

| | | |
|--|---|-----------------|
|  | VIETTEL AI RACE THỰC NGHIỆM, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CẤU TRÚC NANO | Public 366 |
| | | Lần ban hành: 1 |

Bảng 1. Hóa chất và dụng cụ, thiết bị thí nghiệm chế tạo điện cực cấu trúc nano

| STT | Tên | Thông số kỹ thuật | Xuất xứ |
|--------------------------|---------------------------------------|---|----------------|
| Dụng cụ, hóa chất | | | |
| 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 ₂ SO 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 ₂ O | Độ tinh khiết 99% | Sigma - Mỹ |
| 17 | Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | Độ tinh khiết 99% | Sigma - Mỹ |
| 18 | CuCl ₂ .2H ₂ O | Độ tinh khiết 99% | Sigma - Mỹ |
| 19 | Đé PET (polyethylene terephthalate) | Cỡ 300x300x0,25mm, trong suốt | Sigma - Mỹ |
| 20 | ITO trên đé PET | Cỡ 300x300x0,25mm, độ dẫn điện ~ 30 Ω/sq | Sigma - Mỹ |
| 21 | Potassium phosphate monobasic (KH ₂ PO ₄) | Độ tinh khiết ≥ 99% | Sigma - Mỹ |
| 22 | Potassium phosphate dibasic (K ₂ HPO ₄) | Độ tinh khiết ≥ 98% | Sigma - Mỹ |
| 23 | Kali clorua (KCl) | ACS reagent, độ tinh khiết 99% | Sigma - Mỹ |
| 24 | Axit Terephthalic | 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 |

| | | |
|--|---|-----------------------------------|
|  | VIETTEL AI RACE THỰC NGHIỆM, PHƯƠNG PHÁP Nghiên cứu chế tạo điện cực CẤU TRÚC NANO | Public 366 Lần ban hành: 1 |
|--|---|-----------------------------------|

| | | | |
|----|-----------------|--------------|---------|
| 34 | Pipet Dragonlab | 1000-5000 µL | Dlab-Mỹ |
| 35 | Pipet Dragonlab | 2-20 µL | Dlab-Mỹ |

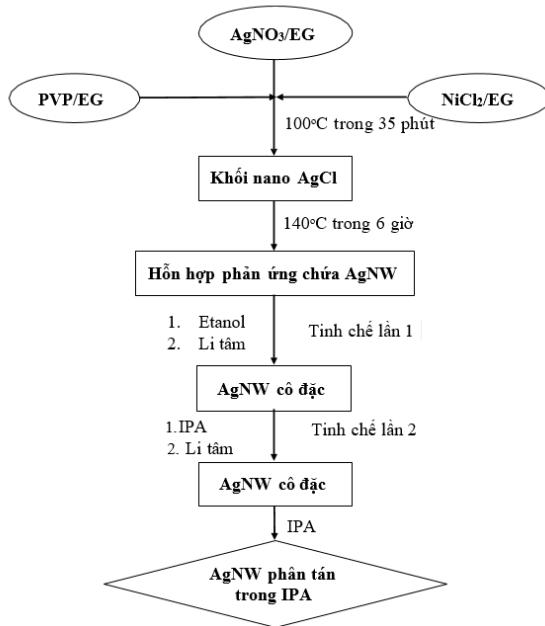
Thiết bị

| 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 | Bề 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 | |

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 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 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:

| | | |
|--|---|-----------------|
|  | VIETTEL AI RACE THỰC NGHIỆM, PHƯƠNG PHÁP Nghiên cứu chế tạo điện cực CẤU TRÚC NANO | Public 366 |
| | | Lần ban hành: 1 |



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

1.1 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.

1.2 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

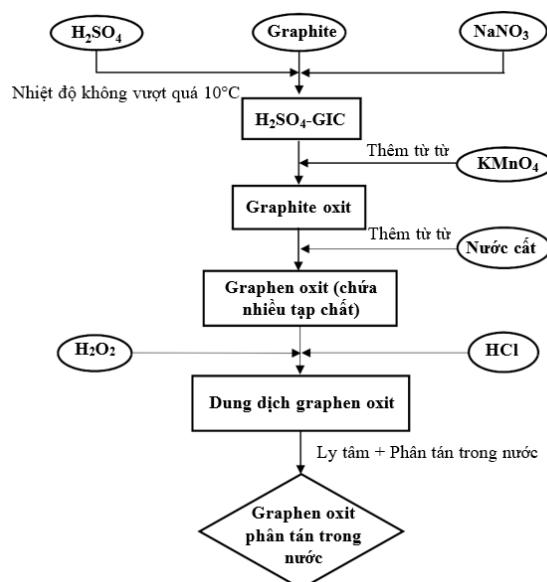
| | | |
|--|---|-------------------------------|
|  | VIETTEL AI RACE THỰC NGHIỆM, PHƯƠNG PHÁP Nghiên cứu chế tạo điện cực CẤU TRÚC NANO | Public 366 Lần ban hành: 1 |
|--|---|-------------------------------|

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: Phản 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. 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 $5^\circ C$.

Bước 2: Thêm lần lượt 2 g graphit và 1 g $NaNO_3$ vào cốc, khuấy đều trong 60 phút. 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 $10^\circ C$. 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 $35^\circ C$, khuấy đều trong 2 h. Thêm từ từ 90 ml nước cát bằng phễu nhỏ giọt để tránh hiện tượng quá nhiệt.

