

KHẢO SÁT HOẠT TÍNH CẢM BIẾN ĐIỆN HÓA FORMALDEHYDE CỦA VẬT LIỆU Cu-OMS-2

Đến tòa soạn 22-07-2024

Trương Nhật Trường^{1,2}, Nguyễn Hoàng Huy^{1,2}, Trịnh Quốc Tân^{1,2}, Phạm Ngọc Thanh Thảo^{1,2}, Nguyễn Trường Sơn^{1,2}, Nguyễn Văn Dũng^{1,2}, Trần Thụy Tuyết Mai^{1,2,*}

¹Khoa Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa, ĐHQG -HCM

²Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh

*E-mail: tuyetmai@hcmut.edu.vn

SUMMARY

EXPLORING THE ELECTROCHEMICAL SENSING CAPABILITY OF Cu-OMS-2 MATERIAL FOR FORMALDEHYDE DETECTION

Formaldehyde (HCHO) is a widely used compound in various industries, including construction, automotive production, and interior decoration fields. However, HCHO is much concerned as a harmful substance that can negatively impact human health, even at low concentrations, in extended periods of exposure. Therefore, the detection of HCHO at low concentrations is crucial. In this study, copper-modified cryptomelane (Cu-OMS-2) was synthesized by reflux method. Cu-OMS-2 electrode exhibited the ability of HCHO detection at a concentration of 1 mM by electrochemical analysis method. A shift in the reduction peak (from -0.6 to 0.0 V) was observed with increase of HCHO concentrations (from 1 to 5 mM). A linear relationship between these two variables was established, described by the equation $y = -0.7023.x + 0.1321$, with a high correlation coefficient ($R^2 = 0.99$). These results demonstrate the potential of Cu-OMS-2 material for the electrochemical detection of HCHO at low concentration.

Keywords: Formaldehyde, Cu-OMS-2, Electrochemical sensor.

1. MỞ ĐẦU

Cryptomelane (OMS-2) là một manganese oxide được tạo thành khi các khối bát diện MnO_6 góp chung cạnh và góp chung góc tạo thành cấu trúc đường hầm 2×2 với kích thước $0,46 \times 0,46 nm$. Thành phần hóa học của OMS-2 là $K[Mn_8O_{16}] \cdot nH_2O$, trong đó các cation Mn^{2+} , Mn^{3+} và Mn^{4+} được sắp xếp ở các vị trí cấu trúc khác nhau, dẫn đến trạng thái oxy hóa trung bình của mangan (average oxidations state of manganese, Mn-AOS) xấp xỉ 3,8 [1]. Do bởi cấu trúc tinh thể đặc biệt, quy trình tổng hợp đơn giản và nguồn tiền chất phổ biến, đã có rất nhiều nghiên cứu sử dụng vật liệu cryptomelane trong đa lĩnh vực

như xúc tác cho quá trình oxy hóa [2], lưu trữ điện năng [3], cảm biến điện hóa [4]. Hiện nay, nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới quan tâm đến việc cải thiện hoạt tính và mở rộng ứng dụng của cryptomelane thông qua việc biến tính cryptomelane với các kim loại chuyển tiếp như đồng [5], thiếc [6], crom [7], Biến tính bề mặt cryptomelane được đánh giá trên cơ sở các nguyên tố kim loại chuyển tiếp này sẽ thay thế một phần cation K^+ trong xoang rãnh của cryptomelane hoặc những nguyên tố này sẽ thay thế một phần nguyên tố mangan trong bát diện MnO_6 của tinh thể cryptomelane [8].

