ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

ĐẶNG THỊ THANH NHÀN

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ MỘT SỐ VẬT LIỆU MỚI TỪ CHITOSAN

Chuyên ngành: HÓA HỮU CƠ
Mã số : 9 44 01 14

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HUẾ - NĂM 2020

Công trình được hoàn thành tại:

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC, ĐẠI HỌC HUẾ

Người hướng dẫn khoa học:

1. TS. Nguyễn Thanh Định
2. TS. Lê Quốc Thắng

Phản biện 1: ……

Phản biện 2: ……

Phản biện 3: ……

Luận án sẽ được bảo vệ tại Hội đồng chấm luận án cấp Đại học Huế

họp tại: ……

Vào hồi giờ: …… ngày …… tháng ……. năm …….

Có thể tìm hiểu luận án tại

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Thư viện trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

MỞ ĐẦU

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nghiên cứu chiết xuất, tổng hợp vật liệu từ các nguồn sinh khối có sẵn trong thiên nhiên để chế tạo các dạng vật liệu sinh học, đặc biệt là vật liệu có cấu trúc nano là một trong những hướng nghiên cứu được các nhà khoa học trong nước và trên thế giới thực hiện nhằm tạo ra các dạng vật liệu mới. Chitin là polymer sinh học có trữ lượng sinh khối đứng thứ hai trong tự nhiên sau cellulose, có mặt trong vỏ động vật giáp xác, côn trùng và thành tế bào của một số loài nấm. Chitosan là dẫn xuất được tạo thành khi deacetyl hóa chitin bằng phương pháp hóa học hoặc sinh học và chitosan thu được thường có cấu trúc sợi nano. Chuỗi polymer chitosan chứa nhiều nhóm chức có tính hoạt động hóa học nên thuận lợi trong việc nghiên cứu biến tính vật lý cũng như hóa học. Mạch polymer của chitosan có các nhóm chức hydroxyl và amin có khả năng tạo phức với các ion kim loại, đặc biệt là các ion kim loại chuyển tiếp. Nhờ đó, chitosan là vật liệu tiềm năng trong ứng dụng điều chế oxit kim loại bằng phương pháp sử dụng chất nền định hướng cấu trúc. Mặt khác, sợi nano chitosan còn là nguồn cung cấp carbon để phát triển các dạng vật liệu chứa carbon ứng dụng trong các lĩnh vực lưu trữ và chuyển hóa năng lượng.

Tuy nhiên, chitosan tan tốt trong dung dịch có môi trường axit nhưng khó tan trong các dung dịch có môi trường trung tính như nước cũng như trong các dung môi hữu cơ thông thường. Chính vì vậy, điều chế chitosan tan trong nước cũng như nghiên cứu các đặc tính của chúng là một định hướng quan trọng trong nghiên cứu vật liệu có nguồn gốc thiên nhiên.

Trong các nghiên cứu trước đây, chitosan tan trong nước thường được điều chế thông qua phản ứng cắt mạch để tạo thành sản phẩm oligo-chitosan hay tạo các dẫn xuất của chitosan có khả năng

tan trong nước. Hầu hết các công trình này đều làm giảm độ dài của mạch polymer hoặc giảm số lượng nhóm chức hoạt hóa trong chuỗi polymer của chitosan do đó làm giảm tính nguyên thể của sợi chitosan tự nhiên. Vì vậy điều chế chitosan tan trong nước nhưng hạn chế quá trình cắt mạch polymer, duy trì hoạt tính hóa lý, và đặc biệt có khả năng biến tính thành các dạng vật liệu khác là một hướng nghiên cứu tiềm năng.

Chitosan còn có một nhược điểm khác là có độ dẫn điện thấp làm hạn chế khả năng ứng dụng trong một số ngành như lưu biến điện, điện tử… Nhằm khắc phục hạn chế này đã được nhiều tác giả tiến hành bằng cách kết hợp các polymer dẫn điện như polythiophene , polyaniline, polypyrrole vào khung của chitosan. Các sản phẩm composite polymer cũng như copolymer này cải thiện được độ dẫn, có hoạt tính sinh học tốt, khả năng kháng oxy hóa cao và có tiềm năng trong các lĩnh vực ứng dụng như hấp phụ, điện tử và quang học.

Từ những vấn đề phân tích ở trên, chúng tôi đã thực hiện đề tài: ***"Nghiên cứu điều chế một số vật liệu mới từ chitosan"*** với các mục tiêu:

1. Nghiên cứu điều chế chitosan tan trong nước và phát triển một số dạng vật liệu mới từ dung dịch chitosan tan trong nước.

2. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu polythiophene/chitosan và đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu trong phân tích điện hóa.

3. Nghiên cứu sử dụng chitosan làm vật liệu định hướng cấu trúc để tổng hợp nanocomposite $CoFe_2O_4$/carbon và đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu này.

2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

Từ các mục tiêu nêu trên, luận án đã được tiến hành nghiên cứu theo ba nội dung chính sau:

1. Nghiên cứu điều chế và đặc trưng vật liệu chitosan tan trong nước. Phát triển một số dạng vật liệu mới từ dung dịch chitosan tan trong nước là hydrogel, aerogel, vi cầu và màng chitosan.

2. Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu composite polythiophene/chitosan. Đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu trong biến tính điện cực than thủy tinh để xác định đồng thời axit uric, xanthin, hypoxanthin và cafein bằng phương pháp phân tích điện hóa.

3. Nghiên cứu sử dụng màng chitosan có cấu trúc xoắn lớp làm vật liệu định hướng cấu trúc và nguồn cung cấp carbon trong quá trình tổng hợp vật liệu nanocomposite $CoFe_2O_4$/carbon. Đánh giá khả năng ứng dụng vật liệu nanocomposite $CoFe_2O_4$/carbon làm anot trong pin Liti-ion.

3. CẤU TRÚC CỦA LUẬN ÁN

- Đặt vấn đề
- Chương 1. Tổng quan tài liệu
- Chương 2. Phương pháp nghiên cứu
- Chương 3. Kết quả và thảo luận
- Kết luận
- Danh mục các công trình liên quan đến luận án
- Tài liệu tham khảo

Chương 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Vật liệu chitosan, chitosan tan trong nước

1.2. Vật liệu polymer dẫn polythiophene/chitosan

1.3. Sơ lược về phương pháp sử dụng chất nền định hướng cấu trúc dựa trên polymer sinh học

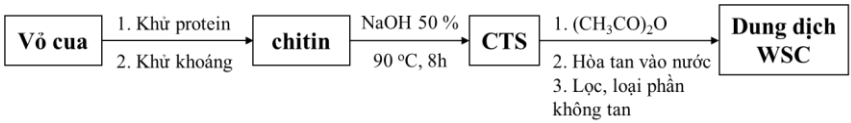
1.4. Sơ lược về vật liệu anot pin liti-ion dựa trên spinel cobalt ferrite

Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

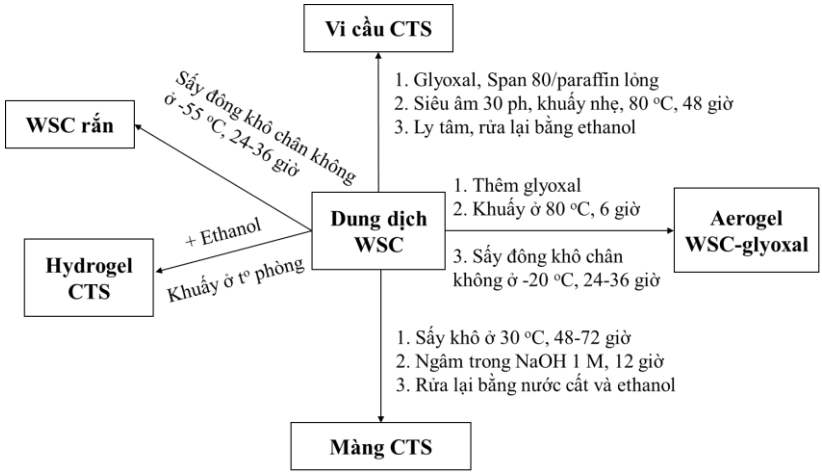
2.1. THỰC NGHIỆM

2.1.1. Hóa chất

2.1.2. Điều chế chitosan tan trong nước và một số vật liệu từ chitosan tan trong nước



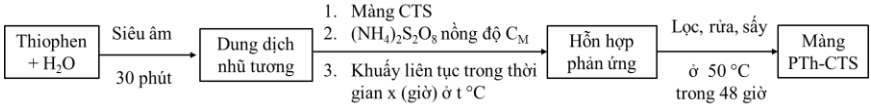
Sơ đồ 2.1. Quy trình điều chế dung dịch WSC từ vỏ cua



Sơ đồ 2.2. Quy trình tổng hợp các vật liệu từ dung dịch WSC

2.1.3. Tổng hợp polythiophene/chitosan và ứng dụng trong phân tích điện hóa

2.1.3.1. Tổng hợp polythiophene/chitosan



Sơ đồ 2.3. Quy trình tổng hợp PTh/CTS

**** Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng:*** *thời gian, nhiệt độ, tỉ lệ số mol thiophene và chất oxy hóa*

2.1.3.2. Ứng dụng biến tính điện cực than thủy tinh bằng polythiophene/chitosan để xác định đồng thời acid uric, xanthine, hypoxanthine và caffeine

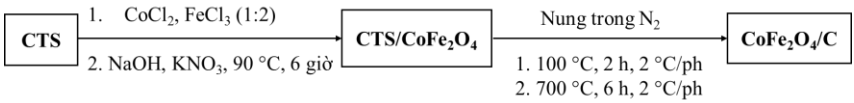
* *Biến tính điện cực than thủy tinh*

* *Đánh giá đặc tính điện hóa*

Trong nghiên cứu này, phương pháp von –ampe vòng (CV) và phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV) được sử dụng để nghiên cứu đặc tính điện hóa của các chất phân tích UA, XA, HX và CA trên bề mặt điện cực.

2.1.4. Tổng hợp $CoFe_2O_4$/carbon và ứng dụng trong pin liti-ion

2.1.4.1. Tổng hợp vật liệu $CoFe_2O_4$/chitosan và $CoFe_2O_4$/carbon



Sơ đồ 2.4. Quy trình tổng hợp vật liệu $CoFe_2O_4$/CTS và $CoFe_2O_4$/C

2.1.4.2. Đánh giá khả năng ứng dụng $CoFe_2O_4$/Carbon làm anot trong pin Liti-ion

Tiến hành đo dung lượng điện của điện cực anot trong khoảng thế từ 0,01 đến 3,0 V (Li/Li^+).

