



Biến tính điện cực glassy carbon bởi vật liệu tổ hợp cobalt ferrite/ reduced graphene oxide với polyaniline bằng phương pháp điện hóa ứng dụng phân tích oxy hòa tan trong nước

Electrochemical modification of glassy carbon electrode (GCE) with cobalt ferrite/ reduced graphene oxide composite material comprising polyaniline for dissolved oxygen analysis in water

Ngô Minh Hùng<sup>1</sup>, Phạm Thị Lệ Trâm<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Minh<sup>1</sup>, Huỳnh Thị Lan Phương<sup>1</sup>, Trương Công Đức<sup>1</sup>, Lương Thanh Long<sup>2</sup>, Võ Viễn<sup>1</sup>, Nguyễn Đức Thiện<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Vương Hoàn<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

<sup>2</sup> Trường Cao đẳng kỹ thuật công nghệ Quy Nhơn, 172 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

\*Email: [nguyenthivuonghoan@qnu.edu.vn](mailto:nguyenthivuonghoan@qnu.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 20/10/2024

Accepted: 25/12/2023

Published: 30/06/2024

#### Keywords:

Glassy carbon electrode (GCE);  
 polymer polyaniline (PANi);  
 GCE/PANi; GCE/PANi/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/  
 rGO

#### ABSTRACT

The study focuses on the enhancement of glassy carbon electrode (GCE) performance through electrochemical modification with a composite material comprising polyaniline (PANi) conducting polymer and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide (CF/rGO) for the analysis of dissolved oxygen in water. Characterization methods, including Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscope (SEM), were employed to elucidate the chemical bonding of functional groups within the PANi membrane and modified PANi on the surface of the GCE electrodes as well as examine the surface morphology. Electrochemical studies were conducted to evaluate the electrochemical activity of the modified electrodes, GCE/PANi and GCE/PANi/CF/rGO. Electrochemical studies were conducted to evaluate the electrochemical activity of the modified electrodes, GCE/PANi and GCE/PANi/CF/rGO. Notably, the electrochemically active surface area of the modified electrodes significantly increased, from 0,0756 cm<sup>2</sup> (GCE), 0,1106 cm<sup>2</sup> (GCE/PANi) to 0,1774 cm<sup>2</sup> (GCE/PANi/CF/rGO), in addition the peak current intensity (I<sub>p</sub>) on the modified electrodes GCE/PANi and GCE/PANi/CF/rGO also increased compared to the unmodified electrode (GCE), I<sub>p</sub> increased from 0,0767.10<sup>-3</sup> (A) to 0,18 x 10<sup>-3</sup> (A), resulting in an increased ability to sense dissolved oxygen in water.

## 1. Giới thiệu chung

Trong những năm gần đây, việc tìm kiếm và phát triển các hệ vật liệu tổ hợp có cấu trúc 2D, 3D với một số vật liệu vô cơ, vật liệu polymer dẫn điện hay cobalt

ferrite... ứng dụng trong xúc tác điện hóa nhận được quan tâm của nhiều nhà khoa học [1].

Sử dụng điện cực than thủy tinh (Glassy Carbon Electrode: GCE) biến tính bởi các vật liệu này ứng dụng trong phân tích điện hóa nhằm phân tích, xác định

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.023>

hàm lượng của một số kim loại nặng; một số chất hữu cơ và chất kháng sinh; một số chất  $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  và một số thông số môi trường nước như oxy hòa tan (DO), độ đục rất hiệu quả. Phương pháp phân tích điện hóa có nhiều ưu điểm như độ nhạy cao, thời gian phân tích ngắn, thiết bị vận hành đơn giản, gọn nhẹ, có khả năng phân tích mẫu trực tiếp ngoài hiện trường nên được quan tâm nghiên cứu. Các nghiên cứu phần lớn tập trung chủ yếu vào việc chế tạo và biến tính điện cực nhằm tăng thêm các tính chất đặc biệt của vật liệu hoặc tăng khả năng xúc tác điện hóa cho phản ứng của chất phân tích. Tùy vào mục đích và đối tượng cụ thể mà các loại điện cực sẽ được nghiên cứu chế tạo phù hợp. Việc lựa chọn này phải dựa trên cơ sở là những đặc tính của vật liệu, kích thước và cấu hình của điện cực.

