

Phát triển cảm biến điện hóa PANI-CNT mang xúc tác NiO ứng dụng trong phát hiện methanol

Nguyễn Thị Thơm^{1*}, Phạm Thị Năm¹, Trương Thị Nam¹, Đinh Thị Mai Thanh², Trần Đại Lâm¹

¹Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 3/2/2023; ngày chuyển phản biện 6/2/2023; ngày nhận phản biện 8/3/2023; ngày chấp nhận đăng 13/3/2023

Tóm tắt:

Methanol (MeOH) là một trong những dung môi hữu cơ được sử dụng rộng rãi nhất trong các sản phẩm công nghiệp và gia dụng cũng như là một trong những ứng cử viên tiềm năng nhất cho nhiên liệu ô tô thay thế. MeOH có giá thành rẻ và là dung môi phổ biến, do vậy rất dễ bị lạm dụng hoặc cố tình cho vào đồ uống để tăng cường tác dụng của rượu vì mục tiêu lợi nhuận. Hiện nay, việc phát triển các thiết bị có thể phân tích nhanh hàm lượng methanol trong đồ uống có cồn và nhiên liệu xăng đang là vấn đề cần được quan tâm ở nhiều nước đang phát triển. Trong nghiên cứu này, điện cực FTO được biến tính bằng polyanilin-ống nano carbon (PANI-CNT) và cố định NiO lên bề mặt bằng phương pháp điện hóa. Điện cực này được ứng dụng làm cảm biến phát hiện nhanh methanol trong nước. Điện cực cảm biến NiO/PANI-CNT/FTO chế tạo được có cấu trúc xốp và thể hiện hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng oxy hóa trực tiếp methanol với hai vùng tuyến tính rộng (0-300 mM), độ chọn lọc, độ nhạy cao với methanol. Kết quả này hứa hẹn khả năng ứng dụng cao của điện cực cảm biến chế tạo được cho việc phát hiện MeOH trong nước với độ nhạy và độ chọn lọc cao.

Từ khóa: cảm biến điện hóa, nikel oxit, phân tích methanol, polyanilin - ống nano carbon (PANI-CNT), xúc tác điện hóa.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.5

Development of PANI-CNT electrochemical sensor with NiO catalysis application in methanol detection

Thi Thom Nguyen^{1*}, Thi Nam Pham¹, Thi Nam Truong¹, Thi Mai Thanh Dinh², Dai Lam Tran¹

¹Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 3 February 2023; revised 8 March 2023; accepted 13 March 2023

Abstract:

Methanol (MeOH) is one of the most widely used organic solvents in industrial and household products as well as one of the most potential candidates for an alternative automobile fuel. MeOH is less expensive and is a common solvent, thus it is easy to be abused or intentionally added to beverages to strengthen the effects of alcohol for more profit. Nowadays, the development of devices that can quickly analyse the methanol content in alcoholic beverages and gasoline fuels is a matter of concern in many developing countries. In this study, fluorine-doped tin oxide (FTO) electrode was modified with polyaniline-carbon nanotubes (PANI-CNT) and NiO was immobilised on the surface by electrochemical method. This electrode was applied as an electrochemical sensor for rapid detection of methanol in water. The fabricated NiO/PANI-CNT/FTO sensor electrode has a porous structure and exhibits good catalytic activity for the methanol direct oxidation reaction with two wide linear regions of 0-300 mM, selectivity and high sensitivity to methanol. This result promises the high applicability of the fabricated sensor electrode for the detection of MeOH in water with high sensitivity and selectivity.

Keywords: electrochemical catalyst, electrochemical sensor, methanol detection, nickel oxide, polyaniline-carbon nanotube (PANI-CNT).

Classification numbers: 2.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenthomsp@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Metanol (CH_3OH , ký hiệu MeOH) là rượu có công thức phân tử đơn giản nhất, nhẹ, dễ bay hơi, không màu, dễ cháy. Ở nhiệt độ phòng, MeOH là một chất lỏng phân cực, được sử dụng như một chất chống đông, dung môi, nhiên liệu, hoặc dùng làm phụ gia biến tính cho ethanol (EtOH) trong sản xuất công nghiệp. MeOH là một trong những dung môi hữu cơ được sử dụng rộng rãi nhất và là một trong những ứng cử viên tiềm năng cho nhiên liệu ô tô thay thế [1]. EtOH và MeOH có các đặc tính hóa lý tương tự nhau, là sản phẩm phụ sau quá trình chưng cất. Tuy nhiên vì MeOH rẻ hơn nên nó có thể được bán vô tình thay cho EtOH hoặc cố ý thêm vào đồ uống để hạ giá thành hoặc tăng cường tác dụng của rượu. MeOH cũng có thể bị lạm dụng như một chất thay thế cho xăng. MeOH là một chất độc vô cùng nguy hiểm với cơ thể người và có khả năng gây ăn mòn kim loại, đặc biệt là đối với nhôm (kim loại được sử dụng nhiều nhất trong sản xuất xe cộ) [2]. Khi nhiễm MeOH, cơ thể sẽ chuyển hóa nó thành formaldehyde và tiếp đến là oxy hóa thành axit formic rồi tấn công não bộ, mắt, dây thần kinh thị giác và các bộ phận mô mềm khác như thận và gan. Trường hợp nhiễm độc nặng sẽ có dấu hiệu thở nhanh, hôn mê, suy thở, tụt huyết áp nặng, ngưng tim và có thể dẫn đến tử vong. Trong bia, lượng MeOH có khoảng 6-27 mg/l, trong rượu (mạnh) là 10-220 mg/l. Rượu pha chế có hàm lượng MeOH rất cao, dễ gây ngộ độc và gây chết người. Hàm lượng MeOH có trong rượu ethylic (rượu uống) phải thấp dưới mức 0,1%. Theo Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia đối với các sản phẩm đồ uống có cồn hàm lượng MeOH trong cồn thực phẩm dùng để pha chế các đồ uống có cồn không được lớn hơn 300 mg/l (QCVN 6-3:2010/BYT) và 100 mg/l (TCVN 7043:2013) [3, 4]. Tuy nhiên, vì lợi nhuận nên người ta thường tạo ra các loại rượu trôi nổi có hàm lượng MeOH rất cao, dễ gây ngộ độc. MeOH cũng là sản phẩm phụ của quá trình chưng cất rượu và là chất lỏng đầu tiên ngưng tụ khi rượu được nấu theo cách chưng cất truyền thống.

