

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ

Phan Nguyễn Đức Dược

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU LAI HÓA GRAPHENE-
ỐNG NANO CÁBON KẾT HỢP NANO KIM LOẠI ỨNG DỤNG
TRONG CẢM BIẾN SINH HỌC**

Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện nano

Mã số: 944012801QTD

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO

Hà Nội – 2021

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Công nghệ,
Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS. TS. Phạm Đức Thắng

2. TS. Nguyễn Văn Chúc

Phản biện:.....

.....

Phản biện:.....

.....

Phản biện:.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia
chăm luận án tiến sĩ họp tại

vào hồi giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Hiện nay, vật liệu nano được xem là một trong những lĩnh vực quan trọng nhất tác động mạnh mẽ đến nhiều ngành khoa học khác nhau như vật liệu, y dược, điện tử, môi trường. Trong số đó, vật liệu nano cacbon (graphene và ống nano cacbon) là đối tượng rất được quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học. Gr và CNTs đều có nhiều tính chất vượt trội như có độ bền cơ học cao, độ dẫn điện cao và độ linh động điện tử lớn, độ dẫn nhiệt cao dọc theo trục ống,... Mặc dù cả Gr và CNTs đều dẫn điện rất tốt, tuy nhiên vẫn gặp một số giới hạn như vật liệu Gr dẫn điện tốt trong mặt phẳng mạng trong khi đó dẫn điện kém theo chiều vuông góc, CNTs dẫn điện một chiều tốt nhất theo trục của ống, ngoài ra trong các loại CNTs, DWCNTs có một số đặc điểm nổi bật hơn so với hai loại còn lại (SWCNTs và MWCNTs) như độ bền vững cơ học cao, tính chất dẫn điện tốt, cấu trúc hai lớp bảo vệ được tính dẫn điện của lớp trong khi biến tính vật liệu. Để vượt qua các nhược điểm của Gr và CNTs vừa kể trên, đồng thời khai thác các ưu điểm của DWCNTs, việc nghiên cứu tổng hợp DWCNTs và vật liệu lai hóa Gr-CNTs là một trong những nhiệm vụ quan trọng nhằm nâng cao khả năng ứng dụng của vật liệu lên ba chiều, đồng thời làm tăng các tính chất cơ lý của vật liệu, tăng cường diện tích bề mặt, độ dẫn điện, tăng độ nhạy làm cơ sở ứng dụng trong cảm biến sinh học, việc tăng diện tích tiếp xúc cũng như khả năng truyền tải điện tử đối với vật liệu ba chiều sẽ là những ưu điểm vượt trội cho nhiều lĩnh vực nghiên cứu như thiết bị lưu trữ và biến đổi năng lượng, cảm biến. Bên cạnh đó, sau khi thu được vật liệu tổ hợp, Gr đóng vai trò như những tấm chắn tạo thành các hốc (đối với phương pháp rGO) hoặc một tấm

lưới ma trận (đối với phương pháp CVD) và được kết nối với CNTs, trong khi đó CNTs đóng vai trò như các cầu nối, các sợi đan xen lại với nhau. Vật liệu tổ hợp tạo ra có dạng rỗng, có thể được bổ sung, đính kết với các hạt nano kim loại hoặc oxít kim loại để tạo thành vật liệu tổ hợp đa thành phần, các hạt nano kim loại và oxít kim loại có tính tương thích sinh học cao, có vai trò quan trọng trong việc nâng cao tính hiệu điện hóa và diện tích bề mặt tiếp xúc, mở rộng khả năng ứng dụng trong lĩnh vực cảm biến, đặc biệt là cảm biến sinh học điện hóa. Với lý do đó, chúng tôi lựa chọn đề tài: “Nghiên cứu chế tạo vật liệu lai hóa graphene-nano cacbon kết hợp nano kim loại ứng dụng trong cảm biến sinh học” để làm đề tài nghiên cứu sinh với mong muốn khảo sát và hệ thống hóa các vấn đề nghiên cứu một cách rõ ràng hơn.

2. Mục tiêu nghiên cứu

- Chế tạo được vật liệu ống nano cacbon hai tường (DWCNTs) bằng phương pháp CVD, tổ hợp DWCNTs-Gr và DWCNTs-AuNPs-Gr có tính chất điện (điện trở bề mặt) và điện hóa tốt hơn so với Gr.
- Chế tạo được vật liệu tổ hợp graphene oxít (GO)-ống nano cacbon-hạt sắt từ (Fe_3O_4)-chitosan (GO/DWCNTs@ Fe_3O_4 /Cs) có tính chất điện hóa tốt hơn so với các vật liệu thành phần.
- Ứng dụng vật liệu tổ hợp DWCNTs-Gr, DWCNTs-AuNPs-Gr và GO/DWCNTs@ Fe_3O_4 /Cs biến đổi điện cực làm việc trong cảm biến sinh học điện hóa để phát hiện cholesterol (CHO), As(V), và Glyphosate (GLY) nhằm mở rộng khoảng tuyến tính, giảm giới hạn phát hiện và tăng độ nhạy so với điện cực chưa phủ vật liệu.

3. Những đóng góp mới của luận án

- Luận án đã có đóng góp mới về quy trình chế tạo vật liệu DWCNTs, tổ hợp DWCNTs-Gr và DWCNTs-AuNPs-Gr bằng phương pháp lắng đọng pha hơi nhiệt hóa học, quy trình tổng hợp vật liệu tổ hợp GO/DWCNTs@Fe₃O₄/Cs bằng phương pháp tự lắp ghép.
- Ứng dụng vật liệu tổ hợp DWCNTs-Gr, DWCNTs-AuNPs-Gr và GO/DWCNTs@Fe₃O₄/Cs biến đổi điện cực làm việc trong cảm biến sinh học điện hóa để phát hiện một số thành phần sinh học trên cơ sở sử dụng enzyme ChOx để phát hiện CHO, As(V) và enzyme urease để phát hiện GLY.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1 Ống nano cacbon (CNTs) và graphene (Gr)

1.1.1 Ống nano cacbon

1.1.2 Graphene

1.2 Vật liệu tổ hợp graphene - ống nano cacbon (Gr-CNTs)

1.2.1 Tính chất và ứng dụng của Gr-CNTs

1.2.2 Các phương pháp chế tạo Gr-CNTs

Phương pháp xử lý dung dịch

Phương pháp xếp lớp

Phương pháp lắng đọng hơi hóa học

1.3 Hạt nano kim loại và oxit kim loại

1.4 Cơ sở lý thuyết cảm biến sinh học

CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM VÀ KHẢO SÁT

2.1 Phương pháp thực nghiệm

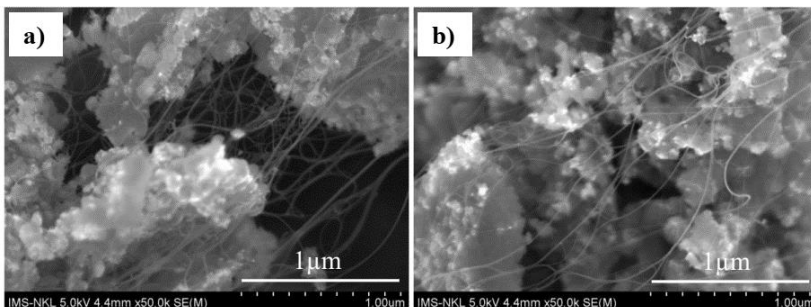
- 2.1.1 Tổng hợp ống nano cacbon hai tường
- 2.1.3 Tổng hợp DWCNTs-Gr
- 2.1.4 Tổng hợp vật liệu DWCNTs-AuNPs-Gr
- 2.1.5 Tổng hợp vật liệu GO-DWCNTs@Fe₃O₄/Cs
- 2.1.6 Quy trình phân tích ion kim loại nặng As(V)
- 2.1.7 Quy trình phân tích ChO
- 2.1.8 Quy trình phân tích GLY
- 2.1.9 Phân tích số liệu thực nghiệm
- 2.2 Phương pháp khảo sát và phân tích**

