

# Vai trò của GO trong tăng cường hoạt tính xúc tác của vật liệu nano tổ hợp $\text{MnO}_2$ -GO cho cảm biến đo màu

Phạm Thị Hiền, Ngô Thị Quỳnh Trang, Nguyễn Thị Đào, Vũ Thị Hương Mai,  
Tô Đạo Cường, Ngô Xuân Đình, Hoàng Văn Tuấn\*

*Viện Nghiên cứu Nano, Trường Đại học Phenikaa, phường Dương Nội, Hà Nội, Việt Nam*

Ngày nhận bài 30/8/2024; ngày chuyển phản biện 6/9/2024; ngày nhận phản biện 20/9/2024; ngày chấp nhận đăng 25/9/2024

## Tóm tắt:

Graphene ôxít (GO) với diện tích bề mặt riêng lớn và độ linh động điện tích cao được biết đến như một vật liệu nano chức năng quan trọng, đặc biệt trong phát triển các loại vật liệu xúc tác mới. Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp  $\text{MnO}_2$ -GO được tổng hợp nhằm đánh giá vai trò của GO trong việc tăng cường hoạt tính xúc tác của  $\text{MnO}_2$ . Kết quả cho thấy, sự hiện diện của GO không chỉ giúp các hạt nano  $\text{MnO}_2$  phân bố đồng đều hơn mà còn làm tăng đáng kể diện tích bề mặt hoạt hóa (1,162 lần) và tốc độ chuyển điện tích qua bề mặt điện cực (2,5 lần) so với  $\text{MnO}_2$ . Trong khảo sát phản ứng oxy hóa cơ chất 3,3,5,5-tetramethylbenzidine (TMB), vật liệu  $\text{MnO}_2$ -GO thể hiện cường độ hấp thụ tại 450 nm cao gấp 5,82 lần so với  $\text{MnO}_2$ , kèm theo sự thay đổi màu sắc rõ rệt từ xanh lam sang vàng. Sự gia tăng này chứng tỏ GO đóng vai trò trung gian hiệu quả trong quá trình truyền electron, giúp tăng khả năng xúc tác của vật liệu. Các kết quả thu được cho thấy vật liệu nano tổ hợp  $\text{MnO}_2$ -GO hứa hẹn là ứng cử viên tiềm năng cho ứng dụng cảm biến đo màu.

Từ khóa: đo màu, graphene ôxít,  $\text{MnO}_2$ , nanozyme, xúc tác.

Chỉ số phân loại: 2.5, 2.9

## Assessing the role of GO in enhancing the catalytic activity of $\text{MnO}_2$ -GO nanomaterials in colorimetric sensors

Thi Hien Pham, Thi Quynh Trang Ngo, Thi Dao Nguyen, Thi Huong Mai Vu,  
Dao Cuong To, Xuan Dinh Ngo, Van Tuan Hoang\*

*Phenikaa University Nano Institute (PHENA), Phenikaa University, Duong Noi Ward, Hanoi, Vietnam*

Received 30 August 2024; revised 20 September 2024; accepted 25 September 2024

## Abstract:

Graphene oxide (GO) has been regarded as an important component in functional materials, particularly for developing a variety of catalysts due to its large specific surface area and high charge mobility. In this article,  $\text{MnO}_2$ -GO nanomaterial was successfully synthesised using a chemical method to investigate the impact of GO on its catalytic activity. The results demonstrated that the presence of GO not only facilitated the uniform dispersion of  $\text{MnO}_2$  nanoparticles on its surface but also significantly increased the electrochemically active surface area (by 1.162-fold) and the charge transfer rate (by 2.5-fold) compared to pure  $\text{MnO}_2$ . The results of catalytic activity evaluation, assessed through the oxidation of 3,3,5,5-tetramethylbenzidine (TMB), revealed that the  $\text{MnO}_2$ -GO nanomaterial exhibited much higher catalytic efficiency. Specifically, the absorbance peak at 450 nm for the  $\text{MnO}_2$ -GO-TMB system was 5.82 times higher than that of  $\text{MnO}_2$ -TMB system, accompanied by a distinct color change from blue to yellow, which was easily observable by the naked eye. The obtained results suggest that the  $\text{MnO}_2$ -GO nanomaterial is a promising candidate for colorimetric sensor applications.

Keywords: catalysis, colorimetric, graphene oxide,  $\text{MnO}_2$ , nanozymes.

Classification numbers: 2.5, 2.9

\*Tác giả liên hệ: Email: tuan.hoangvan@phenikaa-uni.edu.vn

## 1. Đặt vấn đề

Ngày nay, với sự gia tăng nhu cầu vật liệu thông minh cho nhiều ứng dụng liên ngành dẫn đến sự phát triển một cách mạnh mẽ trong lĩnh vực nghiên cứu về vật liệu mới và công nghệ nano. Vật liệu nano ôxit kim loại chuyển tiếp như  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  hay  $\text{WO}_3$  đã nhận được sự quan tâm đáng kể trong những năm gần đây do chúng có nhiều đặc tính quý báu có liên quan đến sự thay đổi cấu trúc lớp, bề mặt và hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như quang điện tử, xúc tác, y sinh và năng lượng [1, 2].