Formaldehyde (HCHO) ở điều kiện

thường là chất khí, không màu, có mùi hăng mạnh. HCHO tan nhanh trong nước tạo thành methylene hydrate ($\text{OH-CH}_2\text{-OH}$) [9]. Nguồn tiêu thụ chính của formaldehyde đến từ các ngành xây dựng, ô tô và đồ nội thất. Hơn nữa, formaldehyde là một hóa chất vô cùng quan trọng trong ngành sản xuất các sản phẩm như linh kiện điện thoại, chip máy tính, ván ép, lốp xe, đồ nội thất, ...[10]. Theo Cơ quan Quản lý An toàn và Sức khỏe Nghề nghiệp Hoa Kỳ (Occupational Safety and Health Administration, OSHA), giới hạn phơi nhiễm cho phép (permissible exposure limit) của formaldehyde ở nơi làm việc là 0,75 ppm trong không khí trên 8 tiếng tiếp xúc và 2 ppm trên 15 phút tiếp xúc. Formaldehyde có thể gây kích ứng hệ miễn dịch ngay khi vừa tiếp xúc (nhiễm độc siêu cấp tính) gây ra hiện tượng đau rất mắt, mũi, cổ họng và ho [11]. Tại Việt Nam, theo quyết định số 3733/2002/QĐ-BYT của Bộ Y tế, nồng độ tối đa cho phép của formaldehyde trong không khí ở nơi làm việc là 0,5 (mg/m^3) trên 8 tiếng tiếp xúc và 1 (mg/m^3) trên từng lần. Để xác định chính xác hàm lượng formaldehyde, nhiều phương pháp đã được áp dụng như sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) [12], sắc ký khí-quang phổ khối (GC-MS)[13], so màu (UV-vis) [14].

Trong nghiên cứu này, cryptomelane biến tính với nguyên tố đồng sẽ được tổng hợp bằng phương pháp hồi lưu nhiệt. Hình thái học và sự phân bố của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu sẽ được nghiên cứu bằng hiển vi điện tử quét (SEM-EDX). Hiệu quả điện hóa và khả năng phát hiện HCHO của vật liệu tổng hợp được sẽ được kiểm tra bằng phương pháp von-ampe vòng (Cyclic Voltammetry).

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất và nguyên liệu

Potassium permanganate (KMnO_4 , $\geq 99,5$

%, Cemaco Vietnam Co., Ltd); Manganese (II) sulfate monohydrate ($\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,5$ %, Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd), nitric acid (HNO_3 98 %, Xilong Scientific Co., Ltd); Copper(II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Xilong Scientific Co., Ltd), dung dịch Nafion 5 % (công ty TNHH Công nghiệp Thương Hải Sanshe, Trung Quốc) được mua và sử dụng trực tiếp và không thông qua quá trình lọc hoặc tinh chế trước khi sử dụng.

2.2 Quy trình tổng hợp Cu-OMS-2

Vật liệu Cu-OMS-2 sẽ được tổng hợp theo phương pháp hồi lưu nhiệt [7]. Hòa tan một lượng xác định $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vào erlen chứa 100 mL dung dịch KMnO_4 (58,9 g/L) thu được dung dịch A. Thêm 3 mL HNO_3 đậm đặc vào 30 mL dung dịch MnSO_4 (262 g/L) thu được dung dịch B. Cho từ từ dung dịch B vào dung dịch A, sau đó lắp hệ thống đun hồi lưu nhiệt, phản ứng ở 100°C trong 24-giờ. Sau phản ứng, sản phẩm thu được đem lọc chân không, rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi nước lọc đạt pH trung tính. Sản phẩm sau đó được sấy qua đêm ở 80°C và được đặt tên là Cu-OMS-2.

2.2 Chế tạo điện cực Cu-OMS-2

Chuẩn bị vật liệu điện cực:

Vật liệu Cu-OMS-2 được phân tán trong cồn tuyệt đối và nước với tỷ lệ (3:1) sao cho nồng độ phân tán là 0,5 g/L. Hỗn hợp, sau đó được xử lý trong bể siêu âm để cải thiện khả năng phân tán, và được đặt tên là hỗn hợp A.

Chuẩn bị điện cực làm việc Cu-OMS-2:

Dùng micropipette hút 10 μL hỗn hợp A và nhỏ lên trên bề mặt điện cực glassy carbon (GCE, đường kính 6 mm). Sau đó 10 μL dung dịch Nafion 0,05 % sẽ được tiếp tục nhỏ thêm lên GCE. Sấy khô điện cực chế tạo trong 30 phút ở 70°C . Sản

phẩm thu được là điện cực làm việc Cu-OMS-2.

