. Do đó, độ chọn lọc của cảm biến sử dụng điện cực rCNT/GCE đã được kiểm tra trong điều kiện tối ưu với sự có mặt của nhiều chất vô cơ và hữu cơ. Hình 3.38 minh họa tỷ lệ phần trăm chiều cao cực đại của 0,1 µM ENR khi có mặt 10 µM ion vô cơ (gấp 100 lần) và 5 µM hợp chất hữu cơ (gấp 50 lần), so với khi không có các chất cản trở. Hình 3.38a chứng minh rằng sự hiện diện của các ion vô cơ dẫn đến nhiễu tối thiểu với ENR, với sai số tương đối tương ứng dưới 5%. Hơn nữa, sự có mặt của các chất hữu cơ bao gồm chloramphenicol (CAP), paracetamol, axit uric, glucose, axit ascorbic và

dopamine ở nồng độ cao hơn 50 lần so với ENR cũng không ảnh hưởng đáng kể đến tín hiệu điện hóa ENR ghi trên điện cực rCNT/GCE (Hình 3.38b). Vì vậy, có thể kết luận rằng phương pháp phân tích sử dụng cảm biến dựa trên điện cực rCNT/GCE cho thấy tính chọn lọc cao trong dung dịch chứa các chất vô cơ và hữu cơ.



Hình 3.38. Ảnh hưởng của các chất a) vô cơ và b) hữu cơ đến tín hiệu của ENR

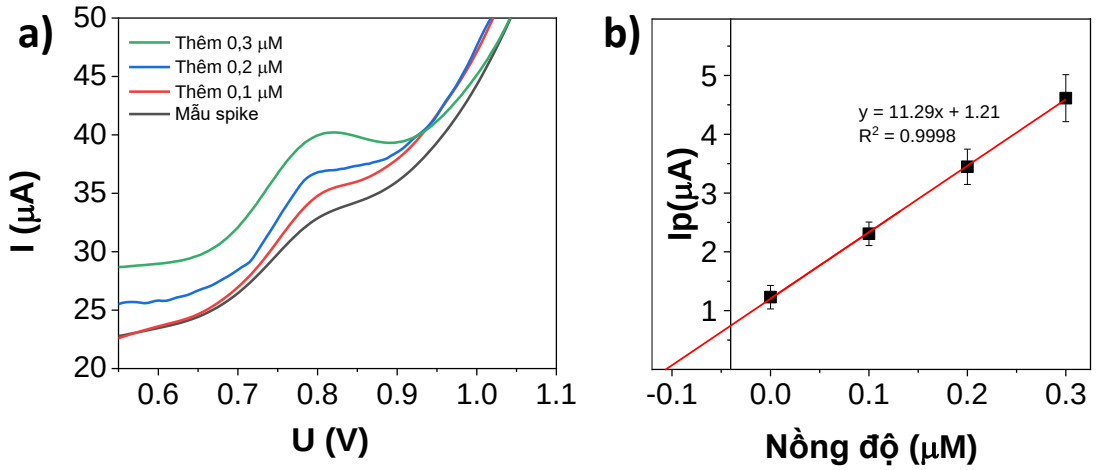
g) Phát hiện và định lượng ENR trong mẫu thực

Bảng 3.7. Kết quả phân tích ENR trong mẫu thực của cảm biến điện hoá sử dụng điện cực rCNT/GCE

Mẫu	Nồng độ pha (µM)	Nồng độ phát hiện (µM)	Độ thu hồi (%)	RSD (%)
Thịt tôm	0,1113	0,1072	96,31	2,07
	0,2113	0,1991	94,22	2,60
	0,3113	0,3042	97,72	2,54
	0,4113	0,4110	99.92	3,10

Nồng độ ENR trong mẫu thịt tôm được xác định bằng phương pháp thêm chuẩn. Các tín hiệu LSV và đường chuẩn được thể hiện trong Hình 3.39, kết quả thể hiện nồng độ ENR trong mẫu thịt tôm ban đầu là 0,1072 µM (Bảng 3.7). Độ thu hồi tính toán được được là 96,3%, cho thấy độ chính xác cao của

cảm biến. Những kết quả này nêu bật tính hiệu quả của phương pháp điện hóa sử dụng điện cực rCNT/GCE để phát hiện ENR, từ đó chứng tỏ tiềm năng của phương pháp này trong phân tích mẫu thực.

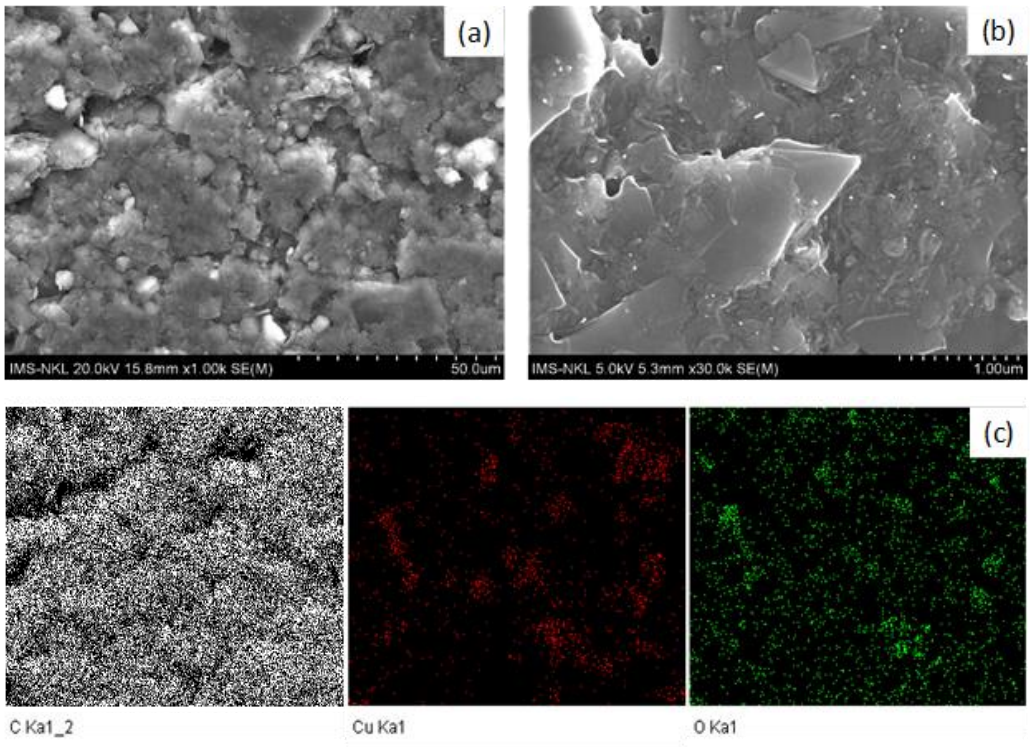


Hình 3.39. a) Tín hiệu điện hoá của ENR trong mẫu thịt tôm và b) đường chuẩn được xây dựng từ phương pháp thêm chuẩn

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

a) Tính chất điện cực

Đặc trưng bề mặt điện cực



Hình 3.40. (a, b) Ảnh SEM của bề mặt của điện cực CuBTC-CNT@CPE, c) Ảnh SEM-EDX của CuBTC-CNT@CPE

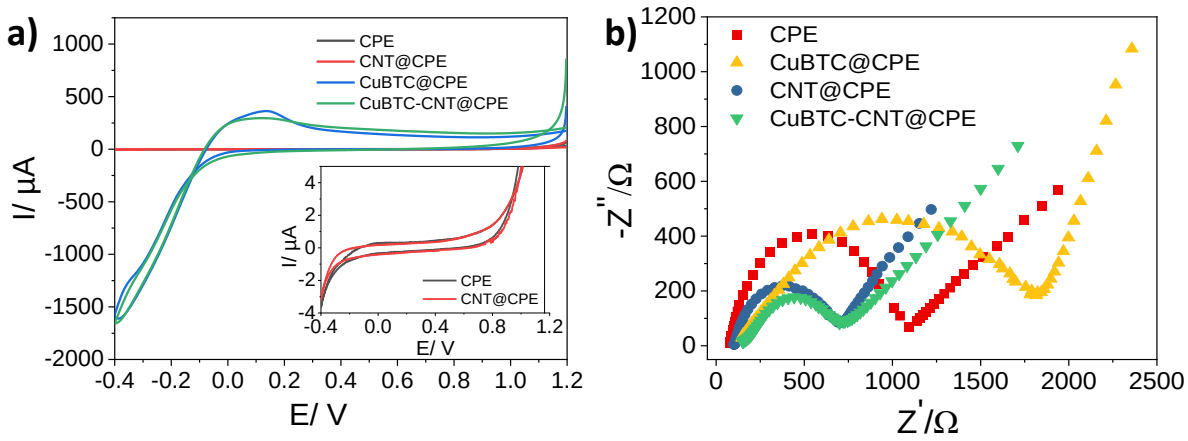
Ảnh SEM của bề mặt điện cực CuBTC-CNT@CPE (Hình 3.40) cho thấy rõ ràng sự hiện diện của cấu trúc tấm than chì. Hơn nữa, các ảnh SEM còn cho thấy sự hiện diện đáng chú ý của các hạt sáng màu, minh chứng cho sự tồn tại của tinh thể CuBTC trên bề mặt điện cực. Ở độ phóng đại 30,000 lần (Hình 3.40b), ảnh SEM của CuBTC-CNT@CPE cho thấy sự liên kết chặt chẽ giữa các ống nano cacbon và các hạt CuBTC phân tán giữa các tấm than chì. Hơn nữa, dữ liệu EDX mapping (Hình 3.40c) cho thấy sự phân bố đồng đều của các nguyên tố C, O và Cu trên bề mặt điện cực. Những quan sát này cho thấy vật liệu tổng hợp CuBTC-CNT đồng nhất đã được hình thành trên bề mặt điện cực CPE.

Đặc tính điện hoá của điện cực

Đặc tính điện hóa của các điện cực trong đệm PBS (pH = 7) đã được nghiên cứu bằng phương pháp quét CV. Hình 3.41a cho thấy các tính hiệu CV của điện cực CPE và CNT@CPE không hiển thị tín hiệu oxy hóa–khử trong phạm vi điện thế được nghiên cứu từ 1,2 V đến − 0,4 V. Ngược lại, trên các đường CV của điện cực được biến đổi bằng CuBTC (CuBTC@CPE và CuBTC-CNT@CPE), thể hiện một sự tăng mạnh dòng khử ở điện thế 0,0 V và một đỉnh oxy hóa ở khoảng 0,1 V trên nhánh quét anode. Các hiện tượng này tương ứng với quá trình khử Cu^{2+} nằm trong mạng tinh thể của CuBTC và quá trình oxy hóa trở lại Cu^{2+}.

Phổ tổng trở điện hóa được tiến hành trên các điện cực CPE trần và CNT@CPE, CuBTC@CPE và CuBTC-CNT@CPE. Biểu đồ Nyquist, minh họa trong Hình 3.41b, thể hiện các đặc điểm đặc trưng bao gồm một cung hình bán nguyệt và một đường thẳng tuyến tính. Hình bán nguyệt tương ứng với quá trình truyền điện tích, trong khi đoạn tuyến tính biểu thị quá trình khuếch tán. Dựa trên phân tích EIS, giá trị R_{ct} được tính cho CPE trần được tính là khoảng 1100 Ω, trong khi giá trị cho CPE được biến tính bằng CuBTC tăng lên gần 2000 Ω. Những dữ liệu này chỉ ra khả năng truyền electron trên bề mặt CuBTC@CPE thấp hơn so với điện cực CPE chưa sửa đổi. Kết quả này phù hợp với các báo cáo trước đây về độ dẫn điện hạn chế của CuBTC. Tuy nhiên, khi kết hợp CuBTC với CNT, giá trị R_{ct} của CuBTC-CNT@CPE là khoảng 577 Ω. Giá trị này giảm đáng kể so với CPE trần. Điều này là do sự có mặt của CNT-một chất dẫn điện tốt giúp cải thiện khả năng truyền điện tích trên bề mặt

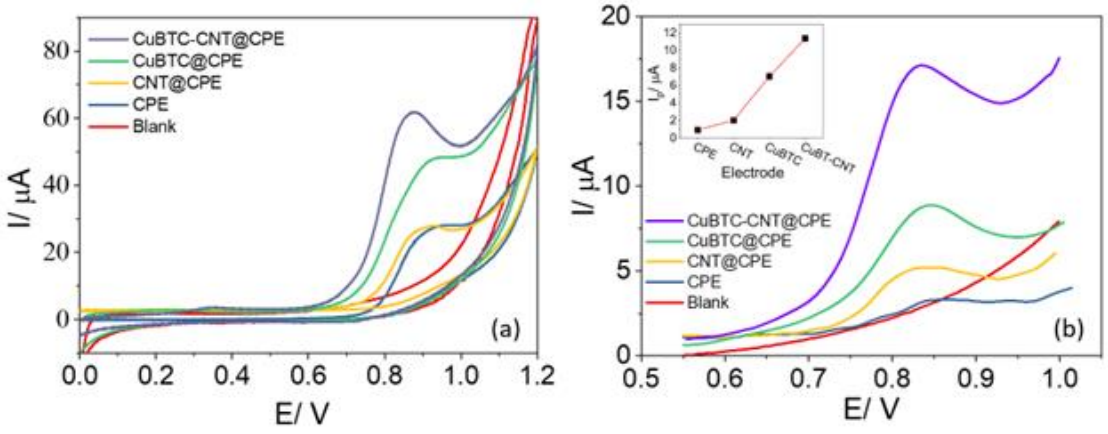
điện cực. Như vậy, tác động tương hỗ của các vật liệu CuBTC với đặc tính xốp, sự tồn tại của các nhóm chức COOH và CNT với đặc tính dẫn điện tốt, điện cực CuBTC-CNT@CPE có tiềm năng lớn trong việc làm tăng hiệu quả phân tích ENR.



Hình 3.41. a) Phản ứng oxi hóa khử của cặp Fe(III)/Fe(II) trên các điện cực, b) Phổ tổng trở điện hoá của các điện cực

b) Lựa chọn điện cực phù hợp cho phép đo điện hoá xác định ENR

Để nghiên cứu các tính chất điện hóa của ENR trên các điện cực, phép đo Volt–Ampere quét thế vòng được thực hiện trong dung dịch PBS (pH = 7) chứa 200 µM ENR với tốc độ quét cố định là 0,3 V/s từ 0,0 đến 1,2 V (Hình 3.42a).



Hình 3.42. a) Tín hiệu CV của CPE, CNT@CPE, CuBTC@CPE và CuBTC-CNT@CPE trong dung dịch PBS (pH 7,0) chứa 200 µM ENR ở tốc độ quét 0,3 V s.−1, b) biểu đồ volt-ampere sóng vuông của các điện cực trong dung dịch PBS (pH 7,0) chứa 0,5 µM ENR

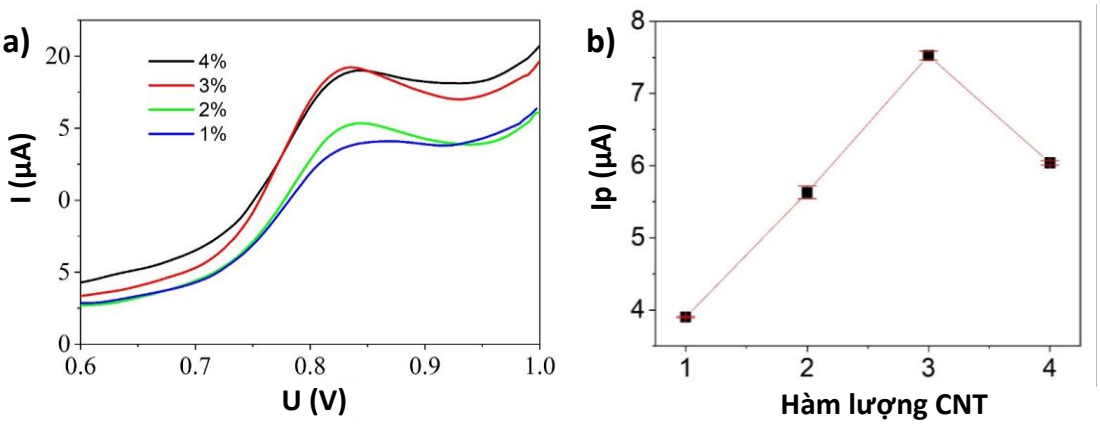
Kết quả thu được cho thấy quá trình oxy hóa của ENR trên các điện cực. Cụ thể, tín hiệu oxy hóa của ENR được quan sát thấy ở khoảng 0,9 V, trong khi không có đỉnh khử nào được thấy rõ theo hướng quét ngược. Đáng kể, tín hiệu oxy hóa ENR trên các điện cực được biến đổi bằng CuBTC tăng đáng kể và điện cực CuBTC-CNT@CPE cho tín hiệu cao nhất. Hơn nữa, trên các biểu đồ CV của các điện cực có kết hợp CNT, có một sự dịch chuyển về phía hướng âm của tín hiệu đỉnh ENR. Kết quả xác nhận khả năng của khung CuBTC trong việc làm giàu ENR thông qua quá trình hấp phụ và khả năng của CNT trong việc tăng cường tốc độ truyền điện tích trên bề mặt điện cực.

Nhằm cải thiện độ nhạy của phép phân tích ENR trên các điện cực biến tính, phương pháp Volt-Ampere quét thế sóng vuông (SWV) đã được sử dụng để ghi lại tín hiệu xác định ENR. Hình 3.42b minh họa các tín hiệu SWV thu được trên các điện cực khác nhau trong dung dịch PBS 0,1 M ở pH = 7 chứa 0,5 μM ENR với thời gian tích lũy là 120 giây. Hình chèn trong Hình 3.42b mô tả chiều cao đỉnh tín hiệu SWV của ENR trên các điện cực khác nhau. Đáng chú ý, các điện cực biến tính cho thấy cường độ dòng điện oxy hóa tăng đáng kể so với điện cực CPE trần. Dữ liệu thể hiện sự gia tăng về độ cao dòng điện cực đại lần lượt là 2,2, 7,7 và 12,5 lần đối với các điện cực biến tính bằng CNT, CuBTC và CuBTC-CNT composite. Những kết quả này xuất phát từ sự phân bố của CNT trên bề mặt điện cực, giúp tăng cường khả năng truyền điện tích của điện cực biến đổi CNT. Mặc dù CuBTC gây ra sự giảm nhẹ khả năng truyền điện tích của điện cực CPE, tín hiệu đỉnh oxy hóa ENR của điện cực CuBTC@CPE tăng đáng kể. Hiện tượng này có thể được giải thích bằng cấu trúc xốp và nhóm chức chứa oxy của CuBTC hỗ trợ sự tích tụ ENR trên bề mặt điện cực. Điều quan trọng là các đặc tính nổi bật này của CNT và CuBTC được duy trì trên điện cực CuBTC-CNT@CPE để tạo ra dòng điện có chiều cao đỉnh cao nhất. Hiện tượng này cho thấy sự hiệu quả của hiệu ứng hiệp đồng giữa CNT và CuBTC. Do đó điện cực CuBTC-CNT@CPE sẽ được sử dụng để phân tích ENR trong các thí nghiệm tiếp theo.

Hàm lượng CNT

Tác động của hàm lượng CNT trong thành phần vật liệu lên tín hiệu oxy hóa ENR đã được đánh giá bằng cách thay đổi hàm lượng CNT trong thành phần điện cực từ 1 đến 4%. Các tín hiệu SWV được minh họa trong Hình 3.43a.

