

ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay công nghệ nano đang phát triển nhanh chóng và hứa hẹn nhiều thay đổi đáng kể tác động đến kinh tế và khoa học. Có thể áp dụng công nghệ nano cho một loạt các lĩnh vực khác như công nghệ thông tin, xử lý môi trường, xúc tác và y sinh. Trong đó vật liệu nano cầu rỗng được xem là một trong số các vật liệu tiềm năng do có những tính chất vật lý và hóa học đặc trưng, hình thái được xác định rõ, kích thước đồng đều, mật độ thấp và diện tích bề mặt lớn do đó có nhiều ứng dụng hiệu quả.

Nhận biết các phân tử khí là rất quan trọng để giám sát môi trường, kiểm soát các quá trình hóa học, nông nghiệp và y tế. Đặc biệt, việc phát hiện các loại khí độc như CO, NO_x và NH₃ là rất quan trọng đối với nhiều ngành công nghiệp. Các oxide kim loại đã được nghiên cứu rộng rãi về độ nhạy của chúng đối với các chất khí do có nhiều ưu điểm như kích thước nhỏ, chế tạo đơn giản, giá thành thấp.

Ứng dụng cảm biến điện hóa gần đây có nhiều tiến bộ đáng kể như sử dụng điện cực than thủy tinh để xác định một số loại hợp chất trong các công thức dược phẩm hoặc phân tích một số hợp chất hữu cơ. Có nhiều kỹ thuật phân tích như sắc ký lỏng, sắc ký lỏng hiệu năng cao, quang phổ, hóa phát quang và quang phổ khối mao mạch đã được sử dụng để phát hiện và tách các thành phần hoạt tính dược phẩm do độ nhạy cao và độ chọn lọc cao. Tuy nhiên, tất cả các phương pháp này đều phức tạp, tốn thời gian và đòi hỏi thiết bị đắt tiền. Trái ngược với các kỹ thuật thông thường này, kỹ thuật điện hóa khắc phục những nhược điểm trên do chi phí thấp, đáp ứng nhanh và ứng dụng trong thử nghiệm tại chỗ.

Trên thế giới đã có một số công trình nghiên cứu về vật liệu nano oxide kim loại dạng cầu rỗng và khảo sát một số ứng dụng, nhưng ở trong nước các nghiên cứu về lĩnh vực này còn khá ít. Việc nghiên cứu vật liệu nano oxide kim loại dạng cầu xốp có ý nghĩa về khoa học cơ bản cũng như định hướng ứng dụng, đặc biệt là trong lĩnh vực cảm biến khí nhằm phát hiện một số chất khí có thể gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người, ứng dụng trong xúc tác hấp phụ nhằm hạn chế sự ô nhiễm môi trường và ứng dụng biến tính điện cực để phân tích điện hóa mà điển hình là các phương pháp von – ampe hoà tan mang lại nhiều ưu điểm như độ nhạy, độ chính xác, tính chọn lọc cao và giới hạn phát hiện thấp, đặc biệt là chi phí thiết bị và chi phí phân tích thấp và do đó rất thích hợp cho việc phân tích trực tiếp một số hợp chất hữu cơ và vô cơ trong các mẫu sinh phẩm và y học.

Xuất phát từ những vấn đề nêu trên và điều kiện nghiên cứu thực tiễn, chúng tôi lựa chọn đề tài **“Nghiên cứu tổng hợp vật liệu trên cơ sở cobalt oxide cầu xốp và ứng dụng”**.

Nhiệm vụ của luận án:

Tổng hợp được vật liệu nano cobalt oxide, cobalt ferrite dạng cầu xốp và vật liệu cobalt ferrite/graphene oxide dạng khử.

Khảo sát ứng dụng hoạt tính cảm biến khí của vật liệu nano cobalt oxide.

Khảo sát ứng dụng hoạt tính cảm biến điện hóa của vật liệu nano cobalt ferrite và của vật liệu cobalt ferrite/graphene oxide dạng khử.

Những đóng góp mới của luận án:

Luận án đã thu được một số kết quả mới như sau:

- Đã tổng hợp được cobalt oxide dạng cầu xốp và khảo sát hoạt tính cảm biến đối với các khí CO, H₂S, H₂, NH₃.

- Đã tổng hợp được cobalt ferrite dạng cầu xốp và ứng dụng làm chất biến tính điện cực để xác định đồng thời acid ascorbic, acetaminophen và caffeine bằng phương pháp von – ampe hòa tan.

- Đã tổng hợp cobalt ferrite/graphene oxide dạng khử và ứng dụng làm chất biến tính điện cực để xác định đồng thời acid uric, xanthine và hypoxanthine.

Cấu trúc của luận án:

Luận án được bố cục như sau:

- Đặt vấn đề.
- Chương 1. Tổng quan tài liệu.
- Chương 2. Mục tiêu, nội dung và 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 NANO OXIDE KIM LOẠI TEMPLATE CẦU

1.1.1. Một số nghiên cứu tổng hợp template carbon cầu

1.1.2. Một số nghiên cứu tổng hợp nano oxide kim loại sử dụng template cầu

1.1.3. Một số nghiên cứu tổng hợp nano cobalt oxide và nano cobalt ferrite

1.1.3.1. Một số nghiên cứu tổng hợp nano cobalt oxide

1.1.3.2. Một số nghiên cứu tổng hợp nano cobalt ferrite

1.2. ỨNG DỤNG CẢM BIẾN KHÍ CỦA NANO COBALT OXIDE CẦU RỖNG

1.3. ỨNG DỤNG CẢM BIẾN ĐIỆN HÓA CỦA NANO COBALT FERRITE TRONG VIỆC XÁC ĐỊNH MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ

1.4. KẾT LUẬN PHẦN TỔNG QUAN VÀ ĐỊNH HƯỚNG CÁC NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

Chương 2. MỤC TIÊU, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. MỤC TIÊU

Tổng hợp được vật liệu nano cobalt oxide dạng cầu xốp có hoạt tính cảm biến khí cao.

Tổng hợp được vật liệu vật liệu nano cobalt ferrite dạng cầu xốp và vật liệu cobalt ferrite/graphene oxide dạng khủ dạng cầu xốp có hoạt tính cảm biến điện hóa cao.

2.2. NỘI DUNG

- Tổng hợp cobalt oxide dạng cầu xốp và nghiên cứu hoạt tính cảm biến khí CO, H₂S, H₂, NH₃.

- Tổng hợp cobalt ferrite và ứng dụng làm chất biến tính điện cực để xác định đồng thời acid ascorbic (ASA), acetaminophen (ACE), caffeine (CAF) bằng phương pháp von – ampe hòa tan anot.

- Tổng hợp cobalt ferrite/graphene oxide dạng khủ và ứng dụng làm chất biến tính điện cực để xác định đồng thời acid uric (AU), xanthine (XN), hypoxanthine (HX).

2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.3.1. Đặc trưng vật liệu

2.3.1.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction)

2.3.1.2. Hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy)

2.3.1.3. Đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ

2.3.1.4. Phân tích nhiệt

2.3.1.6. Hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy)

2.3.1.7. Phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy – dispersive Spectrometer)

2.3.1.8. Phổ hồng ngoại (FT – IR)

2.3.1.9. Đo tính chất từ sử dụng từ kế mẫu rung (VSM)

2.3.2. Đo cảm biến khí

2.3.3. Các phương pháp von – ampe (Voltametry)

2.4. THỰC NGHIỆM

2.4.1. Hoá chất, dụng cụ

2.4.2. Tổng hợp vật liệu

2.4.2.1. Tổng hợp khung carbon hình cầu

2.4.2.2. Tổng hợp nano cobalt oxide cầu rỗng

2.4.2.3. Tổng hợp nano cobalt ferrite cầu rỗng

2.4.2.4. Chuẩn bị điện cực than thuỷ tinh biến tính bằng cobalt ferrite cầu rỗng

2.4.2.5. Chuẩn bị điện cực than thuỷ tinh oxide dạng khử biến tính bằng cobalt ferrite cầu rỗng

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. TỔNG HỢP NANO COBALT OXIDE CẦU RỖNG VÀ NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CẢM BIẾN KHÍ

3.1.1. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu của carbon hình cầu

Ảnh SEM cho thấy carbon tổng hợp được là những quả cầu tương đối đồng đều, bề mặt nhẵn có đường kính khoảng 300 – 400 nm (Hình 3.1).