2.4 Định danh và hoạt tính

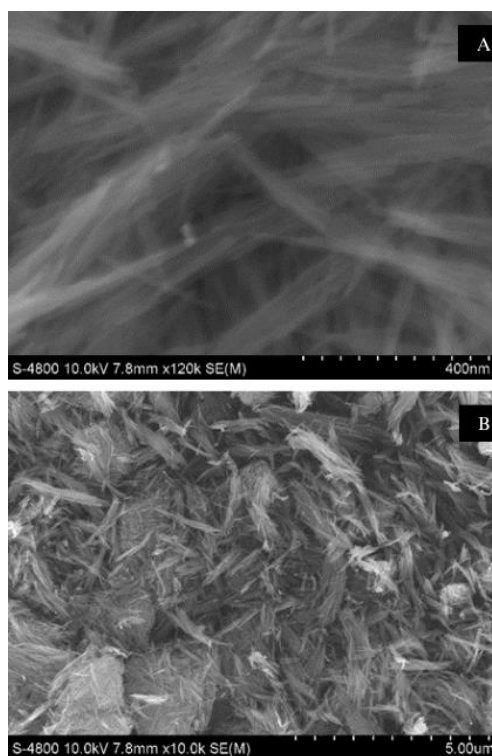
Hình thái học và thành phần của các nguyên tố của vật liệu Cu-OMS-2 sẽ được ghi nhận bằng kính hiển vi điện tử quét, đầu dò EDX (SEM-EDX) và được quan sát trên thiết bị Hitachi S4800 (Nhật Bản). Tính chất điện hóa của vật liệu được khảo sát bằng máy phân tích điện hóa (CHI840B, Trung Quốc), điện cực làm việc là GCE, điện cực đối là điện cực Pt, điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl (bão hòa trong dung dịch KCl 3,0 M) và dung dịch điện ly là NaOH 0,1 M. Phương pháp quét thế dòng với điện thế quét từ -1,0 đến 1,0 V, tốc độ quét 50 mV/s đã được sử dụng để kiểm tra hiệu quả điện hóa và khả năng phát hiện HCHO của Cu-OMS-2. Vị trí đỉnh khử (potensial peak) sẽ được ghi nhận tương ứng với những nồng độ HCHO khác nhau. Mỗi quan hệ giữa vị trí đỉnh khử và nồng độ HCHO sẽ được ghi nhận nhằm đánh giá ảnh hưởng của nồng độ nạp liệu HCHO trong việc thúc đẩy tốc độ khử Mn^{4+} thành Mn^{3+} trên hệ vật liệu Cu/OMS-2.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

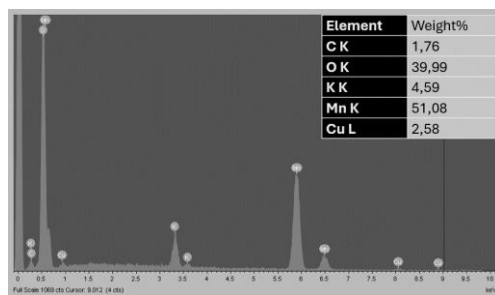
Các hình ảnh SEM của mẫu Cu-OMS-2 cho thấy rằng vật liệu có dạng que nano (Hình 1A). Các que kích thước nano tập hợp thành các khóm cụm được ghi nhận ở Hình 1B. Kết quả phân tích EDX trên mẫu Cu-OMS-2 tổng hợp bằng phương pháp hồi lưu nhiệt ghi nhận đầy đủ các nguyên tố K, Mn, O, Cu cấu thành vật liệu Cu-OMS-2. Thành phần nguyên tố ghi nhận từ EDX cho thấy 51,08 % khối lượng Mn, 39,99 % khối lượng oxy, 4,59 % khối lượng K và 2,58 % khối lượng Cu. Bên cạnh đó một lượng nhỏ carbon cũng được phát hiện từ phân tích EDX (Hình 2).