CHƯƠNG 3: TỔNG HỢP VẬT LIỆU VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ

3.1 Vật liệu DWCNTs

3.1.1 Ảnh hưởng của sự có mặt của Mo trong vật liệu xúc tác

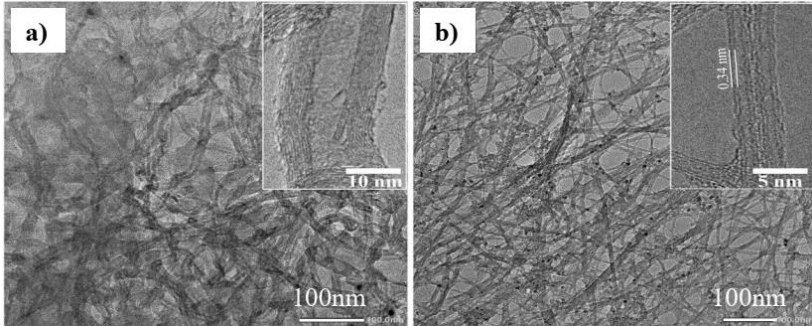
Khi sử dụng muối xúc tác là Mg_{0.99}Co_{0.01}O, các sợi CNTs có kích thước không đồng đều, trên sợi chứa nhiều muối. Khi sử dụng muối Mg_{0.99}(Co_{0.5}Mo_{0.5})_{0.01}O, các sợi CNTs đều và sạch hơn (hình 3.1).



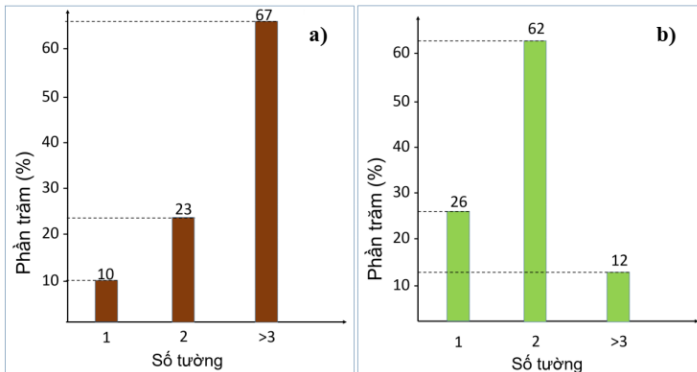
Hình 3.1 Ảnh SEM của CNTs khi sử dụng muối a) Mg_{0.99}Co_{0.01}O và b) Mg_{0.99}(Co_{0.5}Mo_{0.5})_{0.01}O

CNTs được mọc bởi muối có chứa Mo đa số là DWCNTs (62%) với bán kính khoảng 1-3 nm, cao hơn nhiều lần so với muối không

chứa Mo (hàm lượng DWCNTs chiếm 23%, đường kính trung bình 3-10 nm) (hình 3.2 và hình 3.3)



Hình 3.2. Ảnh TEM của vật liệu CNTs dùng xúc tác (a) $Mg_{0.99}Co_{0.01}O$ và (b) $Mg_{0.99}(Co_{0.5}Mo_{0.5})_{0.01}O$

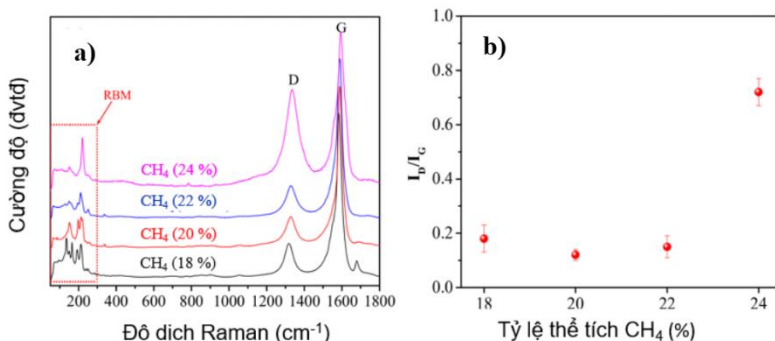


Hình 3.3 Số tường của CNTs đối với a) không sử dụng Mo và b) có sử dụng Mo

3.1.2 Ảnh hưởng của hàm lượng khí CH_4

Với lưu lượng CH_4 từ 18-22%, tỷ lệ I_D/I_G tương đối thấp (khoảng 0,2) chứng tỏ mức độ sai hỏng cấu trúc nhỏ, tuy nhiên khi tăng lên 24%, tỷ số I_D/I_G tăng lên 0,72, cho thấy có sự sai hỏng lớn trong cấu trúc vật liệu hoặc lượng cacbon vô định hình tăng cao. Ngoài ra, có sự

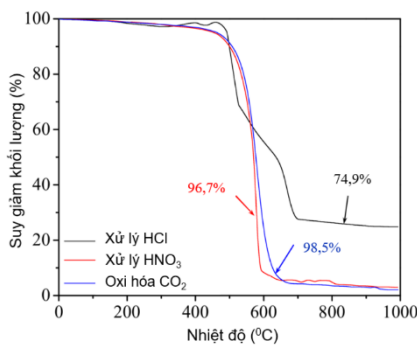
thay đổi về số lượng đỉnh trong dải 100-300 cm^{-1} , từ nhiều đỉnh thành một đỉnh tiến dần về số sóng cao hơn là do hình thành vật liệu CNTs



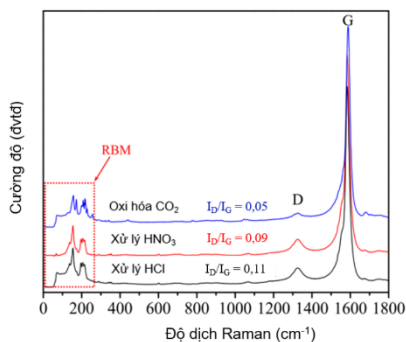
có số tường lớn hơn hai tăng lên (hình 3.7).

Hình 3.7 (a) Phổ tán xạ Raman và (b) tỷ lệ I_D/I_G của vật liệu DWCNTs được chế tạo với hàm lượng khí CH_4 khác nhau

3.1.3 Ảnh hưởng của kỹ thuật làm sạch đến độ sạch DWCNTs



Hình 3.8 Phổ TGA của vật liệu DWCNTs qua các bước làm sạch



Hình 3.9 (a) Phổ tán xạ Raman và tỷ lệ I_D/I_G của vật liệu DWCNTs qua các bước làm sạch

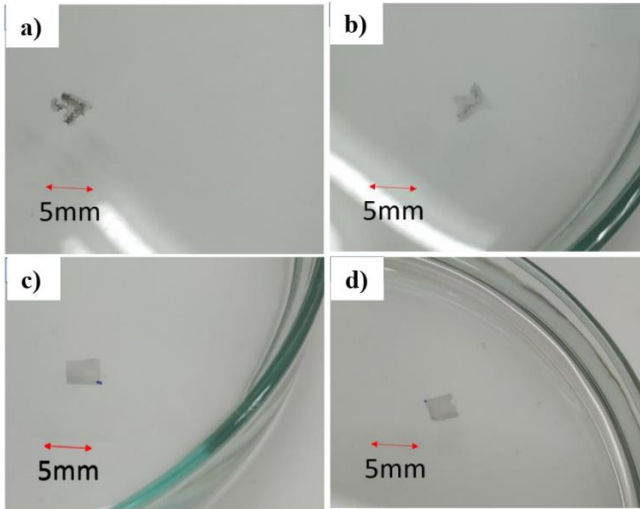
Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) cho thấy, vật liệu DWCNTs (lẫn với muối) sau khi được xử lý qua ba giai đoạn, trong dung dịch axit HCl, axit HNO₃ và quá trình oxi hóa, độ sạch tăng lên 98,5% (hình 3.8). Tỷ lệ I_D/I_G sau các bước xử lý đều rất nhỏ (<0,2), cho thấy quá trình làm sạch không gây ảnh hưởng lớn đến cấu trúc vật liệu (hình 3.9).