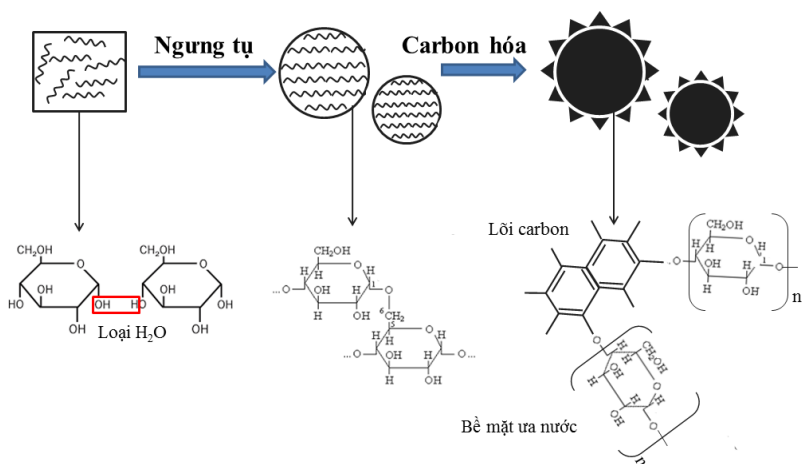
Thành phần hóa học bề mặt và trạng thái oxi hóa của các nguyên tố được nghiên cứu bằng phổ XPS. Cho thấy các nguyên tố đặc trưng C và O xuất hiện.

Sự có mặt của các nhóm chức liên kết trong vật liệu carbon hình cầu đã được đặc trưng bằng phổ hồng ngoại (FT-IR). Kết quả cho thấy tồn tại một số lượng lớn nhóm hydroxyl trong sản phẩm carbon cầu tổng hợp.

Kết quả XRD của carbon hình cầu cho thấy vật liệu ở dạng vô định hình.

Đẳng nhiệt hấp phụ nitơ được sử dụng để xác định diện tích bề mặt của vật liệu tổng hợp. Các đường cong đẳng nhiệt thuộc loại III theo phân loại của IUPAC. Diện tích bề mặt riêng đo bằng phương pháp BET là $10,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Trên cơ sở nghiên cứu của Sun và Li, mô hình tạo thành carbon cầu có thể minh họa như sau:



Sơ đồ 3.1. Sơ đồ đề xuất sự tạo thành carbon dạng cầu

3.1.2. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu của nano cobalt oxide trên khuôn carbon cầu

Ảnh SEM của cobalt oxide tổng hợp trên khuôn carbon cầu ở tỷ lệ mol carbon cầu/ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (ký hiệu là R) là 1/1, 1/5, 1/10. Chúng tôi chọn các mẫu tỷ lệ mol carbon/ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 1/5$ để khảo sát các đặc trưng của nó.

Hình thái của nano cobalt oxide trên khung carbon cho thấy vật liệu tổng hợp là những hình cầu, không trơn nhẵn, do có nhiều hạt nhỏ tập hợp lại thành quả cầu lớn có hình dạng tương tự như hình carbon cầu ban đầu.

Trên giản đồ nhiễu xạ tia X của cobalt oxide tổng hợp xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ theo JCPDS số 00-042-1467 của pha tinh thể Co_3O_4 lập phương.

Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng cho thấy từ nhiệt độ trên 400 °C thì khối lượng của mẫu đạt ổn định và thay đổi không đáng kể.

Trên phổ hồng ngoại của cobalt oxide xuất hiện thêm 2 đỉnh sắc nhọn so với của carbon ở 569 cm^{-1} và 665 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị của liên kết Co–O, khẳng định cho sự tạo thành cobalt oxide Co_3O_4 phù hợp với giản đồ XRD. Điều này chứng tỏ sản phẩm tổng hợp chứa cả Co^{3+} và Co^{2+} .

Như vậy, cobalt oxide tổng hợp trên khuôn carbon cầu là những hạt nano hình cầu với kích thước khoảng 300 nm bao gồm lớp vỏ chắc, đặc là các hạt nano oxide Co_3O_4 bao phủ trên khuôn carbon cầu. Sau khi đem nung ở 550 °C thì lõi carbon cháy để lại oxide Co_3O_4 hình cầu và một phần lõi carbon không cháy còn lại trong sản phẩm tổng hợp.

Đường hấp phụ và giải hấp phụ của nano cobalt oxide cầu có độ trễ lớn hơn so với nano carbon cầu. Điều này là do có sự hình thành mao quản giữa các hạt nhỏ nano oxide. Các hạt cobalt oxide cầu này có diện tích bề mặt riêng BET tăng lên đáng kể ($S_{\text{BET}} = 17,7\text{ m}^2/\text{g}$) so với diện tích bề mặt riêng BET của carbon cầu ($S_{\text{BET}} = 10,7\text{ m}^2/\text{g}$).

3.1.3. Hoạt tính cảm biến khí của nano cobalt oxide hình cầu rỗng

Trong nghiên cứu này chúng tôi sẽ nghiên cứu hoạt tính cảm biến khí của cobalt oxide được tổng hợp trên bốn loại khí CO, H_2S , H_2 và NH_3 .

3.1.3.1. Hoạt tính cảm biến khí CO

Vật liệu nano cobalt oxide tổng hợp cảm biến khí CO ở nhiệt độ thích hợp là 250 °C. Ở nhiệt độ này thì độ nhạy khí đạt giá trị cao nhất là 2,7 khi nồng độ khí CO là 200 ppm.

3.1.3.2. Hoạt tính cảm biến khí H₂S

Theo đồ thị thì nhiệt độ tối ưu để cảm biến hoạt động là 300 °C. Ở nhiệt độ này, độ nhạy khí có giá trị lớn nhất là 5,01 ở nồng độ H₂S là 20 ppm.

3.1.3.3. Hoạt tính cảm biến của khí H₂

Đối với khí H₂ thì vật liệu cobalt oxide tổng hợp chỉ có hoạt tính cảm biến ở 300 °C. Nồng độ khí H₂ đưa vào là 25, 50, 100, 250 và 500 ppm.

Khi nồng độ khí H₂ tăng từ 250 lên 500 ppm thì độ nhạy khí tăng không đáng kể từ 1,98 lên 2,02.

3.1.3.4. Hoạt tính cảm biến của khí NH₃

Như vậy, vật liệu tổng hợp cảm biến khí ở nhiệt độ tối ưu là 300 °C với độ nhạy khí đạt giá trị lớn nhất là 3,08 khi nồng độ NH₃ là 100 ppm.

3.2. TỔNG HỢP NANO COBALT FERRITE CẦU RỖNG VÀ NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CẢM BIẾN ĐIỆN HÓA

3.2.1. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu của cobalt ferrite cầu rỗng

Từ các nghiên cứu ban đầu, nhận thấy hỗn hợp Fe²⁺, Co²⁺ và D-glucose là những tiền chất thích hợp để tổng hợp cobalt ferrite dựa trên khuôn cầu carbon.

Kết quả phân tích phổ EDX đo vật liệu cobalt ferrite ứng với tỷ lệ mol Fe²⁺/Co²⁺ ban đầu là 1/1 cho thấy vật liệu chứa cobalt, sắt

và một lượng nhỏ tạp chất lưu huỳnh cũng được phát hiện (có lẽ do tạp chất của nguyên liệu đầu).

Tỷ lệ mol $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ trong hỗn hợp ban đầu xấp xỉ 1 (0,95 đến 1,01) thì tỷ lệ mol $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ trong sản phẩm xấp xỉ 2, tương ứng với cobalt ferrite với công thức là CoFe_2O_4 . Do đó, để tổng hợp được cobalt ferrite theo tỷ lệ hợp thức, chúng tôi lựa chọn tỷ lệ mol $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ ban đầu là 1/1 cho các thí nghiệm tiếp theo.

Nhiều xạ XRD cho thấy cấu trúc tinh thể đầy đủ pha cobalt ferrite. Tất cả các đỉnh phù hợp với cấu trúc của cobalt ferrite. Trên giản đồ không xuất hiện pha trung gian, nên sản phẩm hình thành là cobalt ferrite cấu trúc đơn tinh thể.

Ảnh SEM của các tiền chất cobalt ferrite cho thấy các hạt hình cầu kết tụ trên bề mặt, điều này có thể là kết quả của việc hình thành pha kết tinh thứ hai xảy ra trên bề mặt khuôn cầu carbon. Đây là hỗn hợp lưỡng oxide cobalt và sắt kết tụ trên bề mặt các hạt cầu carbon khi xảy ra phản ứng của ion cobalt và ion sắt để hình thành nên cobalt ferrite. Các hạt cầu carbon có thể được xem như một khuôn tạm thời và được loại bỏ bằng cách nung các tiền chất cobalt ferrite ở 500 °C trong 5 giờ để thu được vật liệu cobalt ferrite có cấu trúc mong muốn (dạng cầu rỗng).