2.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU

2.2.1. Phổ hồng ngoại

2.2.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X

2.2.3. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ

2.2.4. Phương pháp hiển vi điện tử quét

2.2.5. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua

2.2.6. Phân tích nhiệt trọng lượng

2.2.7. Phổ tán xạ năng lượng tia X

2.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

2.3.1. Phương pháp von – ampe vòng

2.3.2. Phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. ĐIỀU CHẾ VÀ ĐẶC TRƯNG CÁC VẬT LIỆU TỪ CHITOSAN TAN TRONG NƯỚC

3.1.1. Điều chế, đặc trưng chitosan và chitosan tan trong nước

3.1.1.1. Phổ hồng ngoại

Phổ IR của CTS và WSC rắn đều xuất hiện các peak đặc trưng tương ứng với dao động hóa trị của các liên kết O–H và N–H/amin (chồng lên nhau) tại số sóng 3200 – 3550 cm^{-1}, C=O/amide tại 1647 – 1655 cm^{-1} và C–O–C/glicozit tại 1072 – 1078 cm^{-1}. DDA của WSC nhỏ hơn so với DDA của CTS với giá trị tương ứng là 62,27 % và 99,96 %. Như vậy, có thể xem đây như là quá trình tạo CTS có DDA thấp hơn. Do đó, sự có mặt của các nhóm chức và các liên kết đặc trưng trong hai mẫu CTS và WSC rắn trong phổ IR là tương tự nhau.

Tuy nhiên, peak dao động của các nhóm OH, NH_2 trong phổ IR của WSC và CTS có sự khác nhau. Điều này chứng tỏ quá trình N-acetyl hóa đã phá vỡ liên kết hydro giữa các nhóm OH và NH_2 trong các chuỗi polymer của CTS ban đầu. Sự phá vỡ các liên kết hydro này cũng là một trong những nguyên nhân dẫn đến sản phẩm N-acetylated chitosan hòa tan được trong nước và WSC rắn có độ tinh thể thấp hơn so với CTS ban đầu.

Như vậy, từ các kết quả phân tích phổ IR ở trên cho thấy, quá trình N-acetyl hóa không chỉ tạo thành CTS có DDA thấp hơn so với CTS ban đầu, mà còn cắt đứt các liên kết hydro giữa các chuỗi mạch polymer của CTS làm cho sản phẩm WSC có khả năng hòa tan trong nước cao hơn. Kết quả này một lần nữa được khẳng định qua các kết quả phổ XRD và ảnh SEM của các vật liệu thu được.

3.1.1.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X

Giản đồ XRD cho thấy chitin ban đầu tồn tại ở dạng α-chitin có độ tinh thể cao thể hiện ở các peak đặc trưng có cường độ lớn và sắc nét. Giản đồ XRD của CTS cho thấy CTS thu được ở dạng tinh thể nhưng có độ tinh thể thấp hơn so với chitin ban đầu. WSC rắn có tính tinh thể rất thấp, tồn tại ở dạng vô định hình. Như vậy, quá trình N-acetyl hóa đã làm giảm độ tinh thể của sản phẩm so với CTS ban đầu và đồng thời đã có sự chuyển hóa về cấu trúc từ trạng thái tinh thể ở CTS sang trạng thái vô định hình của WSC rắn.

3.1.1.3. Phân tích nhiệt trọng lượng

Các kết quả phân tích nhiệt của CTS và WSC rắn cho thấy không có sự khác biệt nhiều về hình dạng của đường cong TGA. Điều này chứng tỏ các giai đoạn phân hủy/cháy của CTS và WSC trong không khí là tương tự nhau. CTS có độ bền nhiệt cao hơn so với WSC. Điều này có thể giải thích là do WSC có độ tinh thể thấp hơn so với CTS và giữa các chuỗi mạch polymer không có hoặc ít tồn tại liên kết hydro liên phân tử như giữa các chuỗi mạch trong màng CTS ban đầu. Do đó nhiệt độ phân hủy/cháy hoàn toàn trong không khí của WSC thấp hơn so với CTS.

3.1.1.4. Ảnh kính hiển vi điện tử quét

Ảnh SEM mặt cắt và bề mặt (Hình 3.6) cho thấy màng CTS có cấu trúc trật tự xoắn trái đặc trưng cho cấu trúc Bouligand thường gặp trong thiên nhiên. Ảnh SEM (Hình 3.7) cho thấy WSC rắn tồn tại dạng tấm có bề mặt nhẵn mịn và không quan sát thấy cấu trúc sợi

trên bề mặt tấm. Các tấm này sắp xếp đan xen nhau không theo một trật tự nào tạo thành cấu trúc xốp giống aerogel.

Như vậy, kết quả SEM cho thấy quá trình N-acetyl hóa và hóa rắn đã kèm theo sự chuyển hóa về hình thái của các vật liệu từ dạng sợi nano trong màng CTS xoắn lớp ban đầu chuyển thành dạng tấm nano của WSC rắn trong khung mạng aerogel.

3.1.1.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitơ

Kết quả cho thấy đường đẳng nhiệt thuộc loại II theo phân loại của IUPAC, chứng tỏ vật liệu có cấu trúc mao quản lớn ở khoảng trống giữa các tấm WSC. Cấu trúc mao quản lớn trong WSC rắn được tạo thành do sự tự sắp xếp không trật tự của các tấm WSC rắn đã tạo thành các khoảng không lớn giữa các tấm WSC.

Tóm lại từ các kết quả đặc trưng của WSC rắn ở trên cho thấy đã có sự chuyển hóa về cấu trúc và hình thái của CTS trong quá trình điều chế WSC từ màng CTS xoắn lớp. Đó chính là sự chuyển hóa từ dạng sợi tinh thể nano CTS trong màng CTS xoắn lớp thành dạng tấm WSC vô định hình trong WSC rắn xốp. Đây là một trong những phát hiện mới về sự chuyển hóa trong cấu trúc và hình thái của CTS trong quá trình điều chế chitosan tan trong nước.

3.1.2. Điều chế hydrogel chitosan

Hydrogel CTS thu được trong suốt, không màu. Từ 50 mL dung dịch WSC 3 % thu được 12,5 g hydrogel. Kết quả thu được hydrogel với hàm lượng nước trong gel chiếm 88 %. Hydrogel của CTS và dẫn xuất của CTS đã được một số nhà khoa học nghiên cứu điều chế, tuy nhiên các hydrogel này hầu như đều được hình thành trong môi trường axit. Hydrogel CTS trong nghiên cứu này là một trong những hydrogel CTS mới được tạo thành ở môi trường trung tính và hứa hẹn sẽ là vật liệu sinh học ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là trong y học như phân phối thuốc và công nghệ mô.

3.1.3. Điều chế và đặc trưng aerogel WSC-glyoxal

3.1.3.1. Điều chế aerogel WSC-glyoxal

Aerogel thu được giữ nguyên hình dạng của cốc đựng hydrogel và có cấu trúc xốp. So sánh với aerogel WSC rắn, aerogel WSC-glyoxal có cấu trúc xốp và cứng hơn, có thể cắt thành những miếng nhỏ hơn mà không bị vỡ vụn.

3.1.3.2. Một số đặc trưng của vật liệu aerogel WSC-glyoxal

Phổ IR của WSC-glyoxal ghi nhận sự có mặt của các dao động tương tự phổ IR của WSC. Ngoài ra, phổ IR của WSC-glyoxal còn xuất hiện một số các dao động tương ứng với các liên kết trong dẫn xuất imine và dẫn xuất acetal. Như vậy, liên kết ngang hóa học giữa WSC và glyoxal đã được hình thành. Giản đồ XRD cho thấy WSC-glyoxal cũng có cấu trúc vô định hình tương tự như WSC ban đầu. Kết quả này một lần nữa ghi nhận đã có sự chuyển pha trong quá trình N-acetyl hóa CTS để điều chế WSC và WSC-glyoxal.

Giản đồ TGA cho thấy độ bền nhiệt của vật liệu WSC-glyoxal thấp hơn so với CTS ban đầu nhưng cao hơn so với vật liệu WSC rắn. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitơ của aerogel WSC-glyoxal thuộc loại II theo phân loại của IUPAC. Đây là dạng đường cong tương ứng với vật liệu có cấu trúc mao quản lớn. Ảnh SEM của aerogel WSC-glyoxal cho thấy aerogel được tạo thành bởi các tấm có hình dạng cong, không phẳng và sắp xếp không trật tự. Bề mặt của các tấm aerogel WSC-glyoxal khá mịn và không quan sát thấy hình dạng sợi trên tấm. Các tấm này có cấu trúc tương tự như các tấm WSC rắn và khác hoàn toàn so với màng CTS xoắn lớp được tạo thành bởi các sợi nano ban đầu.

Điểm đáng chú ý trong nghiên cứu này là độ dài chuỗi polymer của CTS ban đầu có thể không bị cắt ngắn mà gần như được giữ nguyên trong các vật liệu aerogel điều chế được. Đồng thời, kết quả các nghiên cứu trước đây cho thấy quá trình hóa rắn để điều chế aerogel từ dung dịch CTS thường liên quan đến quá trình bay hơi và loại nước để tạo lỗ rỗng cho các dạng vật liệu xốp và tạo thành các sợi hơn là có sự thay đổi về hình thái của vật liệu. Những kết quả

trong nghiên cứu này là một trong những báo cáo đầu tiên về sự chuyển hóa cấu trúc từ các sợi tinh thể nano thành các tấm vô định hình xuất hiện ở trạng thái rắn trong các dạng vật liệu aerogel WSC rắn và WSC-glyoxal.

3.1.4. Điều chế và đặc trưng vi cầu chitosan

Ảnh SEM và TEM cho thấy các hạt vi cầu đặc, có bề mặt tương đối nhẵn mịn, được tạo thành từ sự tự sắp xếp của các chuỗi polymer của CTS. Trên bề mặt các hạt vi cầu này cũng không thấy sự xuất hiện của các sợi nano CTS, tương tự như các sản phẩm aerogel điều chế được ở trên. Như vậy, trong quá trình điều chế vi cầu CTS từ dung dịch WSC đã có sự biến mất cấu trúc dạng sợi của chuỗi polymer CTS ban đầu và thay vào đó là sự kết hợp của các chuỗi sợi polymer này để tạo thành bề mặt nhẵn mịn trong hạt vi cầu CTS.

Như vậy, trong nghiên cứu này các hạt vi cầu CTS đã được điều chế thành công từ dung dịch WSC bằng phương pháp tạo liên kết ngang trong hệ nhũ tương với cấu trúc đặc và bề mặt nhẵn mịn. Quá trình điều chế cũng đã làm biến mất cấu trúc dạng sợi của CTS trong dung dịch WSC ban đầu.

3.1.5. Điều chế và đặc trưng màng chitosan

Trên hình ảnh SEM của màng WSC không tìm thấy sự có mặt của các sợi nano trên bề mặt của màng như màng CTS xoắn lớp ban đầu. Như vậy, cấu trúc sợi của màng CTS ban đầu đã biến mất sau quá trình N-acetyl hóa, hòa tan và làm bay hơi nước. Quá trình làm bay hơi nước trong dung dịch WSC đã dẫn đến sự kết hợp các chuỗi sợi WSC để tạo thành các tấm vô định hình trong quá trình tạo màng.

Giản đồ XRD của màng WSC không xuất hiện peak tinh thể vào chứng tỏ màng WSC có cấu trúc vô định hình. Kết quả phân tích TGA trong không khí cho thấy quá trình xử lý với kiềm loãng đã cải thiện độ bền nhiệt của màng WSC điều chế được. Những kết quả đặc trưng trên cho thấy sự tạo thành màng WSC từ dung dịch WSC cũng có kèm theo sự thay đổi về hình thái của vật liệu tương tự như quá

trình tạo WSC rắn. Các chuỗi polymer WSC đã tương tác với nhau và tự kết hợp lại trong quá trình hóa rắn dẫn đến sự biến mất hình dạng sợi nano của chuỗi polymer ban đầu trong màng WSC.