Các phương pháp truyền thống để phân tích định lượng của MeOH bao gồm sắc ký - khối phổ (GCMS), sắc ký khí. Tuy nhiên, những phương pháp này đòi hỏi thiết bị phức tạp và đắt tiền nên không thích hợp để giám sát MeOH thực tế [5]. Hơn một thập kỷ qua, các cảm biến MeOH đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu do có độ nhạy cao, đơn giản, nhanh chóng và chi phí thấp [5-7]. Cảm biến sinh học xác định MeOH dựa trên phản ứng oxy hóa điện hóa MeOH trên bề mặt điện cực biến tính bằng enzym. Hạn chế của các điện cực cảm biến sinh học này là tính ổn định kém và giá thành cao. Để hạn chế những nhược điểm này, một số loại vật liệu như graphene (Gr), ống nano carbon (CNT), oxit niken, oxit kẽm, oxit đồng, oxit sắt, oxit titan, Pt/Ru... đã được sử dụng làm chất xúc tác điện hóa để xác định MeOH [8-14].

Hiện nay, polyme dẫn polianilin (PANI) được lựa chọn làm vật liệu biến tính điện cực nhằm tăng cường độ nhạy cho cảm biến. Ống nano carbon có đặc tính dẫn điện, tính ổn

định cơ học, diện tích bề mặt lớn và xúc tác điện tốt, thường sử dụng làm lớp phủ trên điện cực. Ngoài việc dùng các kim loại quý làm xúc tác, việc sử dụng kim loại chuyển tiếp phân nhóm d giúp giải quyết bài toán giá thành khi phát triển cảm biến MeOH. Nicken và oxit của kim loại này có hoạt tính xúc tác tốt cho phản ứng oxy hóa MeOH và có triển vọng trong ứng dụng chế tạo cảm biến phân tích trực tiếp MeOH [12, 13]. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, điện cực FTO thương mại đã được biến tính với PANI-CNT, cố định xúc tác NiO lên bề mặt bằng các kỹ thuật điện hóa và ứng dụng làm cảm biến phát hiện MeOH. Ảnh hưởng của các yếu tố điều kiện tổng hợp đến các tính chất đặc trưng của vật liệu cảm biến NiO/PANI-CNT/FTO cũng sẽ được trình bày trong bài báo này.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Axit sunfuric (H_2SO_4), anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), ống nano carbon (CNT), MeOH (CH_3OH), EtOH ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), axeton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), cồn isopropyl ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, IPA), niken (II) clorua hexahydrat, ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kali clorua (KCl), natri hydroxit (NaOH) là các sản phẩm của Sigma-Aldrich (Đức). Các hóa chất đều thuộc loại tinh khiết phân tích, sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế thêm. Điện cực thủy tinh dẫn FTO (TEC8 , $8\Omega\text{cm}^{-2}$, dày 2,2 mm) được mua từ Công ty Dyesol (Úc).

Các thiết bị sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Cân phân tích 5 số Mettler Toledo (Đức), máy khuấy từ VELP (Ý), máy siêu âm S60H Elmasonic (Đức) và máy đo điện hóa Biologic VSP 300 (Pháp).

2.2. Chế tạo cảm biến

Tổng hợp màng PANI-CNT lên điện cực FTO [12]: Điện cực FTO (1x5 cm) là màng mỏng dẫn điện trong suốt SnO_2 pha tạp F được phủ lên để thủy tinh. Sau khi xác định mật độ dẫn bằng ohm kế, bề mặt điện cực FTO được phủ polyaniline bằng phương pháp quét thế tuần hoàn (CV). Tế bào điện hóa gồm 3 điện cực: điện cực làm việc (WE) FTO, điện cực so sánh (RE) Ag/AgCl (KCl 3,5 M) và điện cực đối (CE) lưới platin. Dung dịch điện ly chứa 0,1 M anilin, 0,3 mg CNT được phân tán trong dung dịch axit sunfuric 0,5 M trong hỗn hợp dung môi IPA:H₂O tỷ lệ 1:1 theo thể tích. Quá trình điện kết tủa màng PANI-CNT được thực hiện bằng phương pháp quét CV trong khoảng thế từ -0,5 đến 1,3 V, tốc độ quét 30 mV/s, 10 chu kỳ. Điện cực PANI-CNT/FTO sau khi tổng hợp được rửa lại ba lần với EtOH nhằm loại bỏ hoàn toàn các monome và oligome, để khô tự nhiên và bảo quản ở nhiệt độ phòng trước khi chức năng hóa với xúc tác NiO.

Cố định xúc tác NiO trên bề mặt điện cực PANI-CNT/FTO [12]: Bề mặt điện cực PANI-CNT/FTO được biến tính với xúc tác NiO bằng phương pháp quét thế tuyến tính theo quy trình hai bước: (i) Kết tủa Ni lên bề mặt điện cực PANI-CNT/FTO bằng phản ứng khử Ni^{2+} từ hỗn hợp dung dịch

muối $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,025 M và KCl 0,1 M trong khoảng thế quét (0,5 đến -1,3 V), tốc độ quét 50 mV/s, 15 lần quét; (ii) Ôxy hoá các kim loại Ni này thành NiO trong dung dịch NaOH 1 M, khoảng thế quét 0 đến 0,8 V, tốc độ quét 50 mV/s, 5 chu kỳ. Điện cực sau khi chức năng hóa xúc tác (NiO/PANI-CNT/FTO) được rửa ba lần với EtOH và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

2.3. Phân tích các đặc trưng của cảm biến

Đặc trưng hình thái và cấu trúc: Các liên kết đặc trưng của PANI và PANI-CNT trong vùng bước sóng 600-4000 cm^{-1} được phân tích trên thiết bị NICOLET IS10 (Thermo Scientific - Mỹ). Hình thái học bề mặt màng PANI-CNT 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). Thành phần các nguyên tố trong màng PANI-CNT trước và sau khi biến tính NiO được phân tích trên thiết bị JMS6510MV.