Phổ XPS của CoFe_2O_4 dạng cầu rỗng cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh Fe, Co, O và cả C. Kết quả phân tích XPS hoàn toàn phù hợp với cấu trúc của CoFe_2O_4 ứng với cobalt ferrite.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ/ giải hấp phụ nitơ của cobalt ferrite nung ở 500 °C thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC với vòng trễ H3 ở áp suất tương đối trong khoảng 0,5–0,9, chứng tỏ sự

có mặt của mao quản trung bình và vi mao quản. Diện tích bề mặt riêng đo bằng phương pháp BET là $16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Tính chất từ của spinel được xác định bằng phép đo VSM ở nhiệt độ phòng. Với các vòng trễ từ hoá bão hòa có dạng chữ S. Giá trị từ hóa bão hòa là 59 emu g^{-1} . Độ kháng từ gần 1000 Oe , cho thấy từ trường của vật liệu vẫn duy trì khi loại bỏ từ trường bên ngoài. Do đó, cobalt ferrite là vật liệu sắt từ. Nó thuộc loại từ cứng do độ kháng từ lớn, có thể sử dụng trong nam châm vĩnh cửu.

3.2.2. Sử dụng vật liệu cobalt ferrite cầu rỗng để phát triển loại điện cực mới dùng trong phương pháp phân tích von – ampe hòa tan

3.2.2.1. Khảo sát điện cực biến tính bằng vật liệu CoFe_2O_4

Diện tích bề mặt điện cực được xác định từ độ dốc của đường tuyến tính I_p với $v^{1/2}$. Giá trị này của GCE và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ lần lượt là $0,043$ and $0,128 \text{ cm}^2$.

Trong nghiên cứu này, việc xác định ASA, ACE, và CAF bằng phương pháp điện hoá trên điện cực nền GCE và điện cực biến tính $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ được khảo sát bằng phương pháp CV và DPV. Khi sử dụng điện cực biến tính $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ thì tín hiệu dòng đỉnh oxi hóa ASA cao gần gấp 12 lần, ACE cao gấp 9 lần và CAF cao gấp 15 lần so với tín hiệu dòng đỉnh oxi hóa các chất trên khi sử dụng điện cực nền GCE. Khoảng cách giữa các đỉnh khá lớn nên có thể được sử dụng để xác định đồng thời các chất trong hỗn hợp. Do đó, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ có thể là một điện cực biến tính tiềm năng để xác định đồng thời ASA, ACE và CAF.

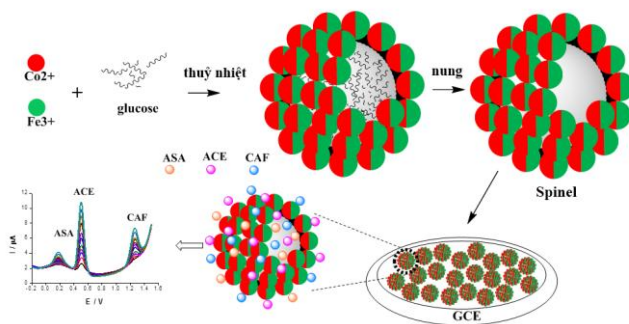
3.2.2.2. Ảnh hưởng của pH

Các phương trình hồi quy (3.13 – 3.15) cho thấy hệ số góc của các phương trình rất gần với giá trị lý thuyết 0,059. Điều này chứng tỏ số proton và số điện tử tham gia vào quá trình oxi hóa khử ASA, ACE và CAF là như nhau.

3.2.2.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Từ kết quả phân tích 3 đồ thị biểu hiện mối quan hệ giữa I_p với v , $\ln I_p$ với $\ln v$ và I_p với $v^{1/2}$, có thể kết luận rằng quá trình oxi hóa ASA, ACE và CAF trên điện cực biến tính $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ được kiểm soát bằng quá trình hấp phụ.

Phương trình 3.26 – 3.28 cho thấy E_p và $\ln v$ có hệ số tương quan tuyến tính cao ($r = 0,920 \div 0,977$, $p < 0,05$). Từ hệ số góc của đường thẳng (Hình 3.28 d) có thể tính được giá trị n của ASA, ACE và CAF tính được lần lượt là xấp xỉ 1,9; 2,1 và 1,9. Mà n là số nguyên, nên giá trị của n là 2. Như vậy, quá trình oxi hóa khử liên quan đến sự trao đổi 2 proton và 2 điện tử.



Sơ đồ 3.2. Sơ đồ minh họa sự oxi hóa ASA, ACE và CAF trên vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$

Cơ chế của quá trình oxi hoá ASA, ACE và CAF thể hiện như phương trình (3.31) đến (3.33).

Quá trình oxi hóa ASA, ACE và CAF có hiệu ứng điện hóa cao và khả năng phân tách cực đại. Quá trình này có thể được minh họa bằng Sơ đồ 3.2.

3.2.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của một số chất cản trở

Trong nghiên cứu này, 500 lần các chất NaNO_3 , KNO_3 , CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ không ảnh hưởng đến độ chọn lọc và các chất ảnh hưởng không gây nhiễu khi dung dịch chứa 152 lần glucose, 180 lần benzoic acid, và 200 lần glutamic acid. Giá trị RSD nằm trong khoảng $-4,9\%$ and $4,3\%$ (Bảng 3.2). Điều này chứng tỏ điện cực biến tính bằng vật liệu CoFe_2O_4 có độ chọn lọc tốt ngay cả khi trong dung dịch tồn tại một số chất ảnh hưởng có nồng độ cao.

3.2.2.5. Khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện (LOD)

Giới hạn phát hiện LOD của ASA, ACE và CAF (trung bình của mẫu trắng cộng 3 lần độ lệch chuẩn ($3 s/m$)) lần lượt là 0,313; 0,267 và 0,226 μM . Độ nhạy của ASA, ACE, và CAF lần lượt là 0,41; 2,23 và 0,89.

Kết quả cho thấy khoảng tuyến tính của nghiên cứu này khi sử dụng $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ nhỏ hơn nhiều, nhưng LOD của nghiên cứu này tương đồng hoặc thấp hơn so với một số công trình khác.

3.2.2.6. Xác định ASA, ACE và CAF trong các mẫu thuốc và đồ uống

Chúng tôi đã sử dụng phương pháp đề xuất để xác định 6 mẫu thuốc thương mại và 3 mẫu đồ uống (Bảng 3.5).

Độ thu hồi của phương pháp nằm trong khoảng 95–106%. Các chất phân tích cũng được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) để so sánh. Hàm lượng ASA, ACE và CAF xác định bằng hai phương pháp có sự tương đồng cao. Độ thu hồi nằm trong khoảng 92–106%. Từ những kết quả này, có thể kết luận điện cực biến tính $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ có tiềm năng để xác định đồng thời các chất phân tích trong các mẫu được phẩm và đồ uống.

3.3. TỔNG HỢP NANO COBALT FERRITE/GRAPHENE OXIDE KHỬ VÀ NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CẢM BIẾN ĐIỆN HÓA

3.3.1. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu của cobalt ferrite/graphene oxide khử ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$)

Trên Hình 3.31 a là đường cong TGA của $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ được đo trong không khí từ 40 đến 800 °C. Lượng carbon còn lại trong vật liệu tổng hợp được không thay đổi ở nhiệt độ trên 400 °C.

Trên giản đồ XRD của $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ cũng xuất hiện các đỉnh đặc trưng của cobalt ferrite (Hình 3.31 b). Tuy nhiên, đường nền của nhiễu xạ lớn do rGO ở dạng vô định hình. Những kết quả này khẳng định vật liệu tổng hợp được là hợp chất $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$.

Thành phần nguyên tố của Co, Fe, O và C theo EDX lần lượt là 13,56, 26,81, 47,18 và 12,03% đối với CoFe_2O_4 và 4,81, 9,21, 34,52 và 51,46% đối với $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$.

Vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ tổng hợp được nghiên cứu bằng phương pháp phổ FT-IR (Hình 3.32). Những dải hấp thụ đặc trưng quan sát được ở cả vật liệu CoFe_2O_4 và rGO ở Hình 3.32 c chứng tỏ sự tổng hợp thành công vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$.

Hình thái của hỗn hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ quan sát được là các quả cầu rỗng CoFe_2O_4 gắn lên các tấm rGO theo cấu trúc trật tự có lợi cho sự khuếch tán và hấp phụ chất phân tích (Hình 3.33 d).

