



Cảm biến formaldehyde phi enzyme sử dụng điện cực dựa trên vật liệu niken oxit chế tạo bằng phương pháp điện hóa

Nonenzymatic formaldehyde sensors using nickel oxide based electrode fabricated by electrochemical method

Nguyễn Văn Trường¹, Thái Minh Đức², Trần Quốc Toàn², Phạm Hồng Chuyên², Đặng Văn Thành³, Nguyễn Quốc Dũng^{*2}

¹Trường Đại học kỹ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên

²Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên

³Trường Đại học Y Dược, Đại học Thái Nguyên

*Email: dungnq@tnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/5/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Nickel oxide, ITO, formaldehyde, electrochemical sensors

ABSTRACT

NiO materials were fabricated by electrochemical exfoliation combined with ultrasonic vibration to produce nano-sized particles. By electrophoresis, NiO particles dispersed in IPA solvent (isopropyl alcohol) were precipitated on the ITO substrate acting as the cathode. The morphology and structure of the materials were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The role of electrophoresis potential, electrophoresis time on electrode formation was investigated when studying the effect on electrochemical properties of the electrode for formaldehyde in aqueous solution. As a result, with the NiO dispersion system (0.1 g NiO in 50 mL IPA), the distance between the ITO electrode (negative electrode) and the Pt plate (positive electrode) of 2 cm, the electrophoresis potential of 10 V, electrophoresis time of 3 min is optimized for fabrication of NiO/ITO electrode in formaldehyde electrochemical sensor. Sensitivity and linear range at different electrode potentials were investigated when determining the concentration of formaldehyde in water.

Giới thiệu chung

NiO là oxit kim loại bán dẫn loại p với độ rộng vùng cấm nằm trong khoảng 3,6 đến 4,0 eV, trong lĩnh vực cảm biến được xem là vật liệu rất có triển vọng bởi độ tính thấp, độ bền cao. NiO được sử dụng trong xúc tác xử lý hydrogen trong nước thải hữu cơ [1], xúc tác trong chuyển hóa, tổng hợp hữu cơ,[2,3] cảm biến khí [4-6], quang tách nước[7,8], pin nhiên liệu[9]. Hiện nay

lĩnh vực cảm biến điện hóa dựa trên điện cực NiO cũng đang được quan tâm nghiên cứu. Đối với glucose, khả năng xúc tác mạnh cho quá trình oxi hóa glucose tại điện cực mà không sử dụng enzyme dẫn đến các loại điện cực này được coi là cảm biến glucose thế hệ thứ tư [10]. Hiện nay, các nhà khoa học cũng đang nghiên cứu sang một hướng khác về ứng dụng của vật liệu NiO đó là sử dụng vật liệu NiO làm điện cực cảm biến điện hóa dung dịch nhằm phát hiện một

số chất hữu cơ có hại cho sức khỏe con người và động vật do có trong thực phẩm ăn uống và nguồn nước sinh hoạt hằng ngày. Trong các chất đó thì formaldehyde là một trong những chất cần được phát hiện được các nhà nghiên cứu trên thế giới quan tâm. Formaldehyde được sử dụng như chất tẩy uế ở bệnh viện hay được dùng làm ướp xác do khả năng diệt khuẩn của nó. Tuy nhiên, ở Việt Nam, nó còn được dùng để bảo quản cho bún, phở tươi lâu hơn và không bị thiu nên gây ra những vấn đề rất nguy hại cho an toàn thực phẩm. Nhiều nghiên cứu tập trung vào phát hiện formaldehyde ở dạng khí bởi đây là một hợp chất dễ bay hơi (VOCs – volatile organic compound) [11-13]. Việc xác định formaldehyde trong dung dịch đã có một số nghiên cứu sử dụng các điện cực enzyme. Enzyme được sử dụng trong các điện cực này như alcohol oxidase (AOX) dựa trên khả năng xúc tác oxi hóa dạng hydrate của formaldehyde thành dạng acid và hydrogen peroxide, trong khi enzyme formaldehyde dehydrogenase (FDH), một chất formazane mang màu được cần đo được theo hình thành từ muối nitrotetrazolium trong suốt quá trình khử bởi NADH, được sinh ra trong quá trình khử phụ thuộc vào nồng độ formaldehyde [14]. Tuy nhiên, những nhược điểm của enzyme như kém bền với nhiệt và môi trường, dễ bị biến tính và cần bảo quản ở nhiệt độ thấp, cùng với quy trình cố định enzyme lên điện cực phức tạp dẫn đến hạn chế ứng dụng của nó. Do đó hiện nay nhiều nhà nghiên cứu tập trung nhiều phát triển cảm biến điện hóa formaldehyde không sử dụng enzyme (nonenzymatic), dựa trên khả năng oxi hóa formaldehyde tại điện cực [15,16]. Ni và hợp chất của Ni như NiO, Ni(OH)₂ được coi là những chất có khả năng hoạt tính xúc tác cao và được sử dụng trong cảm biến điện hóa formaldehyde [17-20]. Tuy nhiên các quá trình chế tạo điện cực là khá phức tạp. Chẳng hạn, Muhammad Ali Ehsan và đồng nghiệp [20]. đã sử dụng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi dưới sự hỗ trợ của sol khí (aerosol assisted chemical vapor deposition: AACVD) lên đế FTO. Spela Trafela và đồng nghiệp [18] đã chế tạo dây nano của Ni bằng quá trình lắng đọng điện hóa có sự hỗ trợ của khuôn trên màng nhôm oxit anot hóa (anodized aluminum oxide – AAO) có bán trên thị trường với đường kính lỗ 200 nm. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp bóc tách điện hóa đơn giản để chế tạo hạt NiO, sau đó những hạt NiO được phân tán trong dung môi IPA (isopropyl alcohol) và được lắng đọng điện di lên đế dẫn ITO.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và vật liệu