Khả năng phát hiện MeOH: Điện cực NiO/PANI-CNT/FTO được phân tích khả năng phát hiện MeOH trong dung dịch NaOH 0,1 M bằng phương pháp quét thế vùng tuần hoàn (CV) trong khoảng thế từ 0 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 xác định sắc ký phân tích (CA). Các chất EtOH, IPA, axeton được sử dụng để kiểm tra độ chọn lọc của cảm biến.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả tổng hợp màng PANI và PANI-CNT trên đế FTO

Đầu tiên, tiến hành điện kết tủa màng PANI hoặc PANI-CNT lên bề mặt đế FTO bằng phương pháp quét CV. Thành

phần dung dịch điện ly bao gồm: dung môi là hỗn hợp nước cất và IPA với tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}:\text{IPA}$ (1:1 ml/ml), nồng độ H_2SO_4 0,5 mol/l, nồng độ anilin 0,1 mol/l. Hàm lượng CNT được thêm vào 0,3 mg sử dụng phương pháp siêu âm trong thời gian 8 giờ ở nhiệt độ phòng. Tiến hành quét thế trong khoảng điện thế từ -0,5 đến 1,3 V với tốc độ quét thay đổi 20, 30 và 40 mV/s sau 10 chu kỳ quét thế. Điều kiện tiến hành thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ quét thế của quá trình điện kết tủa PANI và PANI-CNT được thể hiện ở bảng 1.

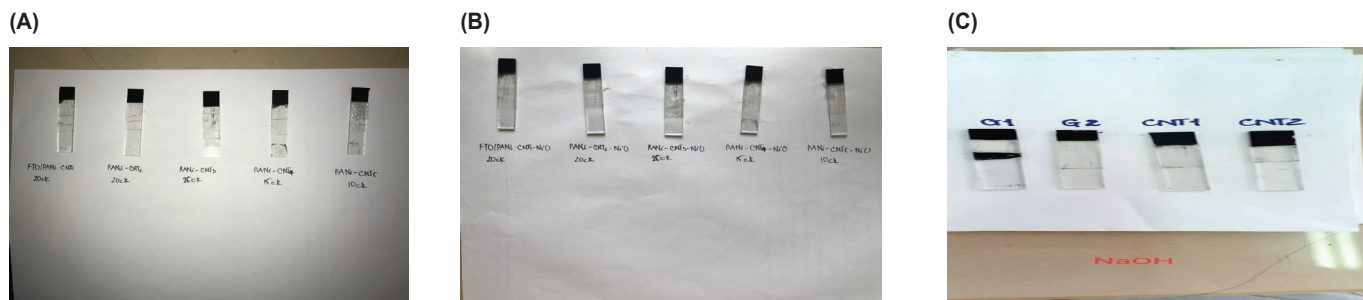
Bảng 1. Điều kiện tổng hợp màng PANI và PANI-CNT với các tốc độ quét thế khác nhau.

Điều kiện	Giá trị
Thể tích dung môi (H_2O , IPA) (ml) (1:1 ml/ml)	30
Nồng độ H_2SO_4 (mol/l)	0,5
Nồng độ anilin (mol/l)	0,1
CNT (mg)	0,3
Khoảng thế quét (V)	-0,5-1,3
Số chu kỳ quét (chu kỳ)	10
Tốc độ quét (mV/s)	20, 30, 40

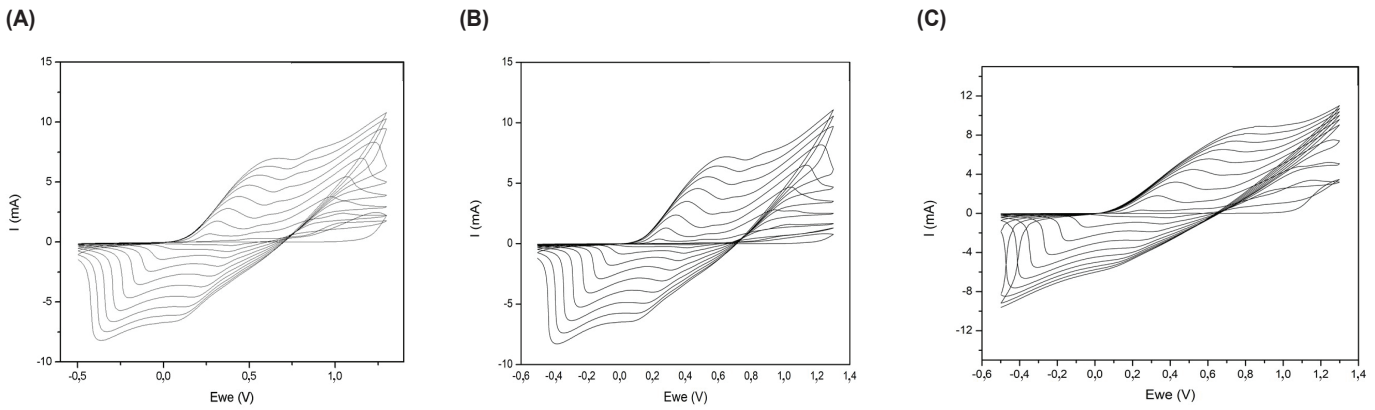
Ảnh chụp bề mặt các vật liệu PANI/FTO và PANI-CNT/FTO tổng hợp sau 10 chu kỳ quét thế với tốc độ quét thế khác nhau (20, 30 và 40 mV/s) ở hình 1 và 2 cho thấy: Các mẫu vật liệu tổng hợp với tốc độ quét 20 và 30 mV/s bề mặt màng đều, mịn, ở tốc độ quét 40 mV/s nhìn chung bề mặt màng tốt, tuy nhiên có một số điểm trên bề mặt màng bị bong tróc. Nguyên nhân có thể là do với tốc độ quét lớn hơn, tốc độ hình thành màng nhanh dẫn đến màng tạo thành dày, sự liên kết giữa màng với nền kém gây ra hiện tượng



