

CẢM BIẾN ĐIỆN HÓA PANi-CNTs CHỨC NĂNG HÓA XÚC TÁC NiO ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH NHANH METHANOL TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến tòa soạn 23-03-2021

Phạm Thị Năm, Nguyễn Thị Thơm, Nguyễn Thị Thu Trang, Trần Đại Lâm
Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Nguyễn Thị Kim Ngân, Lê Viết Hải, Nguyễn Thái Hoàng, Huỳnh Lê Thanh Nguyên
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

SUMMARY

ELECTROCHEMICAL SENSOR OF PANi-CNTs COMBINED WITH NiO FOR RAPID ANALYSIS OF METHANOL IN WATER

Rapid analysis of methanol content in food, especially alcoholic beverages, is currently gaining many attentions. In this study, the Fluorine-doped tin oxide (FTO) electrode which was modified with nanocomposite of polyaniline-carbon nanotubes (PANi-CNTs) and electrochemically functionalized with NiO catalyst was employed to detect methanol in aqueous environment. The morphology and structure of as-prepared material were analyzed using FESEM, FTIR, and Raman techniques. The results showed that the FTO/PANi-CNTs/NiO electrode has good catalytic activity with methanol in alkaline environment. The sensor has a linear range of 200 to 500 mM, detection limit of 10 mM ($S/N = 3$), sensitivity of $0.0004 \text{ mA} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, and high selectivity with methanol.

Key words: nanocomposite, polyaniline - carbon nanotubes (PANi-CNTs), electrochemical sensor, catalytic analysis of methanol.

1. GIỚI THIỆU

Methanol tan tốt trong nước và là nguyên nhân chính gây ngộ độc rượu bia trong thời gian qua tại Việt Nam, đặc biệt là đồ uống có cồn tồn tại lượng methanol cao cần được kiểm soát [1, 2]. Vì vậy, phân tích methanol trong môi trường lỏng, đặc biệt là trong nước là nhu cầu thiết yếu hiện nay. Phương pháp phân tích hóa lý như sắc ký khí (GC), sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) có độ chính xác cao nhưng đòi hỏi thời gian phân tích lâu và trang thiết bị tốn kém. Các bộ kit methanol hoạt động theo nguyên lý oxi hóa methanol thành formaldehyd bằng KMnO_4 và hiện màu với thuốc thử acid chromotropic (màu hồng tím) đòi hỏi hàm lượng methanol cao và chỉ cho kết quả định tính. Phát triển cảm biến cho phép phân tích nhanh và có chi phí thấp đã

và đang thu hút quan tâm nghiên cứu hiện nay trên thế giới [2-6].

Gần đây, nhiều nghiên cứu tập trung vào phát triển các cảm biến điện hóa và cảm biến sinh học trên cơ sở nano compozit của polyme dẫn và oxit kim loại. Do các polyme dẫn như polyaniline (PANi), polythiophene (PTh) và polypyrrole (PPy) có tính ổn định nhiệt- hóa học cao, khả năng dẫn truyền điện tích và độ dẫn điện tốt [7-10], còn các oxit kim loại như NiO, ZnO, TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 ... cấu trúc nano có tính ổn định hóa học, dễ chế tạo, kích thước có thể kiểm soát, đặc tính xúc tác tuyệt vời và động học chuyển điện tử thuận lợi [11-13].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển cảm biến điện hóa trên cơ sở vật liệu polymer dẫn polyaniline (PANi) phủ trên điện cực thủy tinh dẫn (FTO) bằng phương pháp điện hóa và

chức năng hóa bề mặt với xúc tác NiO bằng phương pháp điện hóa. Cảm biến có độ chọn lọc cao đối với methanol trong môi trường nước và có triển vọng ứng dụng trong chế tạo cảm biến điện hóa phân tích trực tiếp methanol trong thực phẩm.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, vật liệu

Isopropyl alcohol ($\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, IPA, > 90%), Sodium hydroxide (NaOH), Acid Sulfuric (H_2SO_4 , 98%), Carbon nano tubes (CNTs, > 99%, dài 20 μm , đường kính trong $\sim 5\text{nm}$, đường kính ngoài 6~14 nm), Aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 99,9%), Nickel (II) chloride hexahydrate ($\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, >98%), Potassium chloride (KCl, 99%), Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%), Methanol (CH_3OH , 98%) được cung cấp bởi Công ty Sigma-Aldrich (Đức), điện cực thủy tinh dẫn FTO ((TEC8, $8\ \Omega\ \text{cm}^{-2}$, $10 \times 50 \times 2,2\ \text{mm}$,) được mua từ Công ty Dyesol (Úc).

