

## THE FABRICATION OF NON-ENZYMATIC GRAPHENE/ITO SENSOR BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION FOR URIC ACID DETECTION

Trinh Ngoc Hien<sup>1,2</sup>, Dang Van Thanh<sup>2,3</sup>, Nguyen Xuan Hoa<sup>3</sup>,  
 Nguyen Van Dang<sup>2,4</sup>, Nguyen Quoc Dung<sup>5</sup>, Pham Van Hao<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>TNU - University of Information and Communication Technology

<sup>2</sup>Graduate University of Science and Technology - Vietnam Academy of Science and Technology

<sup>3</sup>TNU - University of Medicine and Pharmacy, <sup>4</sup>TNU - University of Sciences, <sup>5</sup>TNU - University of Education

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<b>Received:</b> 07/12/2024	This report presented the results on the fabrication of a modified Graphene/ITO electrode using the electrophoretic deposition method of graphene onto an ITO substrate which was applied as a non-enzymatic sensor for uric acid detection. The morphology and structure of graphene as well as Graphene/ITO were characterized by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The electrochemical properties were investigated to assess the material's potential applications. The results of the electrochemical response to different concentrations, analyzed using the differential pulse voltammetry method, demonstrates that the fabricated sensor exhibits linearity and sensitivity in two respective ranges: the first range from 10–100 $\mu\text{M}$ ( $R^2 = 0.99763$ ) with a corresponding sensitivity of 0.22094 ( $\mu\text{Acm}^{-2}\mu\text{M}^{-1}$ ); the second linear range from 100–2000 $\mu\text{M}$ ( $R^2 = 0.99617$ ) with a corresponding sensitivity of 0.05462 ( $\mu\text{Acm}^{-2}\mu\text{M}^{-1}$ ). These results suggested the potential applications would be significant in biochemical examination.
<b>Revised:</b> 17/02/2025	
<b>Published:</b> 17/02/2025	
<b>KEYWORDS</b>	
Graphene	
Graphite	
Electrochemical sensor	
Uric acid	
Electrophoretic deposition	

## CHẾ TẠO CẢM BIẾN KHÔNG ENZYME GRAPHENE/ITO BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỘNG ĐIỆN DI XÁC ĐỊNH AXIT URIC

Trịnh Ngọc Hiền<sup>1,2</sup>, Đặng Văn Thành<sup>2,3</sup>, Nguyễn Xuân Hòa<sup>3</sup>,  
 Nguyễn Văn Đăng<sup>2,4</sup>, Nguyễn Quốc Dũng<sup>5</sup>, Phạm Văn Hào<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Công nghệ Thông tin và Truyền thông – ĐH Thái Nguyên

<sup>2</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>3</sup>Trường Đại học Y Dược – ĐH Thái Nguyên, <sup>4</sup>Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên,

<sup>5</sup>Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
<b>Ngày nhận bài:</b> 07/12/2024	Bài báo này trình bày kết quả chế tạo điện cực biến tính Graphene/ITO bằng phương pháp lắng động điện di graphene lên đế ITO, ứng dụng làm cảm biến không enzyme xác định axit uric. Hình thái và cấu trúc của graphene cũng như Graphene/ITO được mô tả bằng kính hiển vi điện tử quét và quang phổ Raman. Đặc trưng điện hóa được khảo sát để đánh giá tiềm năng ứng dụng của vật liệu. Các kết quả cho thấy cảm biến chế tạo có phạm vi tuyến tính và độ nhạy với hai khoảng tương ứng là: khoảng thứ nhất có nồng độ từ 10–100 $\mu\text{M}$ ( $R^2 = 0,99763$ ), độ nhạy tương ứng là 0,22094 ( $\mu\text{Acm}^{-2}\mu\text{M}^{-1}$ ); khoảng tuyến tính thứ hai từ 100–2000 $\mu\text{M}$ ( $R^2 = 0,99617$ ), độ nhạy tương ứng là 0,05462 ( $\mu\text{Acm}^{-2}\mu\text{M}^{-1}$ ). Kết quả này gợi mở nhiều tiềm năng ứng dụng trong các xét nghiệm sinh hóa.
<b>Ngày hoàn thiện:</b> 17/02/2025	
<b>Ngày đăng:</b> 17/02/2025	
<b>TỪ KHÓA</b>	
Graphene	
Graphite	
Cảm biến điện hóa	
Axit Uric	
Lắng động điện di	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.11663>

\* Corresponding author. Email: [pvhao@ictu.edu.vn](mailto:pvhao@ictu.edu.vn)

## 1. Giới thiệu

Axit Uric (UA), là sản phẩm chính và cuối cùng của quá trình chuyển hóa purine. Nồng độ UA bất thường trong nước tiểu và huyết thanh là triệu chứng của một số bệnh, bao gồm bệnh gout, tăng UA máu và hội chứng Lesch–Nyhan [1], [2]. Chẩn đoán bệnh gout có thể thông qua việc xác định nồng độ của UA trong máu hoặc trong nước tiểu. Chẩn đoán sớm bệnh gout thông qua đo nồng độ của UA có ý nghĩa quan trọng trong điều trị bởi những biến chứng mà nó gây ra [1]. Do đó, việc định lượng UA thu hút sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học. Đã có nhiều kỹ thuật khác nhau được sử dụng để phát hiện UA, chẳng hạn như sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) [3], [4], sắc ký lỏng hiệu năng cao kết hợp với điện hóa học (HPLC-ECD) [5], [6], phương pháp huỳnh quang, phương pháp trắc quang, điện di mao quản [7]. Mặc dù hiệu quả nhưng những kỹ thuật này thường đắt tiền, đòi hỏi thiết bị và chuyên môn của người vận hành cao và không phù hợp để phân tích tại chỗ. Những nghiên cứu gần đây đã và đang tập trung phát triển nhiều phương pháp mới đáng tin cậy và đơn giản hơn để phát hiện UA. Trong xu thế đó, các phương pháp điện hóa đã thu hút nhiều sự chú ý từ các nhà khoa học. Đây là những phương pháp có khả năng chẩn đoán lâm sàng, có nguyên lý hoạt động tương đối đơn giản, chi phí thấp, cho kết quả nhanh, độ nhạy cao và tính chọn lọc tốt [8] - [10].