Một số loại điện cực được biết đến là điện cực carbon bột nhão, điện cực boron-kim cương, điện cực carbon in lưới, phổ biến nhất là điện cực than thủy tinh. Các điện cực này có thể được sử dụng để phân tích riêng lẻ từng chất hoặc phân tích đồng thời nhiều chất cùng lúc. Các vật liệu biến tính điện cực được nghiên cứu nhiều là nano carbon, ống nano carbon (CNT), graphene và vật liệu trên cơ sở graphene và các vật liệu biến tính. Biến tính bằng hợp chất hữu cơ, các polymer hoặc các composite của nano carbon và hợp chất hữu cơ, composite của kim loại quý với nano carbon/vật liệu trên cơ sở graphene hoặc hợp chất hữu cơ hoặc cả hai loại vật liệu này [2, 3].

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu biến tính điện cực GCE bằng màng polymer dẫn PANi và PANi/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO theo phương pháp quét CV đa vòng. Bước đầu ứng dụng điện cực chế tạo để phân tích oxy hòa tan (DO) trong nước nuôi thủy sản.

## 2. Thực nghiệm

### Hóa chất, thiết bị

Graphite (99 %, Merck); HCl; NaOH; Acid ascorbic KMnO<sub>4</sub>; NaNO<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 %, Merck); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %, Aldrich); Dung dịch NH<sub>4</sub>OH; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Merck); Aniline - C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N (99 %); K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (China); Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O; Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck); KCl; NaCl.

Máy điện hóa đa năng đa kênh MCPGS-HH10.

### Tổng hợp vật liệu

Graphene oxide dạng khử (rGO) được tổng hợp theo phương pháp Hummer biến tính, quy trình tổng hợp theo tài liệu đã công bố [11].

Vật liệu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tổng hợp theo quy trình [11], mẫu ký hiệu CF.

Tổng hợp CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO: Chuẩn bị hỗn hợp 50 mL nước cất, 30 mL ethanol và 0,15 gam rGO khuấy đều trong 10 phút. Rung siêu âm trong 1 giờ, rồi cho tiếp vào hỗn hợp lượng muối Fe<sup>3+</sup> và Co<sup>2+</sup> với tỉ lệ mol Fe<sup>3+</sup> và Co<sup>2+</sup> là 2:1. Tiếp theo thêm 15 mL NH<sub>4</sub>OH vào hỗn hợp trên, khuấy tiếp 120 phút. Sau đó chuyển toàn bộ dung dịch vào bình Teflon, tiến hành thủy nhiệt ở 180 °C trong 12 giờ. Lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất và ethanol cho đến pH = 7. Sấy ở 80 °C trong 24 giờ thu được chất rắn. Nung chất rắn thu được trong 4 giờ ở 550 °C, thu được CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO. Ký hiệu CF/rGO.

### Biến tính điện cực bằng màng polyaniline (PANi) và màng polyaniline biến tính

Trước hết biến tính điện cực GCE bằng màng PANi: Quét thế vòng tuần hoàn (CV) đa vòng (15 vòng) điện cực GCE trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M có chứa monomer aniline 0,1 M; thế quét từ -0,2 V đến +0,9 V; tốc độ quét thế 100 mV/s. Sau thời gian quét thế, thu được màng PANi trên bề mặt điện cực GCE. Điện cực sau biến tính được rửa lại bằng nước DI, sấy ở nhiệt độ 60°C trong 30 phút [4]. Biến tính điện cực GCE bằng màng PANi/CF/rGO: Hòa tan 5 µg CF/rGO vào nước, siêu âm 1 giờ tạo thành 1 huyền phù. Trộn huyền phù với nafion (1,25 % trong ethanol) theo tỉ lệ 1:4. Nhỏ 5 µL hỗn hợp thu được trên bề mặt điện cực, để 2–3 phút rồi sấy nhẹ bề mặt điện cực trong vòng 2–3 phút thu được điện cực GCE/CF/rGO.

Quét CV đa vòng (15 vòng) điện cực GCE/CF/rGO trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M có chứa monomer aniline 0,1 M; thế quét từ -0,2 V đến +0,9 V; tốc độ quét thế là 100 mV/s. Sau thời gian quét thế, thu được màng PANi trên bề mặt điện cực GCE/CF/rGO. Điện cực sau biến tính được rửa lại bằng nước DI, sấy ở nhiệt độ 60 °C trong 30 phút [5].