3.2 Vật liệu tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr

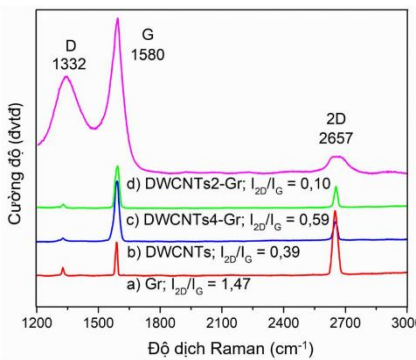
3.2.1 Ảnh hưởng của tốc độ quay phủ DWCNTs lên đế đồng

Để thu được tổ hợp DWNTs-Gr không bị biến dạng, tốc độ quay phủ dung dịch DWCNTs trong nước (0,3 g/L) lên đế đồng nằm trong khoảng 4000-6000 vòng/phút (v/p) (hình 3.11). Tuy nhiên khi quay từ 6000 v/p, đế đồng bị biến dạng do lực hút chân không để giữ đế tăng lên, vì vậy 4000 v/p được lựa chọn để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo. Kết quả Raman cho thấy tỷ lệ I_{2D}/I_G của DWCNTs4-Gr cao hơn so với DWCNTs và thấp hơn so với Gr, điều này có thể do sự liên kết giữa Gr làm thay đổi tỷ số cường độ đỉnh, nằm trong khoảng trung gian giữa hai vật liệu thành phần (hình 3.13).

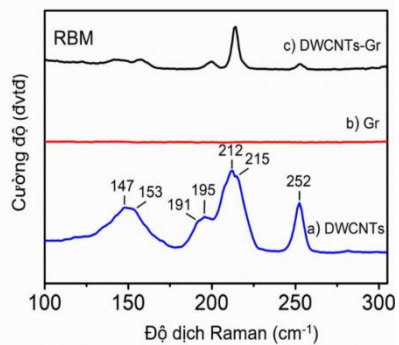
Chúng tôi tiếp tục phân tích đỉnh dao động các mode thở theo bán kính (RBM-Radial breathing modes) của DWCNTs, mode thở theo bán kính là sự dao động của các nguyên tử cacbon theo phương bán kính của ống CNTs, sự dao động của các nguyên tử làm cho ống CNTs có hiện tượng co lại hoặc dãn ra như đang thở nên gọi là RBM. Các đỉnh RBM của Gr không được quan sát thấy trong khi của DWCNTs xuất hiện nhiều đỉnh, một số đỉnh có cường độ cao tại các số sóng (cm⁻¹) là 147, 212 và 252. Sau khi tạo màng tổ hợp, do sự chồng phủ và liên kết giữa Gr và CNTs, các đỉnh RBM gần như bị dập tắt, chỉ xuất hiện một vài đỉnh nhưng cường độ giảm đi đáng kể (hình 3.14). Kết quả một lần nữa khẳng định sự tạo màng tổ hợp thành công.



Hình 3.11. Màng tổ hợp DWCNTs-Gr trên mặt nước với các tốc độ quay khác nhau của DWCNTs: a) 1000 v/p, b) 2000 v/p, c) 4000 v/p, d) 6000 v/p



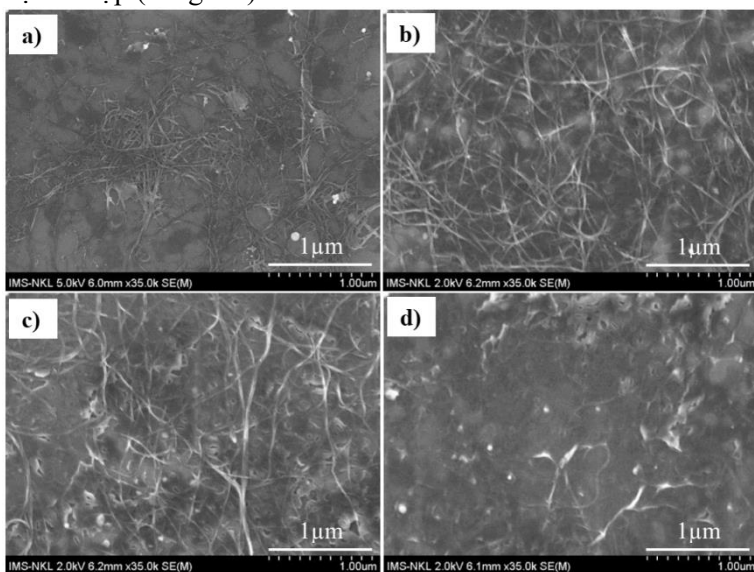
Hình 3.13 Phổ Raman của a) màng Gr, b) DWCNTs, c) DWCNTs4-Gr và d) DWCNTs2-Gr



Hình 3.14 Định RBM của DWCNTs, Gr và DWCNTs-Gr trong khoảng 100-300 cm^{-1}

3.2.2 Ảnh hưởng của thời gian CVD

Khi tăng thời gian CVD, màng Gr được tạo ra càng dày và dần phủ lên DWCNTs sau thời gian 50 phút, khi đó cấu trúc vật liệu dần chuyển thành graphít. Thời gian thích hợp để tổng hợp vật liệu tổ hợp từ 15-30 phút (hình 3.15). Điện trở bề mặt của màng Gr có giá trị trung bình vào cỡ $913 \Omega/\square$, kết quả này phù hợp với Gr từ 1 đến 3 lớp. Trong khi đó, điện trở bề mặt của tổ hợp DWCNTs-Gr-30 có giá trị trung bình thấp nhất vào cỡ $766 \Omega/\square$, cho thấy độ dẫn điện của màng tăng cao. Như vậy, thời gian CVD 30 phút là thích hợp để tổng hợp vật liệu tổ hợp (bảng 3.3).

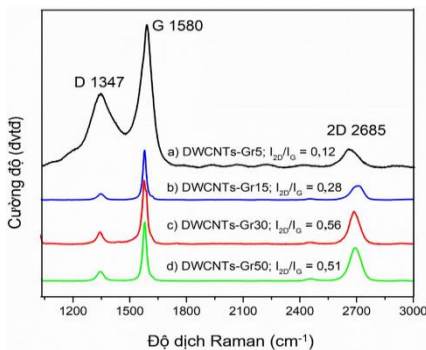


Hình 3.15 Ảnh SEM của màng tổ hợp DWCNTs-Gr theo khoảng thời gian CVD a) 5 phút; b) 15 phút; 30 phút; 50 phút.

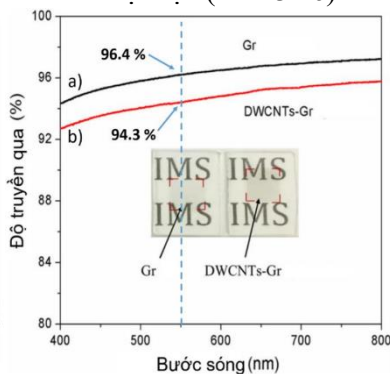
Bảng 3.3. Điện trở (Ω/\square) của các màng Gr, DWCNTs-Gr5, DWCNTs-Gr15, DWCNTs-Gr30 và DWCNTs-Gr50 tại các điểm đo khác nhau

Tên mẫu	Đ1	Đ2	Đ3	Đ4	Đ5
Gr	920	945	926	906	870
DWCNTs-Gr5	1450	989	1540	879	1210
DWCNTs-Gr15	880	1015	999	760	930
DWCNTs-Gr30	803	821	801	650	757
DWCNTs-Gr50	1020	610	755	823	700

Kết quả Raman cho thấy tỷ lệ I_{2D}/I_G của vật liệu tổ hợp DWCNTs-Gr-30 có giá trị cao nhất, trong khi đó mức độ sai hỏng tương đối thấp, chỉ có vật liệu tổ hợp DWCNTs-Gr-5 có mức độ sai hỏng cao do thời gian CVD quá nhỏ, chưa hình thành cấu trúc vật liệu (hình 3.16).