3.2. TỔNG HỢP POLYTHIOPHENE/CHITOSAN VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

3.2.1. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu polythiophene/chitosan

3.2.1.1. Ảnh hưởng của thời gian

3.2.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

3.2.1.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ số mol thiophene và chất oxy hóa

Từ các kết quả khảo sát ở trên, điều kiện thích hợp được lựa chọn để tổng hợp PTh/CTS là thực hiện phản ứng ở 60 °C trong thời gian 6 giờ với tỉ lệ số mol thiophene : $(NH_4)_2S_2O_8$ tương ứng là 1:1,2.

Sản phẩm PTh/CTS tổng hợp được có màu đen, giòn và dễ gãy hơn so với màng CTS ban đầu. Mặt khác, màng PTh/CTS vẫn giữ nguyên hình dạng của màng CTS ban đầu. Khi tiến hành siêu âm màng trong nước thì thấy màng có bị trương nhẹ nhưng không có sự phân cắt các hạt cầu PTh trên bề mặt màng PTh/CTS vào trong nước. Điều này chứng tỏ giữa CTS và thiophene đã hình thành liên kết rất bền vững, khó bị cắt đứt.

3.2.2. Một số đặc trưng vật liệu polythiophene/chitosan

3.2.2.1. Phổ hồng ngoại

Phổ IR của PTh/CTS xuất hiện các peak dao động đặc trưng của các nhóm chức có mặt trong phân tử CTS. Đồng thời, phổ IR của PTh/CTS cũng có mặt các peak đặc trưng của các liên kết trong phân tử PTh như dao động hóa trị của liên kết C–C giữa hai vòng thơm ở số sóng 2932 cm^{-1}, liên kết C=C trong vòng thơm ở số sóng 1645 cm^{-1} và C–S ở số sóng 617 cm^{-1}.

3.2.2.2. Phổ tán xạ năng lượng tia X

Kết quả phân tích EDX cho thấy sự có mặt của các nguyên tố C, O, S trong mẫu vật liệu. Đây chính là các nguyên tố cấu thành của CTS và thiophene.

3.2.2.3. Phân tích nhiệt trọng lượng

Giản đồ TGA của vật liệu PTh/CTS có sự khác biệt rõ rệt về hình dạng so với giản đồ TGA của vật liệu PTh, CTS riêng biệt cũng như giản đồ TGA của hỗn hợp CTS và PTh. Kết quả phân tích TGA cho thấy tính chất nhiệt của vật liệu PTh/CTS tổng hợp được đã có sự thay đổi so với các chất ban đầu cũng như homopolymer PTh được tạo thành. Điều này cho thấy có thể đã có sự xuất hiện tương tác hóa học và vật lý mới giữa các nhóm chức trong chuỗi polymer của CTS và các nhóm chức trong chuỗi polymer của PTh.

3.2.2.4. Giản đồ nhiễu xạ tia X

Giản đồ XRD của PTh/CTS không xuất hiện peak tinh thể nào và tương tự với giản đồ XRD của PTh. Kết quả này chứng tỏ sản phẩm PTh/CTS có độ tinh thể không cao. Điều này được giải thích là do có thể có sự hình thành liên kết trong quá trình ghép các polymer CTS và PTh làm cho sản phẩm PTh/CTS có độ phân nhánh cao nên gây khó khăn cho quá trình sắp xếp vào mạng tinh thể một cách trật tự, mà thay vào đó là sự sắp xếp một cách ngẫu nhiên. Chính vì vậy, sản phẩm tạo thành không kết tinh hoặc có độ kết tinh không cao.

3.2.2.5. Ảnh kính hiển vi điện tử quét

Ảnh SEM mặt cắt ghi nhận màng PTh/CTS vẫn tồn tại cấu trúc xoắn lớp kiểu Bouligand của màng CTS ban đầu. Ảnh SEM bề mặt của PTh/CTS cho thấy polymer PTh có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều và phủ kín trên bề mặt của màng CTS.

3.2.2.6. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua

Ảnh TEM cho thấy sợi nano của CTS được bao quanh bởi các hạt cầu nano PTh. Kích thước của các hạt cầu này nhỏ hơn rất nhiều so với các hạt cầu trên bề mặt của màng PTh/CTS. Bề mặt màng CTS có không gian thoáng hơn nên dẫn đến sự hình thành các hạt cầu có

kích thước lớn. Ngược lại, không gian bên trong màng CTS, giữa các sợi và các lớp sợi nhỏ hơn rất nhiều nên kích thước của các hạt cầu cũng nhỏ hơn.

Như vậy, từ các kết quả đặc trưng vật liệu, sản phẩm màng polymer PTh/CTS thu được có cấu trúc lớp xoắn trái kiểu Bouligand. Sự hình thành liên kết giữa các hạt cầu nano PTh với các sợi nano CTS đã không phá vỡ cấu trúc của màng CTS ban đầu. Đây là một trong những cấu trúc mới lần đầu tiên được tổng hợp của polymer PTh/CTS cũng như giữa CTS và các polymer dẫn khác.

3.2.3. Đánh giá ứng dụng biến tính điện cực than thủy tinh để phát hiện đồng thời axit uric, xanthin, hypoxanthin và cafein

3.2.3.1. Lựa chọn điện cực làm việc

Kết quả ở Hình 3.33 cho thấy điện cực PTh-CTS(act)/GCE cho kết quả tốt hơn so với PTh-CTS/GCE khi ứng dụng phân tích đồng thời UA, XA, HX và CA nên điện cực PTh-CTS(act)/GCE được lựa chọn trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.3.2. Đặc tính điện hóa của các chất phân tích trên điện cực biến tính

**** Ảnh hưởng của pH***

Tại giá trị pH 7,0 tín hiệu hòa tan của bốn chất phân tích tách hẳn ra khỏi nhau và có giá trị I_p lớn. Vì vậy, pH 7,0 là giá trị thích hợp được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Mặt khác, khi tăng pH của dung dịch, E_p của 4 chất phân tích đều dịch chuyển về phía âm hơn. Điều này chứng tỏ đã có sự tham gia của proton vào các phản ứng xảy ra trên bề mặt điện cực. Tiến hành xây dựng phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa E_p (V) với pH của dung dịch thu được kết quả đều có mối tương quan tuyến tính tốt đối với pH. Số electron và số proton trao đổi trong phản ứng oxy hóa xảy ra trên bề mặt điện cực của các chất phân tích UA, XA và HX là bằng nhau. Riêng đối với CA, số electron và số proton trao đổi là không giống nhau.

**** Ảnh hưởng của tốc độ quét***

Kết quả cho thấy các quá trình điện hóa của bốn chất phân tích UA, XA, HX và CA đều là các quá trình bất thuận nghịch. Mặt khác, khi tăng tốc độ quét, I_p cũng tăng và đồng thời E_p cũng dịch chuyển về phía dương hơn do đó phản ứng xảy ra trên bề mặt điện cực là một quá trình điện hóa trực tiếp. Số electron và số proton tham gia vào quá trình điện hóa của bốn chất phân tích trên là bằng 2.

Giá trị K_s được tính toán tương ứng với bốn chất phân tích UA, XA, HX và CA lần lượt là 1082, 1649, 1471 và 1324 s^{-1}. Như vậy, tốc độ trao đổi electron trên bề mặt điện cực PTh-CTS(act)/GCE là tương đối nhanh. Đối với UA, quá trình oxy hóa UA trên điện cực được kiểm soát bởi quá trình hấp phụ. Đối với ba chất phân tích XA, HX và CA, quá trình điện hóa được kiểm soát bởi cả quá trình hấp phụ và khuếch tán. Trong phân tử của PTh/CTS chứa các nhóm chức hydroxyl (OH) có khả năng tham gia tạo liên kết hydro với các nhóm chức C=O, OH và NH trong phân tử của UA, XA, HX và CA. Do đó quá trình hấp phụ các chất phân tích UA, XA, HX và CA trên điện cực PTh-CTS(act)/GCE được cho là quá trình hấp phụ hóa học tạo thành bởi liên kết hydro giữa chất phân tích và vật liệu biến tính điện cực.

3.2.3.4. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp

**** Độ lặp lại của dòng đỉnh hòa tan***

Kết quả trên cho thấy độ lặp lại của I_P đối với ba chất UA, XA và HX là rất tốt, dao động từ 0,94 % đến 4,89 %. Mặt khác, tiến hành so sánh RSD ở các thí nghiệm với $½RSD_H$ ở các nồng độ tương ứng cho thấy tất cả giá trị RSD đều nhỏ hơn giá trị $½RSD_H$. Như vậy, độ lặp lại của I_P trong phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính PTh-CTS(act)/GCE là chấp nhận được.

**** Khoảng tuyến tính***

Các kết quả ở Bảng 3.7 và Hình 3.41 cho thấy đối với mỗi chất phân tích UA, XA và HX đều có hai khoảng tuyến tính với các hệ số

tương quan lớn (0,955 – 0,998) tương ứng với hai khoảng nồng độ là (1) từ 10 đến 100 μM và (2) từ 2 đến 10 μM.

Như vậy, các kết quả trên cho thấy có thể sử dụng điện cực PTh-CTS(act)/GCE để xác định đồng thời UA, XA và HX trong mẫu thực tế.

**** Giới hạn phát hiện và độ nhạy***

Giá trị LOD của phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực PTh-CTS(act)/GCE để xác định UA, XA và HX là khá nhỏ với các giá trị tương ứng là 1,01; 1,06 và 0,45 μM. Điều này cho thấy có thể áp dụng phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực biến tính PTh-CTS(act)/GCE để xác định đồng thời UA, XA và HX trong một số mẫu sinh học như mẫu nước tiểu, mẫu thủy hải sản (tôm, cá,…).

3.2.3.5. Phân tích mẫu thực tế

**** Lý lịch mẫu và tiến trình phân tích***

Mẫu phân tích là mẫu nước tiểu của bốn người khác nhau và được phân tích trong ngày lấy mẫu.

**** Phân tích mẫu thật và đánh giá độ đúng của phương pháp phân tích***

Kết quả cho thấy khi sử dụng điện cực PTh-CTS(act)/GCE để phân tích các mẫu nước tiểu thu được các giá trị RSD tương đối nhỏ, từ 2,6 đến 11,2 % đối với UA và từ 3,9 đến 9,6 % đối với XA. Như vậy, kết quả lặp lại của phương pháp là tương đối tốt.

Từ các kết quả trên cho thấy tiến hành phân tích mẫu nước tiểu bằng phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực PTh-CTS(act)/GCE đạt được độ đúng tốt với độ thu hồi từ 98 đến 113 % đối với UA và từ 86 đến 130 % đối với XA. Như vậy, điện cực PTh-CTS(act)/GCE có thể được áp dụng để phân tích đồng thời UA và XA trong các mẫu nước tiểu. Mặc dù trong phương pháp này, LOD của HX ($4{,}5.10^{-7}$ M) thấp hơn so với UA ($1{,}01.10^{-6}$ M) và XA ($1{,}06.10^{-6}$ M) nhưng do nồng độ HX trong bốn mẫu nước tiểu khảo sát đều nhỏ hơn LOD của

HX, nên phương pháp chưa xác định được HX trong những mẫu thực này.