Hình 3.43b cho thấy phản ứng dòng điện của điện cực tăng lên khi hàm lượng CNT tăng lên đến 3%. Dòng điện cực đại giảm khi hàm lượng CNT tiếp tục tăng lên 4%. Hiện tượng này có thể được giải thích do khi tăng hàm lượng CNT dẫn đến tăng khả năng truyền electron, giúp tăng cường phản ứng dòng điện trên bề mặt điện cực. Do đó khi tăng hàm lượng CNT từ 1% lên 3% cường độ dòng điện cực đại của tín hiệu ENR thu được tăng. Tuy nhiên khi hàm lượng CNT đạt mức 4%, lượng CNT trong điện cực quá lớn có thể bao phủ các vị trí hoạt động của CuBTC, dẫn đến giảm sự hấp phụ ENR trên bề mặt điện cực. Do đó, vật liệu tổng hợp chứa 10% CuBTC và 3% CNT đã được sử dụng để chế tạo điện cực cho các thí nghiệm tiếp theo.

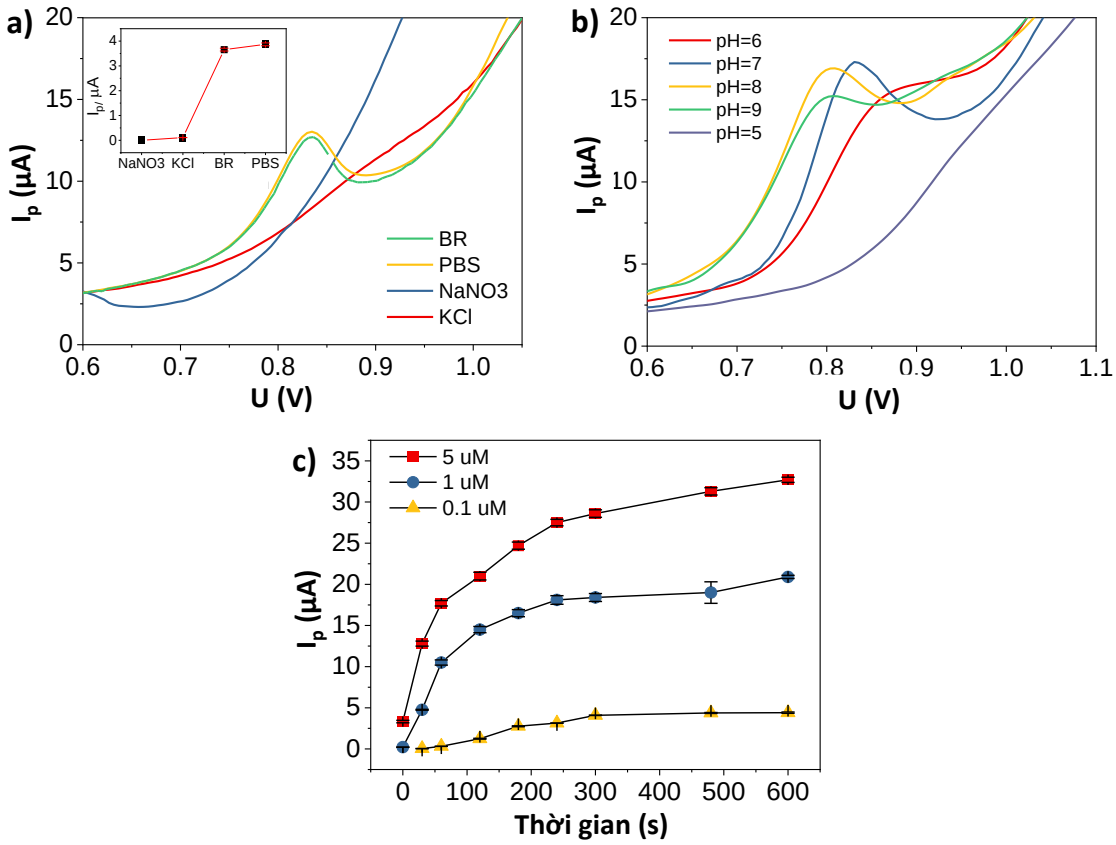


Hình 3.43. Tín hiệu SWVs và chiều cao đỉnh oxi hoá của điện cực CuBTC-CNT@CPE với các hàm lượng CNT từ 1-4%.

c) Tối ưu hoá các điều kiện phân tích

Dung dịch điện ly

Tác động của dung dịch điện ly, chẳng hạn như natri nitrat, kali clorua, PBS và đệm Britton–Robinson (B-R), lên tín hiệu ENR ở pH = 7 đã được nghiên cứu một cách có hệ thống. Kết quả thử nghiệm được trình bày trong Hình 3.44a cho thấy rằng các chất đệm natri nitrat và kali clorua không biểu hiện tín hiệu oxy hóa ENR rõ ràng. Ngược lại, cả đệm PBS và B-R đều biểu thị các đỉnh oxy hóa ENR rõ ràng xung quanh 0,83 V. Kết quả này này cho thấy rằng môi trường do đệm phosphate (PBS) và đệm Britton–Robinson (B-R) tạo ra có thể tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình oxy hóa điện ENR hiệu quả trên bề mặt điện cực. Đáng chú ý, PBS cho thấy dòng điện đỉnh ENR cao nhất; do đó, PBS sẽ được sử dụng làm chất điện phân hỗ trợ tối ưu để tăng cường độ nhạy của phân tích điện hóa ENR



Hình 3.44. Tín hiệu SWV của ENR trên điện cực CuBTC-CNT@CPE trong các điều kiện khác nhau

Độ pH

Để nghiên cứu ảnh hưởng của độ pH dung dịch điện ly lên tín hiệu ENR, các dung dịch PBS với pH từ 5 đến 9 đã được sử dụng làm chất điện phân hỗ trợ. Hình 3.44b cho thấy cường độ dòng cực đại tăng dần khi pH tăng từ 5 đến 7 và giảm khi pH đạt 8. Những phát hiện này chỉ ra rằng pH = 7 là tối ưu cho quá trình oxy hóa ENR.

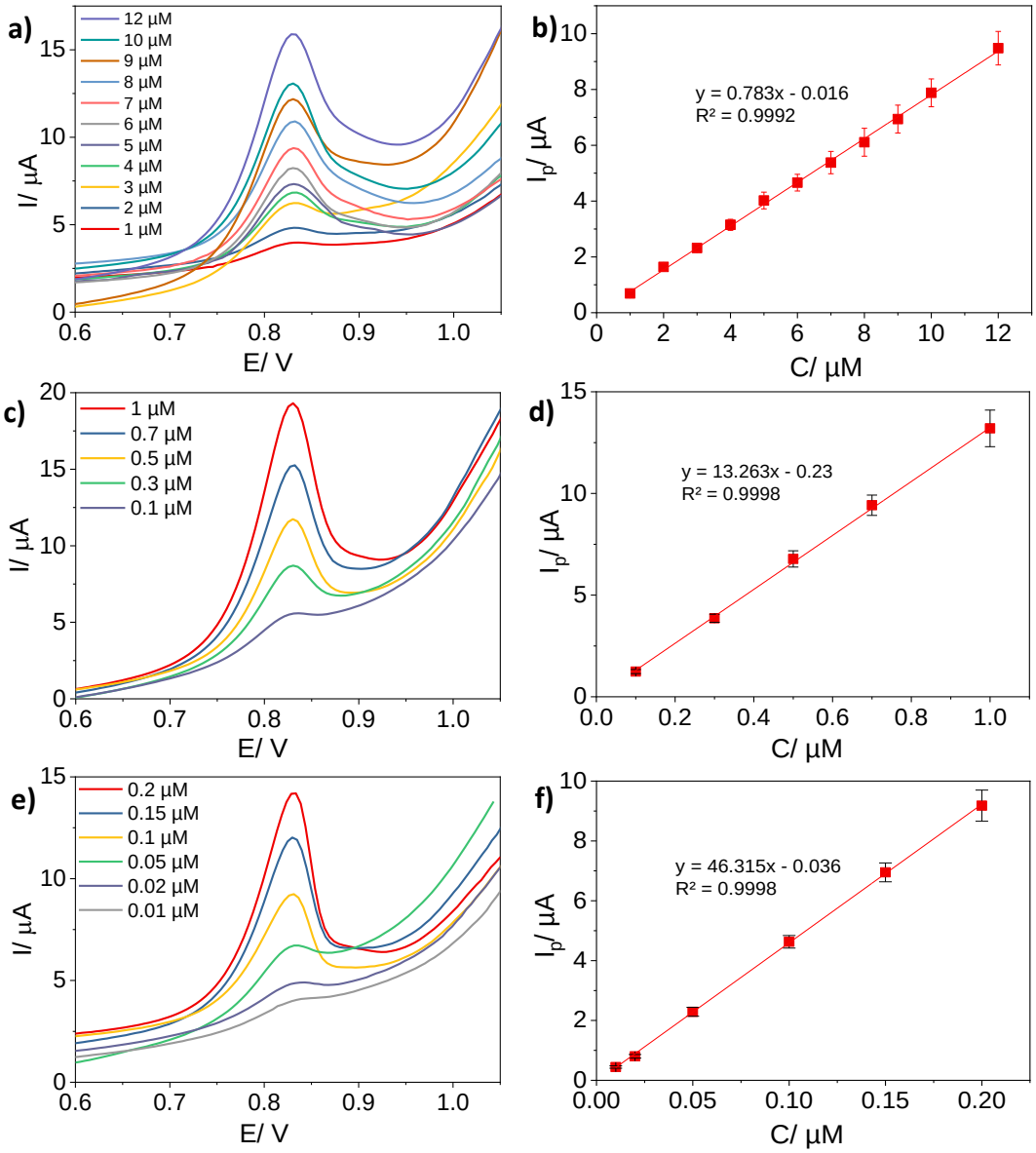
Thời gian tích lũy

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ làm giàu ENR đáng kể đến tín hiệu đã được đánh giá ở các nồng độ 5 μM, 1 μM và 0,1 μM trong dung dịch PBS ở pH = 7. Kết quả trong Hình 3.44c cho thấy đối với nồng độ 1 μM và 5 μM, dòng điện đỉnh tăng nhanh trong 180 giây đầu tiên, sau đó tăng chậm hơn đến 600 giây. Điều này có thể do điện cực gần đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Ngược lại, tín hiệu đỉnh ở nồng độ thấp 0,1 μM tăng dần khi t_{acc} tăng. Do đó, thời gian tích lũy 0 giây và 90 giây được chọn cho nồng độ ENR cao hơn 1 μM và 0,1

μM, trong khi thời gian tích lũy 300 giây được sử dụng cho các dung dịch có nồng độ thấp hơn.

d) Đường chuẩn giữa tín hiệu điện hoá và nồng độ ENR

Khả năng ứng dụng của CuBTC-CNT@CPE để định lượng ENR đã được nghiên cứu bằng cách xây dựng các đường chuẩn giữa dòng điện cực đại của tín hiệu SWV và nồng độ của các dung dịch ENR chuẩn.



Hình 3.45. Đường chuẩn của các điện cực CuBTC-CNT@CPE trong ba phạm vi nồng độ ENR: a) 1–12 μM, b) 0,1–1,0 μM và c) 0,01–0,20 μM

Các tín hiệu SWV cho ba phạm vi nồng độ với ba thời gian tích lũy khác nhau là 0 giây, 90 giây và 300 giây (1–12 μM, 0,1–1,0 μM và 0,01–0,20 μM) được trình bày trong Hình 3.45 a,c,d. Kết quả cho thấy rằng phản ứng của dòng

điện cực đại oxy hóa tăng dần đối với nồng độ ENR. Đối với nồng độ từ 1 đến 12 µM, có mối quan hệ tuyến tính rõ ràng giữa các giá trị dòng điện oxy hóa cực đại thu được mà không tích lũy và nồng độ ENR (Hình 3.45b). Ở thời gian tích lũy 0 giây mối quan hệ giữa nồng độ ENR và tín hiệu điện hoá được mô tả rõ ràng bằng hồi quy tuyến tính y = 0,783x – 0,016 với hệ số xác định R^2 = 0,9992.

Với nồng độ từ 0,1 đến 1 µM, sử dụng thời gian tích lũy 90 giây, mối tương quan giữa dòng điện cực đại và nồng độ ENR được thể hiện qua phương trình hồi quy tuyến tính y = 13,263x – 0.23 với hệ số xác định cao R^2 = 0,9995 (Hình 3.45d).

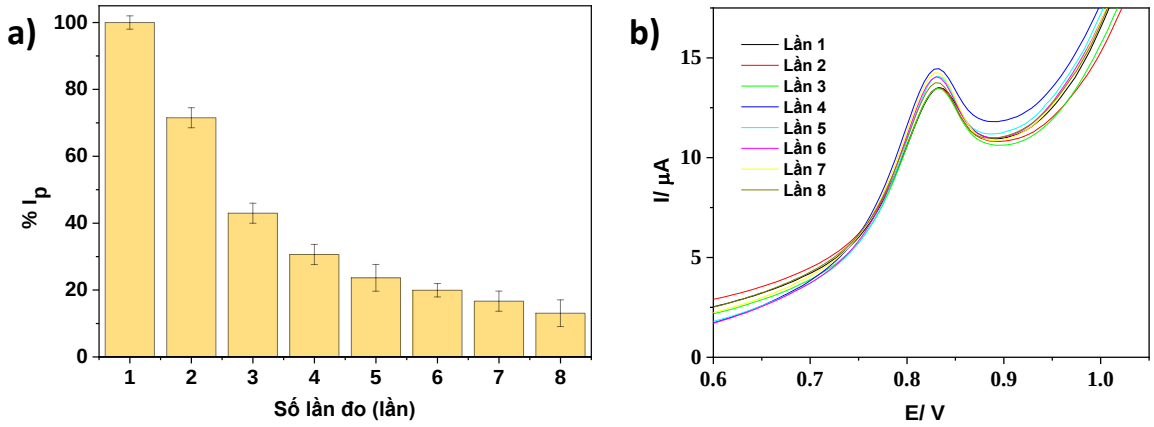
Ngoài ra, đối với nồng độ thấp hơn (từ 0,01 đến 0,2 µM), mối quan hệ giữa dòng điện cực đại thu được sau thời gian tích lũy 300 giây và nồng độ ENR được thể hiện rõ bằng một công thức hồi quy tuyến tính y = 46,315x – 0,036 với R^2 = 0,9998 (Hình 3.45f). Trong phạm vi này giá trị LOD và LOQ của cảm biến trong phép phân tích ENR được xác định là 0,003 µM và 0,009 µM. Kết quả này thấp hơn hoặc tương đương so với các công trình công bố về cảm biến điện hoá phát hiện ENR gần đây Bảng 3.8.

Bảng 3.8. Một số công trình công bố về cảm biến điện hoá phát hiện ENR

Điện cực	**Phương pháp**	**Khoảng tuyến tính (µM)**	**LOD (µM)**	**TLTK**
MWCNT-COOH-RGO	SWV	0,5-55	0,23	[102]
MIPs/SPE	SWV	10 - 100	20	[103]
SPdCEs	DPV	0,014 – 0,028	0,008	[104]
o*v*-NiO NPKs	CV	0,001 – 0,15	$0,12\times10^{-3}$	[105]
CoCH-6 h/GCE	CA	0,5-65	0,1	[106]
$CaWO_4$/RGO	SWV	0,001÷115	0,021	[56]
Cu-BTC/CNT	SWV	0,01-12	0,003	**Nghiên cứu này**

e) Khả năng tái lặp, độ lặp lại và tính chọn lọc của điện cực

Khả năng lặp lại của điện cực CuBTC-CNT@CPE được khảo sát qua tám phép đo ENR liên tiếp mà không làm mới bề mặt điện cực. Hình 3.46a cho thấy tín hiệu SWV giảm 85% do tích tụ sản phẩm oxy hóa của ENR, cản trở các vị trí hoạt động điện và giảm phản ứng ENR. Do đó, cần làm mới bề mặt điện cực sau mỗi phép đo hoặc sử dụng điện cực riêng biệt để đảm bảo kết quả chính xác. Để đánh giá khả năng tái lặp, tín hiệu ENR được đo trên mười điện cực CuBTC-CNT@CPE khác nhau với cùng dung dịch ENR 0,5 µM trong PBS 0,1 M (pH = 7,0). Hình 3.46b cho thấy sự khác biệt không đáng kể giữa các tín hiệu SWV, với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của cường độ dòng cực đại là 4,42%, biểu thị độ tái lặp và độ tin cậy cao của các điện cực này



Hình 3.46. a) Độ lặp lại và b) độ tái lặp của điện cực CuBTC-CNT@CPE

f) Phát hiện và định lượng ENR trong mẫu thực

CuBTC-CNT@CPE được sử dụng để đánh giá nồng độ ENR trong nhiều mẫu thực tế khác nhau, bao gồm nước máy, nước mặt ở Hồ Tây, nước biển và nước tiểu mô phỏng. Kết quả phân tích thu được bằng cách sử dụng phương pháp thêm chuẩn (Bảng 3.9). Trong các mẫu nước máy và nước mặt Hồ Tây, tại nồng độ ENR 0,2 µM và 0,3 µM cho thấy độ thu hồi từ 99,0% đến 101,5%. Mẫu nước biển ở nồng độ ENR 0,1 µM cho thấy độ thu hồi là 99,0%. Các giá trị này phù hợp với các tiêu chuẩn AOAC ở nồng độ đã đo. Giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) dưới 5%, cho thấy độ tin cậy cao trong phép phân tích. Những phát hiện này nhấn mạnh độ chính xác và hiệu quả của phương pháp điện hóa sử dụng điện cực CuBTC-CNT@CPE để phát hiện ENR trong phân tích mẫu thực.

Bảng 3.9. Kết quả phân tích ENR trong mẫu thực của cảm biến điện hoá sử dụng điện cực CuBTC-CNT@CPE

Mẫu	Nồng độ pha (µM)	Nồng độ phát hiện (µM)	Độ thu hồi (%)	RSD (%)
Nước máy	0,2	0,203	101,5	2,07
	0,3	0,299	99,7	2,60
Nước Hồ Tây	0,2	0,198	99,0	2,28
	0,3	0,302	100,7	2,88
Nước biển Hạ Long	0,1	0,099	99,0	3,57

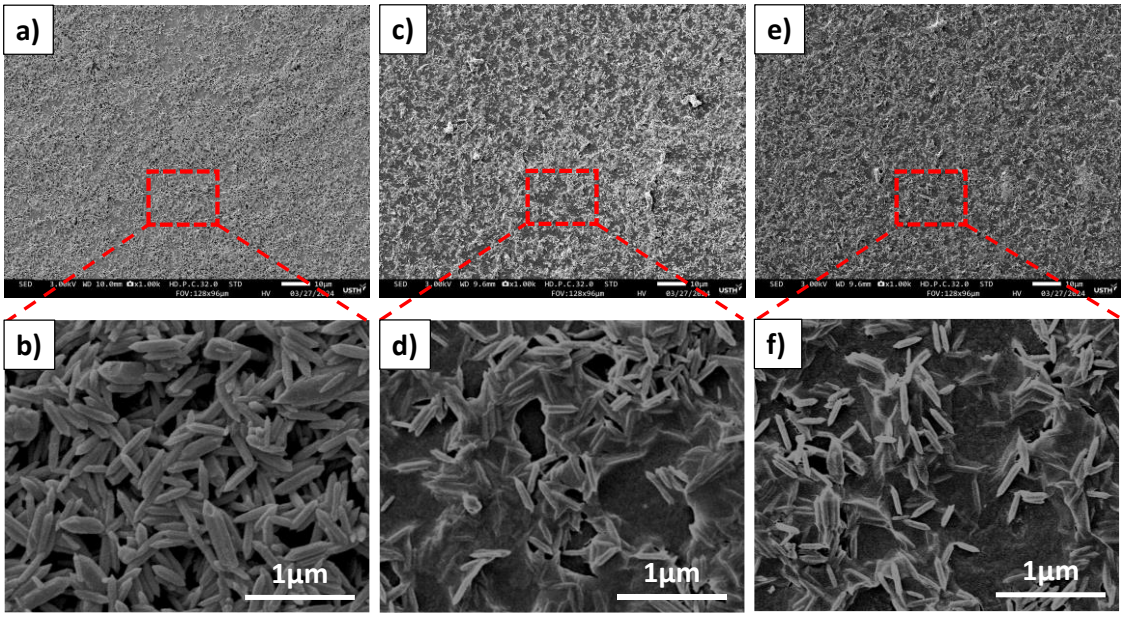
3.3.1.3. Đánh giá, so sánh hai loại điện cực dùng trong phân tích thuốc kháng sinh ENR

Cả hai loại điện cực rCNT/GCE và CuBTC-CNT@CPE đều cho thấy hiệu quả trong phân tích ENR, với giới hạn phát hiện lần lượt là 0,002 và 0,003 µM. Tuy nhiên, điện cực CuBTC-CNT@CPE có nhược điểm là độ lặp lại thấp, cần làm mới bề mặt sau mỗi phép đo. Ngược lại, điện cực rCNT/GCE có nhược điểm ở quy trình chế tạo tốn nhiều thời gian hơn so với điện cực CuBTC-CNT@CPE. Do đó, tùy vào mục đích sử dụng cụ thể, các điện cực sẽ được ứng dụng phù hợp.