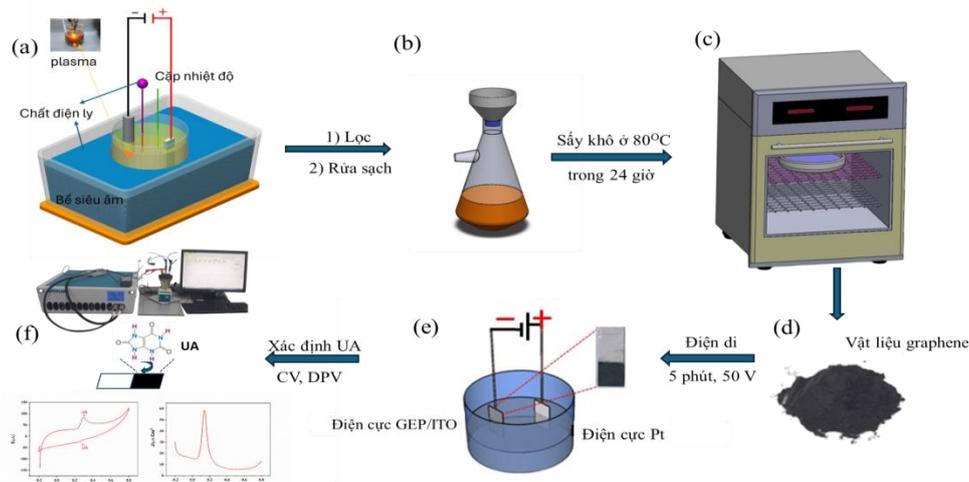
Graphene là vật liệu hai chiều đơn lớp hoặc đa lớp có những tính chất hết sức đặc biệt đã thu hút rất nhiều sự chú ý nghiên cứu trong những năm gần đây [11], [12]. Do diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền cơ học cao, độ dẫn điện lớn và hoạt tính xúc tác điện tốt [13], [14] graphene và các dẫn xuất của nó bao gồm graphene oxit (GO) và graphene oxit dạng khử (rGO), đang nổi lên như những vật liệu đầy hứa hẹn trong phát hiện UA. Có nhiều phương pháp khác nhau đã được sử dụng để chế tạo graphene như kỹ thuật lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) [15], phương pháp Hummers [16]. Tuy nhiên, các phương pháp trên đều sử dụng các thiết bị chuyên dụng giá thành cao, các chất hóa học độc hại, hoặc chất điện ly đắt tiền đi kèm các yêu cầu khắc khe khi chế tạo, quy trình nhiều bước và thời gian phản ứng dài. Do đó, việc phát triển phương pháp chế tạo ra trực tiếp được graphene chỉ sử dụng các trang thiết bị tự chế tạo có giá thành phù hợp, vận hành đơn giản là một thách thức cho các ứng dụng trong thực tế.

Trong nghiên cứu này, vật liệu graphene được chế tạo phương pháp điện hóa plasma ngay tại nhiệt độ phòng sử dụng nguồn điện một chiều (DC) và bể rung siêu âm sẵn có. Cảm biến điện hóa chế tạo dựa trên vật liệu graphene được đánh giá khả năng ứng dụng thông qua việc phát hiện UA.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Chế tạo graphene

Vật liệu graphene được chế tạo bằng phương pháp điện hóa plasma hỗ trợ của siêu âm, quá trình chế tạo được tiến hành theo công bố trước của nhóm [17], cụ thể: nguồn điện một chiều DC (HP Agilent Keysight 6274B) với điện thế và dòng điện: 110V-10A. Chất điện ly là hỗn hợp dung dịch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Merck, độ tinh khiết  $\geq 95\%$ ) nồng độ và thể tích lần lượt là: 0,5 M - 50 mL, KOH (Merck, độ tinh khiết  $\geq 99\%$ ) nồng độ và thể tích lần lượt là: 0,5M - 200 mL, có pH khoảng 13,5 trong bình phản ứng hai cổ. Điện thế phân cực khoảng 60 V, thanh graphite (Merck) được vót nhọn ở đầu đóng vai trò là cathode, anode là tấm platinum (Pt). Tất cả các thí nghiệm được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ môi trường. Vật liệu graphene sau điện hóa plasma được thu hồi bằng hệ thống lọc chân không qua màng polyvinylidene fluoride (PVDF) 0,2  $\mu\text{m}$ . Sau đó, vật liệu được rửa bằng nước DI nhiều lần cho đến khi đạt độ pH trung tính và sấy khô ở 80 °C trong tủ hút chân không khoảng 24 giờ. Vật liệu graphene thu được sau điện hóa được kí hiệu là GEP. Bột graphite được cạo ra từ thanh graphite kí hiệu là GP. Sơ đồ biểu diễn của thiết lập thử nghiệm được hiển thị trong Hình 1.



**Hình 1.** Sơ đồ chế tạo vật liệu và cảm biến điện hóa dựa trên graphene; (a) điện hóa plasma hỗ trợ của siêu âm, (b) lọc, rửa; (c) sấy khô; (d) vật liệu graphene thu được, (e) lắng đọng điện di tạo điện cực GEP/ITO; (f) đo đặc trưng von – ampe vòng (CV), von – ampe xung vi phân (DPV) của điện cực chế tạo được

## 2.2. Chế tạo cảm biến graphene/ITO

Điện cực graphene/ITO được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện di như được chỉ ra trong Hình 1. Cụ thể: cân 0,1 g GEP (được chế tạo qua các bước từ Hình 1a đến Hình 1d), phân tán trong 50 mL Isopropyl alcohol (IPA) (Merck, độ tinh khiết  $\geq 95\%$ ) bằng cách rung siêu âm. Để tăng khả năng điện di lên bề mặt đế ITO (Biotain Hong Kong co., limited), một lượng nhỏ  $Mg(NO_3)_2$  (Merck, độ tinh khiết  $\geq 99\%$ ) được thêm vào hệ. Hệ điện di bao gồm đế ITO đóng vai trò là cực âm, thanh Platinum (Pt) đóng vai trò là cực dương, 2 điện cực cách nhau 2 cm. Một hiệu điện thế 45 V được đặt giữa 2 điện cực. Kết quả thu được điện cực GEP/ITO có màu đen của graphene trên điện cực.