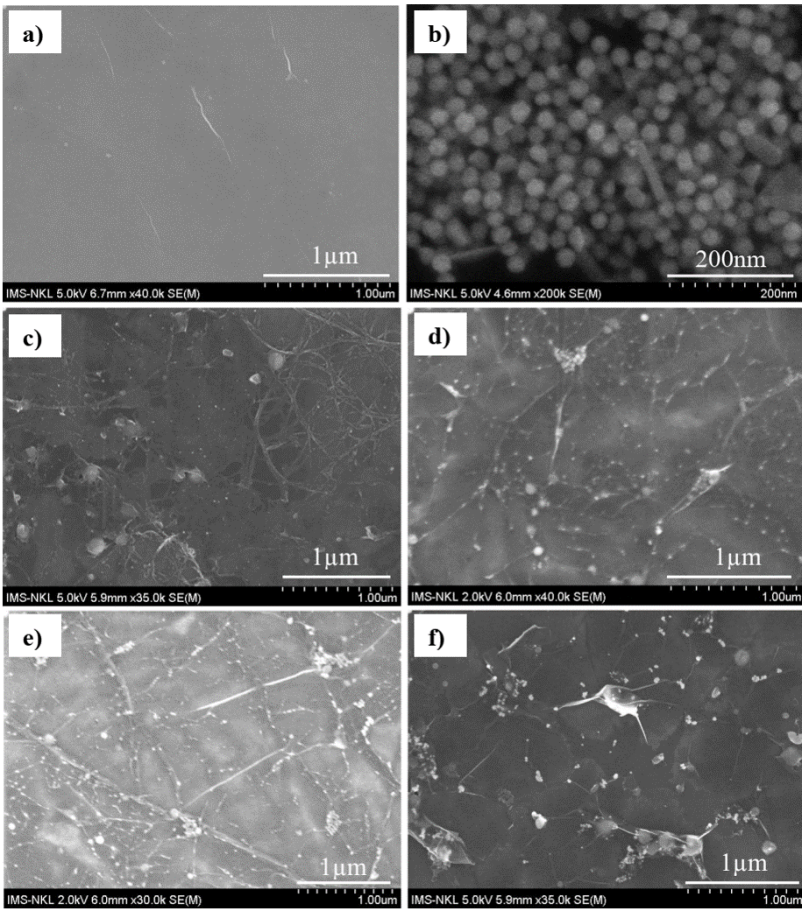
Hình 3.16 Phổ Raman của vật liệu tổ hợp DWCNTs-Gr với thời gian CVD a) 5, b) 15, c) 30 và d) 50 phút



Hình 3.17 Độ truyền qua của (a) màng Gr và (b) DWCNTs-Gr

Kết quả đo độ truyền qua cho thấy vật liệu tổ hợp DWCNTs-Gr-30 khá cao (94,3%), có thể được sử dụng cho các ứng dụng màng mỏng dẫn điện trong suốt (hình 3.17).

3.2.3 Ảnh hưởng của AuNPs lên sự hình thành màng tổ hợp



Hình 3.18 Ảnh SEM của a) Gr, b) Hạt nano vàng, c) DWCNTs3-AuNPs1-Gr, d) DWCNTs1-AuNPs1-Gr, e) DWCNTs1-AuNPs3-Gr, f) DWCNTs1-AuNPs5-Gr

Hạt nano vàng có kích thước hạt trung bình vào cỡ 20 nm (hình 3.18b). Tỷ lệ hạt nano vàng phân bố khá đồng đều khi tỷ lệ

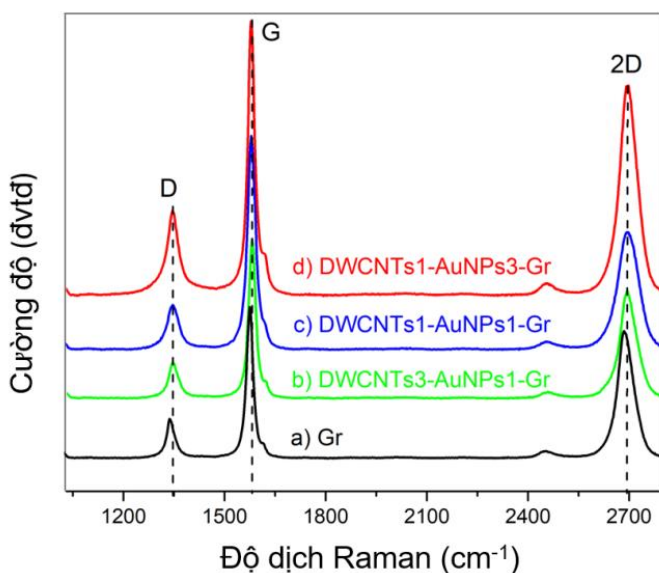
DWCNTs:AuNPs từ 1:1 đến 1:3 (hình 3.18 d,e). Khi AuNPs quá ít (hình 3.18c) hoặc quá nhiều (hình 3.18f), các hạt AuNPs không có hoặc tụ đám với kích thước lớn.

Các kết quả cho thấy điện trở của tổ hợp DWCNTs3-AuNPs1-Gr có giá trị vào cỡ 761 Ω/\square , kết quả này không thay đổi nhiều so với màng tổ hợp DWCNTs-Gr, điều này có thể được giải thích là do mật độ AuNPs quá thấp, do đó sự thay đổi độ dẫn của màng không đáng kể, phù hợp với các quan sát trong hình 3.18c. Khi tăng nồng độ AuNPs, các hạt nano vàng phân bố khá đồng đều, do đó điện trở bề mặt của vật liệu tổ hợp DWCNTs1-AuNPs1-Gr và DWCNTs1-AuNPs3-Gr lần lượt là 549 Ω/\square và 388 Ω/\square , giảm lần lượt 1,4 và 2 lần so với màng tổ hợp DWCNTs-Gr. Khi nồng độ AuNPs tăng cao, tổ hợp DWCNTs1-AuNPs5-Gr có điện trở 731 Ω/\square , điện trở tăng lên có thể do sự tụ đám của hạt nano vàng quá lớn ảnh hưởng đến quá trình mọc Gr trên đế đồng, từ đó gây sai hỏng cấu trúc của màng tổ hợp (bảng 3.4).

Bảng 3.4. Điện trở bề mặt (Ω/\square) của màng Gr, DWCNTs-Gr và tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr theo các tỷ lệ khác nhau.

Tên mẫu	Đ1	Đ2	Đ3	Đ4	Đ5	TB
Gr	920	945	826	1006	870	913
DWCNTs-Gr	803	821	801	650	757	766
DWCNTs3-AuNPs1-Gr	899	560	833	933	579	761
DWCNTs1-AuNPs1-Gr	650	350	749	650	346	549
DWCNTs1-AuNPs3-Gr	340	356	289	454	499	388
DWCNTs1-AuNPs5-Gr	860	340	878	905	674	731

Tỷ lệ cường độ giữa đỉnh D và G của các màng tổ hợp trong khoảng 0,21 đến 0,29 chứng tỏ khả năng tạo màng tổ hợp đã thành công, đồng thời cho thấy mức độ sai hỏng thấp. Tỷ lệ cường độ giữa đỉnh 2D và đỉnh G của màng tổ hợp DWCNTs1-AuNPs3-Gr cao nhất (0,77), và giảm xuống 0,55 đối với màng tổ hợp DWCNTs3-AuNP1-Gr, kết quả này cho thấy AuNPs có thể đã lấp đầy các khoảng trống do CNTs tạo ra, giúp cho quá trình mọc Gr trên tổ hợp DWCNTs-AuNPs thuận lợi hơn (hình 3.19).