Trong số các vật liệu trên,  $\text{MnO}_2$  đã và đang nhận được sự quan tâm lớn của các nhà nghiên cứu trong những năm gần đây do sở hữu nhiều đặc tính ưu việt. Về mặt cấu trúc,  $\text{MnO}_2$  có thể tồn tại ở nhiều hình dạng cấu trúc nano khác nhau như dạng thanh, dạng hạt, dạng dây, dạng tấm (2D)... [1]. Một trong những đặc tính độc đáo của vật liệu  $\text{MnO}_2$  đó là hoạt tính xúc tác mạnh giống như một enzyme tự nhiên.  $\text{MnO}_2$  có khả năng kết hợp với một số cơ chất như TMB (3,3',5,5'-tetramethylbenzidine), OPD (o-phenylenediamine), DAB (diazaminobenzene) để tạo ra một phản ứng màu [3-5]. Do vậy vật liệu nano  $\text{MnO}_2$  được gọi là một “enzyme nhân tạo” hay “nanozyme”. Dựa vào thuộc tính thú vị này, vật liệu  $\text{MnO}_2$  2D đã được một số nhóm nghiên cứu báo cáo về khả năng ứng dụng cho cảm biến đo màu nhằm phát hiện nhiều chất ô nhiễm như ion kim loại nặng, các chất hữu cơ khối lượng phân tử nhỏ [6, 7]. Trong kỹ thuật cảm biến này,  $\text{MnO}_2$  được sử dụng để oxy hóa dung dịch TMB không màu thành dung dịch có màu xanh lục, xanh lam hoặc vàng với các bước sóng và giá trị hấp thụ khác nhau. Sự có mặt của các chất ô nhiễm trong phản ứng oxy hóa TMB dẫn đến sự thay đổi về vị trí, cường độ đỉnh hấp thụ và màu sắc của dung dịch là những tín hiệu nhận biết của cảm biến. Tuy nhiên, hoạt tính xúc tác của  $\text{MnO}_2$  cũng được đánh giá là bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố liên quan đến môi trường phản ứng. Do vậy, việc ổn định và nâng cao hoạt tính xúc tác của  $\text{MnO}_2$  là một trong những vấn đề rất quan trọng nhằm khai thác tốt tiềm năng ứng dụng của dạng vật liệu này.

Bên cạnh một số giải pháp liên quan đến công nghệ chế tạo, việc tổ hợp  $\text{MnO}_2$  với một vật liệu khác như graphene ôxit (GO) cũng là một trong những hướng nghiên cứu thu hút được sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới. GO được biết đến là một vật liệu nano có cấu trúc hai chiều sở hữu nhiều đặc tính khác biệt như diện tích bề mặt lớn, cấu trúc điện tử linh động, khả năng tương tác tốt với các phân tử sinh học, hóa học [8] đã được phát triển ứng dụng rộng rãi trong cảm biến nano nhằm phát hiện và theo dõi tồn dư các loại thuốc, hóa chất độc hại trong thực phẩm, nông nghiệp. J. Gao và cs (2021) [9] đã kết hợp  $\text{MnO}_2$  với GO trong cấu trúc nano tổ hợp để chế tạo cảm biến nano điện hóa nhằm phát hiện tryptophan, một tiền chất quan trọng cho quá trình sinh tổng hợp chất kích thích tăng trưởng ở thực vật. Hiện nay, các nghiên cứu trong và ngoài nước nhằm khai thác tiềm năng ứng dụng của hệ vật liệu nano tổ hợp kết hợp giữa  $\text{MnO}_2$  và graphene hoặc GO chủ yếu tập trung cho siêu tụ, hấp phụ hoặc cảm biến điện hóa. Các nghiên cứu liên quan đến ứng dụng vật liệu nano tổ hợp này cho cảm biến đo màu còn hạn chế.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào khảo sát khả năng ứng dụng của hệ vật liệu  $\text{MnO}_2$ -GO trong cảm biến đo màu.

$\text{MnO}_2$ -GO được chế tạo theo quy trình đơn giản ở điều kiện nhiệt độ phòng trên cơ sở nền GO được tổng hợp theo phương pháp điện hóa từ nguồn điện cực graphite. Phản ứng oxy hóa TMB (không màu) thành oxTMB (có màu) được sử dụng để đánh giá hoạt tính xúc tác của  $\text{MnO}_2$ -GO. Sự tác động qua lại hay hiệu ứng hiệp đồng giữa GO và  $\text{MnO}_2$  đến sự tăng cường hoạt tính xúc tác của  $\text{MnO}_2$ -GO được đưa ra và thảo luận chi tiết.

## 2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

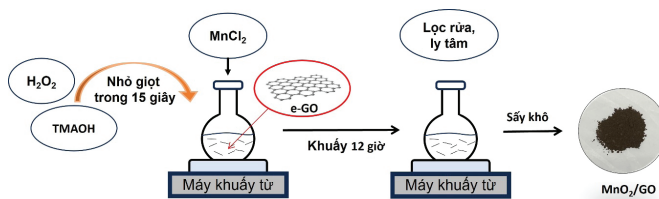
Điện cực graphite (dạng thanh, chiều dài 8 cm, đường kính 5 mm, Trung Quốc),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (dạng bột, 99,5%, Hàn Quốc). Bộ cấp nguồn đa năng (Model: ST8008-6K Lucas Nuelle/Đức). Máy khuấy từ gia nhiệt (Model: C-MAG HS7 IKA/Malaysia). Nước cất 2 lần sử dụng cho thực nghiệm được chuẩn bị từ hệ thống Milli-Q® system (18,2  $\text{M}\Omega \text{ cm}$  tại 25°C).