3.3.2. Cảm biến điện hoá phát hiện Pb^{2+} dựa trên điện cực điện cực rGO/FeMg-BDC

3.3.2.1. Tính chất điện cực rGO/FeMg-BDC

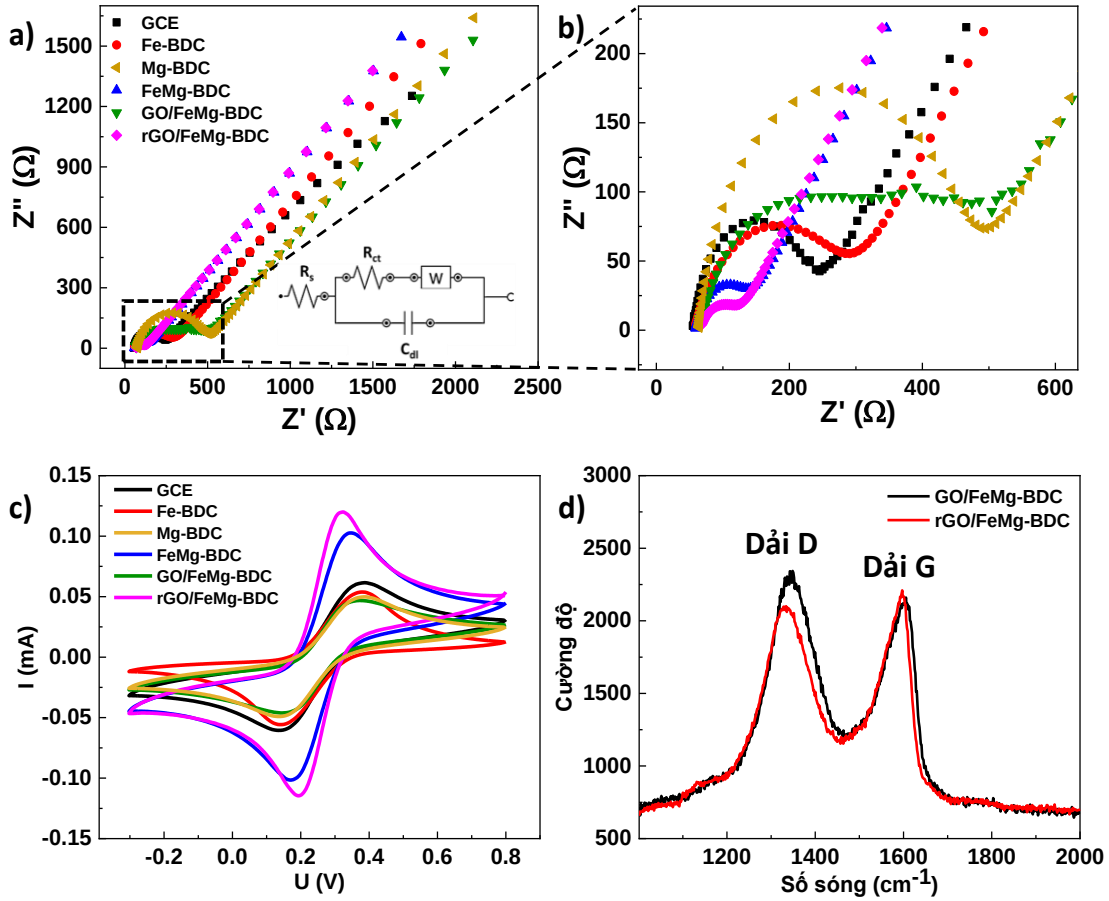
Hình thái bề mặt của các điện cực FeMg-BDC, GO/FeMg-BDC và rGO/FeMg-BDC được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (Hình 3.47). Hình 3.47 cho thấy cấu trúc và hình dạng tinh thể của MOF vẫn giữ nguyên, và vật liệu được phân bố đồng đều trên bề mặt các điện cực. Hình 3.47c,d cho thấy lớp GO hiện diện trên bề mặt MOF ở các điện cực GO/FeMg-BDC và rGO/FeMg-BDC. Ngoài ra, hình thái bề mặt của điện cực rGO/FeMg-BDC tương tự như điện cực GO/FeMg-BDC, chứng tỏ quá trình khử điện hóa không ảnh hưởng đến lớp vật liệu.



Hình 3.47. Ảnh FESEM bề mặt điện cực: (a, b) FeMg-BDC; (b, c) GO/FeMg-BDC và (e, f) rGO/FeMg-BDC

Phổ tổng trở điện hóa (EIS) là một công cụ tiện lợi và hữu ích có thể được sử dụng để đánh giá khả năng truyền electron của bề mặt điện cực. Trong nghiên cứu này, EIS của GCE trần và các điện cực biến tính được thực hiện trong dung dịch PBS 0,1 M chứa 5 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. Biểu đồ Nyquist của các điện cực được thể hiện trong Hình 3.48a, b. Tổng trở của điện cực tương đương với sự kết hợp của R_{ct} nối tiếp với trở kháng Warburg (Z_w) và cả hai thường song song với điện dung lớp kép (C_{dl}). Theo phân tích EIS, giá trị R_{ct} của GCE là 180 Ω. Sau khi biến tính bằng MOF đơn kim loại, giá trị R_{ct} của các điện cực Fe-BDC và Mg-BDC tăng lên lần lượt là 229 Ω và 398 Ω, cho thấy MOF đơn kim loại làm giảm khả năng truyền điện tích do độ dẫn điện thấp. Ngược lại, điện cực FeMg-BDC có R_{ct} thấp hơn đáng kể so với GCE (~70 Ω), chứng tỏ MOF lưỡng kim có độ dẫn điện tốt hơn so với các MOF đơn kim, phù hợp với các nghiên cứu đã công bố trước đây [13, 107, 108].

Giá trị R_{ct} của GO/FeMg-BDC là 295 Ω, cao hơn so với FeMg-BDC, có thể do các khiếm khuyết trong cấu trúc lớp của GO làm gián đoạn quá trình truyền điện tử. Trong khi đó, điện cực rGO/FeMg-BDC/GCE có giá trị R_{ct} thấp nhất (55,7 Ω). Hiện tượng này có thể giải thích do quá trình khử GO đã giúp tái tạo các liên kết liên hợp, loại bỏ các khiếm khuyết cấu trúc, giúp cho điện cực rGO/FeMg-BDC có khả năng truyền điện tích vượt trội so với các điện cực khác.

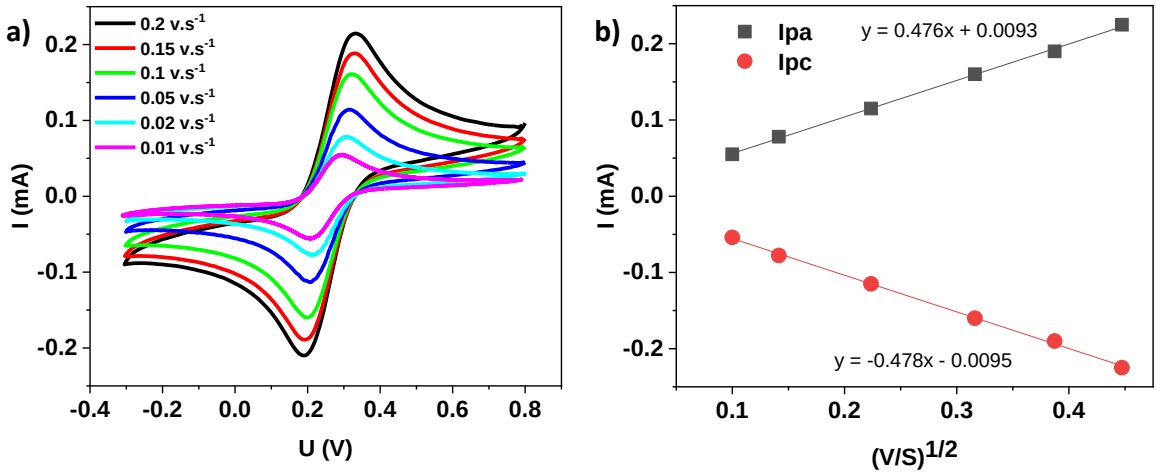


Hình 3.48. (a, b) Phổ tổng trở điện hoá của các điện cực, c) Phản ứng oxi hóa khử của cặp Fe(III)/Fe(II) trên các điện cực, d) Phổ Raman của các vật liệu điện cực

Kết quả CV được chỉ ra trong Hình 3.48c, các điện cực Fe-BDC, Mg-BDC và GO/FeMg-BDC cho thấy giá trị dòng điện đỉnh oxy hóa khử thấp hơn và giá trị tách đỉnh-đỉnh (ΔE_p) rộng hơn GCE. Hiện tượng này được giải thích là do độ dẫn điện yếu của MOF kim loại đơn và các khuyết tật trên cấu trúc GO. Trong khi đó, điện cực FeMg-BDC có giá trị ΔEp thấp hơn và giá trị Ip cao hơn so với GCE và GCE được biến tính bằng MOF đơn kim loại. Kết quả này một lần nữa khẳng định khả năng dẫn điện và xúc tác điện tuyệt vời của MOF lưỡng kim loại kép so với MOF đơn kim loại. Điện cực rGO/FeMg-BDC có giá trị dòng điện đỉnh oxy hóa khử cao nhất và giá trị tách đỉnh-đỉnh thấp nhất so với GCE trần và các GCE được biến tính khác. Kết quả này phù hợp với EIS và chứng minh thêm rằng FeMg-BDC và rGO đã tạo ra hiệu ứng hiệp đồng để tăng tốc độ truyền electron trên bề mặt điện cực.

Để hiểu rõ hơn về hoạt động điện hóa của rGO/FeMg-BDC/GCE, các

phép đo CV đã được tiến hành ở nhiều tốc độ quét khác nhau (Hình 3.49). Hình 3.49b cho thấy sự gia tăng tuyến tính của dòng điện cực đại theo căn bậc hai của tốc độ quét, chứng minh khả năng hoạt động điện hóa tốt của điện cực. Dựa trên kết quả này, diện tích bề mặt hoạt động điện hóa đã được xác định bằng phương trình Randles-Sevcik (I). Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa thu được của GCE, Fe-BDC, Mg-BDC, FeMg-BDC, GO/FeMg-BDC và rGO/FeMg-BDC lần lượt được là 0,07; 0,055; 0,059; 0,12; 0,046 và 0,14 cm^2.



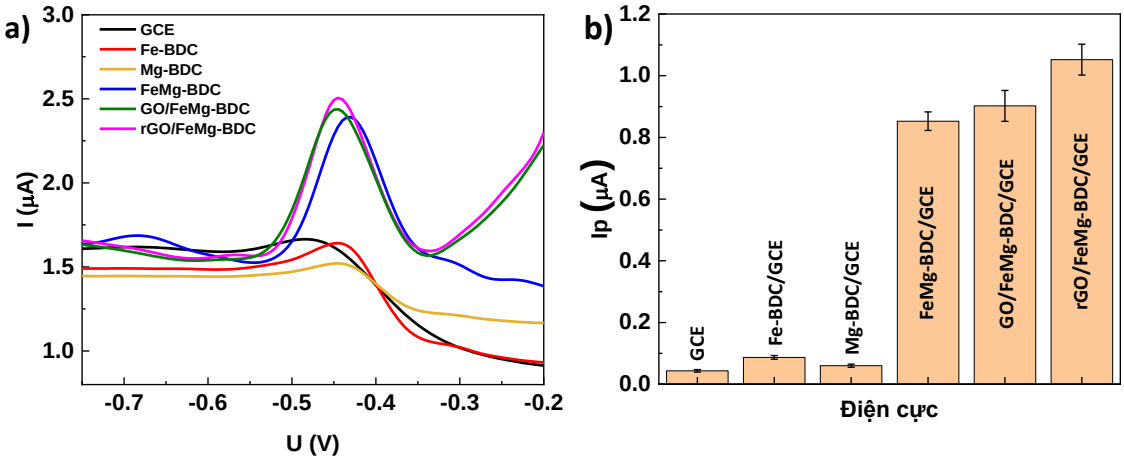
Hình 3.49. Phản ứng oxi hóa khử của cặp Fe(III)/Fe(II) trên điện cực rGO/FeMg-BDC với các tốc độ quét thế khác nhau

Để làm sáng tỏ kết quả thu được và tác dụng của quá trình khử điện hóa phổ Raman đã được sử dụng để phân tích vật liệu trên các điện cực GO/FeMg-BDC và rGO/FeMg-BDC. Dải G, đặc trưng cho các hệ cacbon sp^2, phát sinh từ dao động kéo căng liên kết C-C, trong khi dải D phản ánh các khuyết tật cấu trúc và sự mất trật tự trong mạng graphene.

Phổ Raman thể hiện vị trí dải G ở 1606 cm^{-1} và 1594 cm^{-1}, dải D xuất hiện ở 1348 cm^{-1} và 1336 cm^{-1} đối với GO/Fe-Mg-BDC và rGO/Fe-Mg-BDC. Đáng chú ý, tỷ lệ ID/IG giảm từ 1,1 (GO/FeMg-BDC) xuống 0,9 (rGO/FeMg-BDC) xác nhận việc loại bỏ thành công một phần đáng kể các nhóm chức chứa oxy và hình thành các miền sp^2 mới khi khử [109] (Hình 3.48d). Do đó, điện cực rGO/FeMg-BDC có diện tích bề mặt hoạt động điện hóa lớn và khả năng truyền điện tích vượt trội hơn GO/FeMg-BDC cũng như các điện cực khác. Đồng thời, điện cực rGO/FeMg-BDC cũng cho thấy tiềm năng ứng dụng trong việc phát triển các cảm biến điện hóa để phát hiện ion chì.

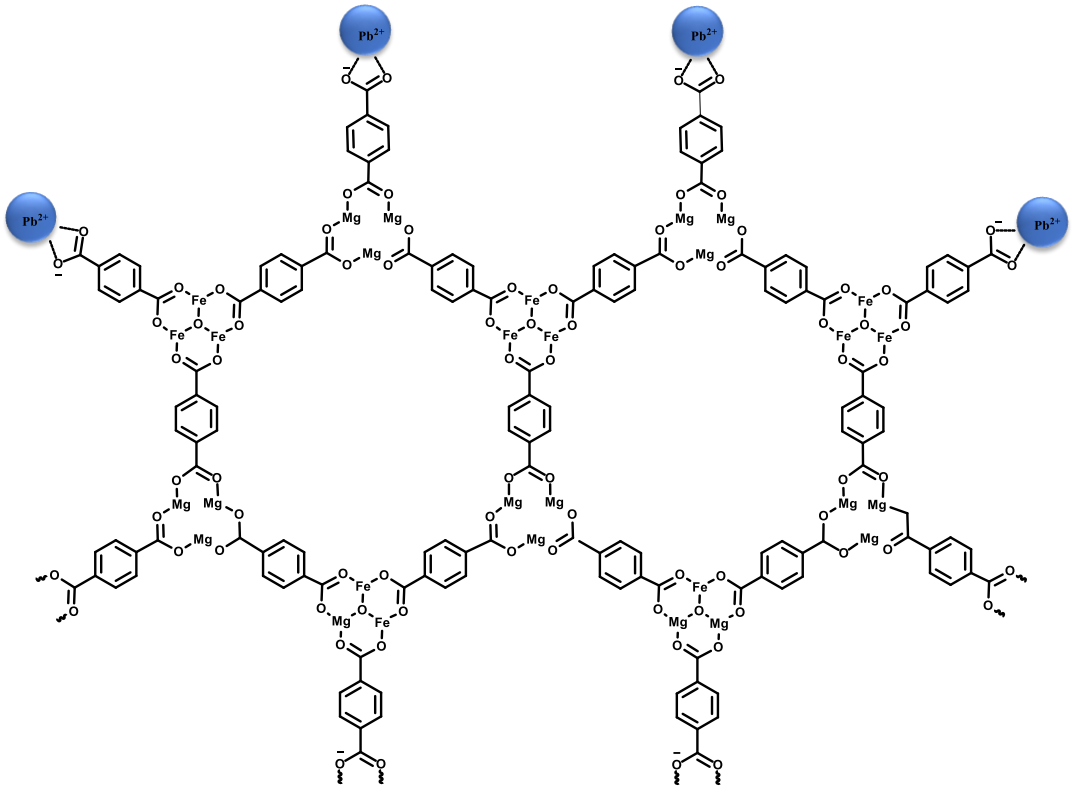
3.3.2.2. Lựa chọn điện cực phù hợp cho phép đo điện hoá xác định Pb^{2+}

Hình 3.50 thể hiện phép đo Volt-Ampere quét sóng vuông hòa tan anot (SWASV) đã được ghi lại cho các điện cực khác nhau. Như trong Hình 3.50, một đỉnh oxy hóa đối với Pb xuất hiện ở khoảng -0,43 V. Cơ chế phát hiện điện hóa Pb^{2+} trong dung dịch nước được đề xuất như sau: Đầu tiên, các ion Pb^{2+} được hấp phụ lên bề mặt MOF do tương tác tĩnh điện giữa các ion Pb^{2+} tích điện dương và các nhóm cacboxylic tích điện âm của MOF (Hình 3.51). Tiếp theo, các ion Pb^{2+} được hấp phụ được khử điện hóa thành Pb kim loại trên bề mặt điện cực. Cuối cùng, thế trong hệ được quét theo chiều anot để ghi tín hiệu đặc trưng của phản ứng oxy hóa Pb trở lại thành Pb^{2+}.