### Phương pháp đặc trưng

Các phương pháp hóa lý được sử dụng để khảo sát đặc điểm cấu trúc, độ tinh thể và hình thái của các vật liệu tổng hợp là XRD, phổ FT-IR và SEM. Phổ FT-IR đo trên máy JASCO (USA), FT-IR 4100. Hình ảnh SEM được ghi trên JEOL JEM-2100F.

### Đánh giá khả năng hoạt động điện hóa của điện cực sau biến tính

Để đánh giá khả năng hoạt động của điện cực sau biến tính, tiến hành quét CV trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M không có monomer; khoảng thế từ -0,35 V đến +0,65 V, tốc độ quét 100 mV/s để khẳng định sự hình thành màng PANi trên bề mặt điện cực GCE [4].

Khảo sát tính chất điện hóa của điện cực GCE biến tính trong dung dịch  $K_3[Fe(CN)_6]$  5 mM pha trong đệm phosphate 0,2 M; pH = 7; thế quét từ -0,4 V đến +0,7 V, tốc độ quét 100 mV/s.

Kết quả thu được so sánh với điện cực chưa biến tính và tính diện tích hoạt động điện hóa của điện cực theo công thức Randle-Sevcik:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (1)$$

(Trong đó,  $I_p$ : dòng pic (A);  $F$ : hằng số Faraday;  $A$ : diện tích hoạt động điện hóa của điện cực ( $cm^2$ );  $D$ : hệ số khuếch tán ( $cm^2/s$ );  $C$ : nồng độ ( $mol/cm^3$ );  $v$ : tốc độ quét thế (V/s);  $n$ : số electron trao đổi trong quá trình oxy hóa khử).

Các thông số sử dụng để tính toán theo phương trình Randle-Sevcik là:  $C = 5 \cdot 10^{-6}$  ( $mol/cm^3$ );  $v = 0,10$  (V/s);  $D = 5,69 \cdot 10^{-6}$  ( $cm^2/s$ );  $n = 1$ .

Sau khi đánh giá khả năng hoạt động điện hóa của điện cực GCE/PANi và GCE/PANi/CF/rGO, tiến hành khảo sát khả năng phân tích điện hóa của điện cực GCE/PANi và GCE/PANi/CF/rGO để xác định nồng độ DO trong dung dịch.

Điện cực GCE/PANi và GCE/PANi/CF/rGO sử dụng làm điện cực làm việc; điện cực đối là Pt và điện cực so sánh Ag/AgCl; dung dịch điện ly NaCl độ mặn 2 ‰, độ pH = 7,3 và nhiệt độ  $28^\circ C \pm 30^\circ C$ . Đây là môi trường giả lập điều kiện môi trường phát triển tốt của thủy hải sản [12].

Trước hết thực hiện quét CV trong khoảng thế từ -0,25 V đến 0,8 V; tốc độ quét 100 mV/s để xác định vùng thế xuất hiện peak của điện cực biến tính. Sau đó, thực hiện đo SWV, thế đặt vào từ -0,35 V - 0,65 V, tốc độ quét thế 100 mV/s, nhiệt độ phòng khi đo vào khoảng  $28^\circ C - 30^\circ C$ , thời gian đo là khoảng 30 giây. Hệ tự động đo và hiển thị kết quả tín hiệu sinh ra tương ứng với từng khoảng quét thế.

### 3. Kết quả và thảo luận

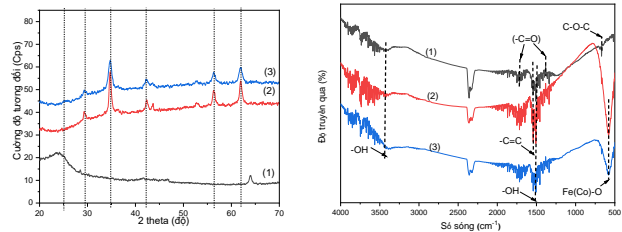
#### Đặc trưng vật liệu rGO, CF, CF/rGO

Để xác định thành phần pha, cấu trúc và sự có mặt các nhóm chức trong vật liệu rGO, CF và CF/rGO giản đồ XRD và phổ FT-IR đã được sử dụng. Kết quả được thể hiện ở Hình 1.