2.2. Các phương pháp phân tích

Các thí nghiệm điện hóa được tiến hành trên thiết bị Gamry Interface 1010T (Mỹ). Hình thái học bề mặt màng PANi-CNTs trước và sau khi biến tính NiO được phân tích bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) sử dụng thiết bị JSM-6480LV (Jeol, Nhật Bản). Cấu trúc vật liệu được phân tích bằng các kỹ thuật FT-IR (Microscope Lumos, Bruker – Đức); Raman (Labram 300, Jobin Yvon- Anh Quốc).

2.3. Chế tạo cảm biến

2.3.1. Tổng hợp màng PANi-CNTs trên bề mặt điện cực FTO

Màng PANi-CNTs được tổng hợp trên bề mặt điện cực FTO bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) trong dung dịch điện ly chứa 0,1 M aniline, 0,3 mg CNTs được hoà tan – phân tán trong dung dịch H_2SO_4 0,5M trong dung môi IPA:H₂O (tỉ lệ 1:1 v/v), khoảng thế quét từ - 0,5 V đến 1,3 V, tốc độ quét 30 mV/s, 10 chu kỳ với hệ 3 điện cực gồm điện cực làm việc (WE) FTO, điện cực so sánh (RE) Ag/AgCl (KCl 3,5 M) và điện cực đối (CE) lưới platin.

Bề mặt điện cực sau khi phủ PANi-CNTs (ký hiệu FTO/PANi-CNTs) được rửa lại ba lần với ethanol nhằm loại bỏ hoàn toàn các monomer và oligomer, để khô tự nhiên và bảo quản ở

nhệt độ phòng trước khi chức năng hóa với xúc tác NiO.

2.3.2. Biến tính bề mặt điện cực FTO/PANi-CNTs

Bề mặt điện cực FTO/PANi-CNTs được chức năng hóa với xúc tác NiO bằng phương pháp CV theo quy trình hai bước: (i) Kết tủa Ni lên bề mặt điện cực FTO/PANi-CNTs bằng phản ứng khử Ni^{2+} từ hỗn hợp dung dịch muối $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ 0,025 M và 0,1 M, khoảng thế quét - 0,9 đến - 0,3 V, tốc độ quét 100 mV/s, 20 chu kỳ; (ii) Oxi hoá các kim loại Ni này thành NiO trong dung dịch NaOH 1M, khoảng thế quét 0 đến 0,8 V, tốc độ quét 50 mV/s, 5 chu kỳ. Điện cực sau chức năng hóa xúc tác (ký hiệu FTO/PANi-CNTs/NiO) được rửa ba lần với ethanol và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

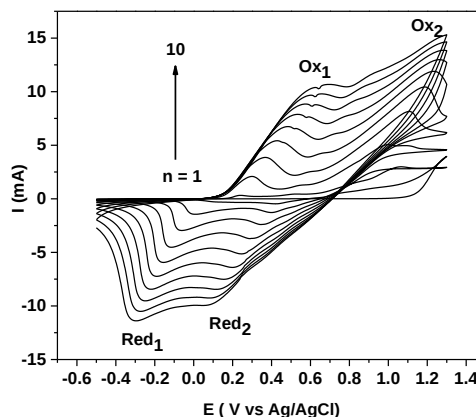
2.4. Khả năng phát hiện methanol

Điện cực FTO/PANi-CNTs/NiO được đánh giá khả năng phát hiện methanol trong dung dịch NaOH 0,1M bằng phương pháp CV với khoảng thế quét từ 0 V đến 0,8 V, tốc độ quét 100 mV/s. Các đặc trưng của cảm biến gồm giới hạn phát hiện, vùng tuyến tính, độ chọn lọc được xác định bằng phương pháp dòng – thời (CA). Các chất ethanol, IPA, acetone được sử dụng để kiểm tra độ chọn lọc của cảm biến.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết tủa điện hóa màng PANi-CNTs lên điện cực FTO

Đường CV đặc trưng cho quá trình hình thành màng PANi trên điện cực FTO được trình bày ở hình 1.