Hình 3.19 Phổ Raman của a) Gr, b-d) tương ứng với tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr với tỷ lệ DWCNTs và AuNPs lần lượt là 3:1, 1:1, 1:3

Các đỉnh đặc trưng đều dịch sang số sóng lớn hơn, đỉnh G dịch lên 13 cm^{-1} từ 1568 cm^{-1} (đối với Gr) đến 1581 cm^{-1} (đối với DWCNTs1-AuNPs3-Gr) và đỉnh 2D của tổ hợp DWCNTs1-AuNPs3-Gr dịch lên 25 cm^{-1} so với Gr, kết quả này một lần nữa chứng minh sự tương tác

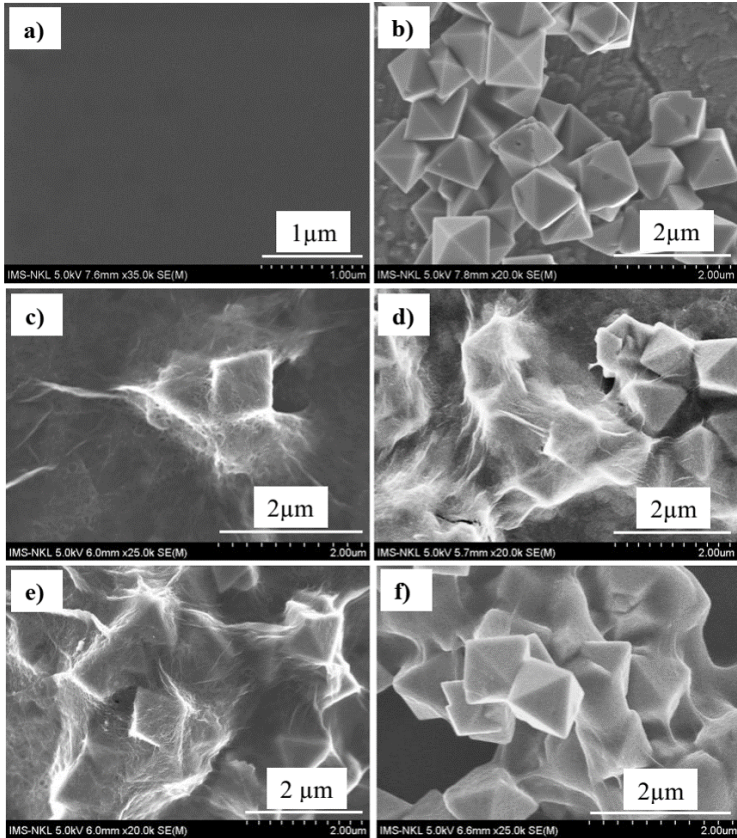
giữa hạt nano vàng với vật liệu cacbon như trong các nghiên cứu gần đây (bảng 3.4).

Bảng 3.5 Tỷ lệ cường độ các đỉnh D và G, 2D và G tương ứng với tỷ lệ khác nhau của DWCNTs và AuNPs.

Vật liệu	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	2D (cm^{-1})
DWCNTs1-AuNPs3-Gr	0.22	0.77	1348	1581	2698
DWCNTs3-AuNPs1-Gr	0.21	0.55	1347	1578	2686
DWCNTs1-AuNPs1-Gr	0.29	0.47	1347	1580	2688
Gr	0.16	0.88	1340	1568	2673

3.3 Vật liệu tổ hợp GO/DWCNTs@Fe₃O₄/Cs

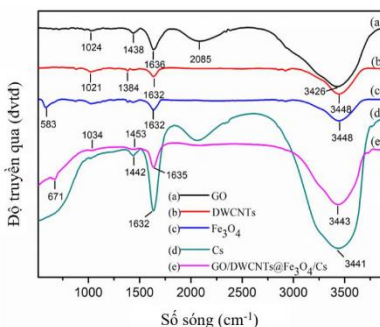
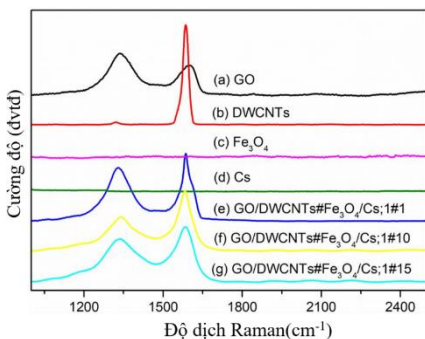
Hình 3.22a chỉ ra ảnh SEM của Cs với bề mặt rất nhẵn trong khi đó hình 3.22b cho thấy kích thước trung bình của các hạt Fe₃O₄ là đơn tinh thể vào khoảng 800-1000 nm. với mẫu M1-1, màng tổ hợp thu được chiếm phần lớn là vật liệu cacbon trong khi đó mật độ của các hạt sắt từ rất thấp, một lớp chitosan khá dày xếp cuộn với các vật liệu cacbon bao quanh một vài hạt sắt từ (hình 3.22c). Với mẫu M1-5 cho thấy mật độ các hạt sắt từ lớn hơn, tuy nhiên lượng Cs và tổ hợp GO-DWCNTs vẫn chiếm tỷ lệ cao và bao phủ một lớp khá dày bên ngoài màng tổ hợp, một số vị trí cho thấy màng vẫn chưa đều (hình 3.22d). Màng tổ hợp M1-10 cho thấy số hạt sắt từ tiếp tục tăng lên, màng Cs và tổ hợp GO-DWCNTs đã phủ một lớp mỏng hơn và khá đồng đều trên các hạt sắt từ (hình 3.22e). Khi tiếp tục tăng tỷ lệ của Fe₃O₄, mẫu M1-15 cho thấy lượng Cs và GO-DWCNTs ít hơn, không đủ để bao phủ và liên kết các hạt sắt từ với nhau, do đó các hạt sắt từ dường như bị kết tụ lại (hình 3.22f).



Hình 3.22 Ảnh SEM của a) Cs, b) hạt Fe_3O_4 , c) $\text{GO/DWCNTs@Fe}_3\text{O}_4/\text{Cs}$ tỷ lệ 1@1, d) $\text{GO/DWCNTs@Fe}_3\text{O}_4/\text{Cs}$ tỷ lệ 1@5, e) $\text{GO/DWCNTs@Fe}_3\text{O}_4/\text{Cs}$ tỷ lệ 1@10, d) $\text{GO/DWCNTs@Fe}_3\text{O}_4/\text{Cs}$ tỷ lệ 1@10, e) $\text{GO/DWCNTs@Fe}_3\text{O}_4/\text{Cs}$ tỷ lệ 1@10, d) $\text{GO/DWCNTs@Fe}_3\text{O}_4/\text{Cs}$ tỷ lệ 1@10, e) $\text{GO/DWCNTs@Fe}_3\text{O}_4/\text{Cs}$ tỷ lệ 1@10, d) $\text{GO/DWCNTs@Fe}_3\text{O}_4/\text{Cs}$ tỷ lệ 1@15

Cấu trúc vật liệu

Do sự tham gia của oxi với tỷ lệ khối lượng cao đã làm sai hỏng màng GO, tỷ lệ I_D/I_G có giá trị 1,4. Đối với DWCNTs, cấu trúc tương đối hoàn hảo, mức độ sai hỏng thấp do đó tỷ số này nhỏ và có giá trị khoảng 0,21.



Hình 3.23 Ảnh Raman của a) GO, b) DWCNTs, c) Fe_3O_4 , d) Cs, e) MI-1, f) MI-10, g) MI-15

Hình 3.24 Phổ FTIR của (a) GO, (b) DWCNTs, (c) Fe_3O_4 , (d) Cs và (e) GO/DWCNTs@ Fe_3O_4 /Cs.