Từ giản đồ XRD có thể nhận thấy sự xuất hiện của một đỉnh peak rộng đặc trưng cho vật liệu rGO (1) có cấu trúc lớp trong khoảng  $2\theta$  từ  $20^\circ - 35^\circ$  ứng với mặt phản xạ (002) [10].

Với CF (2), xuất hiện các đỉnh peak nhiễu xạ ở  $2\theta = 29,9^\circ; 35,1^\circ; 43,3^\circ; 57,1^\circ$  và  $62,9^\circ$  ứng với các mặt phản xạ lần lượt là (220), (311), (400), (333) và (440) phù hợp

với cấu trúc theo kiểu spinel lập phương (cubic spinel-type structure) của cobalt ferrite (JCPDS 75– 0033) [11]. Các peak này đặc trưng cho thành phần pha của cobalt ferrite. Đối với composite CF/rGO cũng xuất hiện các peak đặc trưng của cobalt ferrite và rGO. Tuy nhiên các peak này mở rộng và tù hơn so với các peak ở vật liệu nền, điều này có thể là do sự có mặt của rGO đã làm giảm cường độ của các peak đặc trưng.



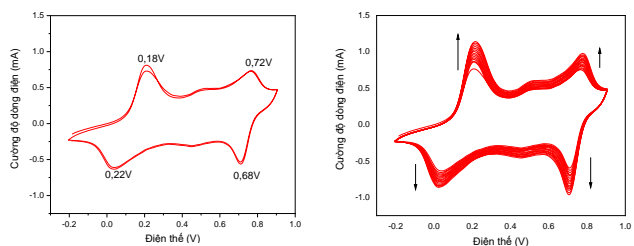
Hình 1: Giản đồ XRD (trái), phổ FT-IR (phải) của các vật liệu rGO (1), CF (2), CF/rGO (3)

Từ phổ FT-IR có thể nhận thấy, đối với rGO (1) xuất hiện các peak ở quanh vùng có số sóng  $3419,38\text{ cm}^{-1}$  và  $1500,03\text{ cm}^{-1}$  (dao động của nhóm -OH);  $1697,36\text{ cm}^{-1}$ ,  $1338,60\text{ cm}^{-1}$  (dao động của nhóm -C=O), ở số sóng  $669,30\text{ cm}^{-1}$  (dao động của nhóm C-O-C). Các peak đặc trưng của nhóm chức chứa oxy. Sự có mặt của đỉnh hấp thụ tại số sóng  $592\text{ cm}^{-1}$  được cho là dao động biến dạng của liên kết Fe(Co)-O trong cobalt ferrite, xuất hiện ở CF (2) và CF/rGO (3). Liên kết Fe (Co)-O được hình thành do lực hút tĩnh điện giữa các nhóm chức (COOH, COH, C-O-C) trên bề mặt rGO với ion  $Co^{2+}$  và ion  $Fe^{3+}$  [13]. Ngoài ra, còn xuất hiện 2 đỉnh hấp thụ tại số sóng  $3447\text{ cm}^{-1}$  và  $1532\text{ cm}^{-1}$  được cho là dao động hoá trị và dao động biến dạng của các liên kết O-H của nước bị hấp thụ trên bề mặt của CF. Kết quả này phù hợp với kết quả được công bố bởi Suwanchawalit và cộng sự [13].

Từ những kết quả đặc trưng trên cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu CF, rGO và CF/rGO.

#### Biến tính điện cực bởi màng polymer dẫn PANi và màng PANi biến tính PANi/CF/rGO

##### Biến tính điện cực bởi màng PANi



Hình 2: Đường CV tổng hợp PANi: 2 vòng quét thế đầu tiên (trái) và 15 vòng quét thế (phải)

Điện cực GCE được biến tính bởi màng PANi theo <https://doi.org/10.62239/jca.2024.023>

phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ. Kết quả sau 2 vòng quét và 15 vòng quét được thể hiện ở Hình 2. Kết quả quét thế vòng tuần hoàn trong 2 vòng quét đầu tiên xuất hiện các cặp peak oxy hóa khử tại các giá trị +0,18 V/+0,02 V và +0,72 V/+0,68 V [6].

Tiếp tục quét thế, cường độ dòng peak cũng tăng lên cùng với các chu kỳ quét thế, chứng tỏ sự hình thành của màng PANi dẫn điện trên bề mặt điện cực.