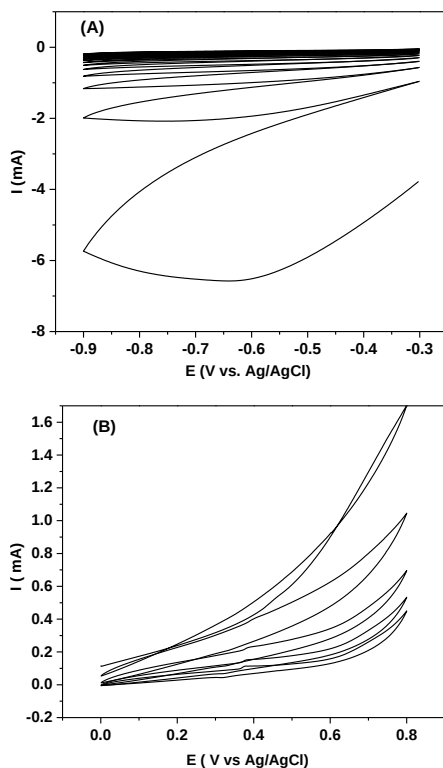
Hình 1. Đường CV quá trình kết tủa màng PANi, tốc độ quét thế 30 mV/s, 10 chu kỳ

Kết quả tại chu kỳ 1 thể hiện rõ các pic đặc trưng cho quá trình oxi hóa anilin thành

polyaniline và các pic đặc trưng cho các trạng thái oxi hoá – khử của sản phẩm PANi với hai pic oxi hoá tại Ox_1 , Ox_2 và hai pic khử tại Red_1 , Red_2 . Ngoài ra, khi tăng số chu kỳ quét, pic oxi hóa càng dịch về phía thế dương, pic khử càng dịch về phía thế âm và cường độ pic tăng cho thấy có sự hình thành màng PANi lên đế FTO [11, 14]. Kết thúc phản ứng, bề mặt điện cực FTO xuất hiện lớp phủ màu xanh đặc trưng của PANi.

3.2. Chức năng hóa bề mặt màng PANi-CNTs với xúc tác NiO

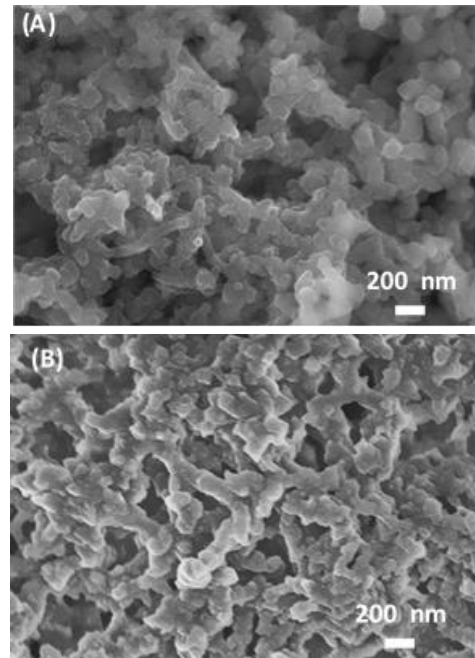
Đồ thị CV quá trình kết tủa và oxi hóa Ni trên bề mặt màng PANi được trình bày trên hình 2. Đồ thị CV cho thấy pic khử có cường độ lớn ở vùng thế từ $-0,3$ V đến $-0,9$ V trong chu kỳ đầu và giảm dần trong các chu kỳ tiếp theo đặc trưng cho phản ứng khử ion Ni^{2+} thành Ni (hình 2A). Phản ứng oxi hóa điện hóa Ni trong môi trường kiềm không cho pic đặc trưng. Tuy nhiên cường độ pic oxi hóa giảm dần theo số chu kỳ quét thế (hình 2B).