Hóa chất cấp phân tích (AR) được sử dụng bao gồm: Manganese clorua ( $\text{MnCl}_2$ , Sigma Aldrich, 99%), Tetrametylamoni hydroxit (TMAOH) (Sigma Aldrich, 99%), 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine (TMB, Sigma Aldrich 98%), Hydrogen peoxit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Aladin, 30%).

Dung dịch đệm photphat (PBS, pH 4,0) được chuẩn bị từ các muối  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Merck KGaA, Đức, >99%). Độ pH của dung dịch PBS được điều chỉnh bằng axit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,1 M) và bazơ  $\text{NaOH}$  (2 M).

### 2.2. Tổng hợp vật liệu nano $\text{MnO}_2$ -GO

$\text{MnO}_2$ -GO được tổng hợp ở điều kiện nhiệt độ phòng bằng phương pháp oxy hóa (hình 1). Đầu tiên, GO (1 mg/ml) được tổng hợp theo phương pháp điện hóa (e-GO) như đã được mô tả trong nghiên cứu trước đây [10]. Tiếp theo, sử dụng 2 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% và 12 ml TMAOH được nhỏ giọt đồng thời vào hỗn hợp gồm dung dịch gồm 10 ml GO và 10 ml  $\text{MnCl}_2$  trong điều kiện có khuấy từ. Dung dịch màu vàng nhạt sẽ chuyển dần thành màu nâu đen cho thấy sự hình thành của  $\text{MnO}_2$  do ion  $\text{Mn}^{2+}$  bị oxy hóa thành  $\text{Mn}^{4+}$  bởi  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong sự có mặt của TMAOH. Tiếp tục quá trình khuấy trong khoảng thời gian 12 giờ ở nhiệt độ phòng. Cuối cùng, kết tủa hình thành được đem ly tâm, lọc rửa nhiều lần với nước cất và sấy khô ở 60°C trong thời gian 5 giờ để thu  $\text{MnO}_2$ -GO.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu nano  $\text{MnO}_2$ -GO.

### 2.3. Phương pháp phân tích đặc trưng cấu trúc của vật liệu

Vật liệu sau khi chế tạo được phân tích đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp: đo phổ hấp thụ nguyên tử khả kiến (UV-Vis), phép đo nhiệt trọng lượng (TGA), đo quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), đo quang phổ Raman và phân tích hiển vi điện tử quét (SEM).

## 2.4. Phương pháp phân tích đặc trưng điện hóa của vật liệu

Kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn (CV) và đo phổ tổng trở (EIS) được sử dụng để xác định diện tích bề mặt hoạt hóa và khả năng chuyển điện tích của vật liệu  $\text{MnO}_2$ -GO. Quá trình quét CV được tiến hành trong khoảng đo từ -0,3 đến 0,6 V với tốc độ quét 50  $\text{mVs}^{-1}$ . Quá trình đo EIS được thực hiện trong khoảng tần số từ 0,01 đến 50.000 Hz với  $E_{ac}=0,01$  V,  $E_{dc}=0,15$  V. Các phép đo điện hóa được thực hiện trên hệ điện hóa Palmsens4 (PS Trace, PalmSens, Hà Lan).

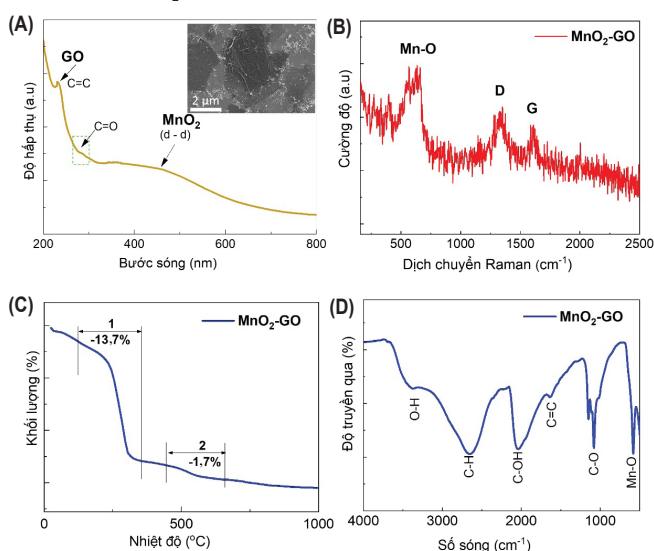
## 2.5. Phương pháp đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu

Hoạt tính xúc tác của vật liệu được đánh giá dựa vào phản ứng giữa enzyme ( $\text{MnO}_2$  hoặc  $\text{MnO}_2$ -GO) với cơ chất 3,3,5,5-Tetramethylbenzidine (TMB) trong môi trường axit. Đầu tiên, 1200  $\mu\text{l}$  dung dịch  $\text{MnO}_2$  hoặc  $\text{MnO}_2$ -GO với các nồng độ khác nhau được thêm vào 2000  $\mu\text{l}$  dung dịch đệm PBS pH 4,0. Sau đó, 400  $\mu\text{l}$  dung dịch TMB 690  $\mu\text{M}$  được thêm vào hỗn hợp và lắc đều trong 5 phút để phản ứng được xảy ra hoàn toàn. Hỗn hợp phản ứng sau đó được đo phổ hấp thụ UV-Vis để xác định sự thay đổi các đỉnh hấp thụ đặc trưng của các chất trong quá trình phản ứng.