Hình 3 mô tả đường cong quét thế dòng

(đường CV) của điện cực glassy carbon (GCE) và điện cực Cu-OMS-2.



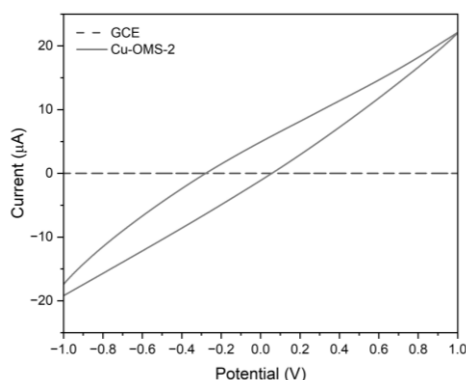
Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu Cu-OMS-2



Hình 2. Phân trăm các nguyên tố và phổ EDX của vật liệu Cu-OMS-2

Vật liệu Cu-OMS-2 đã thể hiện sự cải thiện đáng kể diện tích đường cong CV khi so sánh với vật liệu GCE. Điều này được thể hiện thông qua việc mở rộng đáng kể giá trị diện tích đường cong CV của vật liệu Cu-OMS-2 (39,76 $\mu A.V$). Giá trị này cao hơn gấp 45000 lần khi so sánh với diện tích tương ứng được ghi nhận từ điện cực GCE ($855.10^{-6} \mu A.V$, hình 3). Sự mở rộng đường cong CV khi điện cực GC được phủ bằng vật liệu cryptomelane nanofiber cũng đã được báo cáo bởi Sai-

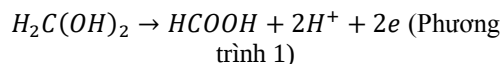
Nan và các cộng sự [15]. Hình 4 thể hiện sự thay đổi đường cong CV khi có mặt HCHO trong dung dịch điện hóa. Đối với GCE, sự hiện diện của HCHO trong dung dịch điện ly không làm thay đổi đáng kể đáng điệu và diện tích đường cong CV (Hình 2A). Kết quả này phù hợp với các công trình nghiên cứu trước đây của Wang và các cộng sự [16], Ejaz và các cộng sự [17]. Người ta đã báo cáo rằng hình dạng và diện tích của đường cong CV được ghi nhận từ GCE không thay đổi đáng kể ngay cả khi tăng nồng độ HCHO trong chất điện ly lên 50 mM. Kết quả hiện tại khẳng định lại vật liệu GC không có khả năng oxy hóa HCHO trong vùng điện thế khảo sát.

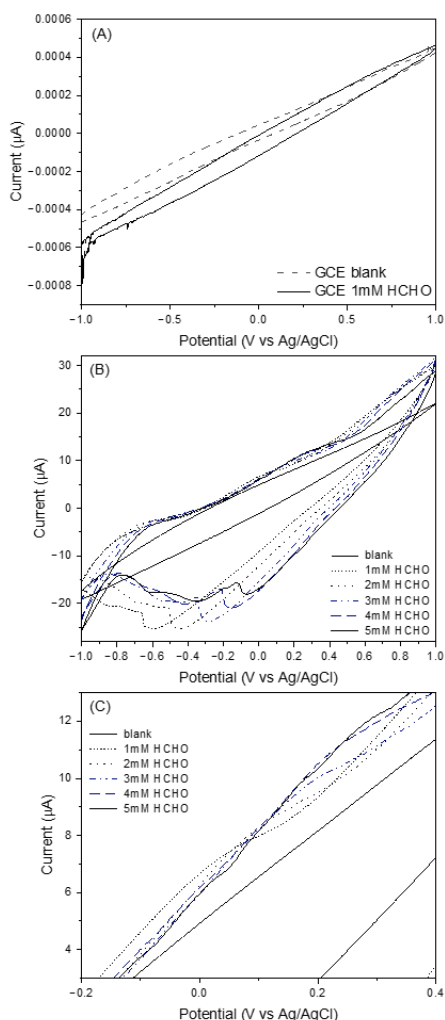


Hình 3. Đường CV của điện cực glassy carbon (GCE) và điện cực Cu-OMS-2, chất điện ly là dung dịch NaOH 0,1 M. Tốc độ quét 50 mV/s