Kết quả phân tích bản đồ nguyên tố ở Hình 3.34 b, c, d và e cho thấy những hạt CoFe_2O_4 có kích thước khoảng 500 nm gắn trên nền rGO.

Phổ XPS trình bày ở Hình 3.35 a cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Co, Fe, O và C.

Đường cong trễ từ của vật liệu CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ được xác định ở 298 K với trường quét từ -10000 đến 10000 Oe cho thấy cả hai vật liệu đều có đặc tính sắt từ (Hình 3.36). Độ từ hóa bão hòa của CoFe_2O_4 là $60,2 \text{ emu.g}^{-1}$ và của $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ là $48,6 \text{ emu.g}^{-1}$.

Các đường đẳng nhiệt của rGO, CoFe_2O_4 và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ có các vòng trễ ở áp suất tương đối cao thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC. Diện tích bề mặt riêng tính được theo mô hình BET của rGO là $\approx 319 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; của CoFe_2O_4 là $16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ và của $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ là $77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Diện tích bề mặt của mẫu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ lớn gấp 5 lần so với của vật liệu CoFe_2O_4 . Kết quả này cho thấy các hạt cobalt ferrite phân tán cao trên nền rGO và vật liệu tổng hợp được có diện tích bề mặt lớn.

3.3.2. Sử dụng vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ để phát triển loại điện cực mới dùng trong phương pháp phân tích von – ampe hòa tan

3.3.2.1. Khảo sát các loại điện cực

Điện cực $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-rGO}/\text{GCE}$ được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3.2.2. Ảnh hưởng của lượng vật liệu biến tính

Trong nghiên cứu này, lượng vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ ở nồng độ 1,0 mg/mL sử dụng để biến tính GCE là 5 μL .

3.3.2.3. Ảnh hưởng của pH

Hệ số góc của các đường $E_p = f(\text{pH})$ lần lượt là $-0,061$; $-0,056$ và $-0,060$ tương ứng với UA, XN và HX; những giá trị này rất gần với $-0,059 \text{ V/pH}$. Điều này chứng tỏ sự oxi hóa UA, XN và HX có cùng số điện tử và số proton trao đổi.

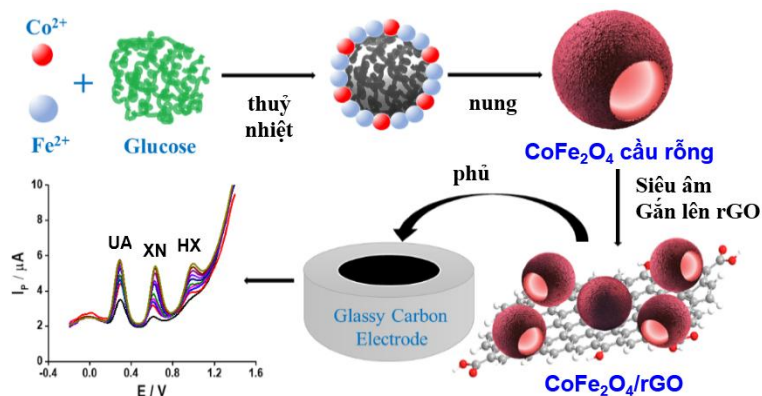
3.3.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa $I_{p,\text{UA}}$; $I_{p,\text{XN}}$; $I_{p,\text{HX}}$ và $v^{1/2}$ cho thấy giữa chúng có mối quan hệ tuyến tính tốt ($r = 0,9588 - 0,9866$, $p < 0,001$) (Hình 3.41 b). Những con số trong dấu ngoặc đơn được tính ở độ tin cậy 95%. Tất cả các đường thẳng không đi qua gốc tọa độ do không chứa số 0 (Giá trị từ 0,690 đến 6,770 đối với UA; 10,913 đến 16,767 đối với XN; 1,799 đến 7,843 đối với HX). Điều này chứng tỏ tốc độ của quá trình khử các chất phân tích quyết định do quá trình hấp phụ.

Đồ thị biểu diễn phương trình hồi quy tuyến tính giữa E_p và $\ln v$ được trình bày trên Hình 3.41 c. Các phương trình thu được từ 3.44 đến 3.46:

Giá trị na của UA, XN và HX lần lượt là 1,222; 0,950; 0,856. Đối với hệ bất thuận nghịch, α bằng 0,5 [64]. Do đó giá trị trung bình của n là 2,444; 1,900 và 1,912. Vì số điện tử trao đổi là số nguyên nên giá trị của n là 2 cho cả ba chất phân tích. Do đó, quá trình oxi hóa UA, XN, HX liên quan đến 2 điện tử và 2 proton;

Cơ chế được minh họa trên Sơ đồ 3.4.



Sơ đồ 3.3. Cơ chế đề xuất đối với sự oxy hóa UA, XN và HX trên bề mặt điện cực

3.3.2.5. Ảnh hưởng của một số chất cản trở

Kết quả cho thấy 10 lần nồng độ acetaminophen và 50 lần nồng độ acid ascorbic không ảnh hưởng đến tín hiệu dòng đỉnh của XN và HX nhưng ảnh hưởng đáng kể đến dòng đỉnh của UA. Tuy nhiên, 1000 lần nồng độ của D-glucose; 20 lần nồng độ của KCl và Na_2CO_3 ; 100 lần nồng độ của MgSO_4 không ảnh hưởng đến việc xác định UA, XN và HX (Bảng 3.6). Những kết quả này cho thấy phương pháp đề xuất có thể được sử dụng để phát hiện các mẫu thực.

3.3.2.6. Độ lặp lại, khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện

Các giá trị của RSD và giá trị $\frac{1}{2} \cdot \text{RSD}_H$ cho thấy tất cả các phép đo có độ lặp lại tốt (Bảng 3.7). Do đó, điện cực biến tính $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ có thể được sử dụng nhiều lần để xác định UA, XN và HX ngay cả khi nồng độ các chất phân tích thấp hoặc cao.

Giới hạn phát hiện UA, XN, và HX lần lượt là 0,767; 0,650 và 0,506 μM . Những kết quả phân tích trên cho thấy điện cực biến

tính bằng vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ là một loại điện cực tiềm năng để xác định UA, XN và HX.

3.3.2.7. Xác định dẫn xuất purin trong mẫu nước tiểu

Độ hồi phục trong khoảng 95–105,3%, cho thấy độ chính xác và hiệu quả của phương pháp được đề xuất để phân tích các mẫu thật. Kết quả thu được khi phân tích mẫu thật đem so sánh phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), cho thấy sử dụng phương pháp DPV đề xuất và phương pháp HPLC không khác nhau về mặt thống kê (kiểm định mẫu t-test: $\alpha = 0,05$; $t(5) = 0,5$, $p = 0,637 > 0,05$). Như vậy, phương pháp đề xuất cho kết quả tương đồng với kết quả của phương pháp phân tích tiêu chuẩn HPLC và có tiềm năng xác định UA, XN và HX trong các mẫu sinh phẩm.

KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm của luận án, chúng tôi rút ra một số kết luận như sau:

1. Đã tổng hợp Co_3O_4 có cấu trúc cầu xốp sử dụng template carbon. Vật liệu nano cobalt oxidetổng hợp được có hoạt tính cảm biến với bốn chất khí CO , H_2 , H_2S và NH_3 .

- Nano cobalt oxide có độ nhạy khí H_2S lớn nhất là 5.01 khi nồng độ khí H_2S 20 ppm, nhiệt độ 300 °C. Độ nhạy khí CO ở nhiệt độ tối ưu là 250 °C. Ở nhiệt độ này, giá trị độ nhạy khí cao nhất khi nồng độ khí 200 ppm là 2,7. Đối với khí H_2 ở nhiệt độ 300 °C, độ nhạy khí là 1,99 khi nồng độ khí là 250 ppm. Đối với khí NH_3 , ở nhiệt độ 200, 250, 300 và 350 °C. Nhiệt độ tối ưu của vật liệu cảm biến đối với khí này là 300 °C với độ nhạy khí đạt giá trị lớn nhất 3,08 khi nồng độ NH_3 là 100 ppm.

2. Đã nghiên cứu được điều kiện tổng hợp để tạo được cobalt ferrite cầu xốp với tỷ lệ hợp thức CoFe_2O_4 bằng cách sử dụng khuôn carbon cứng và ứng dụng để phát triển các loại điện cực mới xác định đồng thời axit ascorbic, acetaminophen và caffeine trong dược phẩm và đồ uống bằng phương pháp von – ampe hòa tan.