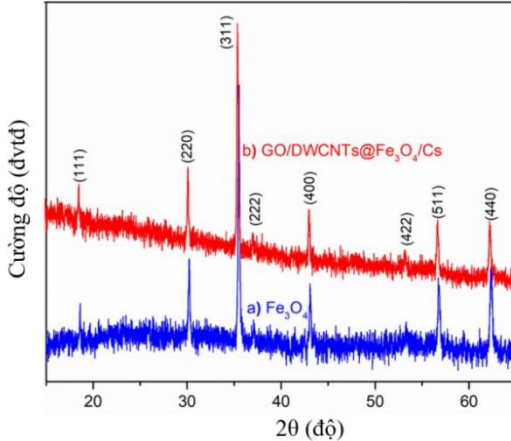
Không có đỉnh được quan sát đối với Fe_3O_4 và Cs. Tổ hợp GO/DWCNTs@ Fe_3O_4 /Cs với các tỷ lệ 1@1, 1@10 và 1@15 tương ứng với tỷ số I_D/I_G lần lượt là 0,79; 0,56 và 0,77. Như vậy, khi tỷ lệ giữa GO/DWCNTs@ Fe_3O_4 /Cs có giá trị 1:10, sự bao phủ của vật liệu cacbon lên Fe_3O_4 phù hợp, từ đó giúp tăng diện tích bề mặt cũng như độ dẫn của vật liệu (hình 3.23).

Phổ hấp thụ hồng ngoại

Sau khi chuẩn bị màng tổ hợp GO/DWCNTs/ Fe_3O_4 /Cs, các đỉnh đặc trưng tại 3441, 1632 and 1442 cm^{-1} của Cs chuyển tới 3443, 1635 and 1453 cm^{-1} tương ứng, chứng tỏ sự liên kết Cs với các hạt Fe_3O_4 và GO/DWCNTs. Các kết quả này cũng đồng ý với các báo cáo trước đó về tương tác và liên kết của Cs với các hạt Fe_3O_4 và GO. Cũng vậy, đỉnh hấp thụ của Fe_3O_4 tại 583 cm^{-1} được dịch tới 671 cm^{-1} , đề nghị rằng các hạt Fe_3O_4 được liên kết thành công với Cs và GO/DWCNTs (hình 3.24).

Phổ nhiễu xạ tia X

Kết quả phổ nhiễu xạ tia X (hình 3.25) cho thấy, có tám đỉnh đặc trưng của vật liệu Fe_3O_4 cấu trúc tám mặt tương ứng với các mặt (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), và (440).



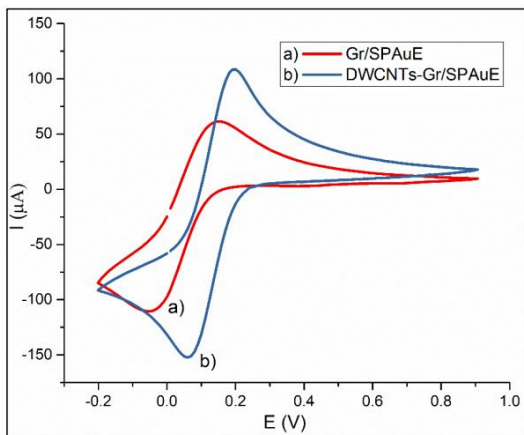
Hình 3.25 Phổ nhiễu xạ tia X của a) hạt sắt từ cấu trúc tám mặt và b) tổ hợp $\text{GO/DWCNTs@Fe}_3\text{O}_4/\text{Cs}$

Sự tham gia của vật liệu cacbon không làm thay đổi cấu trúc tám mặt của hạt sắt từ, điều này có thể do kích thước của GO/DWCNTs quá bé so với kích thước hạt sắt từ.

CHƯƠNG 4: ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP TRONG CẢM BIẾN SINH HỌC ĐIỆN HÓA

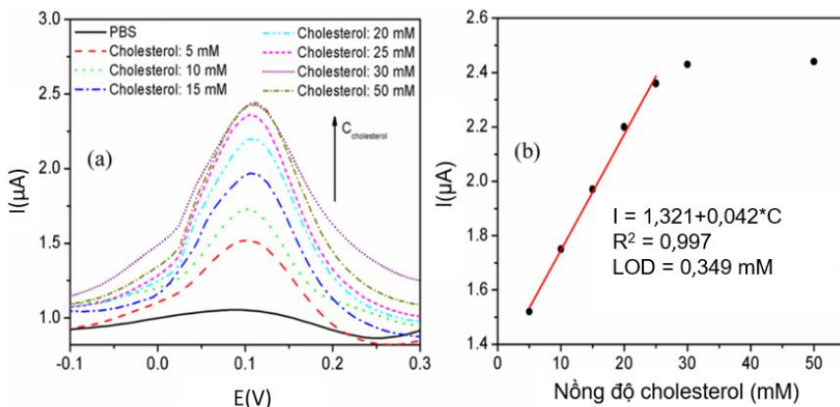
4.1 Phân tích ion kim loại nặng As(V)

Đặc trưng von-ampe: Trong môi trường 0,1 M PBS chứa 10 mM $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$, điện cực biến đổi DWCNTs-Gr có cường độ đỉnh oxi hóa đạt 139,9 μA , cao hơn 2,4 lần so với điện cực biến đổi Gr (hình 4.1)



Hình 4.1 Giảm đồ vôn-ampe vòng của điện cực Gr/SPAuE và DWCNTs-Gr/SPAuE

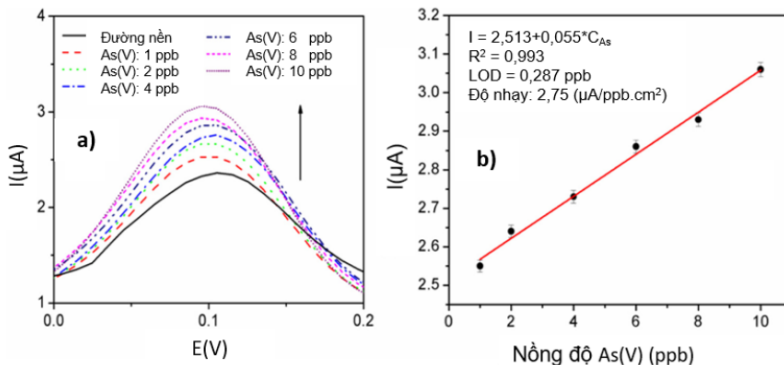
Xác định CHO bão hòa: Kết quả phân tích đặc trưng vôn-ampe sóng vuông (hình 4.2) cho thấy dòng đáp ứng tăng lên khi tăng nồng độ và bắt đầu không thay đổi từ 30 mM đến 50 mM.



Hình 4.2 a) Phổ SWV của cảm biến CHO; b) đường chuẩn CHO

Như vậy, 30 mM CHO có thể được xem là trạng thái bão hòa khi sử dụng điện cực phân tích và được sử dụng làm nền để tiếp tục nghiên cứu khả năng đáp ứng điện hóa khi phân tích vết As(V).

Xác định vết As(V): Hình 4.3 mô tả đáp ứng SWV và đường tuyến tính của cảm biến điện hóa được xây dựng để phát hiện nồng độ As(V) trong khoảng 1-10 ppb.