## 2.3. Xác định đặc trưng điện hóa

Các phép đo đặc tính điện hóa được thực hiện trên máy điện hóa Autolab 302 N phiên bản Nova 2.1. Một tấm Pt được sử dụng làm điện cực đối, điện cực so sánh  $Ag, AgCl|KCl$  bão hòa (kí hiệu là  $Ag/AgCl$ ). Các phép đo đặc tính cảm biến được thực hiện trong dung dịch muối đệm photphat (PBS). Độ pH 7,4 của PBS được điều chế bằng cách trộn dung dịch  $KH_2PO_4$  -0,10 M (Merck, độ tinh khiết  $\geq 99\%$ ) và dung dịch  $K_2HPO_4$  -0,15 M (Merck, độ tinh khiết  $\geq 99\%$ ). Các tính chất điện hóa của các điện cực được nghiên cứu bằng phương pháp von-ampe vòng (CV) trong môi trường chứa đồng thời  $K_3Fe(CN)_6$  -1 mM (Merck, độ tinh khiết  $\geq 99\%$ ),  $K_4Fe(CN)_6$  -1 mM (Merck, độ tinh khiết  $\geq 99\%$ ) và  $KCl$  -0,1 M (Merck, độ tinh khiết  $\geq 99\%$ ). Axit Uric (Merck, độ tinh khiết  $\geq 99\%$ ) được khảo sát đáp ứng điện hóa với các nồng độ khác nhau bằng phương pháp von-ampe xung vi phân (DPV).

## 2.4. Xác định đặc trưng vật liệu

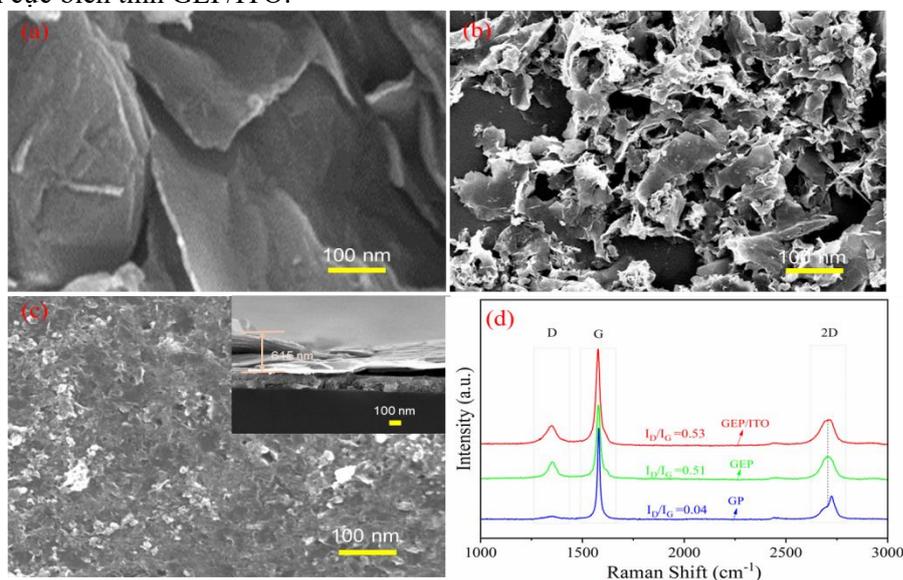
Cấu trúc của vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp quang phổ Raman (Hệ thống JY Lab Ram). Hình thái học của vật liệu được đặc trưng bởi ảnh SEM (JSM - 6700 field emission scanning electron microscope).

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đặc trưng vật liệu

Hình 2 trình bày ảnh SEM và phổ Raman của các mẫu GP và GEP tương ứng với trước và sau phản ứng bóc tách bởi quá trình điện hóa plasma. Qua ảnh SEM có thể thấy sự thay đổi rất lớn về

hình thái học từ GP sang GEP. Trong đó, GP (Hình 2a) có dạng khối (các mảnh dày) của graphite sang dạng lớp mỏng khi chuyển thành graphene (Hình 2b). Hình 2b thể hiện một cách tương đối rõ ràng cấu trúc cuộn, gấp khúc, nhìn như trong suốt ở mép, một đặc điểm đặc trưng của vật liệu graphene. Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng: do đặc tính dẫn điện và mỏng nên ảnh SEM của vật liệu graphene sẽ gần như trong suốt với chùm electron tại những vị trí bị cuộn và gấp khúc [18], [19]. So sánh với kết quả trước [20] và kết quả các báo cáo khác sử dụng phương pháp điện hóa [21] – [24], mẫu graphene thu được trong nghiên cứu này có chiều dày tương tự. Hình 2c (hình lớn) thể hiện ảnh SEM của vật liệu GEP sau khi đã được điện di lên điện cực ITO. Kết quả thể hiện, graphene được phủ tương đối đồng đều trên mặt điện cực. Hình ảnh trực quan cho thấy bề mặt của điện cực tương đối gồ ghề, điều này có thể làm tăng cường độ xấp trên bề mặt, tạo ra nhiều vị trí tiếp xúc hơn cho chất cần xác định trong dung môi. Vật liệu GEP trên đế ITO vẫn giữ được các cấu trúc cuộn, gấp khúc đặc trưng của vật liệu graphene. Ảnh SEM mặt cắt ngang của GEP (ảnh nhỏ) trên đế ITO cho thấy các phiến graphene được xếp theo chiều ngang, tương đối xấp trên đế với bề dày ước tính khoảng hơn 600 nm. Ảnh mặt cắt ngang thể hiện tương đối rõ độ xấp của điện cực biến tính GEP/ITO.