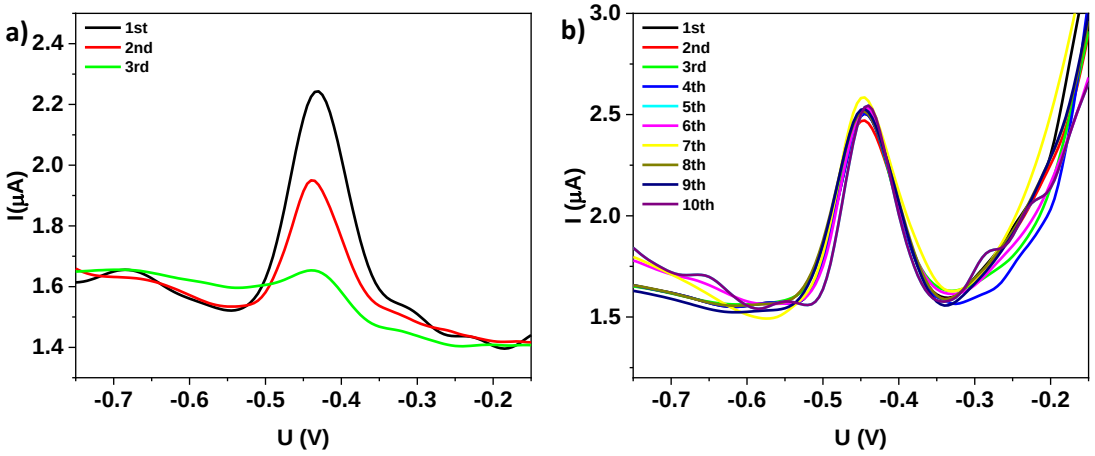
Hình 3.50. a) Tín hiệu SWASV và b) biểu đồ cột thể hiện dòng điện cực đại tại các điện cực khác nhau trong dung dịch đệm KCl 0,1 M (KBS) pH = 3 chứa 1 µg/L Pb^{2+} và thời gian tích lũy là 120 giây

Kết quả phân tích điện hoá trong Hình 3.50 cho thấy, GCE cho thấy đỉnh dòng điện thấp nhất. Trong trường hợp của Fe-BDC và Mg-BDC, mặc dù khả năng truyền điện tích giảm nhẹ, sự hiện diện của các nhóm chức chứa oxy và cấu trúc xốp trong MOF đã tăng cường khả năng hấp phụ Pb^{2+} trong quá trình tích lũy. Do đó, tín hiệu điện hóa thu được tốt hơn tín hiệu của GCE thông thường. Đối với điện cực FeMg-BDC, đỉnh oxy hóa thu được cao hơn gần 8 lần so với GCE biến tính với MOF đơn kim của FeBDC và MgBDC. Những phát hiện này đưa ra bằng chứng thuyết phục về khả năng phát hiện Pb^{2+} của MOF lưỡng kim so với MOF đơn kim loại. Điện cực rGO/FeMg-BDC thể hiện đỉnh tín hiệu điện hóa cao nhất cho thấy hiệu quả của hiệu ứng hiệp đồng giữa rGO và MOF lưỡng kim mang lại.



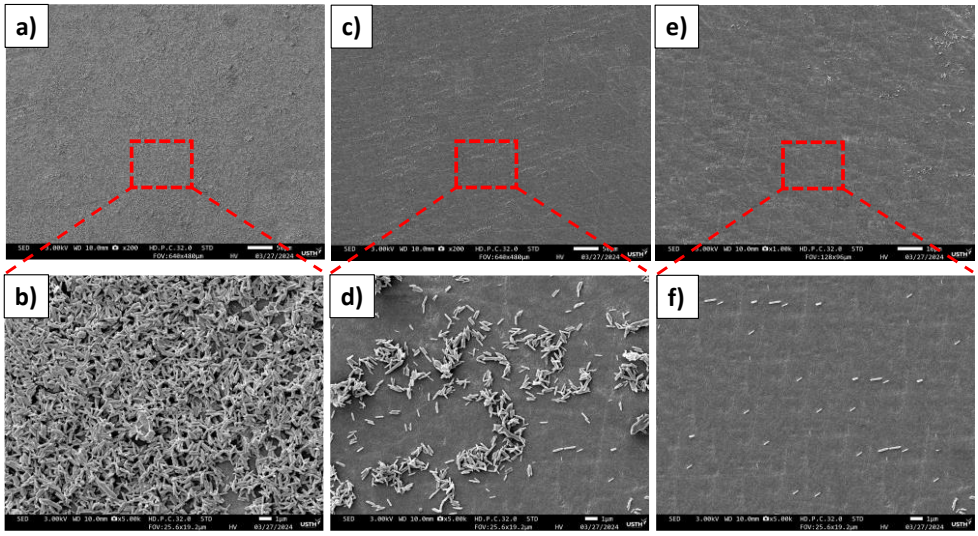
Hình 3.51. Cơ chế hấp phụ Pb^{2+} lên bề mặt FeMg-BDC

Đối với điện cực GO/FeMg-BDC, mặc dù khả năng truyền điện tích của điện cực GO/FeMg-BDC bị hạn chế, nhưng kết quả phân tích Pb^{2+} cho thấy hiệu suất cao. Hiện tượng này có thể là do sự khử một phần GO thành rGO trong bước tích lũy ở -0,8 V. Tuy nhiên, sự cạnh tranh giữa quá trình khử GO và lắng đọng Pb^{2+} có thể đã cản trở quá trình khử GO khiến cho GO chưa được khử hoàn toàn. Do đó, giá trị đỉnh tín hiệu thu được thấp hơn của điện cực rGO/FeMg-BDC.



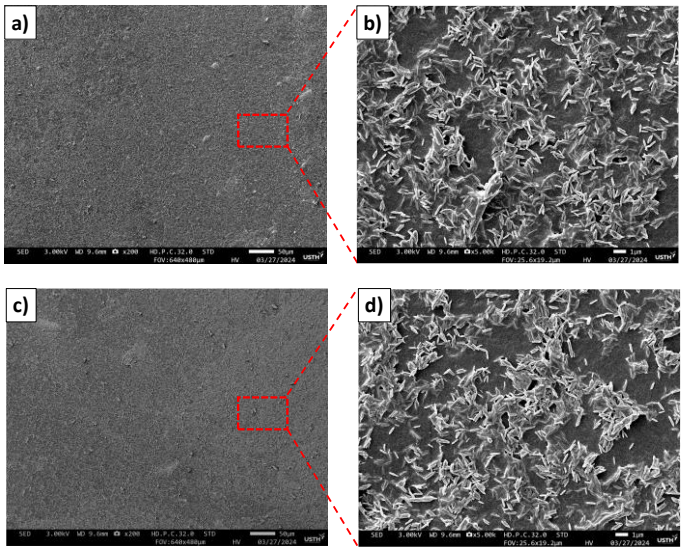
Hình 3.52. Tín hiệu điện hoá của Pb trên điện cực a) FeMg-BDC và b) rGO/FeMg-BDC sau các lần đo

Độ bền của điện cực FeMg-BDC và rGO/FeMg-BDC cũng được nghiên cứu (Hình 3.52). Tín hiệu điện hóa của điện cực FeMg-BDC giảm đáng kể sau mỗi lần đo. Ngược lại, tín hiệu điện hóa của điện cực rGO/FeMg-BDC vẫn không thay đổi sau 10 lần đo liên tiếp.



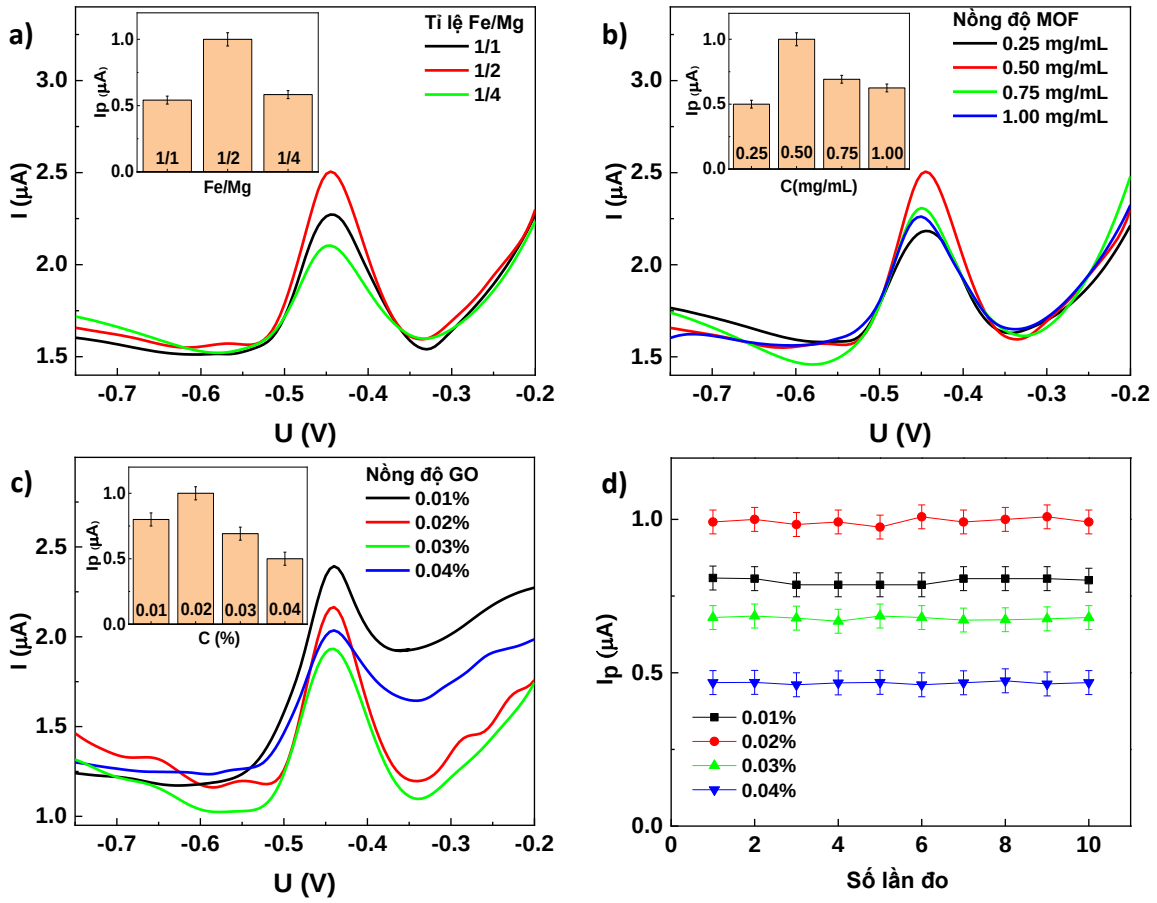
Hình 3.53. Hình ảnh SEM của bề mặt điện cực FeMg-BDC (a, b) trước và (c, d) sau phép đo đầu tiên, (e, f) sau phép đo thứ ba

Để giải thích hiện tượng trên, bề mặt điện cực trước và sau khi phân tích Pb^{2+} được nghiên cứu bằng hình ảnh SEM. Sau lần đo đầu tiên, hầu hết lớp vật liệu trên bề mặt điện cực FeMg-BDC bị phá hủy (Hình 3.53), và sau lần đo thứ ba, lớp vật liệu gần như bị phá hủy hoàn toàn. Hiện tượng này giải thích tại sao tín hiệu điện hóa giảm đáng kể.



Hình 3.54. Hình ảnh SEM của bề mặt điện cực rGO/FeMg-BDC (a, b) trước và (c, d) sau 10 lần đo

Trong khi đó, đối với điện cực rGO/FeMg-BDC, lớp vật liệu trên bề mặt điện cực vẫn bền sau 10 lần đo (Hình 3.54), phù hợp với tín hiệu điện hóa thu được. Kết quả này cho thấy hiệu quả của lớp rGO trên điện cực bề mặt. Khi kết hợp với MOF lưỡng kim, rGO hoạt động như một lớp màng bảo vệ mỏng, che chắn lớp vật liệu bên dưới khỏi các tác động bên ngoài trong quá trình phân tích [110]. Dựa trên các kết quả thu được, có thể kết luận rằng rGO/FeMg-BDC là điện cực phù hợp nhất để phân tích Pb^{2+}.



Hình 3.55. Tín hiệu SWASV trên điện cựu rGO/FeMg-BDC với: a) các tỉ lệ Fe/Mg khác nhau, b) các nồng độ FeMg-BDC khác nhau và c) các nồng độ GO khác nhau. (Hình chèn) biểu độ cột thể hiện chiều cao đỉnh tín hiệu điện hoá tương ứng. d) Cường độ dòng cực đại trên điện cực rGO/FeMg-BDC với các nồng độ GO khác nhau qua 10 lần đo liên tiếp. Tất cả các phép đo được thực hiện trong dung dịch điện ly KCl-HCl 0,1 M chứa 1 µg/L Pb^{2+}

Ảnh hưởng của tỷ lệ Fe/Mg trong MOF lưỡng kim

Tín hiệu SWASV được ghi lại trên điện cực rGO/Fe-Mg-BDC với các tỷ lệ Fe/Mg khác nhau (Hình 3.55a). Kết quả tín hiệu điện hóa chỉ ra rằng điện

cực sử dụng MOF lưỡng kim với tỷ lệ Fe/Mg là 1/2 cho tín hiệu điện hóa cao nhất, tiếp theo là tỷ lệ lần lượt là 1/1 và 1/4. Kết quả này được giải thích dựa trên diện tích bề mặt vật liệu điện cực (Mục 3.1.5.2), chứng minh mối tương quan trực tiếp giữa diện tích bề mặt của vật liệu MOF và tín hiệu điện hóa của điện cực. Vật liệu có diện tích bề mặt lớn hơn cho thấy khả năng tích luỹ ion Pb^{2+} tốt hơn nên cường độ dòng điện cực đại thu được cao hơn. Do đó, Fe-Mg-BDC với tỷ lệ Fe/Mg = 1/2 là tối ưu để chế tạo điện cực.

Ảnh hưởng của nồng độ FeMg-BDC(1/2)

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ FeMg-BDC lên khả năng phân tích Pb^{2+} của điện cực rGO/FeMg-BDC, các điện cực được chuẩn bị bằng cách sử dụng các dung dịch có nồng độ FeMg-BDC(1/2) khác nhau: 0,25, 0,5, 0,75 và 1 mg/mL (Hình 3.55b). Chiều cao đỉnh tín hiệu oxy hóa Pb trên điện cực rGO/FeM-BDC tăng khi nồng độ MOF tăng và đạt cực đại ở nồng độ 0,5 mg/mL. Sau đó, khi tiếp tục tăng, tín hiệu điện hóa thu được giảm dần. Kết quả thu được có được giải thích như sau: Ban đầu, khi nồng độ MOF tăng, diện tích hoạt động điện hoá của điện cực tăng do FeMg-BDC có diện tích bề mặt lớn. Diện tích bề mặt tăng tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ Pb^{2+}, dẫn đến tín hiệu điện hóa được tăng cường. Tuy nhiên, khi vượt quá nồng độ tối ưu (0,5mg/mL), lớp MOF hình thành trên bề mặt điện cực quá dày sẽ cản trở sự truyền điện tích trên bề mặt điện cực, dẫn đến tín hiệu điện hóa giảm dần.

Ảnh hưởng của nồng độ GO

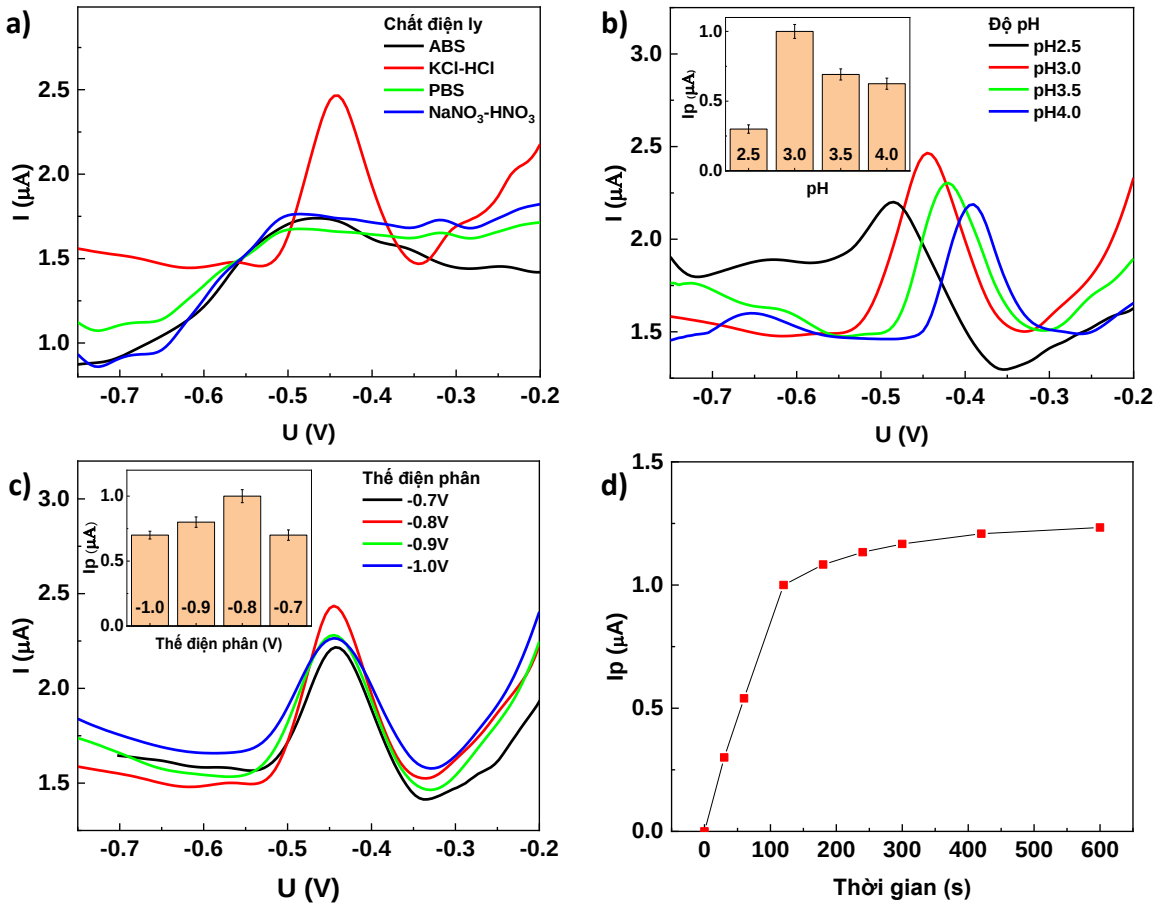
Ảnh hưởng của nồng độ GO lên khả năng phân tích Pb^{2+} của điện cực rGO/FeMg-BDC cũng được nghiên cứu. Các điện cực được chuẩn bị bằng cách sử dụng các dung dịch có nồng độ trọng lượng GO khác nhau (0,01%, 0,02%, 0,03% và 0,04% w/w). Khi phân tích sự phụ thuộc của dòng điện cực đại vào nồng độ GO (hình chèn 3.55c), có thể thấy rằng chiều cao đỉnh tín hiệu trên điện cực rGO/FeMg-BDC tăng khi nồng độ GO tăng, đạt giá trị cao nhất ở 0,02% GO. Dòng điện cực đại giảm dần khi nồng độ oCNT tiếp tục tăng lên 0,03% và 0,04%. Hiện tượng này được cho là do nồng độ GO cao hơn dẫn đến lớp phủ dày hơn, hạn chế vai trò của vật liệu MOF trong phân tích Pb.

Ngoài đặc tính điện hóa, độ bền của điện cực rGO/FeMg-BDC ở các nồng độ GO khác nhau cũng được đánh giá. Tất cả các điện cực đều cho thấy sự ổn định, duy trì tín hiệu điện hóa sau 10 lần đo liên tiếp (Hình 3.55d). Theo

kết quả trên, dung dịch GO có nồng độ 0,02% được chọn để chế tạo điện cực cho các phân tích điện hóa tiếp theo.