- Cobalt ferrite điều chế được có cấu trúc cầu xốp là loại thuận từ có độ bão hòa từ 59 emu g^{-1} .

- CoFe_2O_4 là một chất biến tính điện cực tiềm năng. Trong nghiên cứu này điện cực biến tính được có thể dùng để xác định đồng thời acetaminophen, caffeine và axit ascorbic trong mẫu thuốc. Phương pháp đề xuất có giới hạn phát hiện thấp (LOD của acetaminophen, caffeine và axit ascorbic lần lượt là 0,035; 0,062 và

0,12 μM) và không bị ảnh hưởng bởi các chất hữu cơ (glutamic acid, benzoic acid...) và vô cơ (KNO_3 , KHCO_3 , CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

3. Đã nghiên cứu tổng hợp được cobalt ferrite/graphen oxit khử ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$) và phát triển điện cực làm việc sử dụng phương pháp điện hóa phân tích đồng thời axit uric, xanthine và hypoxanthine bằng phương pháp xung vi phân sử dụng điện cực biến tính $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$.

- Kết quả cho thấy những hạt CoFe_2O_4 có kích cỡ khoảng 500 nm gắn trên nền rGO. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ có diện tích bề mặt riêng $S_{\text{BET}} = 77 \text{ m}^2/\text{g}$ và có độ bão hòa từ là 48,6 emu.g^{-1} .

- Phương pháp đề xuất có giới hạn phát hiện thấp (LOD của axit uric, xanthine và hypoxanthine lần lượt là 0,767; 0,650 và 0,506 μM). Đã thử nghiệm phân tích mẫu nước tiểu, kết quả có độ thu hồi cao và độ chính xác tương đương với phương pháp HPLC.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC LIÊN QUAN ĐÃ CÔNG BỐ

Tạp chí Quốc tế

1. **Phan Thi Kim Thu**, Nguyen Duy Trinh, Nguyen Thi Vuong Hoan, Dang Xuan Du, Tran Xuan Mau, Vo Huu Trung, Nguyen Hai Phong, Tran Thanh Tam Toan, Dinh Quang Khieu (2019), “Synthesis of cobalt ferrite and simultaneous determination of acid ascorbic, acetaminophen and caffeine by voltammetric method using cobalt ferrite modified electrode”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, J Mater Sci: Mater Electron (2019) 30:17245-17261 (Q2, IF = 2.2).

2. Nguyen Thi Vuong Hoan, Nguyen Ngoc Minh, Nguyen Thi Hong Trang, Le Thi Thanh Thuy, Cao Van Hoang, Tran Xuan Mau, Ho Xuan Anh Vu, **Phan Thi Kim Thu***, Nguyen Hai Phong, Dinh Quang Khieu (2020), “Simultaneous Voltammetric Determination of Uric Acid, Xanthine and Hypoxanthine Using CoFe_2O_4 /Reduced Graphene Oxide Modified Electrode”, *Journal of Nanomaterials*, (2020), Article ID 9797509 (Q2, IF = 2.3) (*Tác giả liên hệ), <https://doi.org/10.1155/2020/9797509>.

Tạp chí trong nước

3. **Phan Thị Kim Thu**, Lê Thị Hoà, Nguyễn Hải Phong (2020), “Tổng hợp nano cobalt oxide bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng làm cảm biến khí”, *Tạp chí khoa học và công nghệ, Trường Đại học khoa học – Đại học Huế*.

4. Phan Thị Kim Thư, Lê Thị Hoà, (2020), “Tổng hợp nano cobalt ferrite dạng cầu rỗng bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng làm xúc tác”, *Tạp chí khoa học Đại học Huế*.

5. Phan Thị Kim Thu, Mai Xuan Tinh, Dinh Thi Thanh Thuy, Huynh Truong Ngo (2018), “The synthesis of CoFe_2O_4 by using carbonaceous microspheres as templates”, *Tạp chí Hoá học và ứng dụng*.

INTRODUCTION

At this time, nanotechnology is developing rapidly and promises many significant changes that impact economic and science. Nanotechnology can be applied to a variety of other fields such as information technology, environmental treatment, catalysis and biomedical. Hollow spherical nanomaterials are considered as one of the potential materials due to their characteristic physical and chemical properties, well-defined morphology, uniform size, low density and large surface area, therefore they have many effective applications.

Identification of gas molecules is critical for environmental monitoring, controlling chemical, agricultural and medical processes. In particular, the detection of toxic gases such as CO, NO_x and NH₃ is very important for many industries. Metal oxides have been extensively studied for their sensitivity to gases due to many their advantages such as small size, simple fabrication and low cost.

Application of electrochemical sensors has made significant progress, such as using a glassy carbon electrode to identify certain compounds in pharmaceutical formulations or analyzing certain organic compounds. There are many various analytical techniques such as liquid chromatography, high performance liquid chromatography, spectroscopy, chemiluminescence and capillary mass spectroscopy have been used to detect and separate pharmaceutical active ingredients due to their high sensitivity and high selectivity. However, all of these methods are complicated, time consuming and require expensive equipment. Contrary to these

conventional techniques, electrochemical engineering overcomes these disadvantages due to its low cost, fast response and application in on-site testing.

There have been a number of researches on hollow metal oxide nanomaterials and investigating some applications in the world, but in our country, there are a few studies in this area. The study of porous spherical metal oxide nanomaterials has implications for basic science as well as application orientation, especially in the field of gas sensing to detect some gases that can affect to human's strength, the application in adsorption catalysts to limit environmental pollution and the denaturing application of electrodes for electrochemical analysis, typically the dissolved von-amperometric methods offers many advantages such as high sensitivity, accuracy, selectivity and low detection limit, especially the equipment cost and the low analysis cost so that it is well-suited for the direct analysis of some organic and non-organic compounds in biological and medical samples.

From the above problems and practical research conditions, we chose the topic **"Research about the synthesis of materials based on cobalt oxide hollow spheres and application"**.

The aim of the thesis:

Synthesis of hollow spheres cobalt oxide, cobalt ferrite and cobalt ferrite/reducing graphene oxide nano materials.

Research cobalt oxide nanomaterials for gas sensor activity application.

Research cobalt ferrite and cobalt ferrite/reducing graphene oxide nanomaterials for electrochemical sensor activity application.

The new contributions of the thesis:

The thesis had some new results as follow:

- Cobalt oxide hollow sphere has been synthesized and used sensor activity with CO, H₂S, H₂, NH₃.
- Cobalt ferrite hollow sphere has been synthesized and modified electrochemical for simultaneous determination of ascorbic acid, acetaminophen, caffeine by dissolution volt-ampere method.
- Cobalt ferrite/reducing graphene oxide has been synthesized and application as electrode denaturing to simultaneously determine uric acid, xanthine, hypoxanthine.

The structure of the thesis:

The thesis is arranged as follows:

- Introduction
- Chapter 1. Literature review.
- Chapter 2. Research objectives, contents and methodology.
- Chapter 3. Results and discussions.
- Conclusion.
- List of publications.
- References.

Chapter 1. LITERATURA REVIEW

1.1. NANO MATERIALS OF METAL OXIDES SPHERICAL TEMPLATE

1.1.1. Some studies about the synthesis of spherical carbon template

1.1.2. Some studies about the synthesis of metal oxides nano material using spherical template

1.1.3. Some studies about the synthesis of cobalt oxide and cobalt ferrite nano

1.1.3.1. Some studies about the synthesis of cobalt oxide nano

1.1.3.2. Some studies about the synthesis of cobalt ferrite nano

1.2. NANO HOLLOW SPHERE COBALT OXIDE FOR GAS SENSOR ACTIVITY APPLICATION

1.3. NANO HOLLOW SPHERE COBALT FERRITE FOR ELECTROCHEMICAL SENSOR ACTIVITY APPLICATION TO DETERMINED SOME ORGANIC COMPOUNDS

1.4. CONCLUSIONS OF LITERATURE REVIEW AND ORIENTATION OF RESEARCH CONTENTS

Chapter 2. RESEARCH OBJECTIVES, CONTENTS AND METHODOLOGY

2.1. RESEARCH OBJECTIVES

Synthesis of hollow spheres cobalt oxide with high gas sensing activity.

Synthesis of hollow spheres cobalt ferrite and cobalt ferrite/reducing graphene oxide nano materials with high electrochemical sensing activity.

2.2. CONTENTS

- Tổng hợp cobalt oxide dạng cầu xốp và nghiên cứu hoạt tính cảm biến khí CO, H₂S, H₂, NH₃.