**Hình 2.** (a) Ảnh SEM của vật liệu khối graphite (GP) ban đầu, (b) Ảnh SEM của vật liệu graphene sau khi bóc tách (GEP), (c) ảnh SEM bề mặt sau khi lắng đọng điện di tạo màng graphene trên đế ITO (ảnh lớn) và ảnh SEM mặt cắt của vật liệu trên đế ITO (ảnh nhỏ), (d) phổ Raman của vật liệu GP và GEP

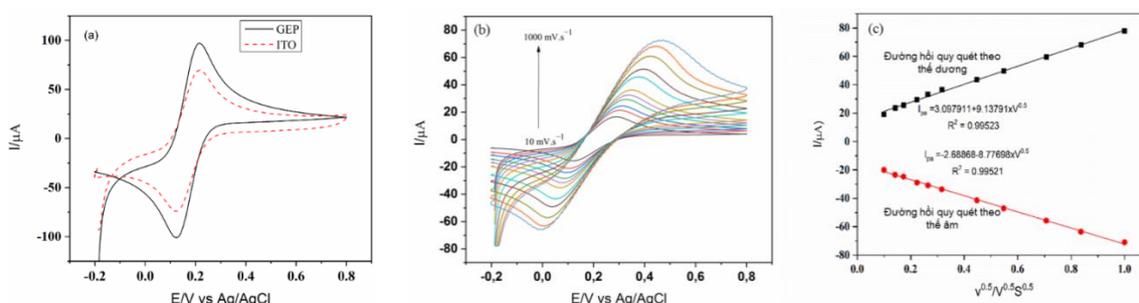
Hình 2d thể hiện phổ Raman của GP, GEP và điện cực biến tính GEP/ITO. Qua đây có thể thấy, sau khi phản ứng bóc tách dưới tác động của plasma, đỉnh 2D thay đổi rõ rệt, nó chuyển từ hình dạng bất đối xứng sang dạng đối xứng đi kèm với sự dịch đỉnh từ số sóng cao  $2725\text{ cm}^{-1}$  xuống số sóng thấp hơn tại  $2695\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với graphene đa lớp [17], [25]. Kết quả này khẳng định graphene đã được chế tạo thành công, phù hợp với các nghiên cứu trước [20], [26]. Theo các nghiên cứu trước, đỉnh D liên hệ với các khuyết tật và các nhóm chức chứa oxi hoặc do pha tạp nitơ, lưu huỳnh làm biến dạng cấu trúc của graphene. Tỷ số của cường độ giữa đỉnh D ( $I_D$ ) và đỉnh G ( $I_G$ ),  $I_D/I_G$  càng thấp thì chất lượng graphene thu được càng tốt [27], [28]. Kết quả tính toán cho thấy, tỷ số  $I_D/I_G$  của GP, GEP và GEP/ITO lần lượt là 0,04, 0,51 và 0,53. Điều này cho thấy graphene chế tạo theo con đường điện hóa plasma có chất lượng tương đối tốt [21], [24], [29]. Vật liệu graphene sau khi được điện di lên điện cực ITO vẫn còn thể hiện được những tính chất đặc trưng của vật liệu graphene. Các kết quả SEM và Raman cho phép khẳng định đã chế tạo thành công graphene bằng phương pháp điện hóa plasma.

Quá trình chế tạo graphene từ graphite có thể qua hai bước chính. Bước 1: quá trình giải phóng khí hydro mạnh mẽ ở catốt gây ra sự xen kẽ của hydro và các ion vào mạng tinh thể than

chì. Bên cạnh đó, tốc độ gia nhiệt cao ở đầu thanh graphite (vùng được vót nhọn) dẫn đến sự giãn nở mạnh, gây ra nứt, gãy ở các lớp bề mặt ngoài cùng của than chì catốt. Bước 2: dao động mạng tinh thể mạnh dưới tác dụng của plasma và kết hợp với tác động của siêu âm gây ra ngoại lực đủ mạnh để thắng được lực liên kết van der Waals giữa các lớp graphite liền kề, kết quả là gây ra sự bong tróc, giãn, nở, nứt, gãy. Lúc này lại có sự thâm nhập của các nguyên tử hoặc ion hydro đến các vị trí nứt của các lớp đó nên tăng cường sự phá vỡ ở các vị trí này dẫn đến việc các lớp graphite được bóc tách để hình thành các tấm graphene [17].

### 3.2. Tính chất điện hóa của điện cực trong dung dịch $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$

Để kiểm tra mức độ hoạt động bề mặt nhằm chỉ ra vai trò xúc tác và tính chất điện hóa của GEP trên điện cực GEP/ITO và điện cực ITO chưa biến tính, chúng tôi sử dụng kỹ thuật Von - ampe vòng (CV) trong dung dịch chứa đồng thời  $K_3Fe(CN)_6$  -1 mM,  $K_4Fe(CN)_6$  -1 mM và KCl - 0,1 M. Qua Hình 3a có thể thấy một cặp đỉnh oxy hóa khử được thể hiện rõ ràng trên đường cong CV (tốc độ quét  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), tương ứng với quá trình oxy hóa khử của  $Fe(CN)_6^{3-}$  và  $Fe(CN)_6^{4-}$ , được biểu thị bằng phương trình (1):