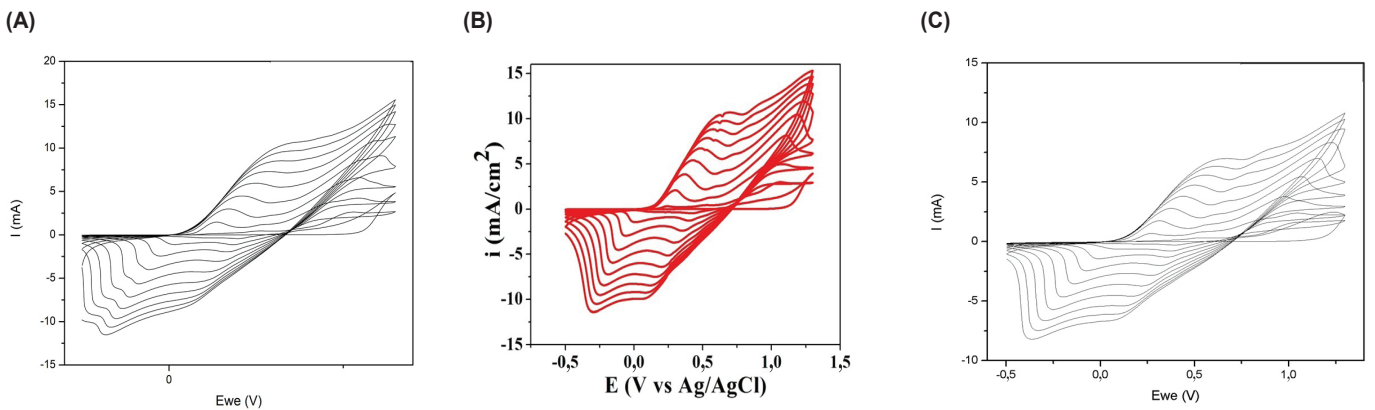
Hình 1. Ảnh chụp điện cực PANI/FTO sau 10 chu kỳ quét thế với tốc độ quét 20 (A), 30 (B) và 40 (C) mV/s.



Hình 2. Ảnh chụp điện cực PANI-CNT/FTO sau 10 chu kỳ quét thế với tốc độ quét 20 (A), 30 (B) và 40 (C) mV/s.



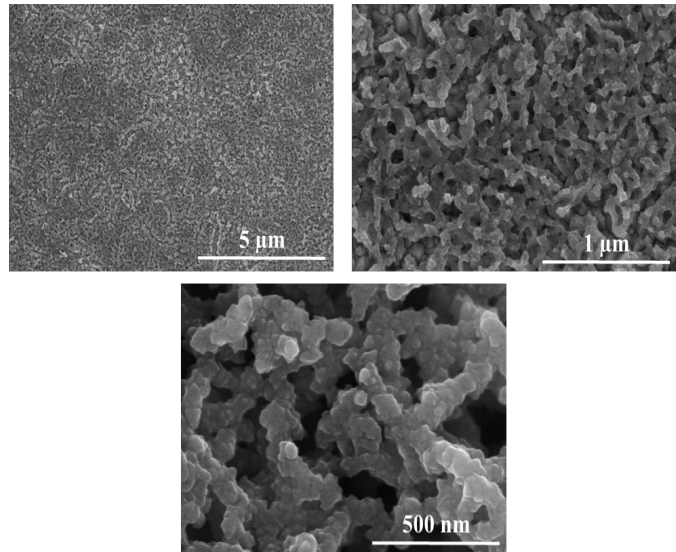
Hình 3. Phổ CV của PANI/FTO tổng hợp với 10 chu kỳ quét thế, tốc độ quét thế 20 (A), 30 (B) và 40 (C) mV/s.



Hình 4. Phổ CV của PANI-CNT/FTO tổng hợp với 10 chu kỳ quét thế, tốc độ quét thế 20 (A), 30 (B) và 40 (C) mV/s.

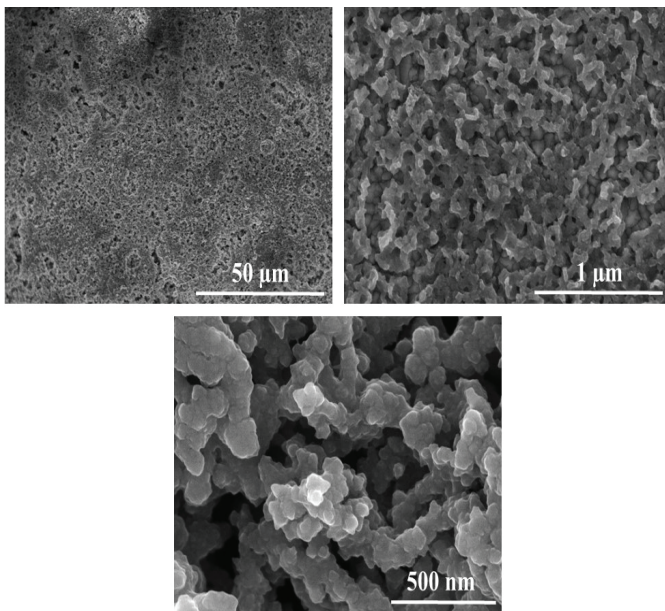
bong màng. Do đó, nhóm nghiên cứu lựa chọn tốc độ quét 30 mV/s là phù hợp trong nghiên cứu này. Phổ CV của của quá trình tổng hợp màng PANI/FTO và PANI-CNT/FTO ở các tốc độ quét khác nhau được thể hiện trên hình 3 và 4.

Tiếp theo, các đặc trưng, tính chất của vật liệu PANI/FTO và PANI-CNT/FTO được đánh giá. Hình thái học bề mặt của vật liệu điện cực PANI/FTO và PANI-CNT/FTO được thể hiện trên hình 5 và 6 cho thấy, đã tổng hợp thành công màng PANI và PANI-CNT trên đế FTO bằng phương pháp điện kết tủa. Trên ảnh SEM quan sát thấy màng được hình thành dần dần và liên kết với nhau thành các sợi PANI có đường kính 50 nm, dài từ 0,2 đến 0,5 μm , các sợi này liên kết chặt với nhau và với bề mặt điện cực FTO. Các dây PANI sắp xếp không theo trật tự mà phân bố một cách ngẫu nhiên tạo ra một màng xốp với bề mặt riêng lớn. Nhờ hình thái dạng sợi bám tự do trên bề mặt màng tạo lợi thế lớn cho phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực, do vậy sử dụng màng PANI làm lớp vật liệu nhạy trong các nghiên cứu chế tạo cảm biến điện hoá. Hình 6 cho thấy, khi có sự xuất hiện của CNT trong thành phần màng, màng PANI-CNT không có sự khác biệt đáng kể về mặt hình thái học so với màng PANI thuần. Hình ảnh SEM không quan sát thấy sự khác biệt giữa các dây PANI và các ống CNT, màng

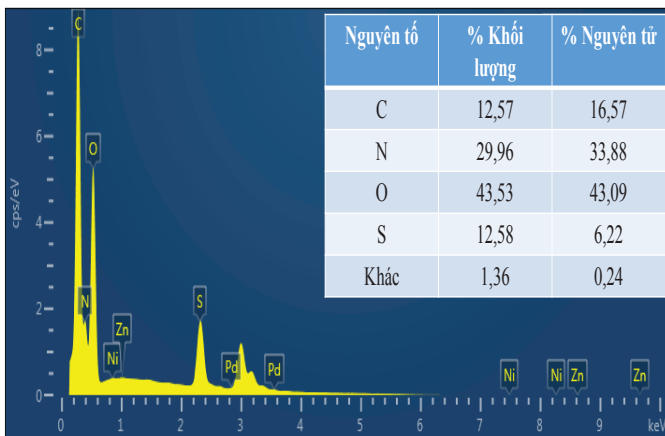


Hình 5. Ảnh FE-SEM của vật liệu PANI/FTO ở các độ phóng đại khác nhau.