- Tổng hợp cobalt ferrite và ứng dụng làm chất biến tính điện cực để xác định đồng thời acid ascorbic (ASA), acetaminophen (ACE), caffeine (CAF) bằng phương pháp von – ampe hòa tan anot.

- Tổng hợp cobalt ferrite/graphene oxide dạng khử và ứng dụng làm chất biến tính điện cực để xác định đồng thời acid uric (AU), xanthine (XN), hypoxanthine (HX).

- Synthesis of hollow spheres cobalt oxide and research about the gas sensor activity with CO, H₂S, H₂, NH₃.

- Synthesis of hollow spheres cobalt ferrite and modified electrochemical for simultaneous determination of ascorbic acid (ASA), acetaminophen (ACE), caffeine (CA by dissolution volt-ampere method.

- Synthesis of hollow spheres cobalt ferrite/reducing graphene oxide and application as electrode denaturing to simultaneously determine uric acid (AU), xanthine (XN), hypoxanthine (HX).

2.3. METHODOLOGY

2.3.1. Material characteristics

2.3.1.1. X-ray diffraction

2.3.1.2. Scanning Electron Microscopy

2.3.1.3. Nitrogen adsorption/desorption

2.3.1.4. Thermogravimetry Analyse

2.3.1.6. Transmission Electron Microscopy

2.3.1.7. Energy – dispersive Spectrometer

2.3.1.8. Fourier Transformation Infrared

2.3.1.9. Vibrating sample magnetometer

2.3.2. Gas sensor activity

2.3.3. Voltametry method

2.4. EXPERIMENTAL

2.4.1. Materials

2.4.2. Materials preparation

2.4.2.1. Synthesis of spherical carbon template

2.4.2.2. Synthesis of hollow sphere cobalt oxide nano material

2.4.2.3. Synthesis of hollow sphere cobalt ferrite nano material

2.4.2.4. Preparation and modification of glassy carbon electrode by hollow sphere cobalt ferrite

2.4.2.5. Preparation reducing graphene oxide electrode and modification by hollow sphere cobalt ferrite

Chapter 3. RESULTS AND DISCUSSTIONS

3.1. SYNTHESIS OF COBALT OXIDE HOLLOW SPHERES NANOMATERIAL AND RESEARCH ABOUT GAS SENSING ACTIVITY

3.1.1. Preparation and characteristics of spherical carbon

The SEM image shows that the morphology of carbon consists of smooth surface spherical particles and relatively uniform with approximately 300 to 400 nm in diameter (Figure 3.1).

The elemental composition covering surface and oxidation states were studied by XPS spectroscopy. They present the existence of C and O.

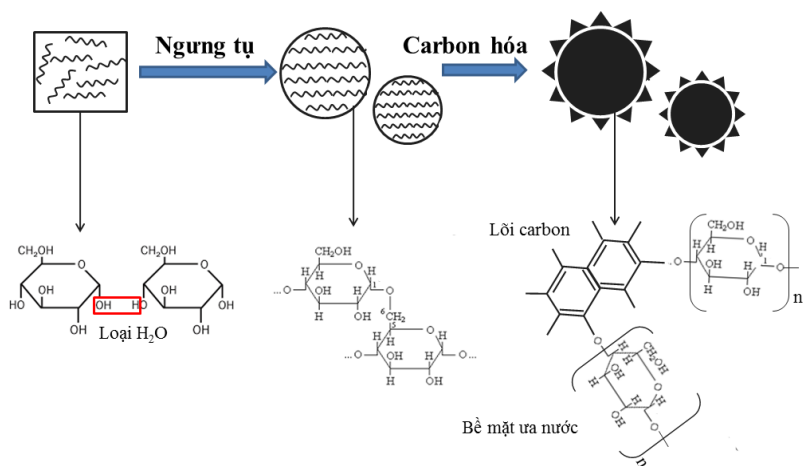
Bonding functional groups in carbon spheres has been characterized by fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The result showed that there are a large number of hydroxyl groups

in the synthetic carbon spheres product.

XRD pattern of carbon spheres presented materials were amorphous phase.

Nitrogen adsorption isotherms are used to determine the specific surface area of synthetic products. The curves show the III isotherms of IUPAC. The specific surface area calculated with the BET model is $10,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Based on the research of Sun and Li, the model of carbon spheres can be illustrated as follows:



Scheme 3.1. Proposed schematic of growth model of carbon spheres

3.1.2. Preparation and characteristics of cobalt oxide nanomaterial using spherical carbon template

SEM images of cobalt oxide synthesized on spherical carbon templates at the molar ratio of spherical carbon / $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (denoted

by R) is 1/1, 1/5, 1/10. The spherical carbon/ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ molar ratio 1/5 was chosen to examine its properties.

The morphology of the cobalt oxide nanoparticles on carbon template shows that the composites are spheres, not smooth, because there are many small particles grouped together into large spheres with similar shapes to the original spherical carbon spheres.

X-ray diffractions scheme of synthetic cobalt oxide appeared diffraction peaks according to JCPDS No. 00-042-1467 of the cube phase Co_3O_4 .

The diagram of thermal weight analysis shows that from a temperature above 400 °C, the mass of the precursor is stable and does not change significantly.

On the FT-IR spectrum of cobalt oxide, we can see two more sharp peaks than that of carbon vibration at 569 cm^{-1} and 665 cm^{-1} characteristic to Co-O bond, confirming the formation of cobalt oxide Co_3O_4 conforms to the XRD scheme. This is indicating the synthetic product contains both Co^{3+} and Co^{2+} .

Therefore, synthetic cobalt oxide on carbon templates is spherical nanoparticles with 300 nm in diameter consisting of strong and solid shell, there are nanoparticles Co_3O_4 oxide covered on the spherical carbon templates. After being heated at 550 °C, the carbon core burns leaving spherical Co_3O_4 oxide and a part of the non-combustible carbon core remaining in the synthetic product.

The adsorption and desorption isotherms of spherical cobalt oxide nanoparticles had greater hysteresis loops than spherical carbon nanoparticles. This is due to the capillary formation between

the oxide nanoparticles. The spherical cobalt oxide particles had a significantly increased BET surface area ($S_{\text{BET}} = 17,7 \text{ m}^2/\text{g}$) compared with the BET surface area of the spherical carbon ($S_{\text{BET}} = 10,7 \text{ m}^2/\text{g}$).

3.1.3. Gas sensing properties of nano hollow sphere cobalt oxide

In this work, we will use cobalt oxide products to investigate for the detection of four gases as CO, H₂S, H₂ và NH₃.

3.1.3.1. Sensor activity of CO gas

The synthetic cobalt oxide nanomaterial senses CO at an appropriate temperature of 250 °C. At this temperature, the highest sensitivity is 2,7 when the concentration of CO is 200 ppm.

3.1.3.2. Sensor activity of H₂S gas

According to the curves, the optimal temperature for the sensor to operate is 300 °C. At this temperature, the highest sensitivity is 5,01 when the concentration of H₂S is 20 ppm.

3.1.3.3. Sensor activity of H₂ gas

For H₂ gas, the synthetic cobalt oxide nanomaterial has only sensor activity at 300 °C. The concentrations of H₂ exposed to 25, 50, 100, 250 and 500 ppm.

The sensitivity increased slightly from 1,98 to 2,02 with increasing concentration of H₂ from 250 to 500 ppm.

3.1.3.4. Sensor activity of NH₃ gas

Therefore, the synthetic cobalt oxide nanomaterial at the optimum temperature of 300 °C with the highest sensitivity is 3,08 when the concentration of NH₃ is 100 ppm.

3.2. SYNTHESIS OF COBALT FERRITE HOLLOW

SPHERES NANOMATERIAL AND RESEARCH ABOUT ELECTROCHEMICAL SENSOR ACTIVITY

3.2.1. Synthesis of cobalt ferrite hollow sphere and material characterization

In a primary study, we found that the mixture of Fe^{2+} , Co^{2+} , and D-glucose was suitable precursors to synthesis cobalt ferrite hollow sphere using spherical carbon template.

EDX analysis of cobalt ferrite with the initial $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ molar ratio of 1/1, cobalt and iron are observed and a small amount of sulfur is also detected (due to impurities).

The $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ molar ratio in the synthetic mixture is found approximately 1 (0.95 to 1.01) then the Fe/Co molar ratio in product is approximately 2, the cobalt ferrite has the formula CoFe_2O_4 . Therefore, the $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ molar ratio 1/1 was chosen for further experiments.

XRD diffractions shows full - phase cobalt ferrite crystal structure. All the peaks can be assigned to the cobalt ferrite structure. No intermediate phase is observed, inferring that a single phase cobalt ferrite structure.