Màng PANi sau khi tổng hợp được khảo sát hoạt tính điện hóa bằng phương pháp CV trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M không có monomer, khoảng thế từ -0,35 V đến +0,65 V, tốc độ quét 100 mV/s. Kết quả cho thấy có sự xuất hiện các peak oxy hóa khử đặc trưng của màng PANi, với cường độ dòng “giả thuận nghịch” khá cao [2].

### Biến tính điện cực bởi màng PANi/CF/rGO

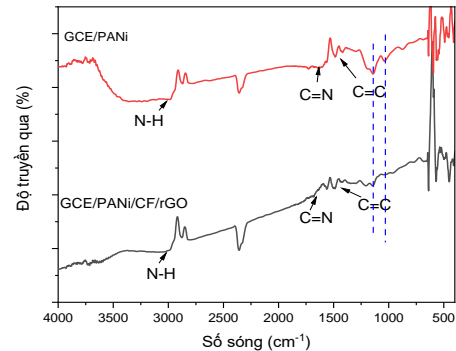
Điện cực GCE đã phủ lớp CF/rGO được biến tính bởi màng PANi (GCE/PANi/CF/rGO) theo phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ (-0,2 V đến +0,9 V) trong dung dịch ANi 0,1 M trong H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M; tốc độ quét 100 mV/s. Kết quả quét CV có các peak đặc trưng tại các vị trí +0,18 V/+0,02 V và +0,72 V/+0,68 V đặc trưng cho quá trình oxy hóa và khử của màng PANi trên bề mặt điện cực và cường độ peak có sự thay đổi hơn so với điện cực GCE/PANi, điều đó chứng tỏ có sự ảnh hưởng của CF/rGO trên bề mặt điện cực GCE đến quá trình tạo màng PANi.

Tiếp theo giá khả năng hoạt động điện hóa của điện cực điện cực GCE, điện cực GCE/PANi và điện cực GCE/PANi/CF/rGO trong dung dịch K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/KCl 5 mM. Kết quả cho thấy có sự xuất hiện của peak khử và peak oxy hóa đặc trưng và đồng thời cường độ dòng peak trên điện cực GCE/PANi/CF/rGO cũng tăng ứng với I<sub>p</sub> = 0,18.10<sup>-3</sup> và diện tích hoạt động điện hóa là 0,1774 cm<sup>2</sup>. Diện tích hoạt động điện hóa của điện cực GCE/PANi/CF/rGO tăng lên đáng kể so với điện cực GCE/PANi (0,1106 cm<sup>2</sup>) và điện cực nền GCE (0,0756 cm<sup>2</sup>).

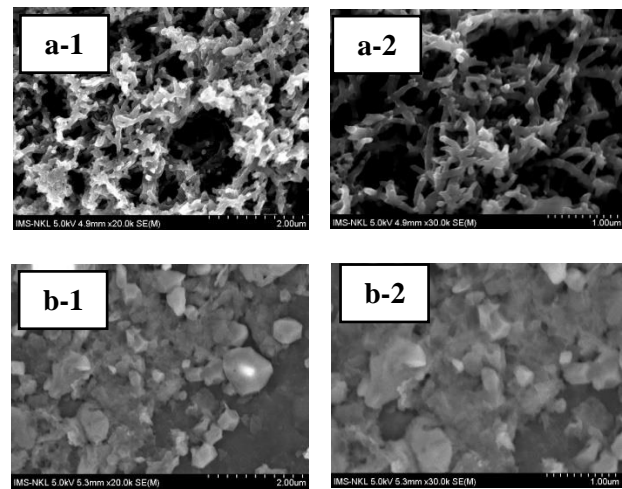
Để xác định liên kết hóa học của các nhóm chức khi vật liệu màng PANi biến tính trên bề mặt điện cực GCE, phương pháp IR được sử dụng. Kết quả được thể hiện ở Hình 3A và Hình 3B.