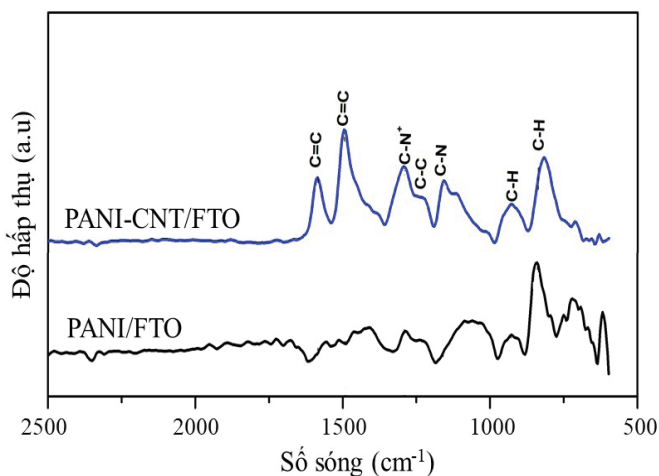
PANI-CNT sau khi tổng hợp vẫn có cấu trúc xốp nhiều tạo cho vật liệu có bề mặt riêng so với màng PANI thuần. Do đó, sự có mặt của các ống nano CNT sẽ được xác nhận bằng phép đo phổ tán xạ năng lượng tia X (hình 7).



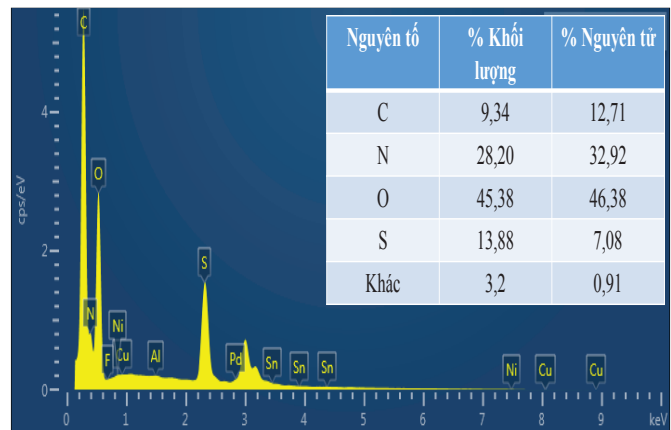
Hình 6. Ảnh FE-SEM của vật liệu PANI-CNT/FTO ở các độ phóng đại khác nhau.



Hình 7. Kết quả phổ EDX điện cực PANI-CNT/FTO.



Hình 8. Phổ FT-IR của vật liệu PANI/FTO và PANI-CNT/FTO.



Hình 9. Kết quả phổ EDX điện cực PANI/FTO.

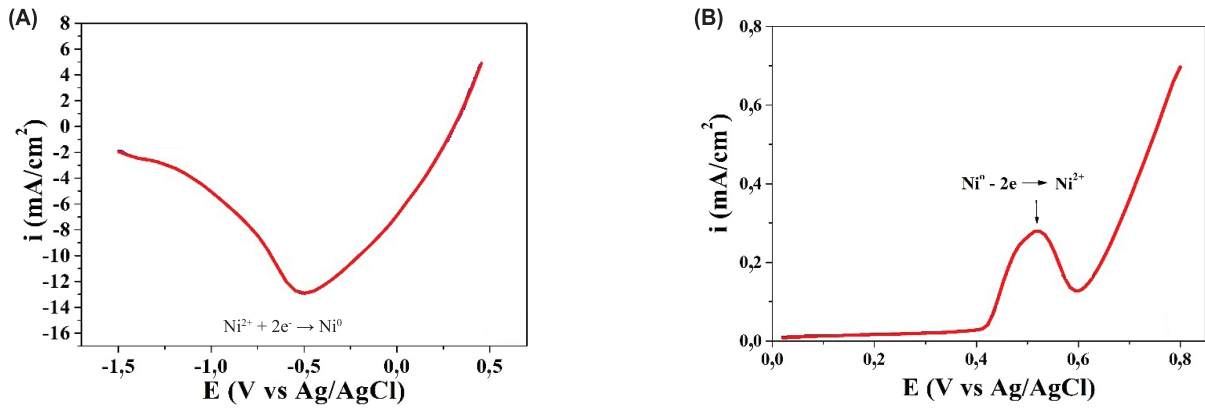
Kết quả đo phổ FT-IR của màng PANI và PANI-CNT tổng hợp được (hình 8) cho thấy xuất hiện pic hấp thụ ở số sóng khoảng 1495 và 1583 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=C tương ứng trong vòng benzen. Bên cạnh đó, các dải dao động co dãn C-N của các dạng amine quinone thứ cấp cũng được quan sát trong vùng số sóng khoảng 1152-1230 cm^{-1} , vị trí 1230 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-C của vòng benzen, tại tần số sóng 1294 cm^{-1} là dao động C-N⁺ kéo dẫn của dạng amine thứ cấp được tạo thành trong suốt quá trình proton hóa chuỗi PANI cùng với sự dịch chuyển bipolaron trong vùng quinone. Cuối cùng là các pic xuất hiện tại vị trí 926 và 800 cm^{-1} đặc trưng cho quá trình ghép đôi metha và ortho của nhân benzen [14, 15].

Kết quả phổ EDX của vật liệu màng PANI và PANI-CNT trên đế FTO (hình 7 và 9) cho thấy cả 2 mẫu có nguyên tố C, N là thành phần nguyên tố chính của PANI. Phần trăm khối lượng và phần trăm nguyên tử của nguyên tố C và N của mẫu PANI-CNT/FTO cao hơn màng PANI/FTO. Kết quả này là do sự có mặt của CNT trong thành phần của màng.