Các hóa chất NiSO₄·7H₂O, NaOH, Mg(NO₃)₂·6H₂O tinh thể, dung dịch formaldehyde 37%, IPA (isopropyl alcohol) và các dung môi acetone, methanol được mua từ Sigma Aldrich. Nước cất hai lần được sử dụng để pha các dung dịch từ hóa chất gốc. Thanh Ni đóng vai trò là nguồn Ni khi chế tạo vật liệu. Trước khi sử dụng, đế ITO (Indium Tin Oxide trên thủy tinh) được cắt thành những mảnh hình chữ nhật kích thước 0,5 cm × 1,5 cm, sau đó được rung siêu âm lần lượt trong acetone, methanol và nước cất trước để làm sạch khi dùng để chế tạo điện cực.

Chế tạo điện cực NiO/ITO

Hai điện cực dương (thanh Niken) và điện cực âm (thanh Molipden) đặt song song được nhúng trong dung dịch KCl 0,5 M gồm một nguồn điện một chiều cho quá trình điện phân. Tiến hành điện hóa trong thời gian 60 phút ở thế 7,5 V, hệ được đặt trong bể siêu âm và được rung siêu âm trong suốt quá trình phản ứng. Lọc rửa kết tủa thu được là Ni(OH)₂ có màu xanh, đem nung ở 400 °C trong 2 h để thu được bột NiO. Nghiền bột NiO trong cối mã não rồi cho vào lọ nhỏ để bảo quản.

Cân 0,1 g bột NiO cho vào cốc thủy tinh chứa 50 mL IPA (Isopropyl alcohol), sau đó thêm 1 đến 2 tinh thể Mg(NO₃)₂·5H₂O (khoảng 10⁻⁵ đến 10⁻⁴ mol) rồi rung siêu âm để tạo thành hệ phân tán tốt. Sau đó nhúng 2 cực của một nguồn điện một chiều với cực dương là một tấm Pt, cực âm là điện cực ITO là điện cực nghiên cứu. Hai điện cực cách nhau 2 cm, và giữa 2 điện cực thiết lập một hiệu điện thế cho quá trình điện di. Trong quá trình điện di, các hạt NiO di chuyển về cực âm lắng đọng lên đế ITO. Kết thúc quá trình điện di, điện cực NiO/ITO thu được đem nung ở 400 °C trong 2 giờ để bay hơi và đốt hết các chất còn dư đồng thời làm tăng độ tinh thể và tính bám dính của NiO trên đế ITO.

Đặc trưng cấu trúc của vật liệu và các phép đo điện hóa

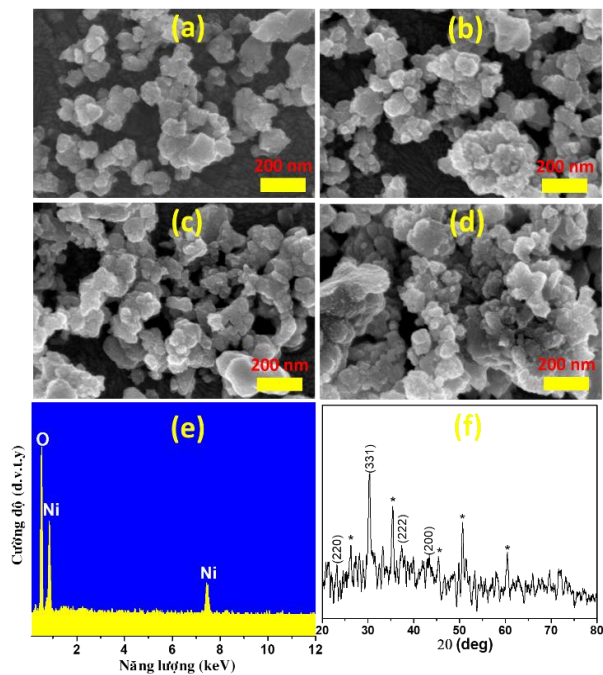
Cấu trúc tinh thể, thành phần nguyên tố và cấu trúc của vật liệu lần lượt được xác định bởi giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD, Bruker D8 Advance), hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S800), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS, Hitachi S800). Các phép đo điện hóa được thực hiện trên máy điện hóa Potentiostat/Galvanostat (Autolab 302N) và được điều khiển bởi phần mềm Nova 2.1 và hệ 3 điện cực. Điện cực được chế tạo NiO/ITO trong cảm biến formaldehyde đóng vai trò là điện cực làm