3.3.2.3. Tối ưu hoá các điều kiện phân tích

Dung dịch điên ly



Hình 3.56. Tín hiệu SWASV trên điện cực rGO/FeMg-BDC trong a) các dung dịch đệm khác nhau, b) các giá trị pH khác nhau, c) các thế tích lũy khác nhau, d) mối tương quan giữa thời gian tích lũy và dòng điện cực đại của Pb^{2+} trên điện cực rGO/FeMg-BDC. Tất cả các phép đo được thực hiện trong dung dịch điện ly KCl-HCl 0,1 M chứa 1 µg/L Pb^{2+}

Tác động của các dung dịch điện phân khác nhau, bao gồm dung dịch natri nitrat, dung dịch kali clorua, dung dịch đệm phosphat (PBS) và dung dịch đệm axetat (ABS), lên phản ứng tín hiệu của Pb^{2+} đã được nghiên cứu một cách có hệ thống ở pH = 3. Trong Hình 3.56a, kết quả thực nghiệm minh họa cho thấy hành vi khác biệt được thể hiện bởi các dung dịch đệm này. Trong trường hợp đệm natri nitrat, axetat và phosphat, tín hiệu Pb^{2+} xuất hiện không rõ ràng. Ngược lại, dung dịch KCl thể hiện đỉnh oxy hóa Pb rõ ràng và được xác định

rõ ở khoảng -0,45V. Sự dịch chuyển đặc trưng này cho thấy KBS tạo ra môi trường điện hóa thuận lợi dẫn đến quá trình oxy hóa điện hóa hiệu quả của Pb trên điện cực chế tạo. Sự cải thiện đáng kể này trong phản ứng tín hiệu cho thấy dung dịch KCl là lựa chọn tối ưu để tăng cường độ nhạy của các phân tích điện hóa Pb^{2+}.

Độ pH của dung dịch điện ly

Ảnh hưởng của độ pH đến tín hiệu điện hóa đã được nghiên cứu trong phạm vi 2,5–4, như mô tả trong Hình 3.54b. Kết quả trong Hình 3.56b cho thấy đỉnh cao nhất được quan sát thấy ở độ pH = 3,0. Ở các giá trị pH cao, chiều cao đỉnh của tín hiệu oxy hóa Pb giảm đáng kể, kèm theo sự dịch chuyển về phía thế oxy hóa dương hơn. Hiện tượng này cho thấy điều kiện thuận lợi cho quá trình oxy hóa Pb là ở các giá trị pH thấp hơn. Bởi vì ở các mức pH cao hơn, sự tạo phức xảy ra giữa các ion Pb^{2+} và các nhóm hydroxyl trong dung dịch. Do đó, khả năng làm giàu của các ion Pb^{2+} trên bề mặt điện cực giảm. Tuy nhiên, khi pH = 2,5, mức độ proton hóa của các nhóm chức trên bề mặt rGO là mạnh [30], điều này không có lợi cho sự lắng đọng Pb^{2+} trong dung dịch lên bề mặt điện cực. Do đó, độ pH 3,0 là tối ưu cho phân tích điện hóa trong nghiên cứu này.

Thế điện phân làm giàu

Trong phân tích Pb^{2+}, thế điện phân làm giàu cũng là một yếu tố quan trọng. Nghiên cứu đã kiểm tra ảnh hưởng của quá trình lắng đọng tích lũy trong phạm vi từ −0,6 đến −1 V (Hình 3.56c). Kết quả cho thấy khi điện thế tăng từ -0,6 đến -0,8 V, tín hiệu điện hóa thu được tăng lên, đạt giá trị cực đại tại −0,8 V và giảm mạnh ở các điện thế âm hơn. Kết quả thu được là do động học của quá trình khử Pb^{2+} thành Pb được ưu tiên ở các điện thế âm hơn. Tuy nhiên, ở các điện thế âm hơn −0,8 V, sự giải phóng hydro bắt đầu xảy ra, ảnh hưởng đến quá trình khử Pb^{2+} và làm giảm tín hiệu điện hóa. Dựa trên các kết quả này, điện thế tích lũy −0,8 V đã được chọn.

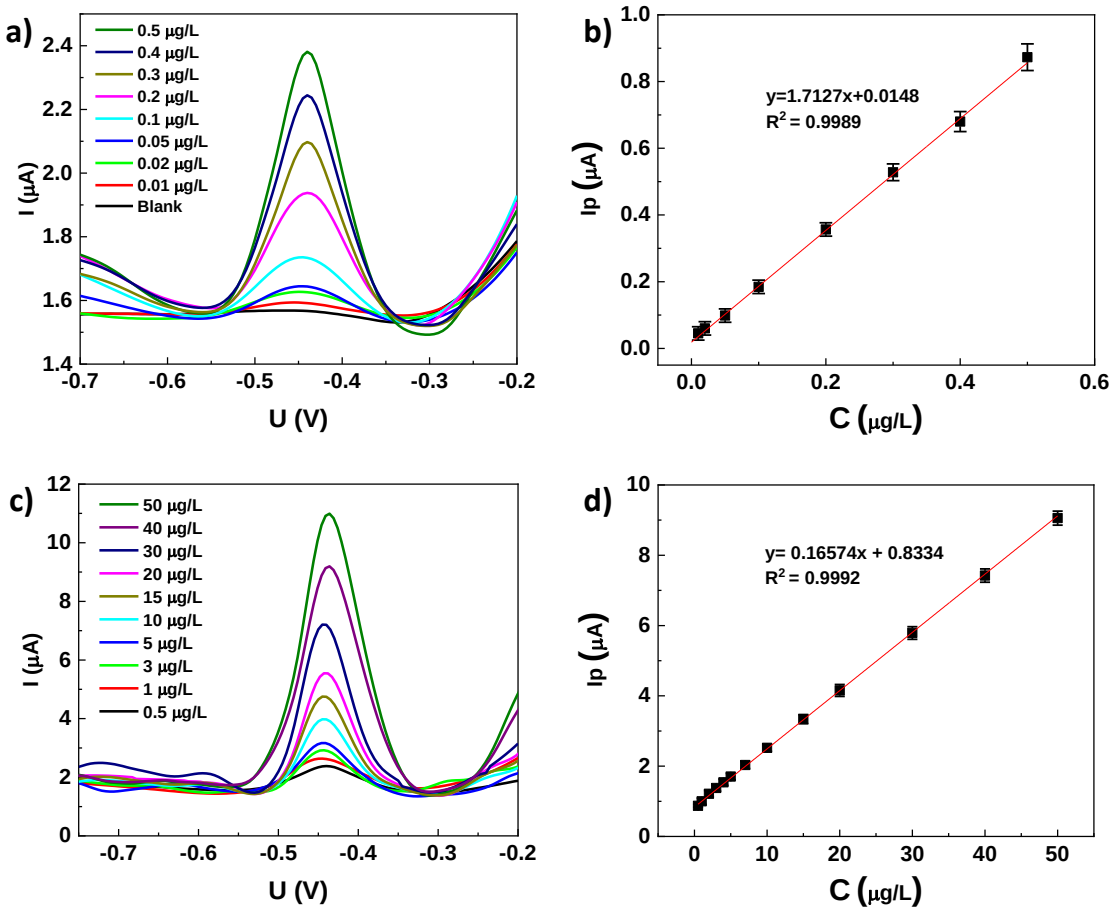
Thời gian tích lũy

Ảnh hưởng của thời gian tích lũy (t_{acc}) đến tín hiệu điện hoá đã được phân tích bằng cách thay đổi tacc từ 0 đến 600 giây trong dung dịch KBS (pH = 3) chứa 1 và 10 µg/L Pb^{2+} (Hình 3.56d). Đối với dung dịch Pb^{2+} 1 µg/L, dòng điện cực đại tăng đáng kể khi tacc tăng từ 0 đến 120 giây, cho thấy sự tích tụ

Pb tăng lên trên bề mặt điện cực. Tuy nhiên, sau khi vượt quá 120 giây, cường độ dòng cực đại của tín hiệu tăng chậm, cho thấy sự bão hòa bề mặt của điện cực đối với Pb. Do đó, t_{acc} tối ưu là 120 giây đã được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3.2.4. Xây dựng đường chuẩn phát hiện Pb^{2+}

Đường chuẩn giữa nồng độ Pb^{2+} với chiều cao tín hiệu điện hoá trên điện cực rGO/FeMg-BDC được xây dựng bằng phương pháp SWASV trong dung dịch KBS 0,1 M (pH = 3) với thế điện phân ở -0,8V trong 120 giây (Hình 3.57). Hình 3.57 hiển thị mối quan hệ tuyến tính giữa chiều cao tín hiệu và nồng độ Pb^{2+} ở 2 dải nồng độ.



Hình 3.57. Tín hiệu SWASV của cảm biến điện hóa dựa trên điện cực rGO/FeMg-BDC để xác định Pb^{2+} và mối quan hệ tuyến tính giữa dòng điện cực đại và nồng độ Pb^{2+}. (a, b) từ 0,01 – 0,5 µg/L; (c, d) từ 0,5 đến 50 µg/L.

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

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

Giới hạn phát hiện (LOD) đối với Pb^{2+} được xác định bằng cách sử dụng độ lệch chuẩn (σ) của đường chuẩn trong phạm vi nồng độ 0,01–0,5 µg/L và độ dốc của nó (b). LOD và LOQ tính toán được lần lượt là 0,009 µg/L và 0,027 µg/L, thấp hơn đáng kể so với giới hạn cho phép là 10 µg/L do Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đặt ra đối với chì trong nước uống. Ngoài ra, qua đánh giá giới hạn phát hiện LOD, cảm biến điện hóa sử dụng điện cực rGO/FeMg-BDC/GCE cho thấy độ nhạy vượt trội trong phép phân tích Pb^{2+} so với một số cảm biến điện hóa đã được báo cáo gần đây [110-118].

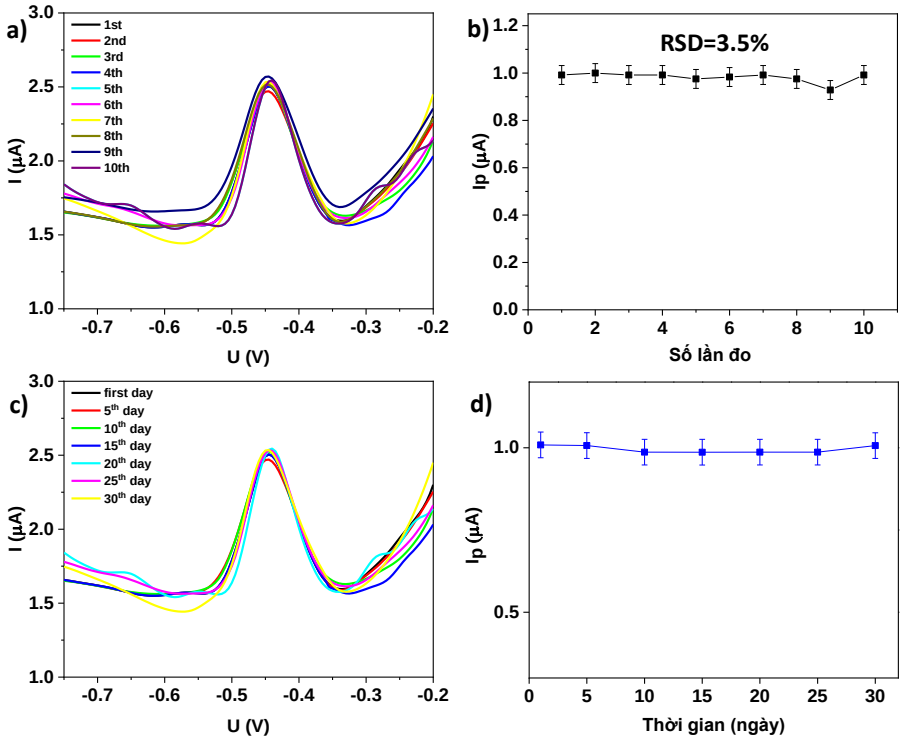
Bảng 3.10. Hiệu suất của các cảm biến điện hóa khác nhau để xác định Pb^{2+}

Điện cực	**Phương pháp**	**Khoảng tuyến tính (µg/L)**	**LOD (µg/L)**	**TLTK**
Au@SiO_2@FMg-$BDCO_4$/NG/GCE	SWASV	5 – 80	0,60	**[111]**
NH_2-MIL-53(Al)/Ppy/BCE	DPV	1 – 400	0,31	**[112]**
L-cysteine/GO/GCE	DPASV	1,04 – 62,1	0,45	**[113]**
NH_2-MIL-53(Cr)/GCE	SWASV	0,4 – 80	6,22	**[115]**
GO-AgNW/PET	SWASV	0,2 - 60	0,067	**[110]**
rGO/Fe-BDC-NH_2/GCE	DPV	2,07 - 62	2,07	**[116]**
Cu-MOF/GCE	DPV	2,07 - 207	1	**[117]**
NH_2-MIL-101(Fe)@CPE	DPV	20,7 - 2070	2,48	**[118]**
rGO/Fe-Mg-BDC/GCE	SWASV	0,01 - 50	0,009	**Nghiên cứu này**

3.3.2.5. Độ tái lặp và độ bền theo thời gian của cảm biến

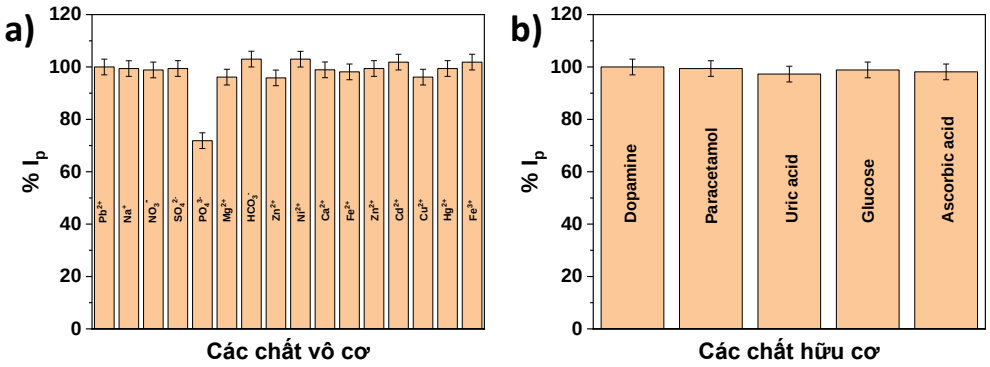
Độ tái lặp và độ bền theo thời gian của điện cực rGo/FeMg-BDC đã được nghiên cứu. Các phép phân tích được thực hiện trong dung dịch KCl-HCL 0,1M, pH=3 chứa 1 µg/L Pb^{2+}, tích lũy ở thế điện phân -0,8 V trong 120s. Hình 3.58a,b hiển thị đồ thị về khả năng tái lặp của điện cực rGO/FeMg-BDC. Kết

quả cho thấy chiều cao đỉnh tín hiệu của 10 lần đo tương đối ổn định, độ lệch chuẩn tương đối (RSD) cho mười phép đo là 3,1%. Kết quả thu được cho thấy cảm biến chế tạo có khả năng tái lặp tốt. Độ bền theo thời gian của điện cực rGO/FeMg-BDC được đánh giá với các phép đo được thực hiện 3 ngày một lần trong 30 ngày liên tiếp, điều kiện bảo quản ở môi trường thường. Điện cực đã chứng minh hiệu quả làm việc ổn định trong suốt quá trình nghiên cứu (Hình 3.58c,d).



Hình 3.58. (a, b) Độ tái lặp và (c, d) độ bền theo thời gian của điện cực rGo/FeMg-BDC trong phân tích Pb^{2+}

3.3.2.6. Độ chọn lọc của cảm biến



Hình 3.59. Ảnh hưởng của các a) ion vô cơ và b) hợp chất hữu cơ đến tín hiệu điện hoá của Pb^{2+} trên điện cực rGO/FeMg-BDC

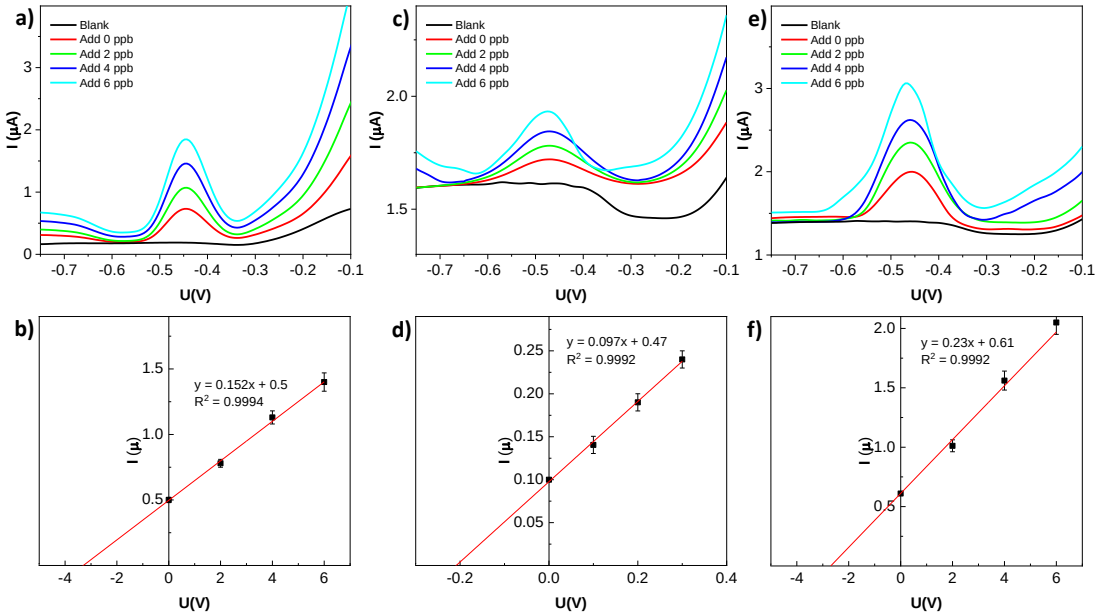
Độ chọn lọc của cảm biến sử dụng điện cực rGO/FeMg-BDC đã được nghiên cứu với sự hiện diện của nhiều chất vô cơ và hữu cơ khác nhau. Hình 3.59a cho thấy sự hiện diện của hầu hết các ion vô cơ gây can thiệp tối thiểu với Pb^{2+}, với sai số tương đối nhỏ hơn 5%. Đồng thời, các chất hữu cơ như paracetamol, axit uric, glucozo, axit ascorbic và dopamine ở nồng độ cao hơn 100 lần so với Pb^{2+} không ảnh hưởng đáng kể đến tín hiệu điện hóa của Pb^{2+} trên điện cực rGO/FeMg-BDC (Hình 3.59b). Do đó, phương pháp phân tích sử dụng cảm biến này thể hiện tính chọn lọc cao trong các dung dịch chứa nồng độ cao của cả chất vô cơ và hữu cơ.

a) Phân tích Pb^{2+} trong mẫu thực

Khả năng ứng dụng của cảm biến sử dụng điện cực rGO/FeMg-BDC để phát hiện Pb^{2+} trong các mẫu thực được đánh giá bằng phương pháp thêm chuẩn. Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) được xác định bằng cách đo từng mẫu ba lần. Nồng độ Pb^{2+} được xác định bằng phương pháp thêm chuẩn, với các giá trị lần lượt là 3,29 µg/L, 0,20 µg/L và 2,65 µg/L cho các mẫu nước biển Hạ Long, nước sông Hồng và nước Hồ Tây (Bảng 3.11 và Hình 3.60). Những kết quả này phù hợp với kết quả đo bằng phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS), chứng minh độ chính xác cao của cảm biến rGO/Fe-Mg-BDC/GCE trong việc phát hiện Pb^{2+} trong các mẫu thực.