3.2. Kết quả tổng hợp xúc tác NiO lên vật liệu PANI-CNT/FTO

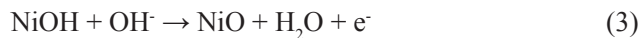
NiO được tổng hợp lên vật liệu PANI-CNT/FTO bằng phương pháp quét thể tuyến tính. Quá trình tổng hợp NiO gồm hai giai đoạn: (i) tổng hợp Ni trên màng PANI-CNT/FTO và (ii) oxy hóa Ni thành NiO.

Đầu tiên, các hạt kim loại Ni được lắng đọng điện hóa trên bề mặt PANI-CNT/FTO bằng phép đo điện áp quét tuyến tính từ -0,5 đến 1,3 V (so với điện cực Ag/AgCl) với tốc độ quét 50 mV/s và 15 lần quét thế. Hình 10A được quan sát thấy pic tương ứng với quá trình khử Ni²⁺ thành kim loại Ni xảy ra ở điện thế khoảng -0,5 V. Sau đó, tiến hành quét thế từ 0 đến +0,8 V trong dung dịch NaOH 1 M, Ni trên điện cực bị oxy hóa để tạo thành NiO/PANI-CNT/FTO (quét thế với tốc độ quét 50 mV/s và 5 lần quét) với pic oxy hóa xuất hiện ở khoảng điện thế 0,5 V (hình 10B).



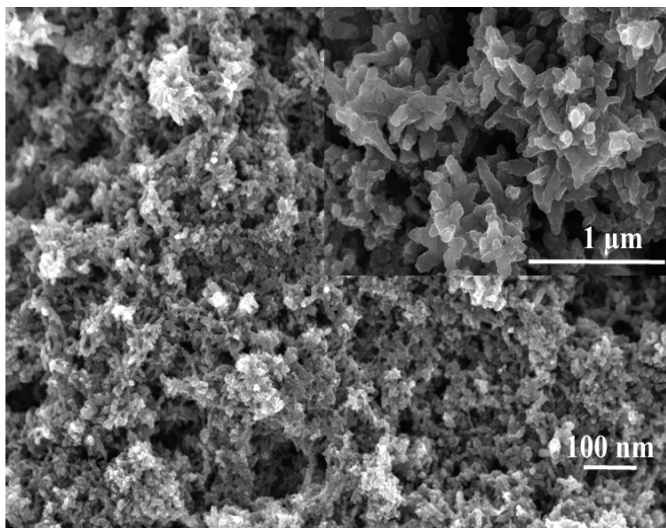
Hình 10. Đường CV của quá trình tạo Ni trên PANI-CNT/FTO (A) và quá trình oxy hóa niken tạo NiO/PANI-CNT/FTO (B).

Cơ chế hình thành Ni và NiO được thể hiện qua các phản ứng sau [12, 16]:

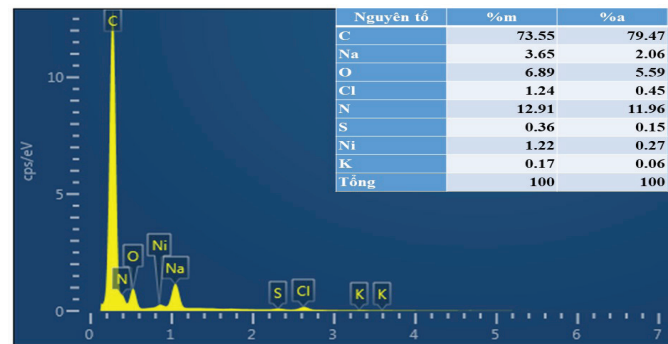


3.3. Phân tích hình thái bề mặt màng NiO/PANI-CNT/FTO

Ảnh FE-SEM của màng NiO/PANI-CNT/FTO quan sát thấy các hạt NiO bám lên màng có độ đồng đều cao, và bề mặt màng vẫn có cấu trúc lỗ xốp thuận lợi cho các phản ứng điện hóa (hình 11). Kết quả phổ EDX của màng NiO/PANI-CNT/FTO cho thấy rõ nguyên tử C chiếm thành phần chủ yếu trong màng (hình 12). Trên phổ xác nhận sự có mặt của nguyên tố Ni trong thành phần màng với hàm lượng 1,22%. Sự xuất hiện nguyên tố O cũng xác định rằng các tinh thể bám lên màng là NiO.



Hình 11. Ảnh FE-SEM của màng NiO/PANI-CNT/FTO.



Hình 12. Ảnh phổ EDX phân tích màng NiO/PANI-CNT/FTO.

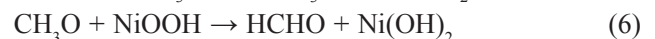
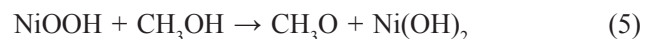
3.4. Kết quả về hoạt tính xúc tác điện hóa của NiO/PANI-CNT/FTO đối với phản ứng oxy hóa methanol trong môi trường kiềm