3.3. TỔNG HỢP NANOCOMPOSITE $CoFe_2O_4$/CARBON VÀ ỨNG DỤNG LÀM ANOT PIN LITI - ION

3.3.1. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu $CoFe_2O_4$/chitosan

Giản đồ XRD của CFO/CTS xuất hiện các peak tinh thể đặc trưng của $CoFe_2O_4$ (CFO). Ngoài ra, giản đồ XRD của CFO/CTS còn có sự xuất hiện của các peak tinh thể của CTS. Tuy nhiên, cường độ các peak nhiễu xạ này không lớn chứng tỏ mức độ kết tinh của CTS và CFO trong vật liệu composite CFO/CTS là không cao. Giản đồ TGA trong không khí của CTS và CFO/CTS có sự khác biệt rõ rệt. Sự thay đổi tính chất nhiệt của vật liệu CFO/CTS so với CTS có thể được giải thích là do có sự hình thành liên kết phối trí bền. Mặt khác, CFO có thể đóng vai trò là chất xúc tác nên quá trình phân hủy/cháy chất nền CTS diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn và nhanh hơn. Ảnh SEM mặt cắt cho thấy màng CFO/CTS giữ nguyên cấu trúc sợi xoắn lớp trái trật tự của màng CTS ban đầu.

Trong luận án này, màng CTS có cấu trúc xoắn lớp lần đầu tiên được sử dụng để điều chế các vật liệu lai hoặc vật liệu composite vô cơ – hữu cơ có cấu trúc quang học, giữ nguyên cấu trúc kiểu Bouligand của vật liệu nền CTS ban đầu. Mặt khác, màng CTS có cấu trúc xoắn lớp còn được sử dụng làm chất nền định hướng cấu trúc và đồng thời làm tiền chất cung cấp nguồn carbon để tổng hợp nanocomposite CFO/C.

3.3.2. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu $CoFe_2O_4$/Carbon

Giản đồ XRD xuất hiện các peak tinh thể đặc trưng cho cấu trúc spinel của CFO. Các peak nhiễu xạ này đều sắc nhọn và có cường độ nhiễu xạ lớn hơn so với các peak tương ứng của CFO trong vật liệu composite CFO/CTS ban đầu. Mặt khác, peak tinh thể của CTS đã biến mất và không tìm thấy peak tinh thể của carbon tạo thành chứng tỏ trong nanocomposite CFO/C, carbon tồn tại ở trạng

thái vô định hình. Như vậy, quá trình nhiệt phân CFO/CTS trong khí N_2 đã giữ lại và làm tăng độ tinh thể của CFO trong nanocomposite nhưng đồng thời chuyển hóa CTS tinh thể thành C vô định hình. Phổ EDX xác nhận sự có mặt của các nguyên tố Co, Fe, C và O và ghi nhận sự tạo thành CFO trong nanocomposite CFO/C.

Giản đồ TGA trong không khí ghi nhận nanocomposite CFO/C có độ bền nhiệt cao. Hàm lượng carbon trong nanocoposite chiếm 20,1 %.

Ảnh SEM cho thấy màng CFO/C được tạo thành từ các tấm nano xếp thành từng lớp song song với nhau và đồng thời sắp xếp xoắn lớp với tấm bên dưới thành dạng như sợi xoắn. Đặc điểm cấu trúc này tương tự với cấu trúc của màng CTS xoắn lớp ban đầu. Ảnh SEM cũng cho thấy các tấm nano sắp xếp thứ bậc thành mô hình giống như các vòng cung lồng vào nhau, đặc trưng cho cấu trúc kiểu Bouligand. Như vậy, màng CFO/C có cấu trúc đa cấp xoắn ở 2 cấp độ.

Sự tương đồng về cấu trúc giữa màng CTS ban đầu và sản phẩm nanocomposite CFO/C này phản ánh sự sao chép cấu trúc xoắn lớp của các sợi nano trong màng CTS ban đầu và đồng thời có kèm theo sự hình thành các tấm nano mới. Các sợi nano trong màng CFO/CTS sau khi bị carbon hóa vẫn giữ lại được mạng lưới xoắn lớp kiểu Bouligand của chất nền CTS trong sản phẩm CFO/C.

Ảnh SEM kết hợp với ảnh TEM cho thấy các tấm nano được tạo thành từ sự kết tụ của các hạt nano và đặc tính sợi nano của màng CTS ban đầu đã hoàn toàn biến mất. Như vậy, các hạt nano kết tụ với nhau thành từng tấm. Các tấm này xếp thành từng lớp và xếp chồng lên nhau theo định hướng của đường xoắn trong cấu trúc lớp sợi xoắn của màng CTS ban đầu. Điều này chứng tỏ màng CTS đã định hướng cấu trúc cho quá trình tổng hợp CFO/C từ màng CFO/CTS.

Tính chất xốp của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ. Kết quả cho thấy đường đẳng

nhiệt thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC. Sự xuất hiện vòng trễ ở vùng áp suất tương đối (P/P_o) cao cho thấy có sự hình thành cấu trúc MQTB ở khoảng trống giữa các hạt. Các lỗ rỗng có kích thước trung bình phân bố từ 2 đến 85 nm, trong đó kích thước lỗ rỗng trung bình chủ yếu phân bố trong vùng 30 - 40 nm. Diện tích bề mặt riêng tính theo phương pháp Brunauer – Emmett – Teller (S_{BET}) của mẫu vật liệu là 150 m^2/g.

Tóm lại, quá trình carbon hóa CFO/CTS đã tạo thành sản phẩm CFO/C có cấu trúc MQTB mới. Sản phẩm vừa sao chép cấu trúc xoắn lớp, vừa có sự hình thành cấu trúc tấm nano mới từ các sợi nano của chất nền CTS. Đây là một trong những kết quả mới trong tổng hợp các nanocomposite CFO/C bằng phương pháp sử dụng chất nền định hướng cấu trúc, đặc biệt là có kèm theo sự sao chép cấu trúc của polymer sinh học ban đầu.

3.3.3. Đánh giá khả năng ứng dụng vật liệu $CoFe_2O_4$/Carbon làm anot trong pin Liti-ion

Kết quả cho thấy vật liệu CFO/C có dung lượng sạc và xả đầu tiên lần lượt là 1054 và 863 $mA.h.g^{-1}$. Hiệu suất Coulomb (Coulombic efficiency) tương ứng với chu trình sạc – xả đầu tiên là 81,9 %. Sự giảm mạnh dung lượng điện trong chu trình sạc – xả đầu tiên là hiện tượng thường gặp trong vật liệu CFO khi sử dụng làm anot của pin LIB. Trong chu trình sạc – xả thứ hai, hiệu suất Coulomb là 98,9 %, đạt giá trị 99,4% tại vòng sạc – xả thứ ba và gần như đạt 100% tại các vòng sạc xả tiếp theo. Như vậy đến chu trình thứ hai thì quá trình oxy hóa và khử trên điện cực anot đã gần như đạt được trạng thái cân bằng.

Kết quả cũng cho thấy dung lượng xả giảm nhanh trong 20 vòng sạc – xả đầu tiên. Sự giảm nhanh về dung lượng điện trong pin LIB này là thường gặp khi sử dụng anot là vật liệu CFO. Tuy nhiên, trong các vòng sạc – xả sau, dung lượng sạc/xả giảm chậm hơn, giảm tương ứng 20,1 % và 35,6 % so với dung lượng xả sau 20 vòng. Do

lúc này, cấu trúc xốp của vật liệu đã thay đổi, giàn carbon đã hỗ trợ cho các hạt nano CFO trong nanocomposite nên có khả năng chịu đựng được sự thay đổi về thể tích trong quá trình xâm nhập và rời khỏi điện cực anot của ion Li^+. Chính vì vậy sự thay đổi về dung lượng điện trong các chu trình sạc - xả những chu trình sau này là không đáng kể.

Giản đồ XRD của vật liệu CFO/C trước khi sạc – xả xuất hiện các peak tinh thể của spinel CFO. Giản đồ XRD của vật liệu CFO/C sau 100 vòng sạc – xả đầu tiên thấy sự có mặt của peak tinh thể đặc trưng cho cấu trúc tinh thể cubic của hợp kim Co-Fe. Kết quả này chứng tỏ quá trình sạc – xả đã có kèm theo sự chuyển hóa cấu trúc tinh thể của vật liệu, từ dạng tinh thể spinel của CFO sang dạng tinh thể cubic của hợp kim Co - Fe.

Điện cực CFO/C cũng được tiến hành đánh giá khả năng sạc nhanh tại hai mật độ dòng 250 $mA.g^{-1}$ và 500 $mA.g^{-1}$. Khi tăng mật độ dòng điện, dung lượng điện giảm nhanh rõ rệt trong các chu trình sạc – xả đầu tiên. Dung lượng sạc và xả trong chu trình đầu tiên tại các mật độ dòng 250 $mA.g^{-1}$ là 1107 và 805 $mA.h.g^{-1}$ tương ứng với hiệu suất Coulomb là 72,7 % và tại mật độ dòng 500 $mA.g^{-1}$ là 804 và 397 $mA.h.g^{-1}$ tương ứng với hiệu suất Coulomb là 49,4 %. Các dung lượng sạc/xả và hiệu suất Coulomb trong chu trình đầu tiên khi tiến hành sạc pin ở các mật độ dòng 250 và 500 $mA.g^{-1}$ đều nhỏ hơn so với dung lượng sạc/xả vòng đầu tiên tại mật độ dòng 100 $mA.g^{-1}$. Sau 15 chu kỳ, dung lượng xả giảm còn 224 $mA.h.g^{-1}$ khi tiến hành sạc ở mật độ dòng 250 $mA.g^{-1}$ và 151 $mA.h.g^{-1}$ khi tiến hành sạc ở mật độ dòng 500 $mA.g^{-1}$. Các dung lượng này cũng đều nhỏ hơn so với dung lượng xả khi sạc ở 100 $mA.g^{-1}$ là 320 $mA.g^{-1}$. Như vậy quá trình sạc/xả ở mật độ dòng cao không được hỗ trợ tốt bởi vật liệu CFO/C tổng hợp được. Kết quả này tương đồng với kết quả nghiên cứu của một số tác giả về vật liệu CFO khi tiến hành sạc/xả ở mật độ dòng điện cao.

KẾT LUẬN

Từ những kết quả nghiên cứu đạt được, chúng tôi rút ra những kết luận chính sau đây:

1. Màng chitosan có cấu trúc sợi xoắn lớp kiểu Bouligand đã được điều chế thành công từ vỏ cua và được sử dụng để tổng hợp dung dịch WSC và WSC rắn. Kết quả phân tích đặc trưng cho thấy quá trình N-acetyl hóa đã chuyển hóa các sợi tinh thể nano chitosan thành sản phẩm *N*-acetylated chitosan có cấu trúc vô định hình và tan tốt trong nước. Đồng thời, quá trình sấy đông khô chân không đã kèm theo sự tự sắp xếp các sợi chitosan tan thành các tấm vô định hình trong vật liệu WSC rắn.