Hình 2. Đường CV quá trình kết tủa Ni lên màng PANi từ dung dịch $NiCl_2.6H_2O$ 0,025 M và KCl 0,1 M, tốc độ 100 mV/s, 20 chu kỳ (A) và oxi hóa Ni thành NiO trong dung dịch NaOH 1M, tốc độ quét thế 50 mV/s, 5 chu kỳ

3.3. Đặc trưng hình thái học và cấu trúc màng PANi-CNTs trước và sau khi mang NiO

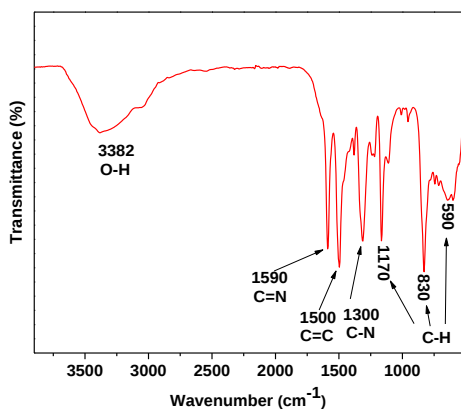
Kết quả phân tích hình ảnh FE-SEM cho thấy màng PANi-CNTs hình thành trên đế FTO có dạng sợi kích thước 100 nm đan xen lẫn nhau tạo thành bề mặt có độ gồ ghề cao (hình 3A). Màng PANi sau khi chức năng hóa với NiO vẫn giữ được hình thái cấu trúc ban đầu. Tuy nhiên bề mặt màng hình thành thêm lớp phủ làm cho sợi PANi có kích thước lớn hơn, các điểm giao nhau giữa các sợi PANi bị che lấp một phần do sự hình thành lớp phủ NiO (hình 3B).



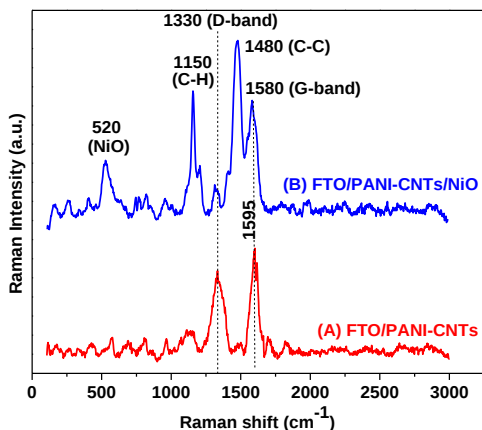
Hình 3. Ảnh FESEM bề mặt màng PANi – CNTs trên đế FTO trước (A) và sau khi mang xúc tác NiO (B)

Phổ FTIR của màng PANi-CNTs (hình 4) xuất hiện các pic đặc trưng của PANi tại các số sóng 3382 cm^{-1} (dao động N-H), 1590 cm^{-1} (dao động C=N), 1500 cm^{-1} dao động C=C), 1300 cm^{-1} (dao động C=N), 1170 , 830 và 590 cm^{-1} (dao động C-H) [15, 16]. Kết quả phân tích phổ Raman cho thấy màng PANi-CNTs xuất hiện các pic đặc trưng cho vật liệu CNTs ở số sóng 1330 cm^{-1} (D-band) và 1580 cm^{-1} (G-band) [12]. Ngoài ra, phổ Raman cũng xuất hiện các dao động C-H và C-C ở số sóng 1150 và 1480 cm^{-1} đặc trưng cho PANi. Màng sau

khí chức năng với NiO xuất hiện pic 520 cm^{-1} đặc trưng cho sản phẩm NiO [12, 13] (hình 5).



Hình 4. Phổ FTIR màng PANi-CNTs trên đế FTO

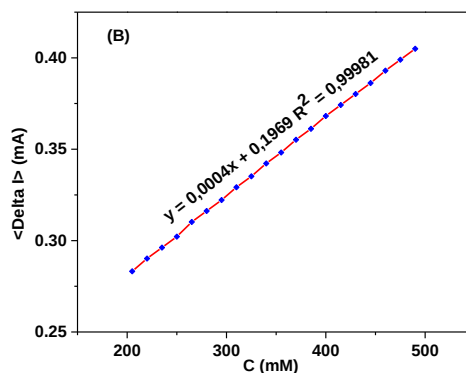
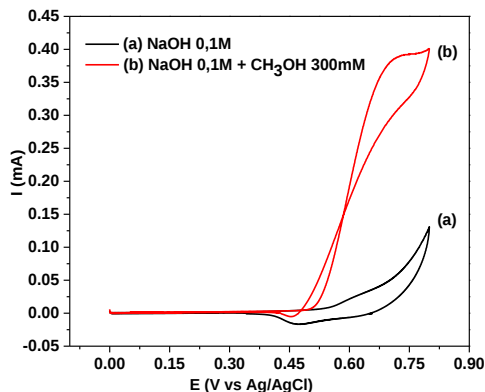