## 3. Kết quả và bàn luận

### 3.1. Phân tích đặc trưng cấu trúc của vật liệu

Các đặc trưng cấu trúc của vật liệu được nghiên cứu sử dụng các phương pháp phân tích phổ UV-Vis, Raman, TGA, FTIR và ảnh SEM. Như kết quả chỉ ra trong hình 2, có thể quan sát thấy phổ hấp thụ của  $\text{MnO}_2$ -GO (hình 2A) đo được trong dải từ 200 đến 800 nm, có các đỉnh hấp thụ đặc trưng ở 230, 270 và 410 nm. Đỉnh hấp thụ tại bước sóng 410 nm được quy cho các chuyển đổi d-d của các ion Mn trong vật liệu  $\text{MnO}_2$ . Sự hiện diện của đỉnh 230 nm rất rõ ràng cho thấy sự dịch chuyển điện tử từ  $\pi$  lên  $\pi^*$  của liên kết đôi C=C trong cấu trúc vòng thơm. Ngoài ra, một đỉnh với cường độ thấp xuất hiện ở vùng bước sóng 270 nm đại diện cho sự dịch chuyển điện tử từ n lên  $\pi^*$  của liên kết C=O. Bên cạnh đó, kết quả phân tích ảnh vi cấu trúc SEM trong hình chèn hình 2A cho thấy sự phân bố đồng đều của các hạt nano  $\text{MnO}_2$  trên bề mặt vật liệu GO dạng tấm.



Hình 2. (A) Phổ UV-Vis (hình chèn: ảnh SEM), (B) phổ Raman, (C) phổ TGA và (D) phổ FTIR của vật liệu  $\text{MnO}_2$ -GO.

Hình 2B hiển thị phổ Raman của vật liệu  $\text{MnO}_2$ -GO. Có thể thấy, có 2 đỉnh cường độ cao trong khoảng 567 và 643  $\text{cm}^{-1}$  do các dao động Mn-O đối xứng [11], 2 đỉnh khác nằm ở khoảng 1330 và 1595  $\text{cm}^{-1}$  lần lượt đại diện cho đỉnh D gây ra bởi các khiếm khuyết cấu trúc trong graphene và đỉnh G liên quan đến sự tán xạ bậc nhất của các phonon  $E_{2g}$  trong lai hóa  $sp^2$  [12].

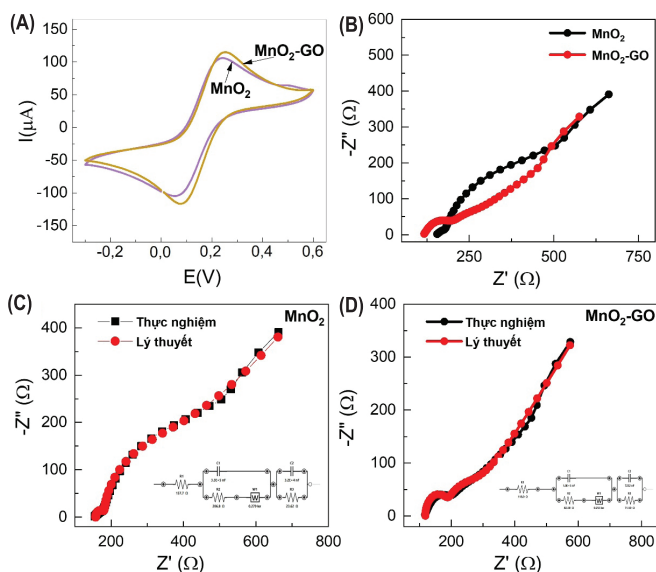
Đường cong nhiệt trọng lượng TGA của mẫu  $\text{MnO}_2$ -GO được thể hiện như hình 2C. Có thể thấy rằng, vật liệu  $\text{MnO}_2$ -GO có 2 bước thay đổi khối lượng mẫu, ở khoảng nhiệt độ 250°C, vật liệu xảy ra quá trình bay hơi nước bị hấp phụ và sự phân hủy nhiệt của các nhóm chức như carboxyl, hydroxyl, epoxy, nitrogen dioxide. Tỷ lệ giảm trọng lượng của vật liệu ở bước thay đổi này lên tới 13,7% được cho là do sự không ổn định của GO ở nhiệt độ cao và do sự thay đổi pha xảy ra ở  $\text{MnO}_2$ . Vật liệu  $\text{MnO}_2$ -GO xuất hiện thêm một bước giảm khối 1,7% khoảng trên 400°C có thể là do quá trình đốt cháy carbon và bước chuyển pha tiếp theo của  $\text{MnO}_2$  [13].