**Hình 3.** Đường CV của điện cực ITO và GEP trong dung dịch (a), đường CV của điện cực GEP theo các tốc độ quét khác nhau (b), sự phụ thuộc dòng đỉnh oxy hóa và dòng đỉnh khử vào căn bậc hai tốc độ quét của điện cực GEP/ITO trong dung dịch  $Fe(CN)_6^{3-}$  -1 mM/ $Fe(CN)_6^{4-}$  -1 mM, KCl -0,1 M được thể hiện qua đường chuẩn (c)

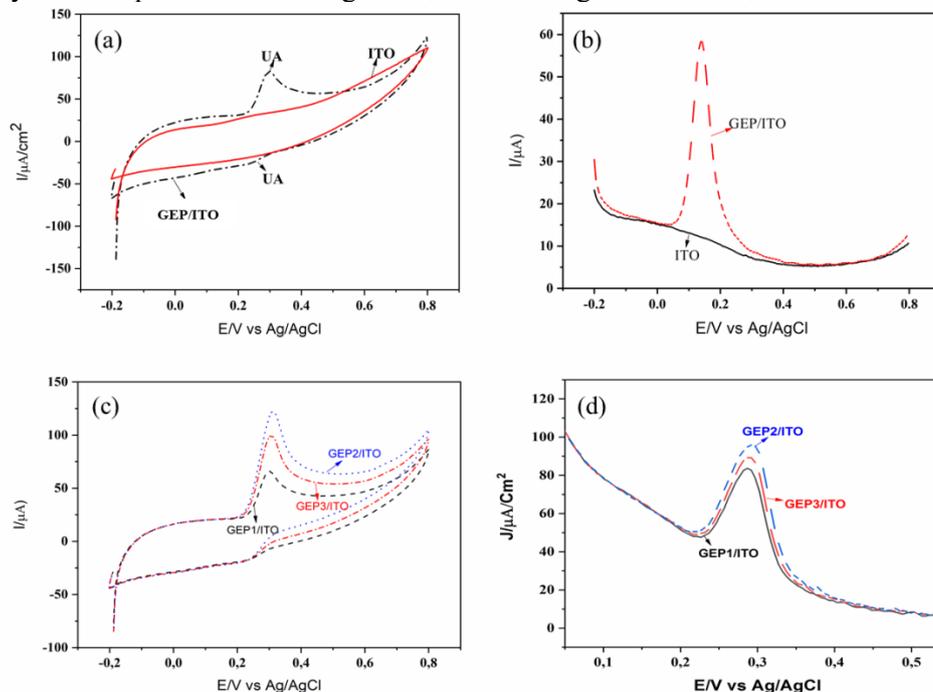
Hình 3a cho thấy sự có mặt của graphene đã ảnh hưởng đáng kể đến tính chất của điện cực biến tính GEP/ITO. Sự ảnh hưởng này thể hiện qua sự gia tăng cường độ đỉnh dòng điện cực đại của điện cực biến tính GEP/ITO so với điện cực trần ITO. Quan sát Hình 3b chúng ta thấy một cách tường minh hơn sự ảnh hưởng của graphene trong điện cực biến tính GEP/ITO. Qua phân tích, ta có thể thấy đỉnh của dòng điện cực đại trong quá trình quét CV theo thể âm và thể dương biểu hiện sự phụ thuộc tuyến tính vào căn bậc hai của tốc độ quét (thể hiện ở Hình 3c. Sự tuyến tính này có thể được giải thích nếu ta cho rằng phản ứng oxy hóa bề mặt của điện cực tuân theo định luật dòng khuếch tán, biểu thị qua phương trình Randles–Sevcik. Kết quả phân tích này có thể cho thấy tiềm năng hoạt động điện hóa tương đối tốt của điện cực biến tính GEP/ITO.

### 3.3. Tính chất điện hóa của điện cực trong dung dịch chứa UA

Độ dày màng graphene trên điện cực biến tính GEP/ITO được kiểm soát bằng cách giữ nguyên điện áp trong quá trình điện di (45 V, DC) và thay đổi thời gian điện di tương ứng là 1, 3 và 5 phút. Quá trình điện di này thu được các điện cực biến tính lần lượt là GEP1/ITO, GEP2/ITO và GEP3/ITO.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng dung môi là dung dịch đệm PBS có pH = 7,4 vì pH này tương đương với pH của cơ thể người, qua đó tạo thuận lợi cho việc phát triển những nghiên cứu trên mẫu thực về sau. Hình 4a thể hiện kết quả so sánh về hoạt động điện hóa giữa các điện cực ITO và điện cực biến tính GEP/ITO. Đường CV và đường DPV của các điện cực được quét trong dung dịch PBS pH 7,4 chứa UA -50  $\mu\text{M}$ . Quá trình quét CV trong phạm vi điện thế từ -0,2 đến +0,8 V và tốc độ quét là  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Đối với điện cực ITO trần gần như không có phản ứng

với dung dịch chứa UA. Đối với điện cực GPT, trong quá trình quét theo chiều dương, đỉnh pic tại +0,323 V tương ứng với thế oxy hóa của UA. Trong quá trình quét theo chiều âm cũng xuất hiện đỉnh rõ rệt của UA ở 0,264 V phù hợp với các nghiên cứu đã được công bố trước đây [15], điều này thể hiện phần nào khả năng xác định UA tương đối tốt của vật liệu GEP.