Hình 5. Phổ Raman màng PANi-CNTs trên đế FTO trước (A) và sau khi mang xúc tác NiO (B). Từ các kết quả phân tích hình thái và cấu trúc, có thể khẳng định màng composite PANi-CNTs đã được phủ thành công lên bề mặt đế FTO và bề mặt màng đã được chức năng hóa thành công với xúc tác NiO.

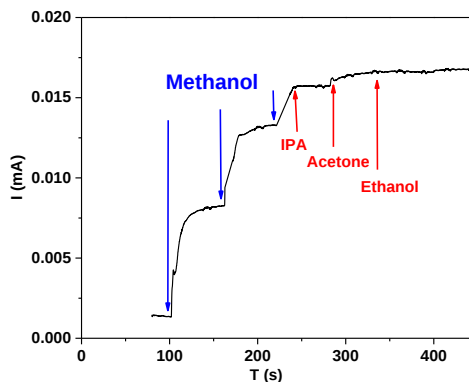
3.4. Khả năng phát hiện methanol của điện cực

Hoạt tính xúc tác của điện cực FTO/PANI-CNTs/NiO đối với phản ứng oxy hóa methanol được khảo sát trong khoảng thế quét từ 0 V đến 0,8 V với nồng độ methanol 300 mM trong dung dịch NaOH 0,1 M, tốc độ quét 100 mV/s. Kết quả đường CV cho thấy, so với dung dịch nền NaOH, đồ thị CV xuất hiện mũi oxy hóa methanol trong vùng thế 0,5 đến 0,8 V khi thêm methanol 300 mM. Điều này chứng tỏ điện cực có hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng oxy hóa methanol và có thể dùng làm đầu dò điện hóa trong phát hiện methanol. Kết quả

khảo sát cho thấy vùng tuyến tính của cảm biến nằm trong khoảng nồng độ 200 đến 500 mM (hình 6). Cảm biến có độ nhạy cao 0,0004 $\text{mA} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, giới hạn phát hiện đạt 10 mM và có độ chọn lọc cao đối với methanol (hình 7).



Hình 6. Đồ thị CV điện cực FTO/PANI-CNTs/NiO trong dung dịch NaOH 0,1M có và không có 300 mM methanol (A) và đường tuyến tính thiết lập giữa nồng độ và tín hiệu đo của cảm biến (B)



Hình 7. Kết quả kiểm tra độ chọn lọc của cảm biến bằng phép đo CA khi cho lần lượt 25 mM methanol (ba lần) và 50 mM các chất gây nhiễu IPA, acetone, ethanol ở điện thế 0,5 V