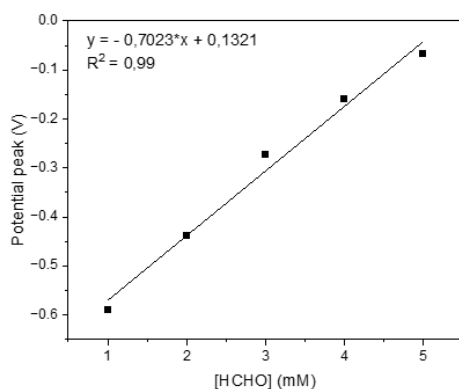
Hình 4B thể hiện sự mở rộng đáng kể vùng diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (electrochemical active surface area, EASA) của vật liệu Cu-OMS-2 khi có sự góp mặt của HCHO trong dung dịch chất điện ly. Khi so sánh với dung dịch điện ly chỉ chứa NaOH 0,1 M, đường cong oxy hóa khi có mặt HCHO trên điện cực làm việc Cu-OMS-2 ghi nhận rõ nét các đỉnh oxy hóa trong vùng từ -1,0 đến -0,4 V, vùng -0,2 đến 0,3 V khi tăng điện thế áp vào từ -1,0 V đến 1,0 V (Hình 4B). Các đỉnh oxy hóa trong vùng từ -1,0 đến -0,4 V liên quan đến hấp phụ của formaldehyde lên bề mặt điện cực Cu-OMS-2. Đỉnh oxy hóa trong vùng điện thế trải rộng từ -0,2 đến 0,3 V liên quan đến quá trình oxy hóa

của mangan hóa trị thấp (Mn^{3+}) lên mangan hóa trị cao đối với bộ khung cryptomelane (Hình 4C). Đối với chiều giảm điện thế áp vào (điện thế giảm từ 1,0 V xuống -1,0 V), đường khử thể hiện rõ nét các đỉnh khử trong vùng điện thế từ -0,1 đến -0,7 V. Bên cạnh đó, tín hiệu điện thế của peak khử này dịch chuyển về phía vùng điện thế dương hơn khi cải thiện nồng độ HCHO từ 1 mM lên 5 mM. Sự dịch chuyển peak khử này phản ánh vai trò tích cực của việc cải thiện nồng độ HCHO trong dung dịch điện ly đến việc thúc đẩy quá trình khử của Mn^{4+} về Mn^{3+} trên bề mặt Cu-OMS-2. Kết quả từ công trình này phù hợp với báo cáo về cơ chế cảm biến điện hóa formaldehyde của vật liệu cấu trúc lớp Na-birnessite khi mà quá trình oxy hóa HCHO là quá trình phóng thích electron và H^+ [18]. Vì vậy ngay cả trong quá trình khử Mn^{4+} về Mn^{3+} , thì quá trình oxy hóa methylene glycol (dạng bền của formaldehyde trong dung dịch) cũng sẽ diễn ra để tạo thành axit formic (Phương trình 1). Hiện tượng này có thể góp phần đẩy nhanh quá trình khử Mn^{4+} về Mn^{3+} . Đối với vật liệu Cu/OMS-2, quá trình khử của cặp oxy hóa khử Mn^{4+}/Mn^{3+} xảy ra dễ dàng hơn khi tăng nồng độ HCHO (hình 4B). Mối quan hệ giữa nồng độ HCHO (x) và vị trí đỉnh khử (y) đã được ghi nhận trong vùng điện thế khảo sát từ 1,0 đến -1,0 V và được mô tả bằng phương trình tuyến tính bậc 1: $y = -0,7023 \cdot x + 0,1321$ với độ tin cậy khá cao $R^2 = 0,99$ (Hình 5). Dữ liệu thực nghiệm phản ánh nồng độ HCHO có vai trò tích cực trong việc cải thiện giảm điện thế khử của quá trình chuyển Mn^{4+} về Mn^{3+} trên bề mặt Cu/OMS-2. Nói cách khác quá trình oxy hóa HCHO đã được ghi nhận khi vật liệu điện cực là Cu/OMS-2. Ngoài ra, kết quả cũng phản ánh sự hiện diện của cặp oxy hóa khử Mn^{3+}/Mn^{4+} trên vật liệu Cu/OMS-2 đã tổng hợp.