2. Dung dịch WSC đã được sử dụng làm tiền chất để điều chế một số dạng vật liệu khác của chitosan. Đó là hydrogel, aerogel, vi cầu và màng chitosan. Những kết quả đặc trưng của các vật liệu điều chế được đã ghi nhận có sự tạo liên kết ngang giữa chitosan và glyoxal trong các vật liệu aerogel và vi cầu chitosan. Đồng thời, có sự biến mất cấu trúc sợi tinh thể nano của chitosan trong màng chitosan xoắn lớp ban đầu. Quá trình sấy khô đã kèm theo sự tự kết hợp các sợi nano *N*-acetylated chitosan thành các tấm vô định hình trong các vật liệu aerogel và màng. Đây là một trong số những phát hiện mới về sự chuyển hóa cấu trúc và hình thái của chitosan trong quá trình điều chế các vật liệu chitosan tan trong nước.

3. Màng chitosan có cấu trúc xoắn lớp đã được sử dụng để tổng hợp thành công vật liệu composite polythiophene/chitosan thông qua quá trình polymer hóa có mặt chất oxy hóa $(NH_4)_2S_2O_8$. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp đã được khảo sát và điều kiện thích hợp là thực hiện phản ứng trong thời gian 6 giờ ở nhiệt độ 60 °C với tỉ lệ số mol thiophene và chất oxy hóa $(NH_4)_2S_2O_8$ là 1:1,2.

4. Kết quả đặc trưng mẫu polythiophene/chitosan cho thấy sản phẩm composite polymer thu được vẫn giữ nguyên cấu trúc kiểu

Bouligand của màng chitosan ban đầu. Các hạt cầu polythiophene liên kết trên bề mặt màng và quanh sợi nano chitosan. Đây là một trong những cấu trúc mới của vật liệu polythiophene/chitosan.

5. Vật liệu polythiophene/chitosan lần đầu tiên được sử dụng để biến tính điện cực than thủy tinh ứng dụng trong phân tích axit uric, xanthin, hypoxanthin và cafein. Tính chất điện hóa của bốn chất phân tích trên điện cực biến tính đã được khảo sát. Quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực đối với bốn chất phân tích đều là quá trình bất thuận nghịch. Quá trình oxy hóa trên điện cực được kiểm soát bởi quá trình hấp phụ đối với axit uric và bởi cả quá trình hấp phụ và khuếch tán đối với xanthin, hypoxanthin và cafein. Phương pháp có thể ứng dụng phân tích đồng thời axit uric, xanthin và hypoxanthin trong mẫu thực tế với giới hạn phát hiện thấp ($4{,}5.10^{-7}$ M đối với hypoxanthin, $1{,}01.10^{-6}$ M đối với axit uric và $1{,}06.10^{-6}$ M đối với xanthin), độ lặp lại tốt (RSD_{UA} = 2,6 – 11,2 % và RSD_{XA} = 3,9 – 9,6 %) và độ đúng tương đối tốt (Rev_{UA} = 98 – 113 % và Rev_{XA} = 86 – 130 %).

6. Vật liệu $CoFe_2O_4$/chitosan đã được tổng hợp từ màng chitosan xoắn lớp và hỗn hợp muối $FeCl_3$, $CoCl_2$. Kết quả đặc trưng vật liệu cho thấy các hạt nano $CoFe_2O_4$ phân bố quanh sợi nano chitosan. Màng $CoFe_2O_4$/chitosan vẫn giữ được cấu trúc xoắn lớp của màng chitosan ban đầu. Màng chitosan có cấu trúc xoắn lớp lần đầu tiên được sử dụng để điều chế các vật liệu lai hoặc vật liệu composite vô cơ – hữu cơ có cấu trúc quang học, giữ nguyên cấu trúc kiểu Bouligand của vật liệu nền chitosan ban đầu.

7. Sản phẩm $CoFe_2O_4$/carbon dạng màng đã được tổng hợp thành công từ màng $CoFe_2O_4$/chitosan. Kết quả đặc trưng vật liệu ghi nhận màng $CoFe_2O_4$/carbon vừa sao chép cấu trúc xoắn lớp của màng chitosan ban đầu vừa tạo thành cấu trúc tấm nano. Đây là một trong những cấu trúc mới của vật liệu nanocompite $CoFe_2O_4$/carbon. Sản phẩm có cấu trúc mao quản trung bình với diện tích bề mặt riêng lớn (150 m^2/g).

8. Sản phẩm $CoFe_2O_4$/carbon thể hiện là vật liệu anot pin Liti-ion tương đối tốt với dung lượng điện cao (đạt 1054 và 863 $mA.h.g^{-1}$ trong chu kỳ sạc – xả đầu tiên tại 100 $mA.g^{-1}$), hiệu suất sử dụng khá cao và sự đảo ngược quá trình oxy hóa và khử trong pin đạt được sau hai vòng sạc – xả. Quá trình sạc – xả đã kèm theo sự chuyển hóa cấu trúc từ dạng tinh thể spinel của $CoFe_2O_4$ sang dạng tinh thể cubic của hợp kim Co-Fe.

CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

*** Tạp chí quốc tế**

1. **Nhan Thi Thanh Dang**, Trang The Lieu Chau, Hau Van Duong, Hoa Thi Le, Thi Thi Van Tran,Thang Quoc Le, Tuyen Phi Vu, Cuong Duc Nguyen, Long Viet Nguyen, Thanh-Dinh Nguyen (2017), Water-Soluble Chitosan-derived Sustainable Materials: Towards Filaments, Aerogels, Microspheres, and Plastics, *Soft Matter*, 13, pp. 7292-7299 (IF = 3.330, Q1, H Index: 155).
2. **Nhan Thi Thanh Dang**, Thanh-Dinh Nguyen, Erlantz Lizundia, Thang Quoc Le, Mark J. MacLachlan (2020), Biomimetic Mesoporous Cobalt Ferrite/Carbon Nanoflake Helices for Freestanding Lithium-Ion Battery Anodes, *ChemistrySelect*, 5, pp. 8207 – 8217 (IF = 1.811, Q2, H Index: 25)

*** Tạp chí trong nước**

3. **Dang Thi Thanh Nhan**, Tran Thi Van Thi, Le Quoc Thang, Nguyen Thanh Dinh (2017), Structural transformation of crystalline nanofibrils into amorphous sheets of water-soluble chitosan, *Tạp chí Hoá học*, 55(5E34), pp. 526-530.
4. **Đặng Thị Thanh Nhàn**, Lê Lâm Sơn, Lê Quốc Thắng (2018), Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng màng chitosan - ferrit từ tính có cấu trúc quang học, *Tạp chí Hoá học*, 56(3), pp. 384-388.
5. Huỳnh Thị Linh Phương, **Đặng Thị Thanh Nhàn**, Trần Thanh Tâm Toàn, Nguyễn Hải Phong (2018), Nghiên cứu biến tính điện cực glassy carbon bằng chitosan polithiophen để xác định uric acid, xanthine, hypoxanthine, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Trường ĐHKH, Đại học Huế*, 13(2), pp. 39-50.
6. **Đặng Thị Thanh Nhàn**, Lê Thị Thu Hương, Nguyễn Thị Tú Trinh, Phan Mỹ Linh, Lê Quốc Thắng (2019), Khảo sát các yếu tố

ảnh hưởng đến quá trình điều chế chitosan-polythiophene, *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, 2(46), pp. 8-10.

7. **Đặng Thị Thanh Nhàn**, Nguyễn Hải Phong, Huỳnh Thị Linh Phương, Lê Quốc Thắng (2019), Nghiên cứu đặc tính điện hóa của acid uric, xanthine và hypoxanthine trên bề mặt điện cực than thủy tinh biến tính bằng polythiophene-chitosan, *Tạp chí Khoa học Đại học Huế, Khoa học Tự nhiên*, 128(1C), pp. 95-101.

HUE UNIVERSITY
UNIVERSITY OF SCIENCES

DANG THI THANH NHAN

INVESTIGATION OF THE FABRICATION OF NEW CHITOSAN-BASED MATERIALS

Major : Organic Chemistry
Code : 9 44 01 14

CHEMISTRY DOCTORAL DISSERTATION ABSTRACT

HUE - 2020

This dissertation was completed at:

UNIVERSITY OF SCIENCES, HUE UNIVERSITY

Supervisors:

1. Dr. Nguyen Thanh Đinh
2. Dr. Le Quoc Thang

Reviewer 1: ……..

Reviewer 2: ……..

Reviewer 3: ……..

The dissertation will be evaluated by Hue University's Dissertation Assessment Commitee at: ……

At the time: …… date (dd/mm/yy): ……

The dissertation can be found at:

- National Library of Vietnam
- The library of University of Sciences, Hue University.

INTRODUCTION

Studying on extracting and synthesizing materials from natural biomass sources to fabricate biological materials, especially nanostructured materials, is one of the potential directions that domestic and foreign scientists choose to create various types of new materials. Chitin is a biopolymer with the second biomass in quantity in nature after cellulose, present in crustaceans, insects and the cell's wall of some fungi. Chitosan is a derivative produced by chemical or biological deacetylation of chitin, and has a nanofiber structure. The chitosan polymer chain contains many functional groups which is convenient for the study of physical and chemical modification. The polymer chain of chitosan has hydroxyl and amine functional groups capable of complexing with metal ions, especially transitional metal ions. As a result, chitosan is a potential material in metal oxide preparation by templating method. On the other hand, chitosan nanofibers are also a source of carbon for the development of carbon-based materials used in energy storage and conversion.

However, chitosan is easily soluble in acidic solution but difficult in neutral solutions such as water or organic solvents. This is one of the disadvantages that limits the applicability of chitosan. Therefore, the preparation and characterization of water-soluble chitosan have received much attention especially in the research of natural materials.

In previous studies, water-soluble chitosan is usually prepared by breaking polymer chain to form oligo-chitosan or by fabricating water-soluble chitosan derivatives. Most of these works either reduce the length of the polymer chain or the number of active functional groups in the polymer chain of chitosan thereby reducing the integrity of natural chitosan fibers. Therefore, preparing water-soluble chitosan while reducing the breaking of polymer chain to a

minimum, maintaining physical and chemical activity, and especially enabling to transform into other materials is a potential research direction.

Chitosan also has another disadvantage, that is low electrical conductivity, which limits its application in some industries such as electric rheology and electronic... The research direction to overcome this limitation has been conducted by combining electric conducting polymers such as polythiophene, polyaniline, polypyrrole into the chitosan frame. These polymer composite as well as copolymer products improve the conductivity, have good bioactivity, antioxidation, and have the potential in application in some fields such as adsorption, electronics and optics.

From the above analysis, we have implemented the research: "***Investigation of the fabrication of new chitosan-based materials*** " with the following objectives:

1. To synthesize water-soluble chitosan from chiral nematic chitosan membranes and develop some new materials from water-soluble chitosan.

2. To synthesize polythiophene - chitosan by oxidation copolymerization and its application in electrochemical analysis.

3. To study the use of chiral nematic chitosan membranes as template to synthesize nanocomposite $CoFe_2O_4$/carbon and evaluate its application in lithium-ion batteries

*** RESEARCH CONTENT**

From the above objectives, the dissertation has been researched according to the three following main contents:

1. Synthesizing and characterizing water-soluble chitosan from chiral nematic chitosan membranes. Developing some new materials from water-soluble chitosan: hydrogel, aerogel, microspheres and chitosan membranes.