The SEM image of cobalt ferrite precursor is shown particles are also spherical with flocculent substances on the surface, this might be the result of a second nucleating phase taking place on the surface of the carbon spheres. That is iron/cobalt species initiate to nucleate on the surface of the carbon spheres in the reaction between cobalt and iron species to form cobalt ferrite. The carbon spheres act as a sacrificial template and are removed completely from the cobalt

ferrite precursor by calcination at 500 °C for 5h to form cobalt ferrite with a hierarchical structure (hollow spheres)

The XPS spectra of hollow sphere CoFe_2O_4 showed Fe, Co, O, and even C peaks. The XPS analysis was completely confirms the formula CoFe_2O_4 for cobalt ferrite.

The nitrogen adsorption/desorption isotherms of cobalt ferrite calcined at 500 °C show the IV isotherms of IUPAC with a H3 hysteresis loop at relative pressure ranging from 0,5-0,9 which reveal the presence of mesopore and micropore. The specific surface area calculated with the BET model is $19.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

The magnetic properties of spinel were determined via VSM measurements at ambient temperature. The magnetization hysteresis loops exhibit the S-like type. The saturation magnetization value of spinel is $59 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. The magnetic coercivity is nearly 1000 Oe manifesting that magnetization still remains upon the removal of the external magnetic field. Therefore, cobalt ferrite is considered as a ferrimagnetic material. It belongs to the hard type due to its large magnetic coercivity, which is useful in permanent magnets.

3.2.2. Using hollow sphere cobalt ferrite to develop a new type of electrode for dissolving volt-amperometric analysis

3.2.2.1. Investigation of CoFe_2O_4 modified electrode

The electroactive surface area was obtained from the slope of the linear line of I_p vs. $v^{1/2}$. This calculated value for GCE and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ is 0,043 and 0,128 cm^2 , respectively.

In the present research, the electrochemistry behaviour of ASA, ACE, and CAF at bare GCE and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ were studied

using CV and DPV. The oxidation peak current for ASA, ACE, and CAF at CoFe₂O₄/GCE is nearly 12, 9, 15 times as high as that on bare GCE, respectively. The large peak separation are acceptable for their simultaneous determination in the mixture. Therefore, CoFe₂O₄/GCE is expected as a potential electrode modifier for the simultaneous determination of ASA, ACE, and CAF.

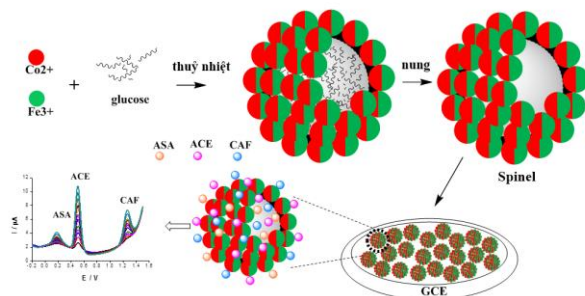
3.2.2.2. Effect of pH

As can be seen from equations (3.13 – 3.15), the slopes of these plots are equal or close to the theoretical value of 0,059. This is indicating that an equal number of photons and electrons take part in the redox process of ASA, ACE, and CAF.

3.2.2.3. Effect of scan rate

According to the analysis of the three relationships, namely I_p vs. v , $\ln I_p$ vs. $\ln v$, and I_p vs. $v^{1/2}$, we can conclude that the electrooxidation of ASA, ACE, and CAF on CoFe₂O₄/GCE is an adsorption-controlled process.

As can be seen from equations 3.26 – 3.28, the plots of E_p vs. $\ln v$ are highly linearly related ($r = 0,920 \div 0,977$, $p < 0,05$). From the slopes of the plots (Figure 3.28 d) can calculate the value of n is approximately 1,9; 2,1 and 1,9 for ASA, ACE and CAF, respectively. Since n is an integral, we accept that n equals 2. As a result, two protons and two electrons are involved in the redox process.



Scheme 3.2. Illustration of ASA, ACE, and CAF oxidation at $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$

The oxidation mechanisms of ASA, ACE and CAF as reaction (3.31) to (3.33).

The oxidation of ASA, ACE and CAF results in high electrochemical responses and a large peak separation. This process is illustrated in Scheme 3.2.

3.2.2.4. Effect of interferent compounds

In our study, 500 fold of NaNO_3 , KNO_3 , CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ do not affect the selectivity, and no interfering effect is observed at 152 fold of glucose, 180 fold of benzoic acid, and 200 fold of glutamic acid. RSD varies between -4,9% and 4,3% (Table 3.2). The obtained results reveal the acceptable selectivity of the CoFe_2O_4 electrode even in the presence of high concentrations of other species.

3.2.2.5. Long-term stability and limit of detection (LOD)

The LOD of ASA, ACE, and CAF (three times of the standard deviation of the blank over sensitivity (3 s/m)) is 0,313 μM ,

0,267 μM , and 0,226 μM , respectively. The sensitivity of the ASA, ACE, and CAF determination is 0,41, 2,23 and 0,89, respectively.

The data show that the linear range obtained in this work with $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ is much smaller, whereas LODs are compatible or lower than those of other works.

3.2.2.6. Determination of ASA, ACE and CAF in in pharmaceutical preparations and beverages

Six commercial pharmaceutical and three beverage samples were used to qualify the method (Table 3.5).

The recovery is in the range of 95–106%. The analytes were also determined by using HPLC for comparison. The content of ASA, ACE, and CAF in the samples determined using the proposed method and the HPLC method is in a good agreement. The recovery is also acceptable. From these results, we can conclude that the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ electrode is capable of the simultaneous analysis of pharmaceutical and beverage samples.

3.3. SYNTHESIS OF NANO COBALT FERRITE/ REDUCING GRAPHENE OXIDE AND RESEARCH ABOUT ELECTROCHEMICAL SENSOR APPLICATION

3.3.1. Synthesis and characterization of cobalt ferrite/reducing graphene oxide ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$)

Figure 3.31 a shows the TG curves of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ recorded in airflow from 40 to 800 $^{\circ}\text{C}$. The carbon residues are completely removed at temperatures higher than 400 $^{\circ}\text{C}$.

The XRD pattern of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ appears the characteristic peaks of the cobalt ferrite (Figure 3.31 b). However, the large

background indicates a large amorphous phase resulting from rGO. These results confirm the successful synthesis of CoFe₂O₄/rGO composite.

The EDX analysis shows that the molar composition of Co, Fe, O, and C in CoFe₂O₄ is 13,56, 26,81, 47,18 and 12,03% respectively, and in CoFe₂O₄/rGO is 4,81, 9,21, 34,52, and 51,46%.

The formation of the CoFe₂O₄/rGO composite was also studied by using FT-IR spectroscopy (Figure 3.32). The characteristic vibration bands of both CoFe₂O₄ and rGO are observed in Figure 3.32 c, indicating successful synthesis of the CoFe₂O₄/rGO composite.

The CoFe₂O₄/rGO composite consists of CoFe₂O₄ hollow spheres embroiled homogeneously with rGO sheets to form a hierarchical structure that favors the diffusion and adsorption of the analytes (Figure 3.33 d).

The EDX elemental mapping in Figure 3.34 b, c, d and e shows that CoFe₂O₄ clusters of around 500 nm in size are embedded in the rGO matrix.

The XPS survey curve in Figure 3.35 a presents the existence of Co, Fe, O, and C.

The magnetic hysteresis curves of the CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄/rGO composite, measured at 298 K with the field sweeping from -10000 to 10000 Oe indicate that the two materials are ferromagnetic (Figure 3.36). The saturation magnetization is 60,2 emu·g⁻¹ for CoFe₂O₄ and 48,6 emu·g⁻¹ for CoFe₂O₄/rGO.

The isotherms of rGO, CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄/rGO exhibit

type IV with hysteresis loops at high relative pressures. The BET surface area is $319 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for rGO, $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for CoFe_2O_4 , and $77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$. The surface area of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ composite is nearly five-fold compared with that of pure CoFe_2O_4 . These findings indicate that cobalt ferrite particles are highly dispersed on the rGO matrix, and the material possesses a large surface area.

3.3.2. Using $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ to develop a new electrode in voltammetric method

để phát triển loại điện cực mới dùng trong phương pháp phân tích von – ampe hòa tan

3.3.2.1. Investigate the types of electrodes

$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{GCE}$ electrode was selected for further experiments.

3.3.2.2. Effect of amount of electrode modifier

In this work, the amount of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 1,0 mg/mL suspension on the GCE surface was selected at 5 μL .