Bảng 3.11. Kết quả phân tích Pb^{2+} mẫu thực của cảm biến điện hoá sử dụng điên cực FeMg-BDC

Mẫu	**Xác định bằng cảm biến điện hoá**		**Xác định bằng ICP-MS (µg/L)**
	Nồng độ (µg/L)	RSD (%)	
Nước biển Hạ Long	3,29	3,4	3,34
Nước sông Hồng	0,2	4,6	0,21
Nước hồ Tây	2,65	3,5	2,69



Hình 3.60. (a, c, e) Tín hiệu SWASV và (b, d, f) đồ thị tuyến tính tương ứng của cảm biến sử dụng điện cực rGO/FeMg-BDC ở các nồng độ Pb^{2+} khác nhau trong nước biển Hạ Long, nước sông Hồng, mẫu nước Hồ Tây

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

➢ 1. Về nghiên cứu tổng hợp các vật liệu: NCS đã tổng hợp và biến tính thành công một số loại vật liệu cấu trúc nano chứa các nhóm chức hữu cơ như graphene oxit, CNT dạng oxi hoá, polyme dẫn PEDOT:PSS, vật liệu tổ hợp khung hữu cơ kim loại CuBTC/CNT, vật liệu khung hữu cơ kim loại lưỡng kim FeMg-BDC và sợi nano bạc. Các loại vật liệu này có khả năng truyền tải điện tích tốt phù hợp để chế tạo điện cực cấu trúc nano.

➢ 2. Về nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong linh kiện quang điện tử: Đã chế tạo thành công điện cực quang khắc cấu trúc nano dẻo trong suốt trên nền polyethylene terephthalat (PET/x-PVCn/$AgNW_{ép}$). Điện cực có độ phân giải, độ dẫn điện, độ truyền qua cao và độ gồ ghề bề mặt thấp. Điện cực quang khắc PET/x-PVCn/$AgNW_{ép}$ được ứng dụng chế tạo thành công linh kiện OPV có hiệu suất chuyển hoá năng lượng đạt 11,24%. Ngoài ra, linh kiện còn có độ bền uốn cao khi duy trì được hiệu suất chuyển hoá năng lượng sau 10000 lần uốn với bán kinh uốn 6 mm.

➢ 3. Về nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano ứng dụng trong cảm biến điện hoá: Các điện cực cấu trúc nano đã được chế tạo và ứng dụng trong cảm biến điện hoá để phân tích dư lượng kháng sinh ENR và ion Pb^{2+}.

- Phân tích thuốc kháng sinh: Điện cực rCNT/GCE và CuBTC-CNT@CPE đã được chế tạo và ứng dụng để phân tích enrofloxacin. Các cảm biến này có độ nhạy cao, với giới hạn phát hiện LOD lần lượt là 0,002 µM và 0,003 µM.
- Phân tích kim loại nặng: Điện cực rGO/FeMg đã được chế tạo và ứng dụng để phân tích Pb^{2+}. Cảm cảm biến này có độ nhạy cao, với LOD là 9 ng/L và có khả năng phân tích chính xác ion Pb^{2+} trong các mẫu nước mặt.

KIẾN NGHỊ

NCS đã chế tạo thành công các điện cực cấu trúc nano phù hợp để ứng dụng trong pin mặt trời hữu cơ và cảm biến điện hóa phát hiện chất ô nhiễm trong nước. Các nghiên cứu này có ý nghĩa khoa học và có khả năng ứng dụng vào thực tiễn. Vì vậy kính đề nghị Viện Hoá học và Học viện Khoa học và Công nghệ tiếp tục giúp đỡ NCS về cơ sở, vật chất, thiết bị khoa học để NCS có thể tiếp tục phát triển hướng nghiên cứu này trong thời gian tới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Akshay Kumar C.Z., 2010, The Race To Replace Tin-Doped Indium Oxide: Which Material Will Win?, *acsnano*, 4, pp. 11-14.

2. Wang Q., Q. Xue, T. Chen, J. Li, Y. Liu, X. Shan, F. Liu, J. Jia, 2021, Recent advances in electrochemical sensors for antibiotics and their applications, *Chinese Chemical Letters*, 32 (2), pp. 609-619.

3. Karadurmus L., A. Cetinkaya, S.I. Kaya, S.A. Ozkan, 2022, Recent trends on electrochemical carbon-based nanosensors for sensitive assay of pesticides, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 34, pp. e00158.

4. Duan F., W. Li, G. Wang, C. Weng, H. Jin, H. Zhang, Z. Zhang, 2019, Can insulating graphene oxide contribute the enhanced conductivity and durability of silver nanowire coating?, *Nano Research*, 12 (7), pp. 1571-1577.

5. Chabot V., D. Higgins, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen, J. Zhang, 2014, A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment, *Energy & Environmental Science*, 7 (5), pp.

6. Mahmoudi T., Y. Wang, Y.-B. Hahn, 2018, Graphene and its derivatives for solar cells application, *Nano Energy*, 47, pp. 51-65.

7. Lochab A., R. Sharma, S. Kumar, R. Saxena, 2021, Recent advances in carbon based nanomaterials as electrochemical sensor for toxic metal ions in environmental applications, *Materials Today: Proceedings*, 45, pp. 3741-3753.

8. Shi H., C. Liu, Q. Jiang, J. Xu, 2015, Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review, *Advanced Electronic Materials*, 1 (4), pp. 1500017

9. Nguyen D.N., H. Yoon, 2016, Recent Advances in Nanostructured Conducting Polymers: from Synthesis to Practical Applications, *Polymers (Basel)*, 8 (4), pp. 118

10. Zhu Q.L., Q. Xu, 2014, Metal-organic framework composites, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (16), pp. 5468-512.

11. Xu J., X. Qiao, M. Arsalan, N. Cheng, W. Cao, T. Yue, Q. Sheng, J. Zheng, 2018, Preparation of one dimensional silver nanowire/nickel-cobalt layered double hydroxide and its electrocatalysis of glucose, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823, pp. 315-321.

12. Yu Y., F. Cui, J. Sun, P. Yang, 2016, Atomic Structure of Ultrathin Gold Nanowires, *Nano Lett*, 16 (5), pp. 3078-84.

13. Abbas A., H.M.A. Amin, 2022, Silver nanoparticles modified electrodes for electroanalysis: An updated review and a perspective, *Microchemical Journal*, 175, pp. 107166.

14. Nikles D.E., M.S. Farahat, 2005, New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review, *Macromolecular Materials and Engineering*, 290 (1), pp. 13-30.

15. Halim H., Y. Guo, 2016, Flexible organic-inorganic hybrid perovskite solar cells, *Science China Materials*, 59 (6), pp. 495-506.

16. Li W., H. Zhang, S. Shi, J. Xu, X. Qin, Q. He, K. Yang, W. Dai, G. Liu, Q. Zhou, H. Yu, S.R.P. Silva, M. Fahlman, 2020, Recent progress in silver nanowire networks for flexible organic electronics, *Journal of Materials Chemistry C*, 8 (14), pp. 4636-4674.

17. Lim J.-W., D.-Y. Cho, K. Eun, S.-H. Choa, S.-I. Na, J. Kim, H.-K. Kim, 2012, Mechanical integrity of flexible Ag nanowire network electrodes coated on colorless PI substrates for flexible organic solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105, pp. 69-76.

18. Langley D., G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, J.P. Simonato, 2013, Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review, *Nanotechnology*, 24 (45), pp. 452001.

19. Hecht D.S., L. Hu, G. Irvin, 2011, Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures, *Adv Mater*, 23 (13), pp. 1482-513.

20. Lee K.T., D.H. Park, H.W. Baac, S. Han, 2018, Graphene- and Carbon-Nanotube-Based Transparent Electrodes for Semitransparent Solar Cells, *Materials (Basel)*, 11 (9), pp. 1503

21. Fahad S., H. Yu, L. Wang, A. Zain ul, M. Haroon, R.S. Ullah, A. Nazir, K.-u.-R. Naveed, T. Elshaarani, A. Khan, 2018, Recent progress in the synthesis of silver nanowires and their role as conducting materials, *Journal of Materials Science*, 54 (2), pp. 997-1035.

22. Yin Z., J. Zhu, Q. He, X. Cao, C. Tan, H. Chen, Q. Yan, H. Zhang, 2013, Graphene-Based Materials for Solar Cell Applications, *Advanced Energy Materials*, 4 (1), pp. 55-63.

23. Kim Y.U., S.H. Park, N.T. Nhan, M.H. Hoang, M.J. Cho, D.H. Choi, 2021, Optimal Design of PEDOT:PSS Polymer-Based Silver Nanowire Electrodes for Realization of Flexible Polymer Solar Cells, *Macromolecular Research*, 29 (1), pp. 75-81.

24. Nguyen V.T., H.D. Le, V.C. Nguyen, T.T. Tam Ngo, D.Q. Le, X.N. Nguyen, N.M. Phan, 2013, Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4 (3), pp. 30-36.

25. Van Chuc N., C.T. Thanh, N. Van Tu, V.T.Q. Phuong, P.V. Thang, N.T. Thanh Tam, 2015, A Simple Approach to the Fabrication of Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Films on Copper Substrate by Chemical Vapor Deposition, *Journal of Materials Science & Technology*, 31 (5), pp. 479-483.

26. Nhan N.T., P.D. Linh, D.T. Dat, M.J. Cho, D.H. Choi, H.M. Ha, 2021, Optimization of silver nanowire synthesis for flexible transparent conductive electrodes, *Vietnam Journal of Chemistry*, 59 (1), pp. 98-105.

27. Tran Q.H., D.T. Chu, V.H. Hoang, S.H. Pham, P. Leclère, T.T.H. Nguyen, D.H. Tran, Q.T. Do, A.T. Pham, D.C. Nguyen, 2021, A simple method for enhancing the electrical properties of silver nanowire transparent conductive electrodes, *Materials Letters*, 287, pp. 129243

28. Hoang Thi Thu H.T.M.H., Tran Quang Trung, 2015, Preparation of hybrid transparent electrodes of silver nanowires and

chemically converted graphene on abitrary substrate at low temperature, *Tạp Chí Phát Triển KH&CN*, 18 (T4), pp. 33-39.

29. Pham V.T., T.T. Cao, V.C. Le, N.H. Phan, D.L. Pham, N.M. Phan, V.C. Nguyen, 2017, Effect of organic solvents on the properties of DWCNT/PEDOT:PSS transparent conductive films, *Materials Research Express*, 4 (10), pp. 105504

30. Tran Q.H., D.T. Chu, V.H. Hoang, Q.T. Do, S.H. Pham, P. Leclère, T.D. Nguyen, D.C. Nguyen, 2022, Enhancement of electrical and thermal properties of silver nanowire transparent conductive electrode by Ag coating, *Materials Science and Engineering: B*, 278, pp. 115640-115652.

31. Kim Y.U., N.Y. Kwon, S.H. Park, C.W. Kim, H.D. Chau, M.H. Hoang, M.J. Cho, D.H. Choi, 2021, Patterned Sandwich-Type Silver Nanowire-Based Flexible Electrode by Photolithography, *ACS Appl Mater Interfaces,* 13 (51), pp. 61463-61472.

32. Soltani N., N. Tavakkoli, F. Shahdost-Fard, H. Salavati, F. Abdoli, 2019, A carbon paste electrode modified with Al(2)O(3)-supported palladium nanoparticles for simultaneous voltammetric determination of melatonin, dopamine, and acetaminophen, *Mikrochim Acta,* 186 (8), pp. 540.

33. Bagyalakshmi S., A. Sivakami, K. Pal, R. Sarankumar, C. Mahendran, 2022, Manufacturing of electrochemical sensors via carbon nanomaterials novel applications: a systematic review, *Journal of Nanoparticle Research*, 24 (10), pp. 201-228.

34. Kirchner E.M., T. Hirsch, 2020, Recent developments in carbon-based two-dimensional materials: synthesis and modification aspects for electrochemical sensors, *Mikrochim Acta,* 187 (8), pp. 441.

35. Lucas V. Faria, Jian F. S. Pereira, Gustavo C. Azevedo, Maria A. C. Matos, Rodrigo A. A. Munoz, R.C. Matos, 2019, Square-Wave Voltammetry Determination of Ciprofloxacin in Pharmaceutical Formulations and Milk Using a Reduced Graphene Oxide Sensor, *J. Braz. Chem. Soc. ,* 30 (9), pp. 1947-1954.

36. Li L., D. Liu, A. Shi, T. You, 2018, Simultaneous stripping determination of cadmium and lead ions based on the N-doped carbon quantum dots-graphene oxide hybrid, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, pp. 1762-1770.

37. Mohajeri S., A. Dolati, S.S. Rezaie, 2019, Electrochemical sensors based on functionalized carbon nanotubes modified with platinum nanoparticles for the detection of sulfide ions in aqueous media, *Journal of Chemical Sciences,* 131 (3), pp. 131-159

38. Naveen M.H., N.G. Gurudatt, Y.-B. Shim, 2017, Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review, *Applied Materials Today,* 9, pp. 419-433.

39. Jency Feminus J., P.N. Deepa, 2019, Electrochemical sensor based on composite of reduced graphene and poly-glutamic acid for selective and sensitive detection of lead, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (16), pp. 15553-15562.

40. Stoyanova A., S. Ivanov, V. Tsakova, A. Bund, 2011, Au nanoparticle–polyaniline nanocomposite layers obtained through layer-by-layer adsorption for the simultaneous determination of dopamine and uric acid, *Electrochimica Acta,* 56 (10), pp. 3693-3699.

41. Brahman P.K., R.A. Dar, K.S. Pitre, 2013, Conducting polymer film based electrochemical sensor for the determination of amoxicillin in micellar media, *Sensors and Actuators B: Chemical,* 176, pp. 307-314.

42. Chen C., X. Lv, W. Lei, Y. Wu, S. Feng, Y. Ding, J. Lv, Q. Hao, S.-M. Chen, 2019, Amoxicillin on polyglutamic acid composite three-dimensional graphene modified electrode: Reaction mechanism of amoxicillin insights by computational simulations, *Analytica Chimica Acta,* 1073, pp. 22-29.

43. Bougrini M., A. Florea, C. Cristea, R. Sandulescu, F. Vocanson, A. Errachid, B. Bouchikhi, N. El Bari, N. Jaffrezic-Renault, 2016, Development of a novel sensitive molecularly imprinted polymer sensor based on electropolymerization of a microporous-metal-organic framework for tetracycline detection in honey, *Food Control,* 59, pp. 424-429.

44. Guerreiro J.R.L., M.G.F. Sales, F.T.C. Moreira, T.S.R. Rebelo, 2011, Selective recognition in potentiometric transduction of amoxicillin by molecularly imprinted materials, *European Food Research and Technology,* 232 (1), pp. 39-50.

45. Xu Y., Q. Li, H. Xue, H. Pang, 2018, Metal-organic frameworks for direct electrochemical applications, *Coordination Chemistry Reviews,* 376, pp. 292-318.

46. Habibi B., A. Pashazadeh, L. Ali Saghatforoush, 2021, Zn-mesoporous metal-organic framework incorporated with copper ions modified glassy carbon electrode: Electrocatalytic oxidation and determination of amoxicillin, *Microchemical Journal,* 164, pp. 106011.

47. Zhang W., Z. Zhang, Y. Li, J. Chen, X. Li, Y. Zhang, Y. Zhang, 2017, Novel nanostructured MIL-101(Cr)/XC-72 modified electrode sensor: A highly sensitive and selective determination of chloramphenicol, *Sensors and Actuators B: Chemical,* 247, pp. 756-764.

48. Wei S.-l., L.-j. Yan, X.-j. Huang, J.-w. Li, S. Yao, H.-s. Zhang, A.-z. Xu, 2021, Facile and green fabrication of electrochemical sensor based on poly(glutamic acid) and carboxylated carbon nanosheets for the sensitive simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II), *Ionics,* 27 (1), pp. 375-387.

49. Lee S., J. Oh, D. Kim, Y. Piao, 2016, A sensitive electrochemical sensor using an iron oxide/graphene composite for the simultaneous detection of heavy metal ions, *Talanta*, 160, pp. 528-536.

50. Promphet N., P. Rattanarat, R. Rangkupan, O. Chailapakul, N. Rodthongkum, 2015, An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, pp. 526-534.

51. Lee S., S. Bong, J. Ha, M. Kwak, S.-K. Park, Y. Piao, 2015, Electrochemical deposition of bismuth on activated graphene-nafion composite for anodic stripping voltammetric determination of trace heavy metals, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 215, pp. 62-69.

52. Han S., X. Zhang, H. Sun, J. Wei, H. Wang, S. Wang, J. Jin, Z. Zhang, 2022, Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Chloramphenicol and Doxycycline Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Single-walled Carbon Nanohorns, 34 (4), pp. 735-742.

53. Nehru R., C.-D. Dong, C.-W. Chen, 2021, Cobalt-Doped Fe3O4 Nanospheres Deposited on Graphene Oxide as Electrode Materials for Electrochemical Sensing of the Antibiotic Drug, *ACS Applied Nano Materials*, 4 (7), pp. 6768-6777.

54. Feizollahi A., A.A. Rafati, P. Assari, R. Asadpour Joghani, 2021, Development of an electrochemical sensor for the determination of antibiotic sulfamethazine in cow milk using graphene oxide decorated with Cu–Ag core–shell nanoparticles, *Analytical Methods*, 13 (7), pp. 910-917.

55. Mohammad-Razdari A., M. Ghasemi-Varnamkhasti, Z. Izadi, A.A. Ensafi, S. Rostami, M. Siadat, 2019, An impedimetric aptasensor for ultrasensitive detection of Penicillin G based on the use of reduced graphene oxide and gold nanoparticles, *Microchimica Acta*, 186 (6), pp. 372.

56. Karuppusamy N., V. Mariyappan, S.M. Chen, R. Ramachandran, 2022, A novel electrochemical sensor for the detection of enrofloxacin based on a 3D flower-like metal tungstate-incorporated reduced graphene oxide nanocomposite, *Nanoscale*, 14 (4), pp. 1250-1263.

57. Vu H.D., L.-H. Nguyen, T.D. Nguyen, H.B. Nguyen, T.L. Nguyen, D.L. Tran, 2015, Anodic stripping voltammetric determination of Cd2+ and Pb2+ using

interpenetrated MWCNT/P1,5-DAN as an enhanced sensing interface, *Ionics*, 21 (2), pp. 571-578.

58. Do P.T., P.Q. Do, H.B. Nguyen, V.C. Nguyen, D.L. Tran, T.H. Le, L.H. Nguyen, H.V. Pham, T.L. Nguyen, Q.H. Tran, 2014, A highly sensitive electrode modified with graphene, gold nanoparticles, and molecularly imprinted over-oxidized polypyrrole for electrochemical determination of dopamine, *Journal of Molecular Liquids,* 198, pp. 307-312.

59. Chuc N.V., N.H. Binh, C.T. Thanh, N.V. Tu, N.L. Huy, N.T. Dzung, P.N. Minh, V.T. Thu, T.D. Lam, 2016, Electrochemical Immunosensor for Detection of Atrazine Based on Polyaniline/Graphene, *Journal of Materials Science & Technology*, 32 (6), pp. 539-544.

60. Duoc P.N.D., N.H. Binh, T.V. Hau, C.T. Thanh, P.V. Trinh, N.V. Tuyen, N.V. Quynh, N.V. Tu, V. Duc Chinh, V. Thi Thu, P.D. Thang, P.N. Minh, N.V. Chuc, 2020, A novel electrochemical sensor based on double-walled carbon nanotubes and graphene hybrid thin film for arsenic(V) detection, *Journal of Hazardous Materials*, 400, pp. 123185.