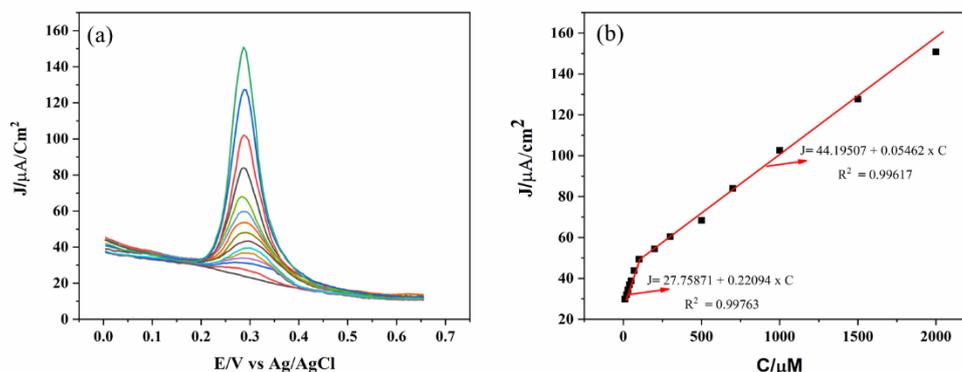
**Hình 4.** Đường CV (a), DPV (b) của điện cực trần ITO và điện cực biến tính GEP/ITO trong dung dịch đệm PBS (pH =7,4) chứa UA- 50  $\mu\text{M}$ . Đường CV (c), DPV (d) của GEP1, GEP2, GEP3 trong dung dịch đệm PBS (pH =7,4) chứa UA- 30  $\mu\text{M}$

Hình 4b cho thấy rằng DPV của điện cực ITO và GEP/ITO trong quá trình quét theo chiều dương nằm trong khoảng từ -0,2 V đến 0,8 V trong đệm PBS (pH 7,4) chứa UA -50  $\mu\text{M}$ . Điện cực ITO gần như không có phản ứng trong quá trình quét dương. Điều này cho thấy điện cực ITO không thể hiện một cách rõ ràng sự nhạy cảm với tác nhân UA. Ngược lại, đường cong DPV của điện cực GEP/ITO cho thấy sự xuất hiện của đỉnh cực đại tại 0,323 V. Điều này cho thấy điện cực GEP/ITO có khả năng phát hiện UA tương đối tốt, phù hợp với các kết quả phân tách đỉnh riêng biệt được quan sát thấy trong quá trình quét CV.

Sử dụng phương pháp CV của các điện cực đối với UA -50  $\mu\text{M}$ , điện thế quét từ -0,2 V đến 0,8 V (Hình 4c) có thể thấy ở cùng nồng độ UA, khi độ dày của điện cực tăng từ GEP1/ITO đến GEP2/ITO thì đỉnh cực đại của dòng điện tăng và từ GEP2/ITO đến GEP3/ITO thì đỉnh cực đại của dòng điện lại giảm. Sử dụng phương pháp DPV của các điện cực trên đối với UA-50  $\mu\text{M}$  và điện thế quét từ -0,2 V đến 0,8 V, kết quả được thể hiện tương tự trong Hình 4d. Kết quả cho thấy đỉnh cực đại dòng điện của GEP2/ITO đều cho giá trị cao nhất. Do đó, GEP2/ITO được chọn làm điện cực tối ưu.

### 3.4. Kết quả xác định UA

DPV được dùng để nghiên cứu khả năng phát hiện và xác định của điện cực GEP/ITO. Trong phương pháp này, nồng độ của UA được thay đổi để xây dựng đường chuẩn (Hình 5). Đường cong DPV của điện cực GEP2/ITO ở các nồng độ UA khác nhau được thể hiện trong Hình 5a. Sự phụ thuộc của mật độ dòng khử vào nồng độ của UA với DPV được minh họa tương ứng trong Hình 5b. Trong Hình 5a có thể thấy, thế điện cực oxy hóa cực đại của UA gần như không thay đổi khi nồng độ của UA tăng lên, cho thấy khả năng đạt được sự phân tách đỉnh rõ rệt.



**Hình 5.** (a) Đường DPV phụ thuộc vào nồng độ của UA trong môi trường đệm PBS pH = 7,4 và (b) đường chuẩn xác định UA trên điện cực biến tính GEP/ITO

Kết quả từ Hình 5b cho thấy: phạm vi tuyến tính cho cảm biến xác định UA có 2 khoảng: khoảng thứ nhất có nồng độ từ là 10–100  $\mu\text{M}$  ( $R^2 = 0,99763$ ), độ nhạy tương ứng là 0,22094 ( $\mu\text{Acm}^{-2}\mu\text{M}^{-1}$ ). Khoảng tuyến tính thứ hai từ 100–2000  $\mu\text{M}$  ( $R^2 = 0,99617$ ), độ nhạy tương ứng là 0,05462 ( $\mu\text{Acm}^{-2}\mu\text{M}^{-1}$ ). Như vậy có thể khẳng định quá trình quét theo thế âm và quét theo thế dương đều cho các kết quả tương đương nhau. Từ Bảng 1 có thể thấy rằng phạm vi tuyến tính và độ nhạy tương đối phù hợp với các công bố của các tác giả khác.

**Bảng 1.** Khả năng phát hiện axit uric của một số cảm biến điện hóa đã được công bố

Vật liệu	Khoảng tuyến tính ( $\mu\text{M}$ )	Giới hạn phát hiện ( $\mu\text{M}$ )	Độ nhạy ( $\mu\text{Acm}^{-2}\mu\text{M}^{-1}$ )	Tài liệu tham khảo
NiO/PANI-Graphene	10-1750	5,00	29,5	[30]
UO <sub>x</sub> /Fc/Cu <sub>2</sub> O/GCE	10-1000	0,0596	1,9	[31]
Uricase/Au-rGO/ITO	50–800	7,32 ± 0,21	86,62 ± 0,19	[32]
UO <sub>x</sub> /EDC:NHS/CZTS/ITO	0–700	0,066	1,838	[33]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> particles	-	0,5937 × 10 <sup>-8</sup>	-	[34]
0.08Co/Uio-66/GCE	5–327,1	0,544	-	[35]