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công cảm biến điện hóa trên cơ sở điện cực FTO biến tính nano composite PANi-CNTs và mang xúc tác NiO. Kết quả phân tích cho thấy lớp phủ composite hình thành dạng sợi che phủ hoàn toàn bề mặt đế FTO. Xúc tác NiO được mang lên bề mặt lớp phủ PANi-CNTs. Điện cực FTO/PANi-CNTs/NiO có hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng oxy hóa trực tiếp methanol với pic oxy hóa trong vùng thế 0,5 V đến 0,8 V. Cảm biến có vùng tuyến tính từ 200 đến 500 mM, độ chọn lọc, độ nhạy cao và giới hạn phát hiện thấp đối với methanol. Điện cực FTO/PANi-CNTs/NiO có triển vọng trong phát triển thiết bị cảm biến điện hóa cho phân tích methanol trong môi trường nước nói chung và trong đồ uống nói riêng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh thông qua đề tài với hợp đồng số 114/2019/HĐ-QPTKHCN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Amir Mahmoud Makin Adam, Min Deng, Aimei Zhu, Qiugen Zhang, Qinglin Liu, Facile one-step room temperature synthesis of PdAg nanocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes towards electro-oxidation of methanol and ethanol, *Electrochimica Acta*, **339**, (2020), 135925.
- [2] Ziba Karimia, Mojtaba Shamsipur, Mahmoud Amouzadeh Tabrizic, Sadegh Rostamnia, A highly sensitive electrochemical sensor for the determination of methanol based on PdNPs@SBA-15-PrEn modified electrode, *Analytical Biochemistry*, **548**, (2018), 32-37.
- [3] M.S. Lee, J. Sohn, J. Shim, W.M. Lee, Miniaturized electrochemical methanol sensor without gas diffusion backings, *Sensor. Actuator. B Chem.*, **124**, (2007), 323-328.
- [4] M.M. Barsan, C.M.A. Brett, An alcohol oxidase biosensor using PNR redox mediator at carbon film electrodes, *Talanta*, **74**, (2008), 1505-1510.
- [5] M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. Maspoch, M. Porcel, Simultaneous enzymatic spectrophotometric determination of ethanol and methanol by use of artificial neural networks for calibration, *Anal. Chim. Acta*, **398**, (1999), 83-92.
- [6] C. Almuzara, O. Cos, M. Baeza, D. Gabriel, F. Valero, Methanol determination in *Pichia pastoris* cultures by flow injection analysis, *Biotechnol. Lett.*, **24**, (2002), 413-417.
- [7] Farid A. Harraz, M. Faisal, Mohammed Jalalah, A.A. Almadiy, S.A. Al-Sayari, M.S. Al-Assiri, Conducting polythiophene/ α -Fe₂O₃ nanocomposite for efficient methanol electrochemical sensor, *Applied Surface Science*, **508**, (2020), 145226.
- [8] Y. Li, H. Zhao, H. Ban, M. Yang, Composites of Fe₂O₃ nanosheets with polyaniline: preparation, gas sensing properties and sensing mechanism, *Sens. Actuat. B*, **245**, (2017) 34-43.
- [9] F.A. Harraz, M.S. Salim, T. Sakka, Y.H. Ogata, Hybrid nanostructure of polypyrrole and porous silicon prepared by galvanostatic technique, *Electrochim. Acta*, **53**, (2008), 3734-3740.
- [10] D.W. Hatchett, M. Josowicz, Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials, *Chem. Rev.*, **108**, (2008) 746-769
- [11] K. Ghanbari and Z. Babaei, Fabrication and characterization of non-enzymatic glucose sensor based on ternary NiO/CuO/polyaniline nanocomposite, *Analytical Biochemistry*, **498**, (2016), 37-46.
- [12] Z. Qiu, D. He, Y. Wang, X. Zhao, W. Zhao, and H. Wu, High performance asymmetric supercapacitors with ultrahigh energy density based on hierarchical carbon nanotubes@NiO core-shell nanosheets and defect-introduced graphene sheets with hole structure, *RSC Advance*, **7**, (2017), 7843-7856.
- [13] C. Mrabet, M. Ben Amor, A. Boukhachem, M. Amlouk, T. Manoubi, Physical properties of La-doped NiO sprayed thin films for optoelectronic and sensor applications, *Ceramics International*, **42**(5), (2016), 5963-5978.
- [14] M. A. Deshmukh, M. Gicevicius, A. Ramanaviciene, M. D. Shirsat, R. Viter, and A. Ramanavicius, Hybrid electrochemical/electrochromic Cu(II) ion sensor prototype based on PANI/ITO-electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **248**, (2017), 527-535.
- [15] Q. Qin, J. Tao, and Y. Yang, Preparation and characterization of polyaniline film on stainless steel by electrochemical polymerization as a counter electrode of DSSC, *Synthetic Metals*, **160**(11-12), (2010), 1167-1172.
- [16] N. D. Nam, J. G. Kim, Y. J. Lee, and Y. K. Son, Effect of thermal treatment on the corrosion resistance of polyaniline in H₂SO₄-HF acid mixture solution, *Corrosion Science*, **51**(12), (2009), 3007-3013.