Các nhóm chức trong  $\text{MnO}_2$ -GO được phân tích bằng quang phổ FTIR. Phổ FTIR của  $\text{MnO}_2$ -GO cho thấy sự xuất hiện các dao động đặc trưng cho các liên kết của nhóm chức. Một đỉnh xuất hiện tại 3430  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động kéo giãn O-H của nhóm hydroxyl. Dao động tại vị trí 2848, 2360, 1627, 1080 và 1150  $\text{cm}^{-1}$  lần lượt được gán cho các nhóm C-H, nhóm C=O=C dao động kéo dài trong carbonic, nhóm C=C, nhóm C-O và nhóm C-O-C trong cấu trúc vòng thơm của mạng nền GO. Ngoài ra, còn có sự xuất hiện của đỉnh 515  $\text{cm}^{-1}$  là dao động kéo giãn Mn-O đối xứng trong bát diện  $\text{MnO}_6$  của  $\text{MnO}_2$  [14].

Từ các kết quả phân tích trên cho thấy, vật liệu nano tổ hợp  $\text{MnO}_2$ -GO đã được chế tạo thành công sử dụng quy trình đơn giản ở nhiệt độ phòng. Nano  $\text{MnO}_2$  được liên kết và phân bố đồng đều trên bề mặt của tấm GO. Vai trò của GO trong cấu trúc nano tổ hợp sẽ được phân tích và đánh giá chi tiết hơn trong phần tiếp theo thông qua việc đánh giá khả năng chuyển điện tích và diện tích bề mặt hoạt hóa của vật liệu.

### 3.2. Phân tích đặc trưng bề mặt hoạt động của vật liệu

Để đánh giá được các đặc tính quan trọng của vật liệu như diện tích bề mặt hoạt hóa, khả năng chuyển điện tích, chúng tôi sử dụng các kỹ thuật CV và EIS. Hình 3A trình bày kết quả thu được từ kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn đối với các điện cực được biến tính với vật liệu  $\text{MnO}_2$  và  $\text{MnO}_2$ -GO trong dung dịch 0,1 KCl có chứa 5,0 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Có thể quan sát thấy một cặp đỉnh oxy hóa khử sắc nét đặc trưng cho quá trình oxy hóa khử thuận nghịch của các ion  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  trong đường cong CV của cả hai điện cực. Kết quả cho thấy, điện cực biến tính với  $\text{MnO}_2$ -GO thể hiện các cường độ dòng điện cực đại cao hơn so với điện cực chỉ biến tính với  $\text{MnO}_2$ . Kết quả này có thể là do đóng góp của GO trong việc cải thiện diện tích hoạt hóa bề mặt của tổ hợp vật liệu. Bên cạnh đó, điện cực phủ  $\text{MnO}_2$ -GO cũng cho độ tách đỉnh ( $\Delta E_p$ ) nhỏ hơn điện cực phủ  $\text{MnO}_2$ . Kết quả này gợi ý rằng, tốc độ chuyển điện tích qua bề mặt điện cực phủ  $\text{MnO}_2$ -GO là cao hơn so với trường hợp chỉ có  $\text{MnO}_2$ .



Hình 3. Đường cong CV (A) và biểu đồ Nyquist (B, C, D) của các điện cực đã biến tính với các vật liệu nano  $\text{MnO}_2$  và  $\text{MnO}_2\text{-GO}$ .

Hình 3B, 3C và 3D thể hiện các kết quả thu được từ kỹ thuật EIS hiển thị dưới dạng biểu đồ Nyquist. Với cả hai điện cực, EIS bao gồm hai hình bán nguyệt ở vùng tần số cao và tần số trung bình và đường gần thẳng ở vùng tần số thấp [15]. Phần hình bán nguyệt quan sát thấy ở vùng tần số cao phù hợp với quá trình giới hạn chuyển điện tích và hình bán nguyệt ở vùng tần số trung bình tương ứng với quá trình đóng góp của quá trình truyền khối của các loài oxy hóa khử qua lớp xốp của vật liệu nano biến tính. Phần tuyến tính được thấy ở vùng tần số thấp tương ứng với quá trình truyền khối của các loài oxy hóa khử đến bề mặt điện cực. Từ kết quả thu được, chúng tôi tiến hành xác định các thông số sử dụng phần mềm fit mạch tương. Các giá trị  $R_{ct}$  (điện trở chuyển điện tích) của  $\text{MnO}_2$  và  $\text{MnO}_2\text{-GO}$  được tính toán lần lượt là 206 và 82  $\Omega$ . Việc bổ sung GO vào vật liệu đã làm giảm  $R_{ct}$  do GO đã tạo điều kiện thuận lợi cho việc truyền tải điện tích bề mặt của vật liệu. Ngoài ra, việc kết hợp các cấu trúc

2D-2D (GO, tấm nano  $\text{MnO}_2$ ) đã tạo ra cấu trúc xốp giúp các loài oxy hóa khử có thể dịch chuyển đến và tiếp cận các vị trí hoạt hóa trên bề mặt vật liệu và tham gia phản ứng, do đó dẫn đến cải thiện độ ổn định theo chu kỳ với khả năng khuếch tán nhanh các loài oxy hóa khử. Ngoài ra, GO cung cấp nhiều vị trí hoạt động cho tương tác ion dẫn đến tăng cường khả năng lưu trữ điện tích [16]. Kết quả thu được từ kỹ thuật EIS phù hợp với các kết quả thu được từ kỹ thuật CV.