61. Thanh C.T., N.H. Binh, P.N.D. Duoc, V.T. Thu, P. Van Trinh, N.N. Anh, N. Van Tu, N.V. Tuyen, N. Van Quynh, V.C. Tu, B.T.P. Thao, P.D. Thang, H. Abe, N. Van Chuc, 2021, Electrochemical Sensor Based on Reduced Graphene Oxide/Double-Walled Carbon Nanotubes/Octahedral Fe3O4/Chitosan Composite for Glyphosate Detection, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,* 106 (6), pp. 1017-1023.

62. Tien Dat N., N. Ngoc Tien, N.T.T. Ngan, V. Thi Thu, 2023, Sensing interface based on electrodeposited Cu-BTC microporous film for electrochemical detection of the painkiller paracetamol, *Analyst,* 148 (8), pp. 1777-1785.

63. Nhung V.C., N.N. Tien, D.T.N. Nga, P. Do Chung, N.T.T. Ngan, V.C. Tu, V.T. 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 (2), pp. 34.

64. Dau T.N.N., V.H. Vu, T.T. Cao, V.C. Nguyen, C.T. Ly, D.L. Tran, T.T.N. Pham, N.T. Loc, B. Piro, T.T. Vu, 2019, In-situ electrochemically deposited Fe3O4 nanoparticles onto graphene nanosheets as amperometric amplifier for electrochemical biosensing applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 283, pp. 52-60.

65. Duy P.K., P.T.H. Yen, S. Chun, V.T.T. Ha, H. Chung, 2016, Carbon fiber cloth-supported Au nanodendrites as a rugged surface-enhanced Raman scattering substrate and electrochemical sensing platform, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 225, pp. 377-383.

66. Nguyen Hoang Anh, Pham Khac Duy, Pham Thi Hai Yen, Le Quoc Hung, Pham Hong Phong, Vu Thi Thu Ha, H. Chung, 2020, Role of Br- on the Formation of a Bismuth Nanodendrite Structure and Its Use as an Electrochemical Sensor for Heavy Metal Detection, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 15, pp. 5373-5384.

67. Nguyen T.T.H., T.H.Y. Pham, T.D. Doan, N.H. Thi, H.T. Oanh, T.T. Nguyen, V.T.T. Ha, T. Van Nguyen, M.J. Cho, D.H. Choi, M.H. Hoang, 2022, Silver nanowire/graphene oxide electrode for electrochemical detection of lead ions, *Chemical Papers*, pp. 5459–5469.

68. Pham T.H.Y., T.T. Mai, H.A. Nguyen, T.T.H. Chu, T.T.H. Vu, Q.H. Le, 2021, Voltammetric Determination of Amoxicillin Using a Reduced Graphite Oxide Nanosheet Electrode, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2021, pp. 8823452.

69. Nguyen T.T.H., M.H. Nguyen, M.T. Khong, T.K.D. Nguyen, T.D. Doan, N. Hac Thi, H.T. Oanh, N.D. Tuyen, D.L. Phan, T.V. Nguyen, M.H. Hoang, 2022, Fabrication of flexible multilayer transparent electrode based on silver nanowire, graphene oxide, and poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 60 (6), pp. 1067-1077.

70. Rwei S.P., Y.H. Lee, J.W. Shiu, R. Sasikumar, U.T. Shyr, 2019, Characterization of Solvent-Treated PEDOT:PSS Thin Films with Enhanced Conductivities, *Polymers (Basel)*, 11 (1), pp. 134-144.

71. De Souza L.A., A.M. Da Silva, H.F. Dos Santos, W.B. De Almeida, 2017, Oxidized single-walled carbon nanotubes and nanocones: a DFT study, *RSC Advances*, 7 (22), pp. 13212-13222.

72. Aghaei A., M. Shaterian, H. Hosseini-Monfared, A. Farokhi, 2022, Single-walled carbon nanotubes: synthesis and quantitative purification evaluation by acid/base treatment for high carbon impurity elimination, *Chemical Papers*, 77 (1), pp. 249-258.

73. Abo El-Yazeed W.S., Y.G. Abou El-Reash, L.A. Elatwy, A.I. Ahmed, 2020, Facile fabrication of bimetallic Fe-Mg MOF for the synthesis of xanthenes and removal of heavy metal ions, *RSC Adv.*, 10 (16), pp. 9693-9703.

74. Gu Y., D. Xie, Y. Wang, W. Qin, H. Zhang, G. Wang, Y. Zhang, H. Zhao, 2019, Facile fabrication of composition-tunable Fe/Mg bimetal-organic frameworks for exceptional arsenate removal, *J. Chem. Eng.*, 357, pp. 579-588.

75. Kaur R., A. Kaur, A. Umar, W.A. Anderson, S.K. Kansal, 2019, Metal organic framework (MOF) porous octahedral nanocrystals of Cu-BTC: Synthesis, properties and enhanced adsorption properties, *Materials Research Bulletin,* 109, pp. 124-133.

76. Kim Y. U. P.S.H., Nhan N. T., Hoang M. H., Cho M. J., Choi D. H., 2021, Optimal Design of PEDOT:PSS Polymer-Based Silver Nanowire Electrodes for Realization of Flexible Polymer Solar Cells, *Macromolecular Research,* 29, pp. 75–81.

77. Kwon N.Y., S.H. Park, Y. Lee, G.D. Kong, H.D. Chau, H.J. Yoon, H.Y. Woo, M.H. Hoang, M.J. Cho, D.H. Choi, 2022, Uniform Silver Nanowire Patterned Electrode on Robust PEN Substrate Using Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Underlayer, *ACS Appl Mater Interfaces,* 14 (30), pp. 34909-34917.

78. da Silva W.P., L.H. de Oliveira, A.L.D. Santos, V.S. Ferreira, M.A.G. Trindade, 2018, Sample preparation combined with electroanalysis to improve simultaneous determination of antibiotics in animal derived food samples, *Food Chem*, 250, pp. 7-13.

79. Chae W.H., T. Sannicolo, J.C. Grossman, 2020, Double-Sided Graphene Oxide Encapsulated Silver Nanowire Transparent Electrode with Improved Chemical and Electrical Stability, *ACS Appl Mater Interfaces*, 12 (15), pp. 17909-17920.

80. Zhang J., Y. Li, B. Wang, H. Hu, B. Wei, L. Yang, 2019, High Brightness Organic Light-Emitting Diodes with Capillary-Welded Hybrid Diameter Silver Nanowire/Graphene Layers as Electrodes, *Micromachines (Basel),* 10 (8), pp. 517-518

81. Mohamed R. Berber I.H.H.a.M.Y.M., 2018, Surface Functionalization of Carbon Nanotubes for Energy Applications, *Perspective of Carbon Nanotubes*, pp. 109916-109935

82. Lin Z., T. Le, X. Song, Y. Yao, Z. Li, K.-s. Moon, M.M. Tentzeris, C.-p. Wong, 2013, Preparation of Water-Based Carbon Nanotube Inks and Application in the

Inkjet Printing of Carbon Nanotube Gas Sensors, *Journal of Electronic Packaging*, 135 (1), pp.

83. Roy D., S. Neogi, S. De, 2021, Adsorptive removal of heavy metals from battery industry effluent using MOF incorporated polymeric beads: A combined experimental and modeling approach, *J. Hazard. Mater.*, 403, pp. 123624.

84. Ahmadijokani F., S. Tajahmadi, A. Bahi, H. Molavi, M. Rezakazemi, F. Ko, T.M. Aminabhavi, M. Arjmand, 2021, Ethylenediamine-functionalized Zr-based MOF for efficient removal of heavy metal ions from water, *Chemosphere.*, 264 (Pt 2), pp. 128466.

85. Yurduşen A., A. Yürüm, Y. Yürüm, 2020, The role of ultramicropores in the CO2 adsorption capacity of Fe–BTC crystallites synthesized with a perturbation-assisted nanofusion synthesis strategy, *CrystEngComm*, 22 (5), pp. 932-944.

86. Nguyen M.B., 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 composites for determination of 2,4-dichlorophenol in water, *RSC Adv*, 10 (69), pp. 42212-42220.

87. Chevalier V., J. Martin, D. Peralta, A. Roussey, F. Tardif, 2019, Performance of HKUST-1 Metal-Organic Framework for a VOCs mixture adsorption at realistic concentrations ranging from 0.5 to 2.5 ppmv under different humidity conditions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (3), pp. 103131.

88. Al-Janabi N., P. Hill, L. Torrente-Murciano, A. Garforth, P. Gorgojo, F. Siperstein, X. Fan, 2015, Mapping the Cu-BTC metal–organic framework (HKUST-1) stability envelope in the presence of water vapour for CO2 adsorption from flue gases, *Chemical Engineering Journal*, 281, pp. 669-677.

89. Mohammadi N., M. Najafi, N.B. Adeh, 2017, Highly defective mesoporous carbon – ionic liquid paste electrode as sensitive voltammetric sensor for determination of chlorogenic acid in herbal extracts, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, pp. 838-846.

90. Li H., Y. Liu, A. Su, J. Wang, Y. Duan, 2019, Promising Hybrid Graphene-Silver Nanowire Composite Electrode for Flexible Organic Light-Emitting Diodes, *Sci Rep*, 9 (1), pp. 17998.

91. Tokuno T., M. Nogi, M. Karakawa, J. Jiu, T.T. Nge, Y. Aso, K. Suganuma, 2011, Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature, *Nano Research*, 4 (12), pp. 1215-1222.

92. Karakawa M., T. Tokuno, M. Nogi, Y. Aso, K. Suganuma, 2017, Silver Nanowire Networks as a Transparent Printable Electrode for Organic Photovoltaic Cells, *Electrochemistry*, 85 (5), pp. 245-248.

93. Doan T.D., Y.T.H. Pham, H.T. Nhung, H.T. Oanh, T.N. Duc, H.Q. Le, T.H.T. Vu, P.H. Pham, M.H. Hoang, 2024, Fabrication and application of functionalized carbon nanotubes for highly sensitive and selective sensing of enrofloxacin, *Vietnam J. Chem.*, pp. 70-79.

94. Marrani A.G., R. Zanoni, R. Schrebler, E.A. Dalchiele, 2017, Toward Graphene/Silicon Interface via Controlled Electrochemical Reduction of Graphene Oxide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (10), pp. 5675-5683.

95. Rochman R.A., S. Wahyuningsih, A.H. Ramelan, Q.A. Hanif, 2019, Preparation of nitrogen and sulphur Co-doped reduced graphene oxide (rGO-NS) using N and S heteroatom of thiourea, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 509, pp. 012119.

96. Karuppusamy N., V. Mariyappan, S.-M. Chen, R. Ramachandran, 2022, A novel electrochemical sensor for the detection of enrofloxacin based on a 3D flower-like metal tungstate-incorporated reduced graphene oxide nanocomposite, *Nanoscale*, 14 (4), pp. 1250-1263.

97. Mulyani R., Herry, N. Rustandi, 2019, The Residue Levels of Enrofloxacin Antibiotics in Catfish (Clarias batrachus), *Journal of Physics: Conference Series*, 1179 (1), pp. 012147.

98. Sadat Khaloo S., S. Mozaffari, A. Barekat, F. Karimi, 2015, Fabrication of a modified electrode based on multi-walled carbon nanotubes decorated with iron oxide nanoparticles for the determination of enrofloxacin, *Micro & Nano Letters*, 10 (10), pp. 561-566.

99. Lu S., S. Wang, P. Wu, D. Wang, J. Yi, L. Li, P. Ding, H. Pan, 2021, A composite prepared from covalent organic framework and gold nanoparticles for the electrochemical determination of enrofloxacin, *Advanced Powder Technology*, 32 (6), pp. 2106-2115.

100. Dönmez F., Y. Yardım, Z. Şentürk, 2018, Electroanalytical determination of enrofloxacin based on the enhancement effect of the anionic surfactant at anodically pretreated boron-doped diamond electrode, *Diamond and Related Materials,* 84, pp. 95-102.

101. Yu Q., H. Yang, Y. Yang, 2023, Fabrication of an electrochemical sensor for the rapid and sensitive detection of enrofloxacin in meat samples, *Journal of Food Measurement and Characterization*, pp. 87-94.

102. Wu S., J. Mao, Y. Zhang, S. Wang, M. Huo, H. Guo, 2023, Sensitive electrochemical detection of enrofloxacin in eggs based on carboxylated multi-walled carbon nanotubes-reduced graphene oxide nanocomposites: Molecularlyimprintedrecognition versus direct electrocatalytic oxidation, *Food Chem,* 413, pp. 135579.

103. Gallegos-Tabanico A., J. Jimenez-Canale, S.G. Hernandez-Leon, A.J. Burgara-Estrella, J.C. Encinas-Encinas, J.A. Sarabia-Sainz, 2022, Development of an Electrochemical Sensor Conjugated with Molecularly Imprinted Polymers for the Detection of Enrofloxacin, *Chemosensors,* 10 (11), pp. 448-458

104. Aymard C., H. Kanso, M.J. Serrano, R. Pagan, T. Noguer, G. Istamboulie, 2022, Development of a new dual electrochemical immunosensor for a rapid and sensitive detection of enrofloxacin in meat samples, *Food Chem,* 370, pp. 131016.

105. Kumar J., S.M. El-Bahy, I.H.E. Azab, A.Y. Elnaggar, M.M. Ibrahim, R.A. Soomro, S. Karakus, 2022, 3D prickle-like hierarchical NiO nanostructures with oxygen vacancies for electrochemical detection of enrofloxacin antibiotics, *Applied Physics A,* 128 (8), pp. 693.

106. Yu Q., H. Yang, Y. Yang, 2023, Fabrication of an electrochemical sensor for the rapid and sensitive detection of enrofloxacin in meat samples, *Journal of Food Measurement and Characterization*, 18 (1), pp. 87-94.

107. Xu Z., Q. Wang, H. Zhangsun, S. Zhao, Y. Zhao, L. Wang, 2021, Carbon cloth-supported nanorod-like conductive Ni/Co bimetal MOF: A stable and high-performance enzyme-free electrochemical sensor for determination of glucose in serum and beverage, *Food Chem,* 349, pp. 129202.

108. Xie L.S., G. Skorupskii, M. Dinca, 2020, Electrically Conductive Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, 120 (16), pp. 8536-8580.

109. Scardaci V., G. Compagnini, 2021, Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing, *C.*, 7 (2), pp. 48-55.

110. Nguyen T.T.H., T.H.Y. Pham, T.D. Doan, N.H. Thi, H.T. Oanh, T.T. Nguyen, V.T.T. Ha, T. Van Nguyen, M.J. Cho, D.H. Choi, M.H. Hoang, 2022, Silver nanowire/graphene oxide electrode for electrochemical detection of lead ions, *Chem. Pap.*, 76 (9), pp. 5459-5469.

111. Nie J., B. He, Y. Cheng, W. Yin, C. Hou, D. Huo, L. Qian, Y. Qin, H. Fa, 2017, Design of L-cysteine functionalized Au@SiO2@Fe3O4/nitrogen-doped graphene nanocomposite and its application in electrochemical detection of Pb2+, *Chem. Res. Chin. Univ*, 33 (6), pp. 951-957.

112. Wang N., W. Zhao, Z. Shen, S. Sun, H. Dai, H. Ma, M. Lin, 2020, Sensitive and selective detection of Pb (II) and Cu (II) using a metal-organic framework/polypyrrole nanocomposite functionalized electrode, *Sens. Actuators B: Chem.*, 304, pp. 127286.

113. Zhou W., C. Li, C. Sun, X. Yang, 2016, Simultaneously determination of trace Cd(2+) and Pb(2+) based on L-cysteine/graphene modified glassy carbon electrode, *Food Chem.*, 192, pp. 35-41.

114. Dai H., N. Wang, D. Wang, H. Ma, M. Lin, 2016, An electrochemical sensor based on phytic acid functionalized polypyrrole/graphene oxide nanocomposites for simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II), *J. Chem. Eng.*, 299, pp. 150-155.

115. Guo H., D. Wang, J. Chen, W. Weng, M. Huang, Z. Zheng, 2016, Simple fabrication of flake-like NH 2 -MIL-53(Cr) and its application as an electrochemical sensor for the detection of Pb 2+, *J. Chem. Eng.*, 289, pp. 479-485.

116. Duan S., Y. Huang, 2017, Electrochemical sensor using NH2-MIL-88(Fe)-rGO composite for trace Cd2+, Pb2+, and Cu2+ detection, *J. Electroanal. Chem.*, 807, pp. 253-260.

117. Wang Y., Y. Wu, J. Xie, X. Hu, 2013, Metal–organic framework modified carbon paste electrode for lead sensor, *Sens. Actuators B: Chem.*, 177, pp. 1161-1166.

118. Chen P., H. Wang, H. Li, B. Niu, H. Guo, Z. Chen, 2024, A high-activity Fe-based MOFs fabricated through ultrasound strategy for electrochemical sensor of heavy metal ions and dopamine, *J. Electroanal. Chem.*, 957, pp. 118129.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

I. Bài báo quốc tế:

1. Fabrication and Application of Functionalized Carbon Nanotubes for Highly Sensitive and Selective Sensing of Enrofloxacin. Vietnam Journal of Chemistry, 2024, 62, S1, 76-85. ***Tien Dat Doan**, Thi Hai Yen Pham, Nhung Hac Thi, Ho Thi Oanh, Tuyen Nguyen Duc, Le Quoc Hung, Vu Thi Thu Ha, Pham Hong Phong, Mai Ha Hoang*

2. A Novel Electrochemical Sensor Based On CuBTC Metal-Organic Framework Decorated With Carbon Nanotube For Highly Sensitive Detection Of Enrofloxacin In Water Samples. Journal of Applied Electrochemistry, 2025 55, 189–202. ***Tien Dat Doan**, Thi Thao Tran, Thu Hang Nguyen, Manh B. Nguyen, Hoang Anh Nguyen, Ba Viet Anh Pham, Thi Thu Ha Vu, Thi Kim Thuong Nguyen, Mai Ha Hoang, Thi Hai Yen Pham*

3. A highly sensitive electrochemical sensor for the detection of lead(II) ions utilizing rice-shaped bimetallic MOFs incorporated reduced graphene oxide. RSC Advances, 2025, 15, 5356. ***Tien Dat Doan**, Thi Hai Yen Pham, Dinh Dung Luong, Nhung Hac Thi, Ho Thi Oanh, Thu Thao Le, Ha Tran Nguyen, Thi Kim Dung Hoang, Mai Ha Hoang*