2. Synthesizing and characterizing polythiophene/chitosan composite polymer. Evaluating the applicability of the material in modifying glassy carbon electrodes for the simultaneous determination of uric acid, xanthine, hypoxanthine and caffeine by electrochemical analysis methods.

3. Studying the use of chiral nematic chitosan membranes as template to synthesize and characterize nanocomposite $CoFe_2O_4$/carbon and evaluating its application in using as anode material in Lithium-ion batteries

*** DISSERTATION STRUCTURE**

The dissertation is structured as follow:

- Introduction
- Chapter 1. Thesis reviews
- Chapter 2. Research methods
- Chapter 3. Results and discussions
- Conclusions
- Scientific publications related to the dissertation
- References

Chapter 1. LITERATURE REVIEWS

1.1. Chitosan, water-soluble chitosan

1.2. Conducting polymer polythiophene/chitosan

1.3. Review of templating methods based on biopolymers

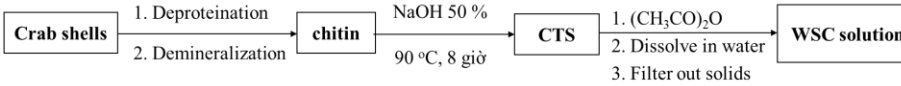
1.4. Review of anode materials based on cobalt ferrite materials

CHAPTER 2. RESEARCH METHODS

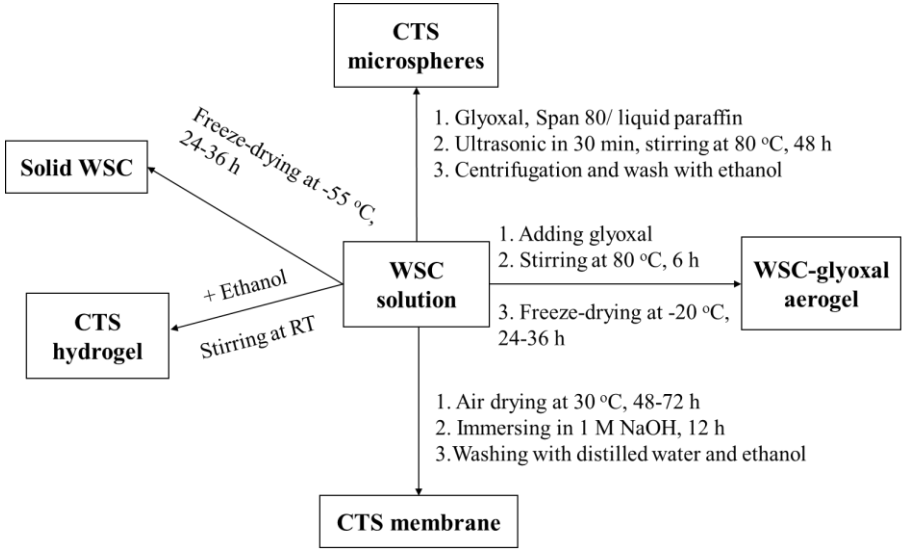
2.1. EXPERIMENTAL

2.1.1. Chemicals

2.1.2. Preparation of water-soluble chitosan and some materials from water-soluble chitosan

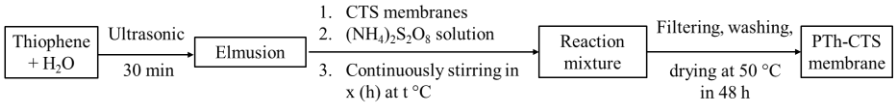


Scheme 2.1. Process of preparing WSC solution from crab shell



Scheme 2.2. Synthesis process of some materials from WSC solution

2.1.3. Synthesizing polythiophene/chitosan and applying in electrochemical analysis 1.3.1. Synthesizing polythiophene/chitosan



Scheme 2.3. Synthesis process of PTh/CTS

**** Effect factors**: time, temperature, the mole ratior between thiophene and oxydized agent $(NH_4)_2S_2O_8$*

2.1.3.2. Application in modifying glassy carbon electrode for simultaneous determination of uric acid, xanthine, hypoxanthine and caffeine

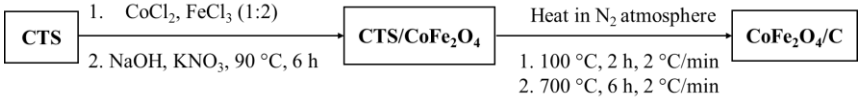
** Modifying glassy carbon electrode*

** Electrochemical characterization*

Cyclic Voltammetry (CV) and Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DP-ASV) were used to study the electrochemical properties of UA, XA, HX and CA on the electrode surfaces.

2.1.4. Synthesis of $CoFe_2O_4$/carbon and application in LIBs

2.1.4.1. Synthesis of $CoFe_2O_4$/chitosan and $CoFe_2O_4$/carbon



Scheme 2.4. Synthesis process of $CoFe_2O_4$/CTS and $CoFe_2O_4$/C

2.1.4.2. Evaluating the applicability of $CoFe_2O_4$/C as anode in LIBs

The freestanding $CoFe_2O_4$/C films were directly mounted onto stainless steel current collectors with no binders or additives. Measurements were performed in the 0.01-3.0 V range (Li/Li^+).

2.2. MATERIAL CHARACTERISTIC METHODS

2.2.1. Infrared spectroscopy (IR)

2.2.2. X-ray Diffraction (XRD)

2.2.3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms analysis

2.2.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)
2.2.5. Transmission Electron Microscopy (TEM)
2.2.6. Thermogravimetric analysis (TGA)
2.2.7. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)
2.3. ELECTROCHEMICAL ANALYSIS METHODS
2.3.1. Cyclic Voltammetry (CV)
2.3.2. Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DP-ASV)

Chapter 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SOME WATER – SOLUBLE CHITOSAN MATERIALS
3.1.1. Preparation and characterization of chitosan and water – soluble chitosan

3.1.1.1. Infrared spectroscopy

IR spectra of CTS and solid WSC both appeared typical peaks corresponding to the stretching of O–H and N–H/amine (overlapping) at 3200 – 3550 cm^{-1}, C–H at 2886 – 2920 cm^{-1}, C=O/amide at 1647 – 1655 cm^{-1} and C–O–C/glicoside tại 1072 – 1078 cm^{-1}. The DDA of WSC was lower than the DDA of CTS with the results of 62.27 % and 99.96 %, respectively. So, under these experimental conditions, it can be considered that the CTS generation process has lower DDA. Therefore, the presence of functional groups and characteristic bonds in the two samples in the IR spectrum are similar.

However, the stretching of OH, NH_2 groups in IR spectra of WSC and CTS are different. This proves that the N-acetylation process breaks the hydrogen bonds between the OH and NH_2 groups within the polymer chains of CTS. This breakdown of hydrogen bonds is one of the reasons that the N-acetylated chitosan product is soluble in water and has a lower crystallinity than the pritine CTS.

Thus, from the IR results, the N-acetylation process not only creates CTS with lower DDA than the original CTS, but also breaks the hydrogen bonds within the polymer chains of CTS and makes the WSC products more soluble in water. This result is once again confirmed by the results of XRD spectra and SEM image of the obtained materials.

3.1.1.2. XRD pattern

XRD patterns of the purified chitin show sharp diffraction peaks which are characteristic of α-chitin crystallites. XRD pattern of CTS shows that CTS is obtained in crystalline form but has lower crystallinity than the original chitin. XRD analyses revealed that the chitosan filaments in solid WSC have a broad halo at $2\theta = 23°$ characteristic of an amorphous phase. This comparative analysis confirms that the chitosan filaments have an amorphous structure.

3.1.1.3. Thermogravimetric analysis (TGA)

The TGA results of CTS and solid WSC showed no difference in shape. This proves that the decomposition phases of CTS and WSC in air are similar. TGA results showed that CTS has a higher thermal stability than WSC. This can be explained by the fact that WSC has lower crystallinity compared to CTS and there is no or less intermolecular hydrogen bonding within the polymer chains in WSC than in the pristine CTS membrane. Therefore, the complete decomposition/combustion temperature in air of WSC is lower than CTS.

3.1.1.4. SEM images

SEM images viewing of cross-section and surface of CTS membranes (Fig. 3.6) showed that CTS membrane has the left helix order, a characterize Bouligand structures that are commonly found in nature such as crustaceans.

SEM images of the chitosan filaments showed sheets and relatively smooth surfaces. The chitosan filaments with sheet-shaped

features are different from the nanofibril structures of the pristine chitosan membranes. This assumes that there is a structural transformation of water-soluble chitosan occurred during dissolution and solidification.

3.1.1.5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms analysis

The results showed that isotherms belong to type II according to IUPAC classification, which showed that the material has a macroporous structure made up of the disorderly self-aligning of the WSC sheets that creates large gaps between the WSC sheets.

In summary, the characteristic results of the WSC filaments showed that there is a transformation in the structure and morphology of CTS during the preparation of WSC from the nematic chiral CTS membrane. That is the transformation from the CTS crystalline nanofiber form in the CTS membrane to the amorphous WSC sheet. This is one of the new discoveries in the structure and morphology of CTS in the preparation of water-soluble chitosan.

3.1.2. Preparation of chitosan hydrogel

CTS hydrogel obtained is transparent and colorless. From 50 ml of 3% WSC solution, 12.5 g of hydrogels is obtained. Hydrogel has a water content of 88%. Hydrogels of CTS and CTS derivatives have been reported by several scientists, but these hydrogels are formed almost in acidic medium. CTS hydrogel in this study is one of the newly formed CTS hydrogels in a neutral solution and likely to become a biomaterial to be applied in many fields, especially in medicine such as drug delivery and tissue engineering.

3.1.3. Preparation and charaterization of WSC-glyoxal aerogel

3.1.3.1. Preparation of WSC-glyoxal aerogel

The removal of water in the hydrogels by freeze-drying recovers intact chitosan aerogels. The chitosan aerogels originally retain the shape features of the hydrogel containers with minor volume shrinkage.

3.1.3.2. Charaterization of WSC-glyoxal aerogel

The IR spectrum of WSC-glyoxal is similar to the one of WSC. In addition, the IR spectrum of WSC-glyoxal also appears some stretchings corresponding to the bonds in imine and acetal derivatives. Thus, a chemical cross-linking between WSC and glyoxal is formed during the preparation of WSC-glyoxal.

XRD patterns of the WSC-glyoxal aerogels also showed the characteristic of a chitosan crystalline structure. This reveals the amorphous structure of the chitosan aerogels, which confirms again the phase transformation of the acetylated chitosan.

The chitosan aerogels show decreased thermal stability compared with the original chitosan crystalline nanofibrils, owing to their amorphous structure. Nitrogen sorption measurements showed that the chitosan filaments and chitosan aerogels both possess fewer mesopores in the macroporous networks. These macropores arise from large spaces between chitosan sheets interconnected within the aerogels. The WSC-glyoxal aerogels are also constructed by sheets (SEM, Figure 3.15) with relatively smooth surfaces and nanofibril textures disappeared completely. The chitosan aerogels with sheet-shaped features are different from the nanofibril structures of the pristine chitosan membranes.