Bước 4: Nâng nhiệt độ của hệ lên $80^\circ C$, khuấy đều trong 30 phút rồi thêm 200 ml nước cát 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.

| | | |
|--|---|-------------------------------|
|  | VIETTEL AI RACE THỰC NGHIỆM, PHƯƠNG PHÁP Nghiên cứu chế tạo điện cực CẤU TRÚC NANO | Public 366 Lần ban hành: 1 |
|--|---|-------------------------------|

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

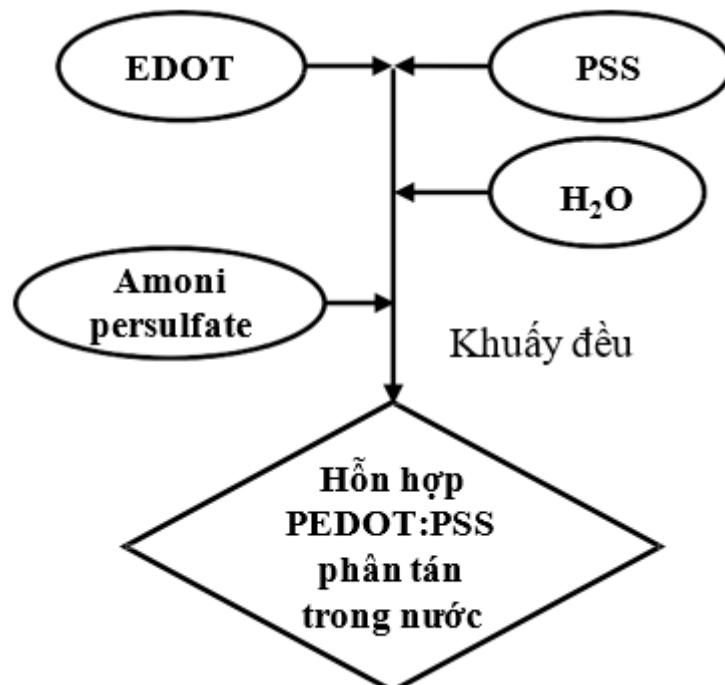
Bước 7: Graphene phân tán trong HCl tiếp tục được lọc rửa bằng máy ly tâm với nước tới khi pH của dung dịch lọc khoảng 6 - 7. Graphene oxit thu được có dạng Gel nồng độ 1% và được pha loãng tới nồng độ 0,05% để dùng cho công việc chế tạo điện cực.

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 tro N₂, tốc độ 800 rpm.

Bước 2: 2 mL dung dịch ammoni persulfate và 2 mL dung dịch FeCl₃ (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

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 H₂SO₄ và HNO₃ [71, 72]. Quy trình oxi hóa

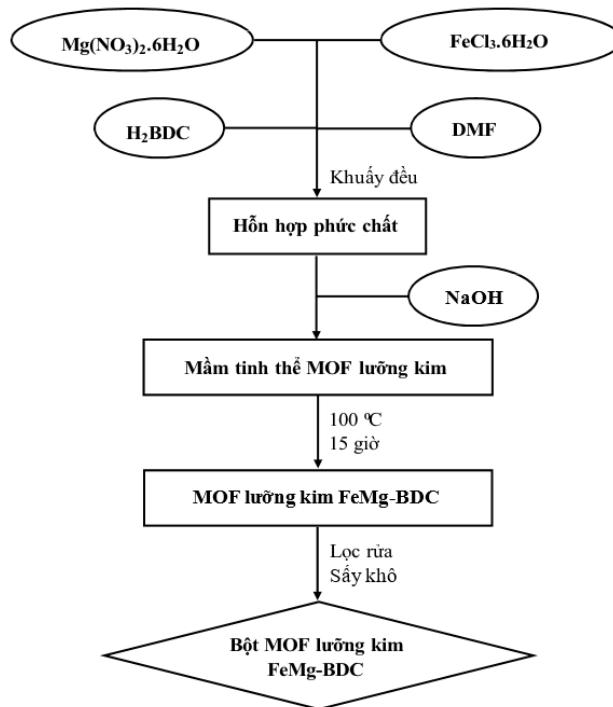
| | | |
|--|---|-------------------------------|
|  | VIETTEL AI RACE THỰC NGHIỆM, PHƯƠNG PHÁP Nghiên cứu chế tạo điện cực CẤU TRÚC NANO | Public 366 Lần ban hành: 1 |
|--|---|-------------------------------|

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 °C và khuấy trong 20 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, chất rắn được lọc, rửa bằng nước cát nhiều lần để loại bỏ hoàn toàn axit dư. Sau đó, hỗn hợp CNT đã oxi hóa được sấy chân không ở 100 °C trong 24 giờ.

5. Phương pháp tổng hợp vật liệu khung hữa cơ kim loại hợp kim FeMg-BDC

Vật liệu khung hữa 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

| | | |
|--|---|-----------------|
|  | VIETTEL AI RACE | Public 366 |
| | THỰC NGHIỆM, PHƯƠNG PHÁP Nghiên cứu chế tạo điện cực cấu trúc nano | Lần ban hành: 1 |

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 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hoặc $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ làm tiền chất.