Hình 4. Đường cong CV của điện cực glassy carbon (GCE) (A) và đường cong CV của điện cực Cu-OMS-2 (B) ở các nồng độ HCHO khác nhau. Chất điện ly là dung dịch trong NaOH 0,1M. Nhiệt độ khảo sát là nhiệt độ phòng, tốc độ quét 50 mV/s và điện cực so sánh Ag/AgCl (C) Đường oxy hóa trong vùng điện thế -0,2 đến 0,3 V



Hình 5. Mối quan hệ giữa điện thế đỉnh khử và nồng độ HCHO trong dung dịch điện ly

4. KẾT LUẬN

Vật liệu cryptomelane biến tính với Cu (Cu-OMS-2) đã được tổng hợp bằng phương pháp hồi lưu nhiệt. Các que nano cryptomelane với đường kính dao động trong khoảng 18 đến 25 nm; đồng thời sự hiện diện đầy đủ của các nguyên tố K, Mn, O, Cu có trong mẫu tổng hợp Cu-OMS-2 đã được chứng minh thông qua phân tích ảnh chụp SEM và phân tích phần nguyên tố EDX. Vật liệu Cu-OMS-2 có khả năng cải thiện đáng kể khả năng cảm biến điện hóa phát hiện HCHO khi mà diện tích đường cong CV đã được mở rộng từ $855.10^{-6} \mu A \cdot V$ (đối với GCE) sang $39,76 \mu A \cdot V$ (đối với điện cực Cu/OMS-2). Đối với quá trình khử, các đỉnh khử được thể hiện rõ nét trong vùng điện thế -0,1 đến -0,7 V. Vị trí đỉnh khử của cặp oxy hóa khử Mn^{4+}/Mn^{3+} đã dịch chuyển sang vùng điện thế dương hơn khi tăng nồng độ HCHO trong dung dịch điện ly. Mối quan hệ tuyến tính giữa nồng độ HCHO và vị trí đỉnh khử được ghi nhận bằng phương trình $y = -0,7023 \cdot x + 0,1321$ với độ tin cậy khá cao $R^2 = 0,99$. Kết quả này khẳng định trong quá trình khử Mn^{4+} về Mn^{3+} , methylene glycol sẽ tiếp tục bị oxy hóa tạo thành axit formic. Những dữ liệu hiện tại phản ánh vai trò tích cực của vật liệu Cu-OMS-2 trong lĩnh vực cảm biến điện hóa phát hiện HCHO có trong môi trường lỏng; cũng như khẳng định sự tồn tại của cặp oxy hóa khử Mn^{3+}/Mn^{4+} trên hệ vật liệu Cu/OMS-2 đã được thiết kế.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số: **B2023-20-21**. Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM đã hỗ trợ cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lemus, M. A., López, T., Recillas, S., Frías, D. M., Montes, M., Delgado, J. J., Centeno, M. A., and Odriozola, J. A.,