#### 4. Kết luận

Qua nghiên cứu này, nhóm tác giả đã chế tạo thành công vật liệu graphene bằng phương pháp điện hóa plasma. Kết quả phân tích phổ Raman cho thấy vật liệu graphene có cấu trúc khoảng vài lớp nguyên tử, vật liệu chế tạo được có chất lượng tương đối cao, ít có khuyết tật và sai hỏng mạng. Kết quả phân tích ảnh SEM cho thấy vật liệu sau khi chế tạo được thể hiện rõ ràng những đặc điểm của graphene điển hình như có nhiều cấu trúc cuộn, gấp khúc. Nhóm tác giả đã chế tạo thành công điện cực graphene/ITO bằng phương pháp lắng đọng điện di. Kết quả phân tích ảnh SEM và phổ Raman cho thấy vật liệu sau khi điện di lên đế ITO có độ xốp lớn, vẫn giữ được những tính chất đặc trưng của graphene. Kết quả phân tích đặc trưng điện hóa cho thấy cảm biến chế tạo được có khả năng phát hiện và định lượng tương đối tốt UA. Hai khoảng tuyến tính nồng độ lần lượt là 10–100  $\mu\text{M}$  ( $R^2 = 0,99763$ ). Khoảng tuyến tính thứ hai từ 100 – 2000  $\mu\text{M}$  ( $R^2 = 0,99617$ ). Độ nhạy tương ứng với hai khoảng tuyến tính trên lần lượt là 0,22094 ( $\mu\text{Acm}^{-2}\mu\text{M}^{-1}$ ) và 0,05462 ( $\mu\text{Acm}^{-2}\mu\text{M}^{-1}$ ). Nghiên cứu này mong muốn góp phần đưa ra một phương pháp đơn giản, dễ thực hiện, có thể áp dụng rộng rãi nhằm nâng cao chất lượng quá trình sàng lọc, khám chữa các bệnh liên quan tới UA. Vì giới hạn của một đề tài cấp cơ sở nên các nghiên cứu chỉ được thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm. Trong những nghiên cứu tiếp theo, nhóm sẽ tiến hành mở rộng quy mô ứng dụng của cảm biến ra các mẫu thực đồng thời cải tiến, nâng cao độ nhạy, giới hạn phát hiện, khoảng tuyến tính... của cảm biến bằng cách pha tạp các nguyên tố như nitơ vào vật liệu graphene hoặc chế tạo các composite giữa graphene và các oxit kim loại.

**Lời cảm ơn**

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí bởi đề tài cấp cơ sở mã số T2024-07-07 của Trường Đại học Công nghệ Thông tin và Truyền thông – Đại học Thái Nguyên.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES**

- [1] C. Liu, P. Han, Z. Xie, Z. Xu, and D. Wei, "Insights into Ag (I)-catalyzed addition reactions of amino alcohols to electron-deficient olefins: competing mechanisms, role of catalyst, and origin of chemoselectivity," *RSC advances*, vol. 8, no. 70, pp. 40338-40346, 2018.
- [2] J. E. Villa and R. J. Poppi, "A portable SERS method for the determination of uric acid using a paper-based substrate and multivariate curve resolution," *Analyst*, vol. 141, no. 6, pp. 1966-1972, 2016.
- [3] F. Chen, B. Fang, and S. Wang, "A fast and validated HPLC method for simultaneous determination of dopamine, dobutamine, phentolamine, furosemide, and aminophylline in infusion samples and injection formulations," *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, vol. 2021, no. 1, 2021, Art. no. 8821126.
- [4] V. Carrera, E. Sabater, E. Vilanova, and M.A. Sogorb, "A simple and rapid HPLC–MS method for the simultaneous determination of epinephrine, norepinephrine, dopamine and 5-hydroxytryptamine: Application to the secretion of bovine chromaffin cell cultures," *Journal of Chromatography B*, vol. 847, no. 2, pp. 88-94, 2007.
- [5] K. Sasaki and M. Harada, "Dopamine production in the brain is associated with caste-specific morphology and behavior in an artificial intermediate honey bee caste," *PLoS One*, vol. 15, no. 12, 2020, Art. no. e0244140.
- [6] L. Lin, P. Qiu, L. Yang, X. Cao, and L. Jin, "Determination of dopamine in rat striatum by microdialysis and high-performance liquid chromatography with electrochemical detection on a functionalized multi-wall carbon nanotube electrode," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 384, pp. 1308-1313, 2006.
- [7] A. Roychoudhury, K. A. Francis, J. Patel, S. K. Jha, and S. Basu, "A decoupler-free simple paper microchip capillary electrophoresis device for simultaneous detection of dopamine, epinephrine and serotonin," *RSC advances*, vol. 10, no. 43, pp. 25487-25495, 2020.
- [8] S. B. Matt, M. Shivanna, S. Manjunath, M. Siddalinganahalli, and D. M. Siddalingappa, "Electrochemical detection of serotonin using t-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles modified carbon paste electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, no. 15, 2020, Art. no. 155512.
- [9] K. E. Kouadio, O. Kambiré, K. S. Koffi, and L. Ouattara, "Electrochemical oxidation of paracetamol on boron-doped diamond electrode: analytical performance and paracetamol degradation," *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, vol. 11, no. 2, pp. 71-86, 2021.
- [10] D. R. Kumar, M. L. Baynosa, G. Dhakal, and J.-J. Shim, "Sphere-like Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/NiS<sub>2</sub>/MoO<sub>x</sub> composite modified glassy carbon electrode for the electrocatalytic determination of d-penicillamine," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 301, 2020, Art. no. 112447.
- [11] H. Huang, M. Yan, C. Yang, H. He, Q. Jiang, L. Yang, Z. Lu, Z. Sun, X. Xu, and Y. Bando, "Graphene nanoarchitectonics: recent advances in graphene-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 48, 2019, Art. no. 1903415.
- [12] G. Reina, J. M. González-Domínguez, A. Criado, E. Vázquez, A. Bianco, and M. Prato, "Promises, facts and challenges for graphene in biomedical applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 15, pp. 4400-4416, 2017.
- [13] V. Georgakilas, J. N. Tiwari, K. C. Kemp, J. A. Perman, A. B. Bourlinos, K. S. Kim, and R. Zboril, "Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 9, pp. 5464-5519, 2016.
- [14] C.-F. Wang, X.-Y. Sun, M. Su, Y.-P. Wang, and Y.-K. Lv, "Electrochemical biosensors based on antibody, nucleic acid and enzyme functionalized graphene for the detection of disease-related biomolecules," *Analyst*, vol. 145, no. 5, pp. 1550-1562, 2020.
- [15] Q. D. Nguyen, Q. T. Tran, H. C. Pham, V. N. Lam, V. D. Nguyen, N. H. Trinh, and V. T. Dang, "Straightforward method for the electrochemical identification of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid," *Measurement Science and Technology*, vol. 35, no. 5, 2024, Art. no. 055114.
- [16] W.S. Hummers and R.E. Offeman, "Offeman, Preparation of graphitic oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 6, pp. 1339-1339, 1958.