However, it is important to mention that the fibril features of pristine chitosan are mostly maintained in these solidified materials. These previously reported results also reflect that the aerogel solidification of conventional chitosan solutions generally deals with the physical process of water removal to open pores in fibrillar scaffolds rather than morphological variation. This highlights that our work presents the first evidence of the structural transformation of crystalline nanofibrils into amorphous sheets occurring in the solid-state form of chitosan filaments and aerogels.

3.1.4. Preparation of chitosan microspheres

SEM and TEM images showed the chitosan microspheres with a broad size distribution in a range of 20–30 mm. The bead-like microspheres have relatively smooth surfaces arising from the self-assembled confinement of amorphous chitosan macromolecules.

Thus, in this study, CTS microspheres are successfully prepared from WSC solution by cross-linking method in emulsion system with dense structure and smooth surface. The preparation also losses the filamentous structure of the CTS in the original WSC solution.

3.1.5. Preparation and characterization of chitosan membranes

SEM shows a homogeneously packed structure without any nanofibril-like textures in the chitosan membranes. This also proves the polymeric regeneration of chitosan macromolecules into amorphous membranes by self-assembly. TGA analyses show the increased thermal stability of the alkali-treated chitosan membranes, confirming the enhanced crosslinking of the assembled chitosan. The chitosan membranes retain the amorphous structure and optical transparency after alkali treatment.

The above characteristic results show that the WSC membrane formation from WSC solution is also accompanied by the morphological change of the material similar to the WSC filament formation. The WSC polymer chains interact with each other and recombine themselves during the solidification process, resulting in the disappearance of the nanofiber form of the original polymer chain in the WSC membrane.

3.2. SYNTHESIS OF POLYTHIOPHENE/CHITOSAN AND APPLICATION IN ELECTROCHEMICAL ANALYSIS

3.2.1. Results of factors affecting the synthesis of polythiophene/chitosan materials

3.2.1.1. Reaction time

3.2.1.2. Reaction temperature

3.2.1.3. The mole ratio between thiophene and oxydized agent

From the results of factors affecting the synthesis of polythiophene/chitosan materials, the appropriate condition is conducting the reaction at 60 °C in 6 h with the mole ratio between thiophene and oxydized agent $(NH_4)_2S_2O_8$ of 1:1,2.

The synthetic PTh/CTS product is black, still retains the shape but more brittle than the pristine CTS membrane. The membrane is slightly swollen when sonification, but there is no cleavage of the PTh spheres on the surface of the PTh/CTS membrane into water. This revealed that there can be a very stable bond between CTS and thiophene.

3.2.2. Characterization of polythiophene/chitosan

3.2.2.1. IR spectroscopy

IR spectra of PTh/CTS appeared characteristic peaks of functional groups present in the CTS molecule. In addition, the IR spectrum of PTh/CTS also has characteristic peaks of the bonds in the PTh molecule such as the stretching of the C–C bond between the two aromatic rings at 2932 cm^{-1}, C=C in aromatic ring at 1645 cm^{-1} and C–S at 617 cm^{-1}.

3.2.2.2. EDX

EDX analysis results showed the presence of C, O, S in the material. These are the constituent elements of CTS and thiophene.

3.2.2.3. TGA

TGA result showed that PTh/CTS has a remarkable difference in shape compared with TGA curves of separate PTh and CTS materials as well as TGA curve of the mixture of CTS and PTh. TGA analysis results show that the thermal properties of the PTh/CTS have a difference compared with the original CTS as well as the PTh homopolymer. This suggests that there have probably appeared new

chemical and physical interactions between functional groups in polymer chains of CTS and PTh.

3.2.2.4. XRD

XRD pattern of PTh/CTS does not appear any crystal peak and is similar to XRD pattern of PTh. This result showed that the crystallinity of PTh/CTS product was not high. This could be explained due to the bond formation during the grafting of CTS and PTh polymers, resulting in high branching PTh/CTS products, making it difficult to arrange the lattice but instead by random arrangement. Therefore, the resulting product does not crystallize or has low crystallinity.

3.2.2.5. SEM images

SEM images of cross section showed that PTh/CTS membrane still has structure of nanofibers arranged in parallel layers, still retains the Bouligand-type helix structure of the original CTS membrane. Surface SEM image of PTh/CTS shows that PTh polymer is spherical, has fairly uniform size and covered on the surface of CTS film.

3.2.2.6. TEM images

The TEM images showed that the CTS nanofibers are surrounded by PTh nanospheres. The size of these spheres is much smaller than that on the surface of the PTh/CTS membrane. CTS membrane surface has more open space, leading to the formation of large spherical particles. In contrast, the space inside the CTS membrane, between the fibers and the fiber layers is much smaller, so the size of the spheres is also smaller.

Thus, from the characteristic results of material, the prepared PTh/CTS polymer membranre has a Bouligand left helix structure. The bond formation between PTh nanospheres with CTS nanofibers does not disrupt the structure of the original CTS membrane. This is one of the new structures synthesized for the first time by the

PTh/CTS polymer as well as between CTS and other conductive polymers.

3.2.3. Application in modifying GCE for simultaneous detection of uric acid, xanthine, hypoxanthine and caffeine

3.2.3.1. Choosing the working electrode

The results in Figure 3.33 showed that PTh-CTS(act)/GCE electrode gives better results than PTh-CTS/GCE when simultaneous determining UA, XA, HX and CA, so PTh-CTS(act)/GCE electrodes so it is selected for the following studies.

3.2.3.2. Electrochemical properties of the analytes on modified electrode

**** The effect of pH***

In this pH range, the I_p of analytes increases gradually and reaches maximum at pH 7.0 and then decreases again at pH 8.0 and 9.0. Therefore, pH 7.0 is the appropriate value selected for follow-up studies.

On the other hand, as the pH of the solution increases, the E_p of the four analytes shifts towards the more negative side. This proves that there is proton participation in the reactions occurring on the surface of the electrode. The E_p values of all 4 analytes have a good linear correlation with pH. The number of electrons and protons exchanged in the oxidation reaction occurring on the electrode surface of the analytes UA, XA and HX are equal. Particularly for CA, the number of exchanged electrons and protons are different.

**** The effect of scan rate***

The results showed that the electrochemical processes of the four analytes UA, XA, HX and CA are all irreversible processes. On the other hand, as the scanning rate increases, the shipping current (I_p) increases and shipping potential (E_p) also shifts more positively. So the reaction occurring on the electrode surface is an electrochemical process. The number of electrons and protons

involved in the electrochemical process of the four analytes is equal to 2.

The K_s value is calculated corresponding to four analytes UA, XA, HX and CA are 1082, 1649, 1471 and 1324 s^{-1}, respectively. It reveals that the electron exchange rate on the surface of PTh-CTS(act)/GCE electrode is relatively fast. The oxidation on the electrode is adsorption controlled for UA and adsorption/diffusion mixed controlled for the three analytes XA, HX and CA. The molecule of PTh/CTS contains hydroxyl (OH) groups that are capable of forming hydrogen bonds with functional groups C=O, OH and NH in molecules of UA, XA, HX and CA. Therefore, the adsorption of analytes UA, XA, HX and CA on PTh-CTS (act)/GCE electrodes is the chemical adsorption process formed by hydrogen bonding between analyte and material.

3.2.3.4. Repeatability and reproducibility

**** Repeatability***

The above results showed that the I_p repeatability for the three substances UA, XA and HX is very good, ranging from 0.94% to 4.89%. On the other hand, comparing RSD with $½RSD_H$ at the respective concentrations shows that all the RSD values are smaller than $½RSD_H$ values. Thus, the repeatability of I_p in the DP-ASV method using PTh-CTS (act)/GCE modified electrode is acceptable.

**** The linear range***

The results in Table 3.7 and Figure 3.41 show that each analyte UA, XA and HX has two linear ranges with large correlation coefficients (0.955 - 0.990) corresponding to two concentration ranges (1) from 10 to 100 μM and (2) from 2 to 10 μM.

The above results show that it is possible to use PTh-CTS(act)/GCE electrodes to simultaneously determine UA XA and HX in real samples.

**** Detection limit and reproducibility***

LOD value of DP-ASV method using PTh-CTS(act)/GCE electrode to determine UA, XA and HX are quite small with the values of 1.01, 1.06 and 0.45 μM, respectively. This reveals that the DP-ASV method using modified PTh-CTS(act)/GCE electrodes can be applied to simultaneously determine UA, XA and HX in some biological samples such as urine samples, seafood samples (shrimp, fish...).

3.2.3.5. Analyzing real samples

**** Preparation of real samples***

Urine samples from four different people were used as real samples and analyzed on the same day

**** Analyzing the real samples and evaluating the accuracy of the analytical method***

Results in Table 3.9 shows that when using PTh-CTS(act)/GCE electrodes to analyze urine samples, the RSD values are rather small, from 2.6 to 11.2% for UA and from 3.9 to 9.6% for XA. So, the repeatability is good.

From the above results, it showed that analyzing urine samples by DP-ASV method using PTh-CTS(act)/GCE electrodes achieves good accuracy with the recovery from 98 to 113% for UA and from 86 to 130% for XA. So, PTh-CTS(act)/GCE electrodes can be applied to simultaneously analyze UA and XA in urine samples. Although, in this approach, the LOD of HX ($4.5.10^{-7}$ M) was lower than that of UA ($1.01.10^{-6}$ M) and XA ($1.06.10^{-6}$ M), the HX concentrations in the four urine samples examined were less than LOD so HX has not been determined in these real samples by this method.

3.3. SYNTHESIS OF $CoFe_2O_4$/CARBON NANOCOMPOSITE AND APPLYING IN LITHIUM – ION BATTERY ANODE

3.3.1. Synthesis and characterization of $CoFe_2O_4$/chitosan

XRD pattern of CFO/CTS appears peaks characteristic of spinel structure of $CoFe_2O_4$. Besides, XRD pattern of CFO/CTS also shows the appearance of crystal peaks of CTS. However, the intensity of these diffraction peaks is not large, indicating that the crystallinity of CTS and CFO in CFO/CTS composite are not high.

The TGA analysis of CTS and CFO/CTS are different from each other. The change in thermal properties of CFO/CTS compared to CTS can be explained by the formation of a stable coordination bond. Moreover, CFO can act as a catalyst so the decomposition/ combustion of CTS takes place at a lower and faster temperature.

SEM images of cross section show that CFO/CTS film retains left-handed twisted fiber structure of original CTS membrane. CFO nanoparticles distributed evenly and did not observe the agglomeration of CFO nanoparticles on the CTS nanofiber surface as well as between fibers. CFO nanoparticles tend to bind tightly around CTS nanofibers.

In this study, CTS membranes with chiral nematic structure are used for the first time to prepare inorganic-organic hybrid materials or composites which retain the Bouligand helix structure of the pristine CTS material. In addition, CTS membrane with a layer helix structure is also used as a template and a precursor to provide a carbon source to synthesize CFO/C nanocomposite.