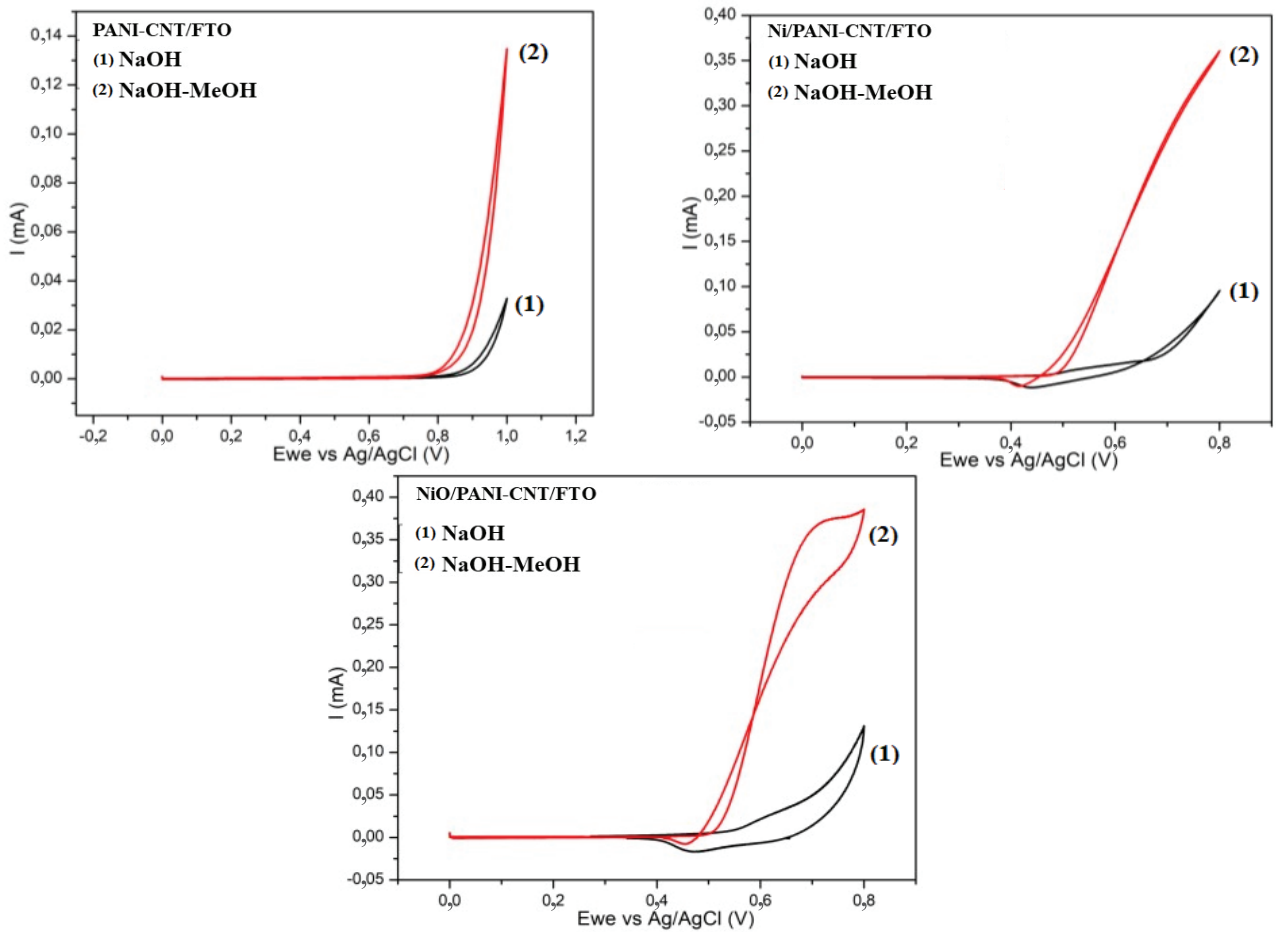
Các thí nghiệm khảo sát vai trò hoạt tính xúc tác với phản ứng oxy hóa MeOH trong môi trường kiềm NaOH 0,1 M được thực hiện với 3 loại vật liệu điện cực: PANI-CNT/FTO, Ni/PANI-CNT/FTO và NiO/PANI-CNT/FTO, nồng độ MeOH 100 mM, trong khoảng điện thế từ 0 đến 0,8 V, tốc độ quét 100 mV/s. Kết quả đường CV (hình 13) không quan sát thấy sự xuất hiện pic oxy hoá MeOH ở hai điện cực PANI-CNT/FTO và Ni/PANI-CNT/FTO, với sự có mặt của Ni trên màng, cường độ dòng tăng cao hơn màng PANI-CNT. Với điện cực có chứa xúc tác NiO, tín hiệu cường độ dòng cao hơn đồng thời có xuất hiện pic oxy hoá MeOH ở khoảng 0,7 V. Kết quả này khẳng định vai trò xúc tác cho phản ứng oxy hóa MeOH của NiO. Cơ chế xúc tác phản ứng được mô tả như sau [12]:

Bước 1: Ni²⁺ trong NiO bị oxy hoá thành Ni³⁺ ở dạng NiOOH

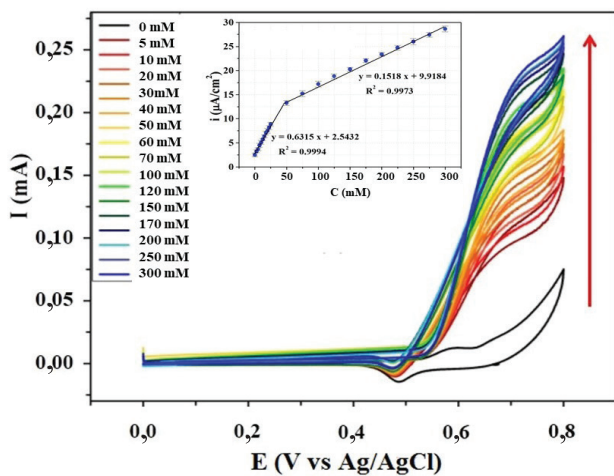


Bước 2: Ni³⁺ xúc tác oxy hoá MeOH thành acid formic



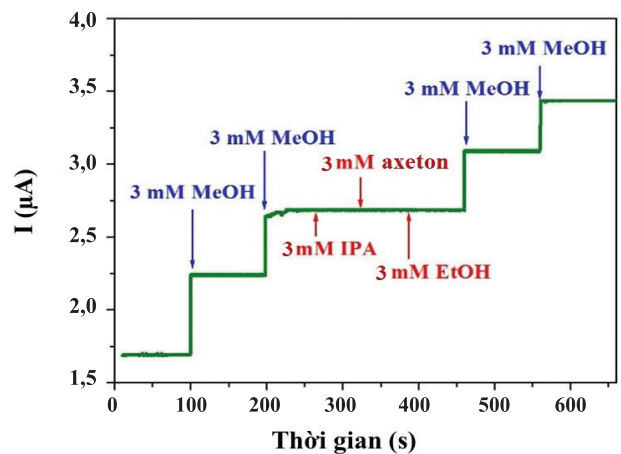


Hình 13. Phổ CV khảo sát vai trò của NiO trên điện cực PANI-CNT/FTO.



Hình 14. Phổ CV khảo sát nồng độ MeOH từ 0 đến 300 mM và đường tuyến tính (hình chèn) đối với điện cực NiO/PANI-CNT/FTO.

Tiếp theo, tiến hành quét thế trong khoảng thế 0 đến 1 V với tốc độ quét 100 mV/s với điện cực NiO/PANI-CNT/FTO trong dung dịch NaOH 0,1 M. MeOH được thêm vào bằng phương pháp thêm chuẩn với dải nồng độ từ 5 đến 300 mM (hình 14). Kết quả phổ CV cho thấy, khi nồng độ



Hình 15. Độ chọn lọc của điện cực NiO/PANI-CNT/FTO.