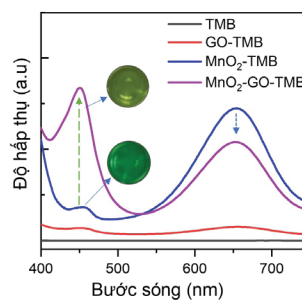
Hình 4A và 4B hiển thị đường cong CV được ghi lại cho các điện cực trong dung dịch 0,1 M KCl chứa 5 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  với các tốc độ quét khác nhau từ 10 đến 100  $\text{mVs}^{-1}$ . Có thể thấy rằng, dòng điện cực đại ( $I_{pa}$  và  $I_{pc}$ ) đều tăng khi tăng tốc độ quét từ 10 đến 100  $\text{mVs}^{-1}$ . Sự phụ thuộc tuyến tính quan sát được giữa dòng điện cực đại với căn bậc hai của tốc độ quét (hình 4C, 4D) cho thấy quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực được kiểm soát bởi quá trình khuếch tán. Bên cạnh đó, chúng ta cũng có thể tính toán diện tích hoạt hóa bề mặt (A) của các điện cực theo phương trình Randles-Sevcik:

$$I_p = \pm 2,69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A v^{1/2} C$$

trong đó,  $I_p$  là cường độ dòng điện đỉnh oxy hóa hoặc khử,  $n$  là số electron tham gia phản ứng oxy hóa khử,  $D$  là hệ số khuếch tán của các ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ,  $v$  là tốc độ quét,  $A$  là diện tích hoạt hóa,  $C$  là nồng độ của các loài oxy hóa khử  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Kết quả tính toán cho thấy, diện tích hoạt hóa bề mặt của điện cực phủ  $\text{MnO}_2\text{-GO}$  vào khoảng 0,138  $\text{cm}^2$  lớn hơn gấp 1,162 lần so với diện tích điện tích hoạt hóa bề mặt của điện cực phủ  $\text{MnO}_2$  (0,118  $\text{cm}^2$ ). Điều này chứng tỏ rằng sự kết hợp GO và  $\text{MnO}_2$  đã tạo ra sự gia tăng diện tích bề mặt hoạt hóa của vật liệu, giúp tăng cường hoạt tính xúc tác của hệ vật liệu.

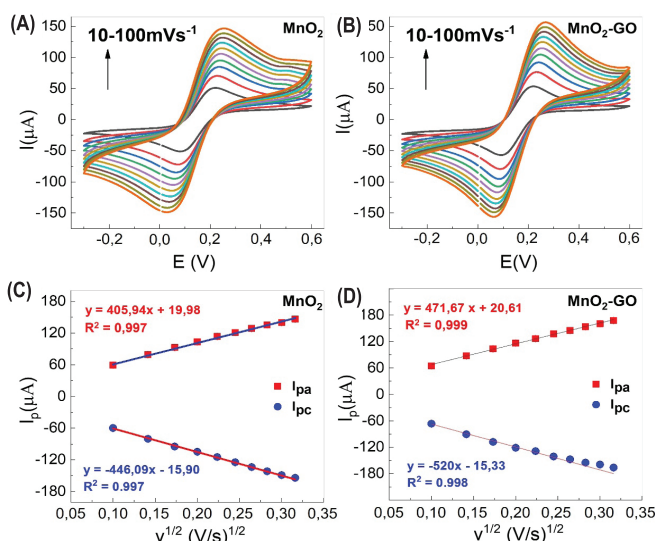
### 3.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu

Từ các kết quả phân tích cấu trúc và đánh giá đặc trưng bề mặt hoạt động của vật liệu, chúng tôi tiến hành đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu đối với quá trình oxy hóa khử TMB.  $\text{MnO}_2$  được biết đến là nanozyme có hoạt tính bất chức oxidase có khả năng biến đổi TMB thành oxTMB. Với vai trò là chất xúc tác trong môi trường axit,  $\text{MnO}_2$  thúc đẩy quá trình oxy hóa TMB mà không cần  $\text{H}_2\text{O}_2$ . TMB không màu và không có đỉnh hấp thụ đặc trưng bị oxy hóa thành sản phẩm có màu từ xanh lam (sản phẩm bậc 1) đến vàng (sản phẩm cuối cùng). Phổ hấp thụ UV-Vis thu được trong quá trình oxy hóa TMB của vật liệu  $\text{MnO}_2$  và  $\text{MnO}_2\text{-GO}$  được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Phổ hấp thụ UV-Vis của các vật liệu trong quá trình oxy hóa TMB.