Quan sát Hình 3A nhận thấy có sự xuất hiện peak được cho là dao động liên kết C=N nằm ở vị trí 1652 cm<sup>-1</sup>, những peak ở các vị trí có số sóng 1599 cm<sup>-1</sup>, 1516 cm<sup>-1</sup>, 1491 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho những dao động liên kết C=C. Dao động của nhóm -OH tại số sóng 1500,03 cm<sup>-1</sup>; dao động kéo dãn mạnh ở số sóng 1028 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết -NH<sup>+</sup>- và -NH<sup>+</sup>=. Kết quả cho thấy

sự hình thành polaron trong quá trình điện hóa màng PANi là chủ yếu, chứng tỏ quá trình oxy hóa sâu dẫn đến hình thành một lượng lớn muối emeraldine. Cũng trong quá trình này, một dải kích thích giữa vùng dẫn và vùng hóa trị có thể hình thành, điều này có một vai trò quan trọng trong sự dẫn điện của màng PANi. Bên cạnh đó, phổ IR của GCE/PANi/CF/rGO còn cho thấy sự có mặt của các liên kết hóa học của CF/rGO trên bề mặt điện cực. Peak dao động ở số sóng 669,3 cm<sup>-1</sup>, được cho là dao động biến dạng của liên kết Fe(Co)-O [7, 8].



Hình 3A: Phổ IR của điện cực GCE/PANi và GCE/PANi/CF/rGO



Hình 3B: Ảnh SEM bề mặt điện cực GCE/PANi (a-1 và a-2) và điện cực GCE/PANi/CF/rGO (b-1 và b-2) ở độ phóng đại khác nhau

Quan sát hình 3B, ảnh a-1 và a-2 có thể thấy polymer PANi tổng hợp được trên bề mặt màng có dạng sợi, bề mặt màng khá xốp. Khi biến tính màng bởi CF/rGO có thể nhận thấy sự xuất hiện của các hạt CF/rGO trên bề mặt điện cực màng sau biến tính. Những kết quả này bước đầu cho thấy sự thành công trong chế tạo vật liệu.

### Ứng dụng điện cực biến tính để xác định oxy hòa tan (DO) trong nước

Trong nghiên cứu này, chúng tôi xác định DO hòa tan

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.023>

trong nước bằng phương pháp điện hóa sử dụng điện cực làm việc là GCE, GCE/PANi và GCE/PANi/CF/rGO. Kết quả quét thế vòng tuần hoàn trong dung dịch điện ly của điện cực GCE, GCE/PANi và GCE/PANi/CF/rGO cũng như các đường SWV ghi trên điện cực GCE, GCE/PANi và GCE/PANi/CF/rGO trong khoảng thế từ -0,6V đến +0,6V có thể nhận thấy điện cực GCE không cảm biến DO trong dung dịch điện ly, không xuất hiện peak oxi hóa – khử. Trong khi đó đối với điện cực biến tính GCE/PANi và GCE/PANi/CF/rGO, quét thế vòng tuần hoàn trong dung dịch điện ly, phép đo được thực hiện lặp lại 3 lần để kiểm tra độ lặp của cảm biến cho thấy, cả hai điện cực đều xuất hiện một peak ở vị trí khoảng -0,2 V đến 0,0 V, đây được xem là peak cảm biến đặc trưng cho oxit trong dung dịch. Điều này chứng tỏ điện cực GCE biến tính có thể cảm biến oxi trong dung dịch. Bên cạnh đó các đường CV ở cả hai điện cực GCE/PANi và điện cực GCE/PANi/CF/rGO đều xuất hiện của peak đặc trưng nhưng cường độ các peak có xu hướng giảm qua các lần đo đối với điện cực GCE/PANi, còn đối với điện cực GCE/PANi/CF/rGO cường độ peak gần như thay đổi không đáng kể. Kết quả này cho thấy độ ổn định của điện cực GCE/PANi/CF/rGO trong phép đo.

Kết quả đánh giá khả năng cảm biến DO của các điện cực cho thấy, điện cực GCE không xuất hiện peak trong dung dịch điện ly NaCl 2 ‰. Trong khi đó, đối với điện cực GCE/PANi có sự xuất hiện rõ của peak có đỉnh tại vùng thế -0,02 V và điện cực GCE/PANi/CF/rGO peak xuất hiện tại vùng thế -0,01 V. Bên cạnh đó, peak điện hóa xuất hiện khi sử dụng điện cực GCE/PANi/CF/rGO có cường độ cao hơn thấy rõ so với peak khi sử dụng điện cực GCE/PANi. Chứng tỏ sau khi biến tính CF/rGO, điện cực đã cảm biến DO tốt hơn. Điều này được cho là phù hợp với sự tăng lên của diện tích hoạt động điện hóa. Nhóm nghiên cứu của Yoon-Bo Shim đã đề xuất cơ chế phản ứng với oxy của PANi [9].