3.3.2.3. Effects of pH

The slopes of the lines $E_p = f(\text{pH})$ are $-0,061$; $-0,056$ and $-0,060$ for UA, XN, and HX respectively, they are close to the theoretical slope of $-0,0599 \text{ V/pH}$. This indicates that the oxidation of UA, XN and HX involves an equal number of electrons and protons.

3.3.2.4. Effects of scan rate

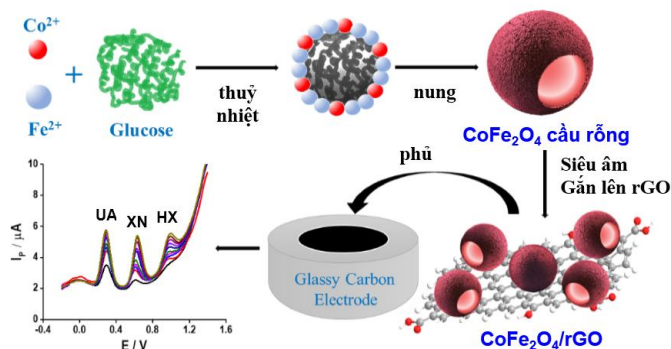
The plots of $I_{p,\text{UA}}$, $I_{p,\text{XN}}$ and $I_{p,\text{HX}}$ vs. $v^{1/2}$ are highly linear ($r = 0,9588 \div 0,9866$, $p < 0,001$) (Figure 3.41 b). The number in the

parentheses presents the 95% confidence interval. No lines pass the origin because all the intercepts are greater than zero (varying from 0,690 to 6,770 for UA; 10,913 to 16,767 for XN; 1,799 to 7,843 for HX). This indicates that the electrode process is controlled by adsorption.

The plots of E_p vs. $\ln v$ are presented in Figure 3.41 c. The regression equation is expressed in eqs. 3.44 to 3.46.

The values of na for UA, XN, and HX are 1,222, 0,950, and 0,856, respectively. For the irreversible system, a is assumed to be 0,5 [64]. Therefore, the average values of n are 2,444, 1,900, and 1,912. Because the number of electrons transferred is an integer, this number should be 2 in this case for all analytes. Therefore, the oxidation of UA, XN, and HX involves two electrons and two protons.

The mechanism for the oxidation of the analytes is proposed in Scheme 3.3.



Scheme 3.3. Proposed mechanism for the electrode process of UA, XN, and HX oxidation

3.3.2.5. Effect of interferent compounds

It is found that 10 fold of acetaminophen and 50 fold of ascorbic acid do not interfere with the peak current of XN and HX but significantly affect that of UA. However, 1000 fold of D-glucose, 20 fold of KCl and Na_2CO_3 , and 100 fold of MgSO_4 do not interfere with the determination of UA, XN and HX (Table 3.6). These findings indicate that the present method can be used for real samples.

3.3.2.6. Repeatability, linear range, and limit of detection

The values of RSD and the $\frac{1}{2} \times \text{RSD}_H$ predicted show that all the measurements are repeatable (Table 3.7). Therefore, the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ -GCE can be used repeatedly for the detection of UA, XN and HX at low or high concentrations.

The detection limits of UA, XN and HX obtained in the first range are 0,767; 0,650 and 0,506 μM , respectively. From the analysis above, we can conclude that $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ is a potential electrode modifier for determining UA, XN, and HX.

3.3.2.7. Determination of purine derivatives in human samples

The recoveries found in the range of 95%–105,3% indicate the accuracy and efficiency of the proposed method for the urine samples. The results obtained with HPLC for the real samples are given for comparison. The results from HPLC are comparable with those obtained from the DPV method proposed in this paper (paired samples t -test: $\alpha = 0,05$; $t(5) = 0,5$, $p = 0,637 > 0,05$). Therefore, the

proposed method and the HPLC method is in a good agreement and has potential to determine UA, XN and HX in biological samples.

CONCLUSIONS

From the theoretical and experimental research results of the thesis, we had some conclusions as follows:

1. Co_3O_4 spherical structure has synthesized using carbon template. The synthesized cobalt oxide nanomaterials have sensing activity with four gases CO , H_2 , H_2S and NH_3 .

- Nano cobalt oxide has the highest sensitivity with H_2S of 5,01 when the H_2S gas concentration is 20 ppm, the temperature is $300\text{ }^\circ\text{C}$; and has CO sensitivity at the optimum temperature of $250\text{ }^\circ\text{C}$. At this temperature, the highest gas sensitivity value when the gas concentration of 200 ppm is 2,7; and the sensor for H_2 gas only at a temperature of $300\text{ }^\circ\text{C}$ has a gas sensitivity of 1,99 when the H_2 gas concentration is 250 ppm; have NH_3 gas sensor at the temperature of 200, 250, 300 và $350\text{ }^\circ\text{C}$. The optimum temperature of the sensing material for this gas is $300\text{ }^\circ\text{C}$, and at this temperature the gas sensitivity value reaches the maximum value of 3,08 when the NH_3 concentration is 100 ppm.

2. Condition to synthesis has been studied to create a cobalt ferrite hollow sphere with valid ratio CoFe_2O_4 by using hard carbon template and application to develop new types of electrodes that simultaneously determine ascorbic acid, acetaminophen and caffeine in pharmaceuticals and biologicals with dissolved volt-ampere method.

- Prepared cobalt ferrite with spherical structure is a paramagnetic type saturated with 59 emu.g^{-1} .

- CoFe_2O_4 is a potential electrode denature. In this study, a modified electrode can be used to simultaneously determine acetaminophen, caffeine and ascorbic acid in the sample. The proposed method has a low detection limit (LOD of acetaminophen, caffeine and ascorbic acid, respectively, 0,035; 0,062 and 0,12 μM) and is unaffected by organic substances (glutamic acid, benzoic acid ...) and neutral muscle (KNO_3 , KHCO_3 , CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

3. We had synthesized cobalt ferrite/reduced graphene oxide ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$) and developed electrodes using the simultaneous electrochemical method of analyzing uric acid, xanthine and hypoxanthine by the differential pulse method using severe denatured $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$.

- The results showed that CoFe_2O_4 particles of size about 500 nm were mounted on rGO. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ has a specific surface area of $S_{\text{BET}} = 77 \text{ m}^2/\text{g}$ and has a saturation with 48,6 emu.g^{-1} .

- The proposed method has a low detection limit (LOD of uric acid, xanthin and hypoxanthine are respectively 0,767; 0,650 and 0,506 μM). Analytical urine samples have been tested, the results have high recovery and accuracy equivalent to the HPLC method.

LIST OF PUBLICATIONS

International magazine

1. **Phan Thi Kim Thu**, Nguyen Duy Trinh, Nguyen Thi Vuong Hoan, Dang Xuan Du, Tran Xuan Mau, Vo Huu Trung, Nguyen Hai Phong, Tran Thanh Tam Toan, Dinh Quang Khieu (2019), “Synthesis of cobalt ferrite and simultaneous determination of acid ascorbic, acetaminophen and caffeine by voltammetric method using cobalt ferrite modified electrode”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, J Mater Sci: Mater Electron (2019) 30:17245-17261 (Q2, IF = 2.2).

2. Nguyen Thi Vuong Hoan, Nguyen Ngoc Minh, Nguyen Thi Hong Trang, Le Thi Thanh Thuy, Cao Van Hoang, Tran Xuan Mau, Ho Xuan Anh Vu, **Phan Thi Kim Thu***, Nguyen Hai Phong, Dinh Quang Khieu (2020), “Simultaneous Voltammetric Determination of Uric Acid, Xanthine and Hypoxanthine Using CoFe_2O_4 /Reduced Graphene Oxide Modified Electrode”, *Journal of Nanomaterials*, (2020), Article ID 9797509 (Q2, IF = 2.3) (*Tác giả liên hệ), <https://doi.org/10.1155/2020/9797509>.

Domestic magazine

3. **Phan Thi Kim Thu**, Le Thi Hoa, Nguyen Hai Phong (2020), “Synthesis of nano cobalt oxide by hydrothermal method and application as a gas sensor”, *Journal of science and technology, University of Science - Hue University*.

4. Phan Thi Kim Thu, Le Thi Hoa (2020), “Synthesis of nano hollow spherical cobalt ferrite by hydrothermal method and catalytic application”, *Scientific Journal of Hue University*.

5. Phan Thị Kim Thu, Mai Xuan Tinh, Dinh Thi Thanh Thuy, Huynh Truong Ngo (2018), “The synthesis of CoFe_2O_4 by using carbonaceous microspheres as templates”, *Journal of Chemistry and Applied*.