- (2008), Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Using Nanocrystalline Cryptomelane Composite Catalysts., *J Mol Catal A Chem*, **281**(1–2), pp. 107–112.
- [2] Hernández, W. Y., Centeno, M. A., Ivanova, S., Eloy, P., Gaigneaux, E. M., and Odriozola, J. A., (2012), Cu-Modified Cryptomelane Oxide as Active Catalyst for CO Oxidation Reactions., *Appl Catal B*, **123–124**, pp. 27–35.
- [3] Li, Y., Li, J., Xie, H., Yang, F., and Zhou, Y., (2017), Structural and Electrochemical Performances of α -MnO₂ Doped with Tin for Supercapacitors., *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **32**(2), pp. 237–244.
- [4] Lin, Y., Cui, X., and Li, L., (2005), Low-Potential Amperometric Determination of Hydrogen Peroxide with a Carbon Paste Electrode Modified with Nanostructured Cryptomelane-Type Manganese Oxides., *Electrochem commun*, **7**(2), pp. 166–172.
- [5] Li, Y., Fan, Z., Shi, J., Liu, Z., Zhou, J., and Shangguan, W., (2015), Modified Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves M'-OMS-2 (M' = Co,Ce,Cu) as Catalysts in Post Plasma-Catalysis for Acetaldehyde Degradation., *Catal Today*, **256**, pp. 178–185.
- [6] Sun, M., Ye, F., Lan, B., Yu, L., Cheng, X., Liu, S., and Zhang, X., (2012), One-Step Hydrothermal Synthesis of Sn-Doped OMS-2 and Their Electrochemical Performance., *Int J Electrochem Sci*, **7**(10), pp. 9278–9289.
- [7] Trần Thụy Tuyết Mai, Lê Thị Phương, Trần Trọng Phú, Lâm Hoa Hùng, Nguyễn Quang Long, Nguyễn Văn Dũng, và Đặng Bảo Trung, (2021). Chromium-Doped Cryptomelane: Mn-O Debilitation and Reactive Enhancement in Formaldehyde Abatement. *Materials Letters*, **305**, p. 130777.
- [8] Stelmachowski, P., Legutko, P., Jakubek, T., and Kotarba, A., (2018), Phase Evolution and Electronic Properties of Cryptomelane Nanorods., *J Alloys Compd*, **767**, pp. 592–599.
- [9] Kiernan, J. A., (2000), Formaldehyde, Formalin, Paraformaldehyde And Glutaraldehyde: What They Are And What They Do., *Micros Today*, **8**(1), pp. 8–13.
- [10] Kowatsch, S., (2010), Formaldehyde., *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 25–40.
- [11] Occupational Safety and Health Administration, (2011), Formaldehyde. Accessed: Jul. 01, 2024. [Online]. Available: www.osha.gov.
- [12] Wahed, P., Razzaq, Md. A., Dharmapuri, S., and Corrales, M., (2016), Determination of Formaldehyde in Food and Feed by an In-House Validated HPLC Method., *Food Chem*, **202**, pp. 476–483.
- [13] Bianchi, F., Careri, M., Musci, M., and Mangia, A., (2007), Fish and Food Safety: Determination of Formaldehyde in 12 Fish Species by SPME Extraction and GC–MS Analysis., *Food Chem*, **100**(3), pp. 1049–1053.
- [14] Thepchuay, Y., Chairit, W., Saengsane, N., Porrawatkul, P., and Pimsen, R., (2022), Simple and Green Colorimetric Method for the Detection of Formaldehyde in Vegetable Samples., *Journal of Food Composition and Analysis*, **111**, p. 104623.
- [15] Sai-Nan, H., Cai-Yuan, H., Ge, X., and Hua-Jun, Z., (2012), Hydrothermal Synthesis and Amperometric Determination of Hydrogen Peroxide of Highly-Dispersed MnO₂ Nanofibers., *Acta Physico-Chimica Sinica*, **28**(03), pp. 630–634.
- [16] Wang, Q., Zheng, J., and Zhang, H., (2012), A Novel Formaldehyde Sensor Containing AgPd Alloy Nanoparticles Electrodeposited on an Ionic Liquid–Chitosan Composite Film., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **674**, pp. 1–6.

- [17] Ejaz, A., Joo, Y., Cho, J. C., Choi, J. M., Kim, J. Y., Lee, S., and Jeon, S., (2018), Synthesis and Catalytic Activity of Ag Nanoparticles Dispersed on Nitrogen-Doped GOPx toward Direct Electrooxidation of Formaldehyde., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **813**, pp. 31–38.
- [18] Yamaguchi, R., Sato, A., Iwai, S., Tomono, K., and Nakayama, M., (2013), A Novel Formaldehyde Sensor Based on the Pseudocapacitive Catalysis of Birnessite., *Electrochem commun*, **29**, pp. 55–58.