3.3.2. Synthesis and characterization of $CoFe_2O_4$/Carbon

The CFO/CTS membranes are pyrolyzed under nitrogen at 700 °C to generate black CFO/C nanocomposite film. XRD reveals the presence of spinel $CoFe_2O_4$ crystals, and confirms that the crystalline chitosan converted to amorphous carbon has no sharp diffraction peaks in the pattern. The CFO/C exhibits higher diffraction intensities than the pristine CFO/CTS to indicate the increased crystallinity of the $CoFe_2O_4$ nanoparticles by pyrolysis.

EDX analyses confirm the presence of Co, Fe, C, and O elements in the CFO/C composite. TGA analysis of the composites shows that the thermal stability of the CFO/C composite is up to ~500 °C in air, above which ~20.1 wt% carbon is released to recover a large percentage of CFO.

From SEM images, we see that the twisting layers of the nanoflake assemblies hierarchically organize into nested arc-like patterns that are characteristic of a Bouligand-type structure. Apparently, the CFO/C has a hierarchical structure with a twist at two levels. This structure resembles the structure of the iridescent helicoidal chitosan membranes. The structural resemblance indicates that the carbonized CFO/CTS nanofibrils basically retain their helicoidal morphology. This observation suggests the nanoflake morphology originates from the chiral nematic frameworks of the CFO/chitosan nanohybrid assemblies. Upon carbonization of the pristine composites, shrinkage of the chitosan-derived carbon matrix led to the agglomeration of the CFO nanoparticles on the carbonized nanofibrils.

Nitrogen sorption isotherms of the helical CFO/C materials are the characteristic of type IV isotherms with a typical H2 hysteresis loop at high relative pressures to support a mesoporous structure. The CFO/C has a BET (Brunauer, Emmett and Teller) specific surface area of ~150 m^2g^{-1} and pore size distribution with a maximum at 30-40 nm; the pores arise from the nanosized pores between the nanoflakes and primary nanoparticle aggregates. The structural assembly of the helical two-dimensional nanoflakes in the CFO/C also creates more pores than in the pristine chitosan nanofibrils.

3.3.3. Lithium-ion Battery Testing

Figure 3.53 shows the first 100 cycles of galvanostatic charge-discharge curves at a current density of 100 mA g^{-1}. The mesoporous $CoFe_2O_4$/C presents the first charge - discharge capacity of 1054 and

863 mAh g^{-1}, respectively. Coulombic efficiency of the first charge-discharge cycle is 81.9%. In the second charge-discharge cycle, Coulomb efficiency is 98.9%, reaching 99.4% at the third and almost 100% for the subsequent charge-discharge cycles. Thus, by the second cycle, the oxidation and reduction processes on the anode have almost reached equilibrium.

A quick capacity fading occurs during the initial 20 charge/discharge cycles, which is in line with the previously reported quick capacity decays of CFO-based anodes. Despite this capacity fade, a discharge capacity of 227 mAh g^{-1} after 50 cycles is achieved, which is compatible with the range of capacities of previously reported CFO nanoparticle anodes (150-200 mAh g^{-1}). This electrochemical reversibility may be due to the hybrid structures of the carbonaceous scaffolds supporting the CFO nanoparticles that withstand the volume changes during successive lithiation/delithiation. This synergy also facilitates the interaction with Li^+ ions by providing highly porous surfaces for the intimate contact of the active CFO-based nanoparticles and electrolyte.

Ex-situ XRD studies carried out after 100 galvanostatic charge/discharge cycles indicate that the pristine $CoFe_2O_4$ nanocrystals supported onto the carbon matrix suffered an transfered process during lithiation/delithiation as the sharp diffraction peaks of the spinel CFO disappeared to give the crystal peaks of Co-Fe alloy.

The CFO/C materials are also evaluated for rapid charging applications at a current density of 250 and 500 mA g^{-1}. The capacity decay becomes more evident as the current density increases. Interestingly, a relatively good reversibility for Co^{2+} and Fe^{3+} reduction/oxidation is obtained, where the first charge and discharge capacity of 1107 and 805 mAh g^{-1} is observed at 250 $mA.g^{-1}$ with the Coulombic efficiency of 72,7%. Similarly, after 15 cycles the discharge capacity drops to 224 mAh g^{-1} at 250 $mA.g^{-1}$ and 151

mA.h.g^{-1} at 500 mA.g^{-1} in comparison with 320 mAh g^{-1} obtained at 100 mA g^{-1}. These results suggest that, despite the inherent fast capacity fade suffered by the CFO regardless of the applied current density, the mesoporous carbon framework could act as an efficient physical scaffold to accommodate the large structural strain and volume expansion occurring during the fast conversion reactions in the CFO nanoparticles.

CONCLUSIONS

From the achieved research results, we draw the following conclusions:

1. Chiral nematic chitosan membrane was successfully prepared from crab shell and used to synthesize WSC solution and WSC filaments. Characteristic analysis showed that the N-acetylation process converted the nanocrystalline chitosan fibers into N-acetylated chitosan product with amorphous structure and good solubility in water. Also, the vacuum freeze-drying was accompanied by self-aligning the chitosan nanofilbrils into amorphous sheets WSC.

2. WSC solution was used as a precursor to produce some other forms of chitosan material. Those were the hydrogel, aerogel, microspheres and chitosan membranes. Characteristic results of the prepared materials were found to have cross-linking between chitosan and glyoxal in aerogel materials and chitosan microspheres. The drying process was accompanied by the self-assembly of N-acetylated chitosan nanofibers into amorphous sheets in aerogel materials and films. This is one of the new discoveries of the structural and morphological transformation of chitosan in the preparation of water-soluble chitosan materials.

3. The chiral nematic chitosan membrane was used to successfully synthesize polythiophene/chitosan composite through oxidation polymerization. Effecting factors to the synthesis were investigated and the appropriate condition is conducting for 6 hours at 60 °C with a molar ratio of thiophene and oxidized agent $(NH_4)_2S_2O_8$ of 1: 1.2.

4. The characteristic results of polythiophene/chitosan showed that the obtained polymer composite product still retained the Bouligand - type helix structure of the original chitosan membrane.

Polythiophene spheres are linked on the membrane surface and around chitosan nanofibers. This is one of the novel structures of polythiophene/chitosan material.

5. The polythiophene/chitosan composite was used for the first time to modify the glassy carbon electrode for analyzing uric acid, xanthine, hypoxanthine and caffeine by electrochemical methods. The electrochemical properties of the four analytes on modified electrodes were investigated. The electrochemical process occurring on the electrode surface for the four analytes was irreversible. The oxidation on the electrode was controlled by adsorption to uric acid and by both adsorption and diffusion to xanthine, hypoxanthine and caffeine. The methods can be used for analyzing uric acid, xanthine and hypoxanthine in real samples with low detection limit ($4.5.10^{-7}$ M for hypoxanthine, $1.01.10^{-6}$ M for uric acid and $1.06.10^{-6}$ M for xanthine). The repeatability was good (RSD_{UA} = 2.6 - 11.2% and RSD_{XA} = 3.9 - 9.6%) and the recovery was rather good (Rev_{UA} = 98 - 113% and Rev_{XA} = 86 - 130%).

6. $CoFe_2O_4$/chitosan material was synthesized from chitosan membrane and $FeCl_3$ and $CoCl_2$ mixture. The results of material characteristics showed that $CoFe_2O_4$ nanoparticles distributed around chitosan nanofibers. $CoFe_2O_4$/chitosan membrane retained the chiral nematic structure of the pristine chitosan membrane. Chitosan membrane with layer helix structure is used for the first time to prepare hybrid materials or inorganic - organic composites with retaining the Bouligand-type structure of the original chitosan-based material.

7. $CoFe_2O_4$/carbon membrane was successfully synthesized from $CoFe_2O_4$/chitosan membrane. The characteristic results of material showed that $CoFe_2O_4$/carbon film not only mimicried the torsion structure of the original chitosan film but also formed the structure of the nano sheet. This is one of the novel structure of

nanocompite $CoFe_2O_4$/carbon material. The product had a mesoporous structure with a large specific surface area of 150 m^2/g.

8. The $CoFe_2O_4$/carbon product showed that the lithium-ion battery anode material was relatively good with high power capacity (reaching 1054 and 863 $mA.h.g^{-1}$ in the first charge-discharge cycle at 100 mA. g^{-1}). The efficiency was quite high and the oxidation - reduction reservisible in the battery were achieved after two charge-discharge cycles. The charging-discharging process was accompanied by a structural transformation from the spinel crystalline of $CoFe_2O_4$ to the cubic crystal of the Co-Fe alloy.

SCIENTIFIC PUBLICATIONS RELATED TO THE DISSERTATION

*** International publications**

1. **Nhan Thi Thanh Dang**, Trang The Lieu Chau, Hau Van Duong, Hoa Thi Le, Thi Thi Van Tran,Thang Quoc Le, Tuyen Phi Vu, Cuong Duc Nguyen, Long Viet Nguyen, Thanh-Dinh Nguyen (2017), Water-Soluble Chitosan-derived Sustainable Materials: Towards Filaments, Aerogels, Microspheres, and Plastics, *Soft Matter*, 13, pp. 7292-7299 (IF = 3.330, Q1, H Index: 155).
2. **Nhan Thi Thanh Dang**, Thanh-Dinh Nguyen, Erlantz Lizundia, Thang Quoc Le, Mark J. MacLachlan (2020), Biomimetic Mesoporous Cobalt Ferrite/Carbon Nanoflake Helices for Freestanding Lithium-Ion Battery Anodes, *ChemistrySelect*, 5, pp. 8207 – 8217 (IF = 1.811, Q2, H Index: 25)

*** Vietnamese publications**

3. **Dang Thi Thanh Nhan**, Tran Thi Van Thi, Le Quoc Thang, Nguyen Thanh Dinh (2017), Structural transformation of crystalline nanofibrils into amorphous sheets of water-soluble chitosan, *Tạp chí Hoá học*, 55(5E34), pp. 526-530.
4. **Đặng Thị Thanh Nhàn**, Lê Lâm Sơn, Lê Quốc Thắng (2018), Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng màng chitosan - ferrit từ tính có cấu trúc quang học, *Tạp chí Hoá học*, 56(3), pp. 384-388.
5. Huỳnh Thị Linh Phương, **Đặng Thị Thanh Nhàn**, Trần Thanh Tâm Toàn, Nguyễn Hải Phong (2018), Nghiên cứu biến tính điện cực glassy carbon bằng chitosan polithiophen để xác định uric acid, xanthine, hypoxanthine, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Trường DHKH, Đại học Huế*, 13(2), pp. 39-50.
6. **Đặng Thị Thanh Nhàn**, Lê Thị Thu Hương, Nguyễn Thị Tú Trinh, Phan Mỹ Linh, Lê Quốc Thắng (2019), Khảo sát các yếu tố

ảnh hưởng đến quá trình điều chế chitosan-polythiophene, *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, 2(46), pp. 8-10.

7. **Đặng Thị Thanh Nhàn**, Nguyễn Hải Phong, Huỳnh Thị Linh Phương, Lê Quốc Thắng (2019), Nghiên cứu đặc tính điện hóa của acid uric, xanthine và hypoxanthine trên bề mặt điện cực than thủy tinh biến tính bằng polythiophene-chitosan, *Tạp chí Khoa học ĐH Huế, Khoa học Tự nhiên*, 128(1C), pp. 95-101.