II. Bài báo quốc gia:

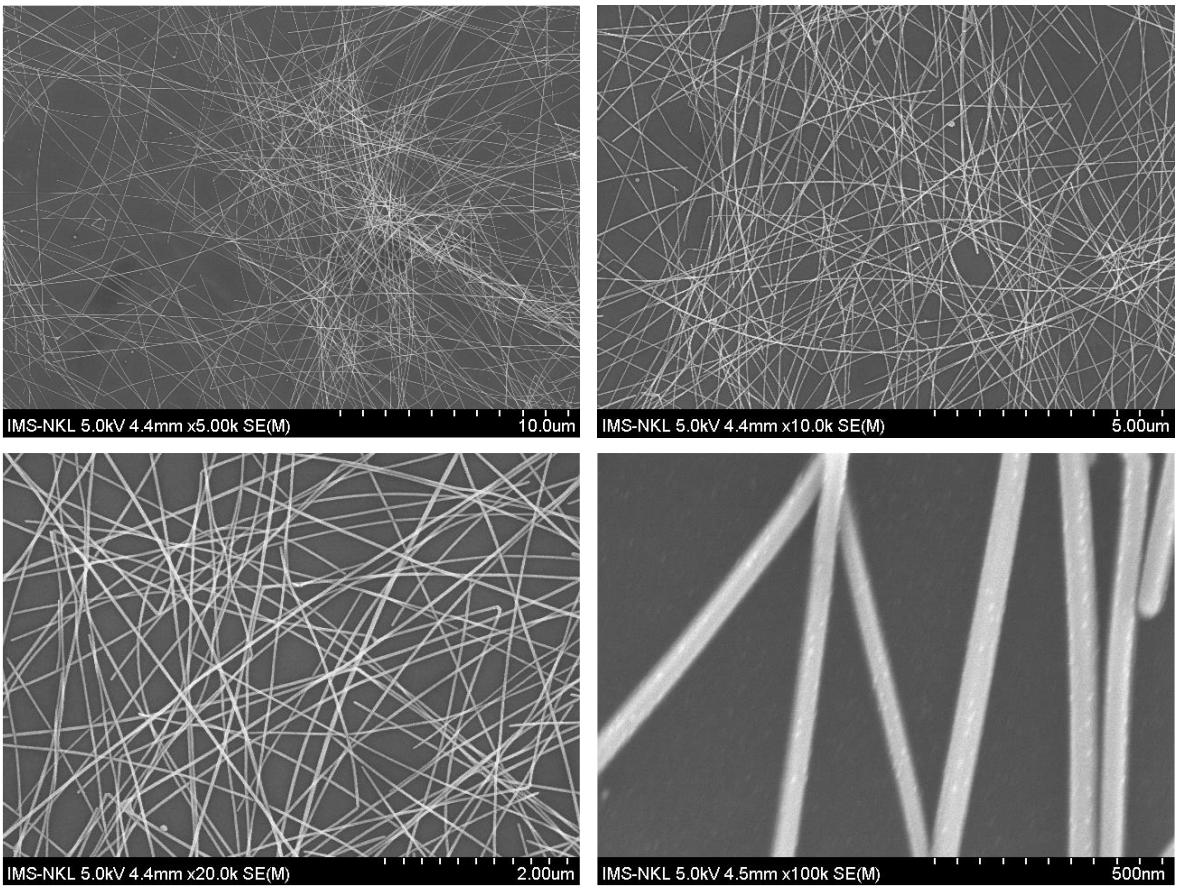
1. Fabrication of Transparent Flexible Electrodes on Polyethylene Terephthalate Substrate with High Conductivity, High Transmittance, and Excellent Stability. Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering, 2023, 65(3), 27-31. ***Tien Dat Doan**, Nhung Hac Thi, Ho Thi Oanh, Tuyen Nguyen Duc, Mai Ha Hoang*

III. Báo cáo hội nghị:

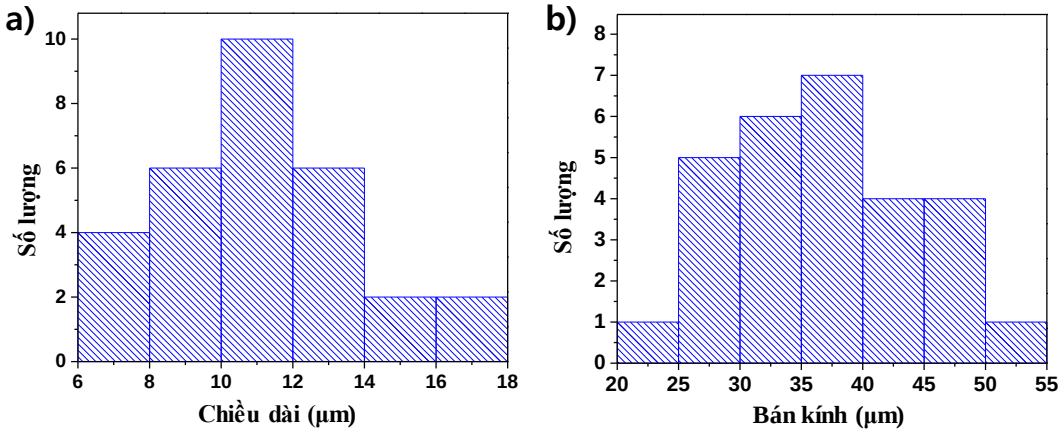
1. Fabrication of Nanostructured Hybrid Electrodes based on Silver Nanowires and Graphene Oxide for Electrochemical Sensor to Detect Lead Ions. International scientific conference on current prospects and challenges in chemistry, 2023. ***Tien Dat Doan**, Hac Thi Nhung, Ho Thi Oanh, Hoang Van Toan, Doanh Truong Cong, Nguyen Duc Tuyen, Thi Hai Yen Pham, Mai Ha Hoang.*

2. Highly Sensitive Electrochemical Sensor Utilizing CuBDC-NH_2 Metal-Organic Framework Combined with Reduced Graphene Oxide for Detecting Pb(II) in Water. Hội thảo hướng môi trường và năng lương. ***Tien Dat Doan**, Dinh Dung Luong, Hac Thi Nhung, Ho Thi Oanh, Tuyen Nguyen Duc, Yen Thi Hai Pham, Mai Ha Hoang*

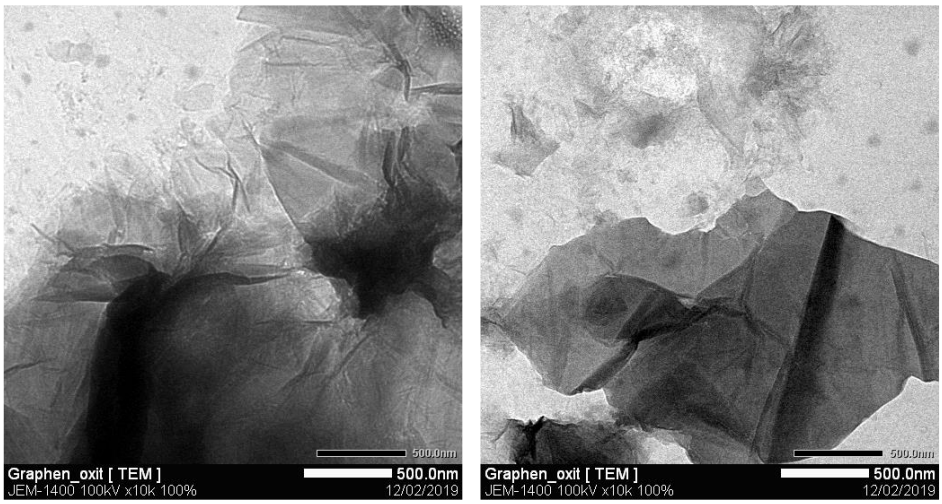
PHỤ LỤC



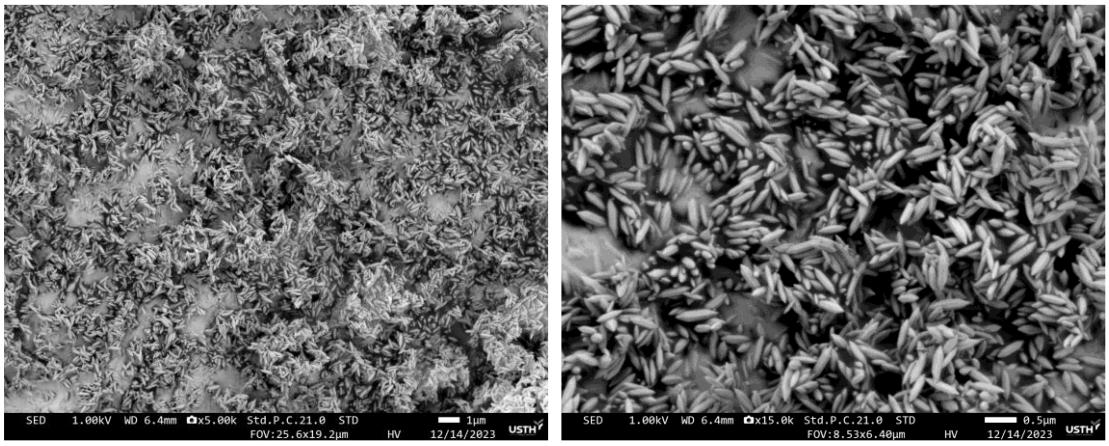
Một số ảnh SEM khác của AgNW sau khi tổng hợp



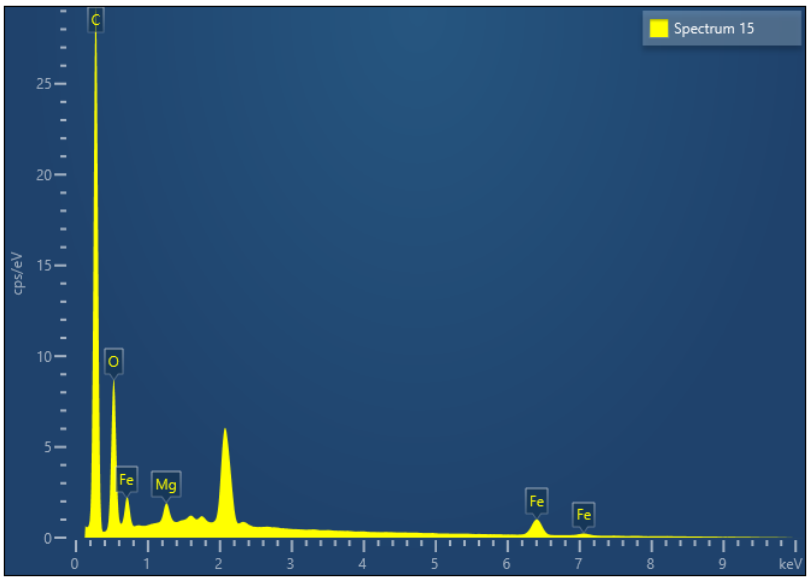
Sự phân bố chiều dài và bán kính của sợi nano bạc sau khi tổng hợp



Một số ảnh TEM khác của GO phân tán trong nước



Một số ảnh SEM ở các độ phóng đại khác của MOF lưỡng kim FeMg-BDC (1/2)



Phổ EDS của MOF lưỡng kim FeMg-BDC (1/2)

Viện Hóa học

MicroActive for TriStar II Plus 2.03 MicroActive for TriStar II Plus Version 2.03 Page 1
Serial # 377 Unit 1 Port 3

Sample: D3
Operator: Dương Anh Thanh
Submitter: Phòng Hóa Lý Bề Mặt
File: C:\Users\DELL\Documents\Đo BET Phòng Hóa L...\Dat3.SMP

Started: 4/2/2024 10:46:00 AM
Completed: 4/2/2024 5:12:26 PM
Report Time: 4/2/2024 5:13:03 PM
Sample Mass: 0.0016 g
Cold Free Space: 19.6705 cm³
Low Pressure Dose: None
Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 7.2000 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Sample Density: 1.000 g/cm³

Comments: degas 120 do C

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at p/p° = 0.298949197: 178.0452 m²/g

BET Surface Area: 182.2395 m²/g

t-Plot Micropore Area: 52.6719 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 0.5000 nm and 300.0000 nm width: 330.034 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores between 1.1966 nm and 300.0000 nm width: 194.6965 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores less than 237.0957 nm width at p/p° = 0.992000000: 0.945755 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores less than 237.0957 nm width at p/p° = 0.992000000: 1.115949 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.006859 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores between 0.5000 nm and 300.0000 nm width: 1.356450 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.1966 nm and 300.0000 nm width: 1.333691 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 20.75850 nm

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 24.49413 nm

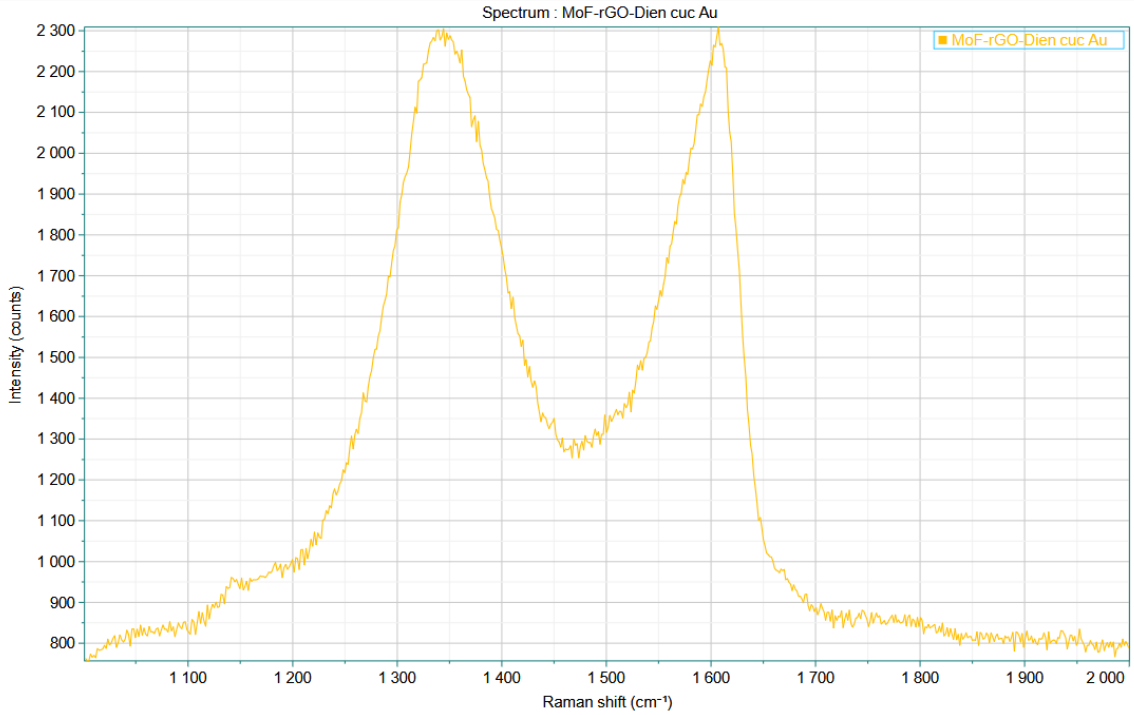
BJH Adsorption average pore width (4V/A): 16.4401 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 27.4004 nm

NLDFT Advanced PSD

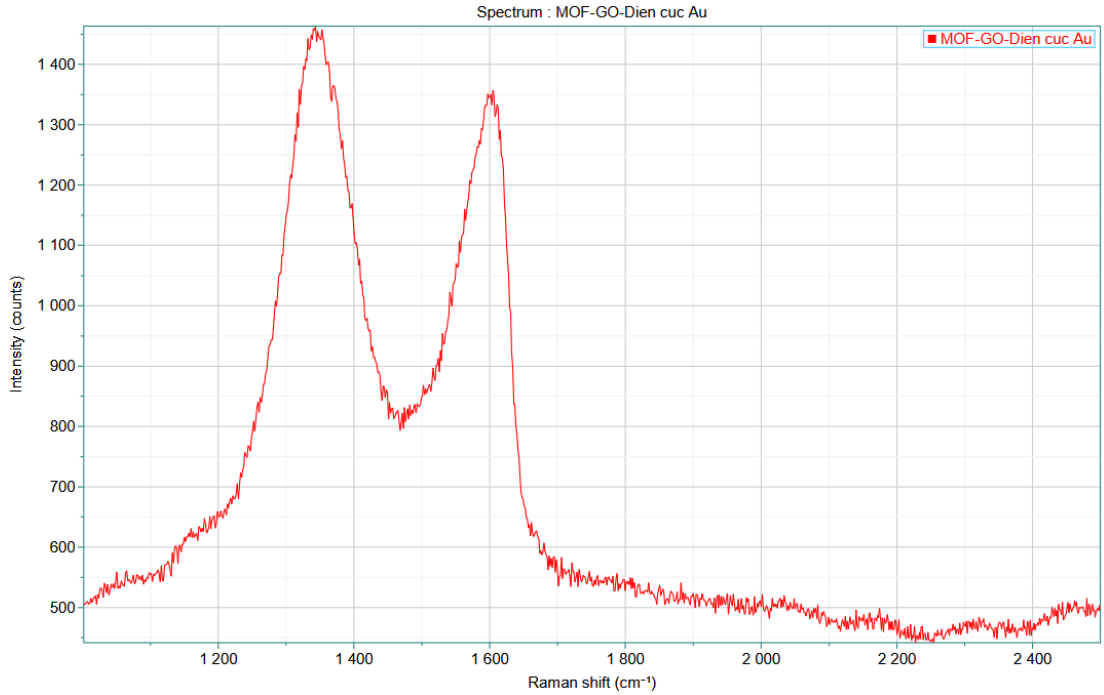
Volume in Pores	<	1.857 nm	:	0.04270 cm³/g
Total Volume in Pores	<=	99.993 nm	:	0.63099 cm³/g

Kết quả đo BET của MOF lưỡng kim FeMg-BDC (1/2)



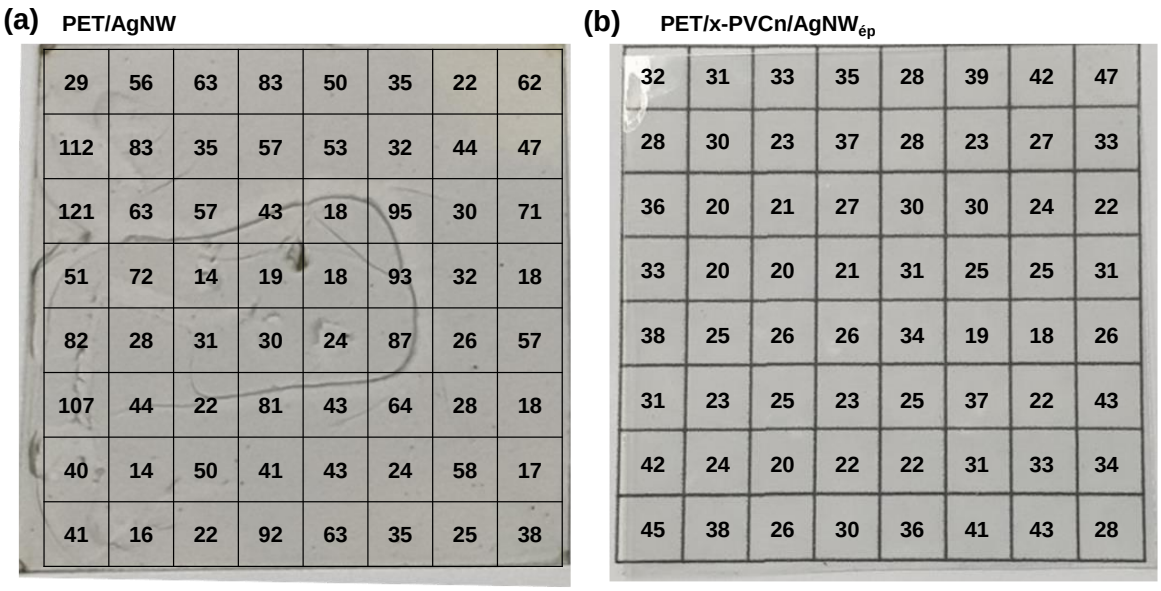
Date	15.04.2024 15:48	Acq. time (s)	10	Accumulations	5	Laser	532nm_Edge
Spectro (cm-¹)		Hole	100.021	Slit		Grating	600 (500nm)
ND Filter	1%	Objective	x50_VIS_LWD	ICS correction	Off	Range (cm-¹)	

Phổ Raman của rGO/FeMg-BDC



Date	15.04.2024 15:42	Acq. time (s)	10	Accumulations	5	Laser	532nm_Edge
Spectro (cm-¹)		Hole	100.021	Slit		Grating	600 (500nm)
ND Filter	1%	Objective	x50_VIS_LWD	ICS correction	Off	Range (cm-¹)	

Phổ Raman của GO/FeMg-BDC



Sự phân bố điện trở trên bề mặt của điện cực PET/AgNW và điện cực PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$

Hình ảnh điện cực quang khắc PET/x-PVCn/AgNW$_{ép}$ được chế tạo với các hình dạng lớp vật liệu dẫn điện khác nhau