- [17] V. T. Dang, P. O. Phung, T. H. Do, and H. P. Le, "Ultrasonic-assisted cathodic electrochemical discharge for graphene synthesis," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 34, pp. 978-983, 2017.
- [18] A.M. Abdelkader, C. Vallés, A. J. Cooper, I. A. Kinloch, and R. A. W. Dryfe, "Alkali Reduction of Graphene Oxide in Molten Halide Salts: Production of Corrugated Graphene Derivatives for High-Performance Supercapacitors," *ACS Nano*, vol. 8, no. 11, pp. 11225-11233, 2014.
- [19] Z. Liu, K. Suenaga, P. J. F. Harris, and S. Iijima, "Open and Closed Edges of Graphene Layers," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 1, 2009, Art. no. 015501.
- [20] V. T. Dang, L.-J. Li, C.-W. Chu, P.-J. Yen, and K.-H. Wei, "Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets," *RSC Advances*, vol. 4, no. 14, pp. 6946-6949, 2014.
- [21] M. Coros, F. Pogăcean, M.-C. Rosu, C. Socaci, G. Borodi, L. Magerusan, A.R. Biris, and S. Pruneanu, "Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods," *RSC Advances*, vol. 6, no. 4, pp. 2651-2661, 2016.
- [22] V. V. Singh, G. Gupta, A. Batra, A. K. Nigam, M. Boopathi, P. K. Gutch, B. K. Tripathi, A. Srivastava, M. Samuel, G. S. Agarwal, B. Singh, and R. Vijayaraghavan, "Greener Electrochemical Synthesis of High Quality Graphene Nanosheets Directly from Pencil and its SPR Sensing Application," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 11, pp. 2352-2362, 2012.
- [23] G. Wang, B. Wang, J. Park, Y. Wang, B. Sun, and J. Yao, "Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation," *Carbon*, vol. 47, no. 14, pp. 3242-3246, 2009.
- [24] A. J. Cooper, N. R. Wilson, I. A. Kinloch, and R. A. W. Dryfe, "Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations," *Carbon*, vol. 66, pp. 340-350, 2014.
- [25] Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, "Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications," *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, no.10, pp. 2329-2339, 2013.
- [26] M. Coros, F. Pogăcean, M.-C. Roşu, C. Socaci, G. Borodi, L. Mageruşan, A. R. Biriş, and S. Pruneanu, "Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods," *RSC Advances*, vol. 6, no. 4, pp. 2651-2661, 2016.
- [27] T. Lin, J. Chen, H. Bi, D. Wan, F. Huang, X. Xie, and M. Jiang, "Facile and economical exfoliation of graphite for mass production of high-quality graphene sheets," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 3, pp. 500-504, 2013.
- [28] M. Wang, H. Guo, N. Wu, J. Zhang, T. Zhang, B. Liu, Z. Pan, L. Peng, and W. Yang, "A novel triazine-based covalent organic framework combined with AuNPs and reduced graphene oxide as an electrochemical sensing platform for the simultaneous detection of uric acid, dopamine and ascorbic acid," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 634, 2022, Art. no. 127928.
- [29] A. Ambrosi and M. Pumera, "Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications," *Chemistry – A European Journal*, vol. 22, no. 1, pp. 153-159, 2016.
- [30] N. T. K. Nguyen, Y. N. T. Dang, A. H. Nguyen, M. V. Tran, and H. V. Le, "Sciences, Electrochemical sensor for detection of uric acid using screen-printed electrodes modified with NiO/PANI-Graphene," *Science & Technology Development Journal*, vol. 7, no. 4, pp. 2729-2737, 2023.
- [31] Q. Yan, N. Zhi, L. Yang, G. Xu, Q. Feng, Q. Zhang, and S. J. S. R. Sun, "A highly sensitive uric acid electrochemical biosensor based on a nano-cube cuprous oxide/ferrocene/uricase modified glassy carbon electrode," *Scientific Reports*, vol. 10, no.1, 2020, Art. no.10607.
- [32] S. Verma, J. Choudhary, K. P. Singh, P. Chandra, and S. P. Singh, "Uricase grafted nanoconducting matrix based electrochemical biosensor for ultrafast uric acid detection in human serum samples," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 130, pp. 333-341, 2019.
- [33] S. Jain, S. Verma, S. P. Singh, and S. N. J. B. Sharma, "An electrochemical biosensor based on novel butylamine capped CZTS nanoparticles immobilized by uricase for uric acid detection," *Biosens Bioelectron*, vol. 127, pp. 135-141, 2019.
- [34] S. Rajendrachari, H. Arslanoglu, A. Yaras, and S. M. J. A. O. Golabhanvi, "Electrochemical Detection of Uric Acid Based on a Carbon Paste Electrode Modified with Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Recovered from Ore by a Novel Method," *ACS*, vol. 8, no. 49, pp. 46946-46954, 2023.
- [35] T. N. Vo, D. M. Tran, Q. M. Nguyen, T. H. T. Pham, and Q. K. Dinh, "Electrochemical detection of uric acid and xanthine in human urine using the Co/UiO-66 modified glassy carbon electrode," *Springer Nature*, vol. 54, pp. 1-16, 2024.