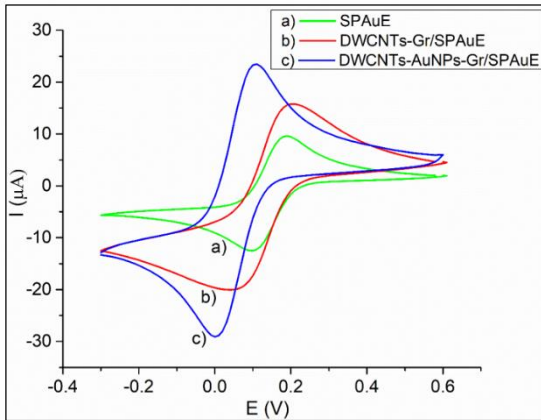


Hình 4.3 a) Dòng đáp ứng đối với nồng độ As(V); b) Đường chuẩn của nồng độ

Sự tăng lên của dòng đáp ứng là kết quả của sự tăng lên của nồng độ As(V) được hấp phụ lên điện cực cố định enzyme ChOx, điều này cho thấy có thể dưới tác dụng của các ion kim loại As(V), tâm hoạt động của enzyme đã bị thay đổi, mở rộng ra và giúp cho quá trình xúc tác diễn ra nhanh hơn dẫn đến tín hiệu dòng đáp ứng tăng cao; hoặc có thể ion As(V) đã tham gia kết hợp với cholesterol gây phản ứng thủy phân mạnh hơn dẫn đến tín hiệu dòng đáp ứng tăng lên. Hệ thức tuyến tính của dòng đáp ứng được mô tả theo phương trình $I_{ra} = 2,513 + 0,055 * C$ (μA); $R^2 = 0,993$, độ nhạy của cảm biến là $2,75$ ($\mu A/ppb.cm^2$). Giới hạn phát hiện của cảm biến là $0,287$ ppb trong khoảng tuyến tính 1-10 ppb.

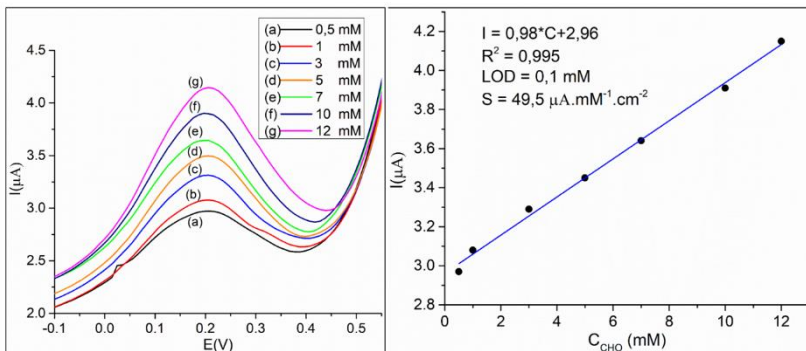
4.2 Phân tích CHO

Đặc trưng von-ampe: Trong môi trường 0,1 M PBS chứa 4 mM $K_3Fe(CN)_6$, điện cực biến đổi DWCNTs-Gr có cường độ đỉnh oxy hóa đạt 20,3 μA , cao hơn đáng kể so với điện cực SPAuE, chỉ 12,1 μA . Điện cực DWCNTs-AuNPs-Gr có cường độ đỉnh oxy hóa cao nhất và đạt 29,1 μA , cao gấp 1,44 lần so với điện cực DWCNTs-Gr/SPAuE và 2,44 lần so với điện cực SPAuE (hình 4.5).



Hình 4.5 Đặc trưng von-ampe của các điện cực trong 0,1 M PBS chứa 4 mM $K_3Fe(CN)_6$

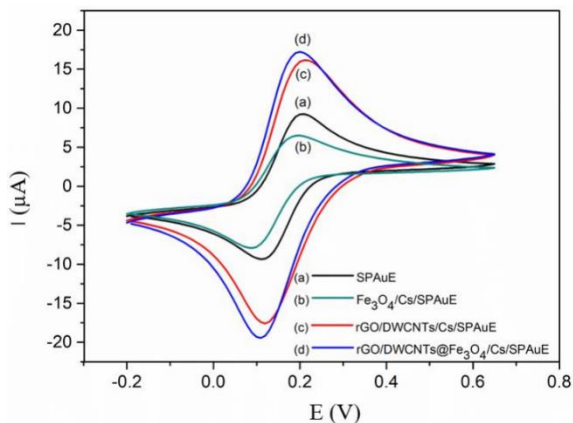
Mối liên hệ giữa đỉnh dòng đáp ứng và nồng độ CHO được chỉ ra như trong hình 4.6 và 4.7. Kết quả cho thấy khi tăng nồng độ CHO từ 0,5 mM đến 12 mM, đỉnh dòng đáp ứng tăng theo và có mối liên hệ tuyến tính theo phương trình $I = 0,107 \cdot C + 2,938$ với hệ số $R^2 = 0,993$, giới hạn phát hiện thấp với $LOD = 0,1$ mM. Với đường chuẩn thu được, điện cực có thể được sử dụng trong cảm biến điện hóa để phát hiện CHO và được xem như là một kỹ thuật phân tích nhanh, hiệu quả cao trong các xét nghiệm CHO.



Hình 4.6 Giảm đồ vôn-ampe sóng vuông và hình 4.7 Đường chuẩn cảm biến

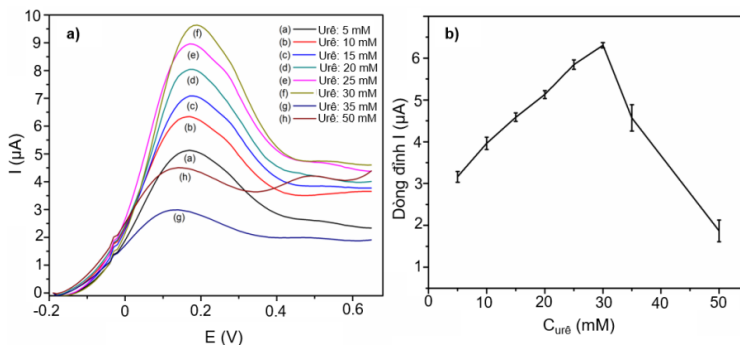
4.3 Phân tích GLY

Đặc trưng vôn-ampe: Trong môi trường 0,1 M PBS chứa 2 mM K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆, điện cực biến đổi rGO/DWCNTs@Fe₃O₄/Cs có cường độ đỉnh oxy hóa cao nhất và đạt 18,3 μA, cao hơn khoảng 1,8 lần so với điện cực trần (10,7 μA).



Hình 4.10 Đặc trưng của các loại điện cực trong môi trường 0,1 m PBS chứa 2 mM K₃/K₄

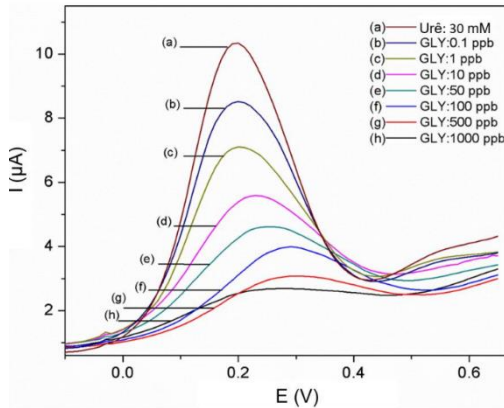
Xác định nồng độ urê bão hòa: Như được chỉ ra trong hình 4.10, phản ứng giữa urê và enzyme urease có tính đặc hiệu cao, khi nồng độ urê tăng thì dòng đáp ứng tăng theo trong khoảng từ 5 mM đến 30 mM.



Hình 4.10 (a) SWV và (b) dòng đáp ứng của điện cực từ 5 mM đến 50 mM

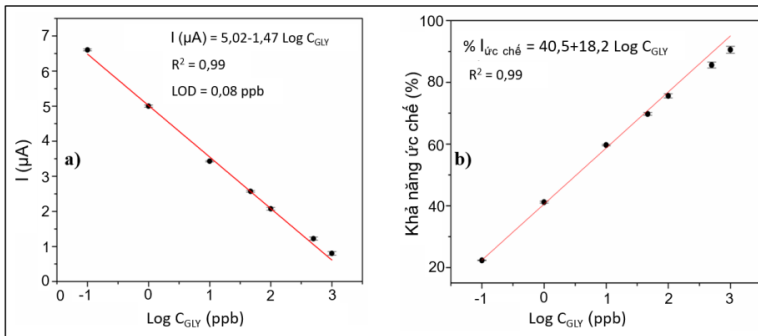
Khi tiếp tục tăng nồng độ urea lên 35 mM, dòng đáp ứng giảm đi và tiếp tục giảm khi nồng độ urê lên đến 50 mM, nguyên nhân có thể lượng cơ chất phản ứng enzyme đã đạt đến trạng thái bão hòa trong khoảng 30 mM, khi tăng nồng độ cơ chất, hàm lượng urê không phản ứng đã gây cản trở quá trình truyền điện tử trong dung dịch, tăng điện trở dung dịch và điện trở màng tổ hợp, do đó giảm đỉnh dòng đáp ứng.