MeOH tăng, cường độ pic oxy hóa tăng và thế oxy hóa có xu hướng lệch về phía thế dương, đồng thời có thể thấy điện cực chế tạo được cho tín hiệu với MeOH ngay khi nhỏ 5 mM MeOH đầu tiên. Ở khoảng nồng độ MeOH từ 0 đến 50 mM thì cường độ dòng tăng tuyến tính nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ MeOH thì cường độ dòng giảm và tiếp tục

tuyến tính trong khoảng thứ 2 từ 50 đến 300 mM. Từ các đường CV, chúng tôi đã xây dựng được đường tuyến tính về khảo sát nồng độ MeOH, vật liệu NiO/PANI-CNT/FTO tổng hợp trong nghiên cứu này có 2 dải tuyến tính trong khoảng 0-300 mM với độ nhạy 2,5 mM MeOH.

Tiếp theo, tiến hành khảo sát độ chọn lọc của vật liệu điện cực NiO/PANI-CNT/FTO với IPA, axeton, EtOH trong dung dịch NaOH 0,1 M tại thế áp đặt 0,5 V (hình 15). Thí nghiệm được tiến hành với sự thêm nồng độ 3 mM của MeOH và một số chất gây nhiễu. Kết quả cho thấy, khi thêm MeOH điện cực có tín hiệu với sự tăng cường độ dòng và không có tín hiệu đối với các chất nhiễu IPA, axeton, EtOH. Điều này chứng tỏ yếu tố chọn lọc MeOH của cảm biến NiO/PANI-NT/FTO chế tạo được.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công cảm biến điện hóa trên cơ sở điện cực FTO biến tính nano composite PANI-CNT mang xúc tác NiO. Kết quả phân tích cho thấy, lớp phủ composite hình thành dạng sợi, sắp xếp xen kẽ tạo ra một cấu trúc xốp trên bề mặt điện cực FTO. Xúc tác NiO được mang lên bề mặt lớp phủ PANI-CNT/FTO cho thấy vai trò xúc tác cho phản ứng oxy hóa MeOH. Điện cực NiO/PANI-CNT/FTO có hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng oxy hóa trực tiếp MeOH với pic oxy hóa trong vùng thế khoảng 0,7 V. Cảm biến có 2 vùng tuyến tính trong khoảng từ 0 mM đến 300 mM, độ chọn lọc, độ nhạy cao và giới hạn phát hiện thấp đối với MeOH.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam thông qua đề tài cấp cơ sở mã số NCXS 01.01/22-24 và đề tài cơ sở trẻ năm 2022. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] N.G. Patel, P.D. Patel, V.S. Vaishnav (2023), "Indium tin oxide (ITO) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature", *Sens. Actuators B Sensors and Actuators B: Chemical*, **96(1-2)**, pp.180-189, DOI: 10.1166/jnn.2018.14306.

[2] H. Ghorbani, A. Nezami, B. Sheikholeslami, et al. (2018), "Simultaneous measurement of formic acid, methanol and ethanol in vitreous and blood samples of postmortem by headspace GC-FID", *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, **13(1)**, DOI: 10.1186/s12995-017-0184-3.

[3] Ministry of Health (2010), QCVN 6-3:2010/BYT, National Technical Regulations for Alcoholic Beverage Products (in Vietnamese).

[4] Ministry of Science and Technology (2013), *Vietnam Standard TCVN 7043:2013 on White Wine* (in Vietnamese).

[5] H. Zhao, J. Shen, J. Zhang, et al. (2006), "Liquid methanol concentration sensors for direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, **159(1)**, pp.626-636, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.067.

[6] J.V.D. Broek, S. Abegg, S.E. Pratsinis, et al. (2019), "Highly selective detection of methanol over ethanol by a handheld gas sensor", *Nature Communications*, **10(1)**, pp.1-8, DOI: 10.1038/s41467-019-12223-4.

[7] A. Genner, C. Gasser, H. Moser, et al. (2017), "On-line monitoring of methanol and methyl formate in the exhaust gas of an industrial formaldehyde production plant by a mid-IR gas sensor based on tunable Fabry-Pérot filter technology", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **409**, pp.753-761, DOI: 10.1007/s00216-016-0040-9.

[8] Z. Yang, X. Zhang, J. Guo (2022), "Functionalised carbon-based electrochemical sensors for food and alcoholic beverage safety", *Applied Sciences*, **12(18)**, DOI: 10.3390/app12189082.

[9] D.S. Park, M.S. Won, R.N. Goyal, et al. (2012), "The electrochemical sensor for methanol detection using silicon epoxy coated platinum nanoparticles", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **174**, pp.45-50, DOI: 10.1016/j.snb.2012.08.017.

[10] N.S. Ferreira, L.P.T. Carneiro, C. Viezzer, et al. (2022), "Passive direct methanol fuel cells acting as fully autonomous electrochemical biosensors: Application to sarcosine detection", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **922**, pp.116710-116719, DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116710.

[11] Z. Karimi, M. Shamsipur, M.A. Tabrizi, et al. (2018), "A highly sensitive electrochemical sensor for the determination of methanol based on PdNPs@SBA-15-PrEn modified electrode", *Analytical Biochemistry*, **548**, pp.32-37, DOI: 10.1016/j.ab.2018.01.033.

[12] N.X.A. Nguyen, V.H. Le, T.K.N. Nguyen, et al. (2021), "Efficient nickel or copper oxides decorated graphene-polyaniline interface for application in selective methanol sensing", *RSC Adv.*, **11(46)**, pp.28573-28580, DOI: 10.1039/D1RA04164A.

[13] T.K.N. Nguyen, T.T. Nguyen, N.X.A. Nguyen, et al. (2021), "Design of NiOOH/PANI-Gr and NiOOH/PANI-CNTs interfaces for sensitive and selective methanol electrochemical sensors", *Journal of The Electrochemical Society*, **168(10)**, DOI: 10.1149/1945-7111/ac2d44.

[14] V. Saadattalab, A. Shakeri, H. Gholami (2016), "Effect of CNTs and nano ZnO on physical and mechanical properties of polyaniline composites applicable in energy devices", *Progress in Natural Science: Materials International*, **26(6)**, pp.517-522, DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.09.005.

[15] M. Bera, P. Gupta, P.K. Maji (2018), "Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18(2)**, pp.902-912, DOI: 10.1166/jnn.2018.14306.