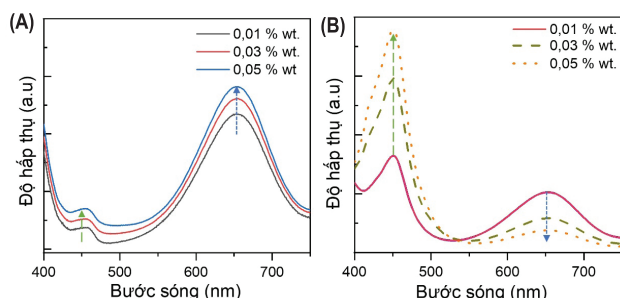
Có thể xác nhận từ phổ UV-Vis rằng, TMB ban đầu không có đỉnh hấp thụ đặc trưng ở bất kỳ bước sóng nào trong khoảng 400-800 nm. Sản phẩm oxTMB có đỉnh các hấp thụ tại bước sóng 450 và 650



Hình 4. Đường cong CV (A, B) và sự phụ thuộc tuyến tính (C, D) của điện cực  $\text{MnO}_2$  và  $\text{MnO}_2\text{-GO}$  thay đổi tốc độ quét từ 10 đến 100  $\text{mVs}^{-1}$ .

nm tương ứng giải thích cho sự biến đổi màu sắc của dung dịch. Có thể so sánh thấy, vật liệu tổ hợp  $\text{MnO}_2\text{-GO}$  có khả năng xúc tác quá trình này hiệu quả hơn so với vật liệu  $\text{MnO}_2$  cùng một nồng độ. Sự xuất hiện của GO đã góp phần làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu nano  $\text{MnO}_2$ , tăng truyền tải điện tích, từ đó giúp cho quá trình tương tác giữa  $\text{MnO}_2$  với cơ chất TMB và sản phẩm oxy hóa bậc 1 của nó được tăng cường (phức hợp diimine-diamine) để tạo thành oxTMB dạng oxy hóa hoàn toàn (diimine). Điều này thể hiện ở sự giảm xuống của đỉnh đặc trưng 650 nm và sự tăng cường ở đỉnh 450 nm (5,82 lần), tương ứng với sự thay đổi màu sắc từ màu xanh lam ( $\text{MnO}_2$ ,  $A_{450}=0,28$  a.u) sang màu vàng ( $\text{MnO}_2\text{-GO}$ ,  $A_{450}=1,63$  a.u).

Phổ hấp thụ cũng cho thấy rằng, tỷ lệ khối lượng tiền chất đầu vào ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của vật liệu được thể hiện trong hình 6. Đối với vật liệu không có GO, việc tăng hàm lượng chất đầu vào sẽ làm tăng sự hấp thụ thể hiện ở cả 2 đỉnh 450 và 650 nm. Lượng chất đầu vào tăng lên đã tăng nhanh sự tương tác với cơ chất, tạo ra đồng thời sản phẩm oxTMB bậc 1 và oxTMB hoàn toàn. Tuy nhiên, vật liệu  $\text{MnO}_2\text{-GO}$  với những cải thiện nhờ sự có mặt của GO như đã phân tích ở trên, đã làm cho vật liệu tổ hợp có khả năng tương tác mạnh mẽ với TMB và oxTMB bậc 1 để tạo ra sản phẩm ở dạng oxy hóa hoàn toàn. Quan sát cường độ đỉnh hấp thụ cho thấy sự giảm mạnh ở đỉnh 650 nm và tăng vọt ở đỉnh 450 nm của vật liệu  $\text{MnO}_2\text{-GO}$  ở cùng khối lượng đầu vào với vật liệu  $\text{MnO}_2$  đơn lẻ. Với các kết quả rõ rệt trong việc thúc đẩy và tăng cường hoạt tính xúc tác của GO cho thấy, vật liệu nano tổ hợp  $\text{MnO}_2\text{-GO}$  là ứng cử viên tiềm năng ứng dụng cho cảm biến đo màu.



Hình 6. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến hoạt tính xúc tác phân hủy TMB của (A)  $\text{MnO}_2$  và (B)  $\text{MnO}_2\text{-GO}$ .

#### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp  $\text{MnO}_2\text{-GO}$  bằng phương pháp oxy hóa ở nhiệt độ phòng. Kết quả phân tích UV-Vis, Raman, TGA, FTIR và SEM cho thấy, các tấm nano  $\text{MnO}_2$  đã được gắn thành công lên trên bề mặt của tấm GO để tạo thành vật liệu nano tổ hợp  $\text{MnO}_2\text{-GO}$ . Quá trình đánh giá đặc tính điện hóa và hoạt tính xúc tác thông qua phép đo CV, EIS và UV-Vis đã cho thấy tác dụng tăng cường diện tích bề mặt hoạt hóa (1,162 lần) và khả năng xúc tác phân hủy TMB (5,82 lần) của vật liệu tổ hợp  $\text{MnO}_2\text{-GO}$  so với  $\text{MnO}_2$ . Màu sắc của dung dịch thay đổi từ màu xanh lam sang màu vàng và có thể dễ dàng quan sát bằng mắt thường. Sự tăng cường được lý giải là do sự có mặt của GO vừa đóng vai trò làm tăng diện tích bề mặt hoạt động của mẫu và vừa là tác nhân cung cấp electron cho các phản ứng xúc tác phân hủy cơ chất. Các kết quả thu được cho thấy, vật liệu nano  $\text{MnO}_2\text{-GO}$  là một ứng cử viên đầy triển vọng cho các ứng dụng về