Xác định nồng độ GLY: Hình 4.11 chỉ ra rằng khi tăng nồng độ GLY, đỉnh dòng đáp ứng giảm xuống cho thấy mức độ ức chế của GLY lên enzyme urase ngày càng tăng lên.



Hình 4.11 a) Phổ SWV phát hiện GLY

Như được quan sát, đỉnh dòng càng giảm khi nồng độ GLY tăng, theo phương trình: $\Delta I (\mu\text{A}) = 5,02 - 1,47\log C_{\text{GLY}}$ ($R^2 = 0,99$) (hình 4.12a). Do đó, độ ức chế tương đối có thể được xác định theo hệ thức: $\text{RI} (\%) = 40,5 + 18,2 \cdot \log C_{\text{GLY}}$ ($R^2 = 0,99$) (hình 4.12b). Giới hạn phát hiện được xác định vào khoảng 0,08 ppb.



Hình 4.12 a) Mối liên hệ giữa đỉnh dòng đáp ứng và b) khả năng ức chế đối với logarit nồng độ GLY

KẾT LUẬN

Sau khi thực hiện luận án, chúng tôi đã thu được các kết quả chính như sau:

1. Chế tạo thành công DWCNTs bằng hệ CVD nhiệt khi sử dụng vật liệu xúc tác $Mg_{0.99}(Co_{0.5}Mo_{0.5})_{0.01}O$. Vật liệu DWCNTs được làm sạch lên đến 98,5% sau khi xử lý qua axit và oxy hóa khí CO_2 .
2. Chế tạo thành công vật liệu tổ hợp DWCNTs-Gr và DWCNTs-AuNPs-Gr bằng phương pháp CVD nhiệt. Kết quả cho thấy điều kiện tối ưu khi tốc độ quay phủ DWCNTs khoảng 4000 v/p với nồng độ 0,3 g/L, thời gian CVD 30 phút, tỷ lệ DWCNTs:AuNPs là 1:3, nồng độ AuNPs là 0,2 mM.
3. Chế tạo thành công vật liệu tổ hợp GO/DWCNTs@ Fe_3O_4 /Cs bằng phương pháp tự lắp ghép. Tỷ lệ GO/DWCNTs: Fe_3O_4 /Cs tối ưu là 1:10, với nồng độ GO, DWCNTs, Fe_3O_4 /Cs đều là 0,5 g/L.
4. Đã ứng dụng vật liệu tổ hợp DWCNTs-Gr trong cảm biến điện hóa để phát hiện vết As(V). Kết quả cho thấy giới hạn phát hiện thấp 0,287 ppb trong khoảng phát hiện thấp từ 1-10 ppb, độ nhạy đạt 2,75 $\mu A/ppb.cm^2$, độ lặp lại tốt và độ ổn định cao.
5. Đã ứng dụng vật liệu tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr trong cảm biến phát hiện cholesterol. Kết quả cho thấy cảm khoảng tuyến tính thu được từ 500 μM đến 12 mM với giới hạn phát hiện 0,1 mM, độ nhạy 49,5 $\mu A/mM.cm^2$
6. Đã ứng dụng vật liệu tổ hợp GO/DWCNTs@ Fe_3O_4 /Cs trong cảm biến điện hóa phát hiện GLY. Kết quả cho thấy cảm biến thể phát hiện GLY trong khoảng rộng 0,1-1000 ppb với giới hạn phát hiện 0,08 ppb, khi phân tích mẫu thực, kết quả cho thấy khả năng đáp ứng tốt với sai lệch không quá 2,12%.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

1. C.T. Thanh, N.H. Binh, **P.N.D. Duoc**, P.V. Trinh, N.N. Anh, N.V. Tu, N.V. Tuyen, N.V. Quynh, V.T. Thu, V.C. Tu, B.P. Thao, P.D. Thang, H. Abe, N.V. Chuc (2021), “Electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/double-walled carbon nanotubes/Fe₃O₄/chitosan composite for glyphosate detection”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 106, 1017 (SCIE, Q2, IF: 2.151).
2. P.V. Cường, **P.N.Đ. Được**, C.T. Thanh, N.K. Như, L.T.Q. Xuân, P.V. Trinh, Đ.N. Thuận, B.T.P. Thảo, P.Đ. Thắng, N.V. Chúc (2021), Vật liệu tổ hợp graphene-ống nano cacbon-hạt nano vàng: chế tạo và tính chất, *Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học tự nhiên* (Đang phản biện).
3. **P.N.D. Duoc**, N.H. Binh, T.V. Hau, C.T. Thanh, P.V. Trinh, N.V. Tuyen, N.V. Quynh, N.V. Tu, V.D. Chinh, V.T. 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, 123185. (SCIE, Q1, IF: 10.588).
4. **P.N.Đ. Được**, T.V. Hậu, N.H. Bình, C.T. Thanh, L.Đ. Quang, N.P. Thảo, N.V. Tuyên, N.T. Dung, N.V. Chúc (2018), “Nghiên cứu phát triển và ứng dụng cảm biến sinh học điện hóa trên cơ sở vật liệu tổ hợp ba chiều Gr/MWCNT nhằm phát hiện hàm lượng cholesterol”, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 4, 65.
5. **P.N.D. Duoc**, N.H. Binh, T.V. Hau, C.T. Thanh, P.V. Trinh, N.V. Tuyen, N.V. Quynh, N.V. Tu, V.D. Chinh, P.N. Minh, N.V. Chuc, Transparent DWCNTs-graphene hybrid film based

electrochemical sensor for arsenic (V) detection, Proceedings of The 9th International Workshop on Advanced Materials Science and Technology - IWAMSN, 7-11 Nov. 2018, Ninh Binh, Vietnam.

6. **P.N.Đ. Dược**, T.V. Hậu, P.V. Trình, C.T. Thanh, N.V. Tú, Đ.T. An, N.T.H. Vân, N.V. Chúc, Chế tạo màng tổ hợp CNTs/graphene cấu trúc ba chiều bằng phương pháp ủ nhiệt, Kỷ yếu Hội nghị vật lý chất rắn và khoa học vật liệu lần thứ 10, 19-21 tháng 10, 2017, Thừa Thiên Huế, Việt Nam, Tr. 444
7. **N.D.D. Phan**, N.D. Nguyen, V.H. Tran, T.T. Nguyen, V.H. Nguyen (2017), “Functional integral method in quantum field theory of Dirac fermions in graphene”, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 8, 035018. (ESCI).
8. **N.D.D. Phan**, V.H. Tran (2017), “Functional integral method in quantum field theory of plasmons in graphene”, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 8, 045017. (ESCI).
9. **N.D.D. Phan**, V.H. Tran, V.H. Nguyen, T.T. Nguyen, Functional integral method in quantum field theory of dirac fermions and plasmons in graphene, Proceedings of The 6th International Workshop on Nanotechnology and Application - IWNA, 08-11 Nov. 2017, Phan Thiet, Vietnam, pp. 25.
10. T.V. Hậu, **P.N.Đ. Dược**, P.V. Trình, C.T. Thanh, N.V. Tú, N.N. Trác, N.T. Hồng, N.V. Chúc, Chế tạo màng mỏng graphene từ đường Saccarozo, Kỷ yếu Hội nghị vật lý chất rắn và khoa học vật liệu lần thứ 10, 19-21 tháng 10, 2017, Thừa Thiên Huế, Việt Nam, Tr. 440.