#### 4. Kết luận

Tổng hợp thành công vật liệu rGO, CF và CF/rGO. Các vật liệu tổng hợp có cấu trúc lớp đặc trưng của rGO và cấu trúc spinel lập phương (cubic spinel-type structure) của cobalt ferrite. Bên cạnh việc xác định các peak đặc trưng của nhóm chức chứa oxi trong CF/rGO còn xác định được sự có mặt của liên kết Fe(Co)-O. Liên kết Fe(Co)-O được hình thành do lực hút tĩnh điện giữa các nhóm chức (COOH, COH, C-O-C) trên bề mặt rGO với ion  $\text{Co}^{2+}$  và ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Biến tính thành công điện cực GCE bởi màng polymer dẫn PANi và màng PANi/CF/rGO bằng phương pháp điện hóa. Khả năng hoạt động điện hóa của điện cực biến tính GCE/PANi

và GCE/PANi/CF/rGO được khảo sát. Kết quả thu được cho thấy, diện tích hoạt động điện hóa của các điện cực biến tính tăng lên đáng kể so với khi không biến tính. Việc mở rộng diện tích hoạt động điện hóa của điện cực và sự tăng cường độ dòng peak khi biến tính điện cực sẽ cải thiện được khả năng hoạt động điện hóa của chúng.

- Bước đầu ứng dụng các điện cực biến tính GCE/PANi và GCE/PANi/CF/rGO trong phân tích điện hóa để xác định oxi hòa tan trong nước. Kết quả thu được cho thấy các điện cực biến tính khả năng hoạt động điện hóa cao hơn điện cực không biến tính và điện cực GCE/PANi/CF/rGO khả năng cảm biến oxi cao hơn cao hơn GCE/PANi.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học & Công nghệ trong đề tài mã số ĐTĐLCN.44/22.

#### Tài liệu tham khảo

1. 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, *Journal of Nanomaterials*, 2020 (2020) 9797509. <https://doi.org/10.1155/2020/9797509>
2. Lu D., Zhang Y., Wang L., Lin S., Wang C., Chen X., *Talanta*, 88 (2012) 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.10.029>
3. Behzad Rezaei, Sajjad Damiri, *Electroanalysis*, 21 (2009) 1577-1586. <https://doi.org/10.1002/elan.200804571>
4. Nguyễn Lê Huy, Nguyễn Tuấn Dung, Nguyễn Hải Bình, Trần Đại Lâm, *Tạp chí Hóa học*, 49 (2011) 357-360.
5. Phan Thi Kim Thu, Nguyen Duy Trinh, Nguyen Thi Vuong Hoan, Dang Xuan Du, Tran Xuan Mau, Vo Huu Trung, *J Mater Sci: Mater Electron* 30 (2019) 17245–17261. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02072-8>
6. Xianfeng Du, Youlong Xu, Lilong Xiong, Yang Bai, Jianbo Zhu, Shengchun Mao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131 (2014) p.40827. <https://doi.org/10.1002/app.40827>
7. G. Umadevi, V. Ponnusamy, M. Paramshivam and A.Elango, *Electrochimica Acta*, 26 (2008) 461-467. <https://doi.org/10.4152/pea.200806461>
8. M. Piotr Wojciechowski, Wiktor Zierkiewicz, Danuta Michalska, Pavel Hobza, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 10900-10911. <https://doi.org/10.1063/1.1574788>
9. Shim, Y. B.; Stilwell, D. E.; Park, S. M., *Electroanalysis*, 3 (1991) 31-36. <https://doi.org/10.1002/elan.1140030106>
10. Mei, J. and L. Zhang, *Electrochimica Acta*, 173 (2015) 338-344. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.064>
11. Nguyễn Thị Vương Hoàn và cộng sự, Nghiên cứu tổng hợp nanocomposite  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Fe, Co, Ni)/ graphene và vật liệu trên cơ sở graphene biến tính ứng dụng trong xử lý môi trường và cảm biến điện hóa, 2020, B2019-DQN-562-03.

12. Thien Dien To, Tung Son Vinh Nguyen, Tin Chanh Duc Doan, Chien Mau Dang, IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN), 5 (2015) 14-22.
13. Staudenmaier L., Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 31 (1888) 1481-1487.  
<https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>