cảm biến đo màu. Tuy nhiên, tùy thuộc vào từng đối tượng phát hiện cụ thể, ảnh hưởng của các điều kiện như pH dung dịch, thời gian, tỷ phần giữa  $\text{MnO}_2$  và GO đến hiệu suất của cảm biến đo màu là những điều kiện cần được tối ưu hơn.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số NCUD.01-2022.02. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Ding, P. Zheng, P. Ma, et al. (2020), "Manganese oxide nanomaterials: Synthesis, properties, and theranostic applications", *Adv. Mater.*, **32**(10), DOI: 10.1002/adma.201905823.
- [2] Lichchhavi, A. Kanwade, P.M. Shirage (2022), "A review on the synergy of transition metal oxide nanostructured materials: Effective and coherent choice for supercapacitor electrodes", *J. Energy Storage*, **55**, DOI: 10.1016/J.EST.2022.105692.
- [3] X. An, R. Chen, Q. Chen, et al. (2021), "A  $\text{MnO}_2$  nanosheet-assisted ratiometric fluorescence probe based on carbon quantum dots and o-phenylenediamine for determination of 6-mercaptopurine", *Microchimica Acta*, **188**, pp.1-9, DOI: 10.1007/s00604-021-04802-4.
- [4] S.R.H. Jangi, M. Akhond, G. Absalan (2020), "A field-applicable colorimetric assay for notorious explosive triacetone triperoxide through nanozyme-catalyzed irreversible oxidation of 3, 3'-diaminobenzidine", *Microchim. Acta*, **187**(8), DOI: 10.1007/S00604-020-04409-1.
- [5] X. Liu, Q. Wang, H. Zhao, et al. (2012), "BSA-templated  $\text{MnO}_2$  nanoparticles as both peroxidase and oxidase mimics", *Analyst*, **137**(19), pp.4552-4558, DOI: 10.1039/C2AN35700C.
- [6] X.L. Zhang, C. Zheng, S.S. Guo, et al. (2014), "Turn-on fluorescence sensor for intracellular imaging of glutathione using g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheet- $\text{MnO}_2$  sandwich nanocomposite", *Anal. Chem.*, **86**(7), pp.3426-3434, DOI: 10.1021/AC500336F.
- [7] W. Huang, Y. Deng, Y. He (2017), "Visual colorimetric sensor array for discrimination of antioxidants in serum using  $\text{MnO}_2$  nanosheets triggered multicolor chromogenic system", *Biosens. Bioelectron.*, **91**, pp.89-94, DOI: 10.1016/j.bios.2016.12.028.
- [8] E.M. Narváe, A. Merkoçi (2019), "Graphene oxide as an optical biosensing platform: A progress report", *Adv. Mater.*, **31**(6), DOI: 10.1002/ADMA.201805043.
- [9] J. Gao, H. Li, M. Li, et al. (2021), "Polydopamine/graphene/ $\text{MnO}_2$  composite-based electrochemical sensor for *in situ* determination of free tryptophan in plants", *Analytica Chimica Acta*, **1145**, pp.103-113, DOI: 10.1016/j.aca.2020.11.008.
- [10] D.T.N. Nga, N.L.N. Trang, V.T. Hoang, et al. (2022), "Elucidating the roles of oxygen functional groups and defect density of electrochemically exfoliated GO on the kinetic parameters towards furazolidone detection", *RSC Advances*, **12**(43), pp.27855-27867, DOI: 10.1039/d2ra04147b.
- [11] S. Zhang, X. Zhuang, D. Chen, et al. (2019), "Simultaneous voltammetric determination of guanine and adenine using  $\text{MnO}_2$  nanosheets and ionic liquid-functionalized graphene combined with a permeation-selective polydopamine membrane", *Microchimica Acta*, **186**, pp.1-10, DOI: 10.1007/s00604-019-3577-4.
- [12] Z.S. Wu, W. Ren, D.W. Wang, et al. (2010), "High-energy  $\text{MnO}_2$  nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors", *ACS Nano*, **4**(10), pp.5835-5842, DOI: 10.1021/nn101754k.
- [13] M. Karbak, O. Boujibar, S. Lahmar, et al. (2023), "Nanomeric  $\text{MnO}_2$  and  $\text{MnO}_2$ -graphene oxide materials enabled by a solvent-assisted synthesis and their application in asymmetric supercapacitors", *Energy Technology*, **11**(2), DOI: 10.1002/ente.202201243.
- [14] T.S. Munonde, A. Ngombolo, S. Hobongwana, et al. (2023), "Removal of methylene blue using  $\text{MnO}_2/\text{rGO}$  nanocomposite from textile wastewater: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies", *Heliyon*, **9**(4), DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e15502.
- [15] M. Mylarappa, M. Lakshmi, V.V. Mahesh, et al. (2016), "A facile hydrothermal recovery of nano sealed  $\text{MnO}_2$  particle from waste batteries: An advanced material for electrochemical and environmental applications", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **149**(1), DOI: 10.1088/1757-899X/149/1/012178.