việc, trong khi thanh Pt đóng vai trò là điện cực đối, điện cực Ag,AgCl|KCl (KCl bão hòa) đóng vai trò là điện cực so sánh. Phương pháp quét thế vòng dùng để đo tính chất điện hóa của điện cực. Phương pháp đo dòng thế không đổi (amperometric) dùng để định lượng nồng độ formaldehyde trong dung dịch.

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc, hình thái, thành phần nguyên tố của vật liệu

Kết quả ảnh SEM của NiO trên đế ITO trên Hình 1 (a-d) của các điện cực NiO/ITO được chế tạo ở thế điện di là 10 V với các thời gian khác nhau: 60; 120; 180 và 300 giây cho thấy mật độ các hạt NiO tăng dần theo thời gian điện di (được đặt tên lần lượt là NiO-1, NiO-2, NiO-3, NiO-4). Ở thời gian điện di thấp, bề mặt đế ITO chưa được phủ đầy NiO, trong khi ở điều kiện thời gian điện di 300 giây cho thấy các hạt phủ dày trên đế ITO. Thêm vào đó, các hạt NiO có kích thước khoảng từ 20 nm đến 100 nm.

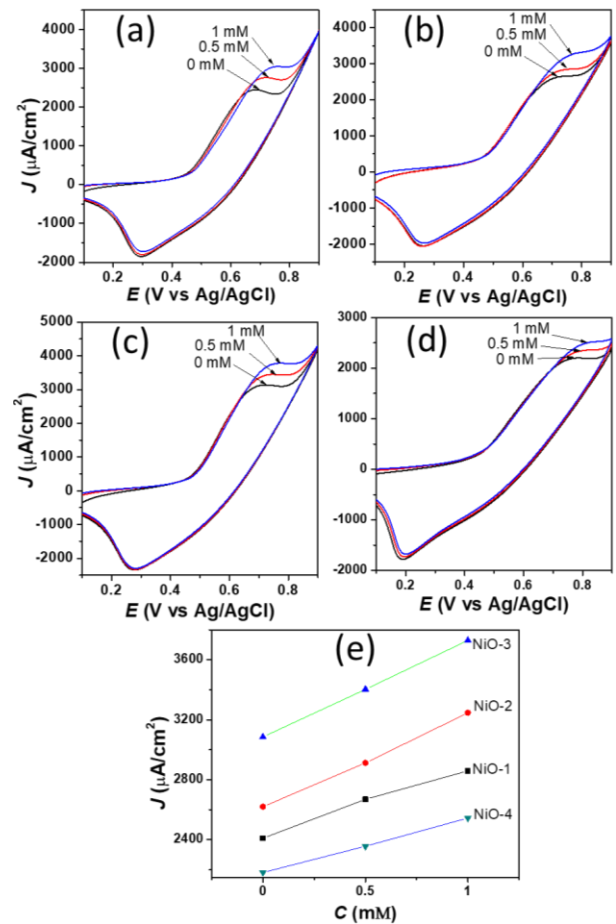


Hình 1: Ảnh SEM của bề mặt các điện cực NiO-n (n=1-4) (a-d), phổ EDS của NiO trên ITO (e) và giản đồ XRD của NiO trên đế ITO (f).

Hình 1 (e) cho thấy thành phần nguyên tố của NiO với năng lượng tán xạ đặc trưng cho các nguyên tố O và Ni. Hình 1 (f) là giản đồ nhiễu xạ tia X với các mặt (220), (331), (222), (200) thuộc về cấu trúc của NiO trong khi các đỉnh nhiễu xạ với kí hiệu "*" thuộc về cấu trúc của đế ITO

Tính chất điện hóa của điện cực NiO/ITO đối với formaldehyde

Để chế tạo điện cực NiO/ITO, thời gian điện di khác nhau ở thế điện di là 10 V được khảo sát. Quá trình quét vòng (cyclic voltammogram: CV) của điện cực với tốc độ quét thế 20 mV/s trong chất điện li NaOH 0,1 M khi không có và chứa formaldehyde nồng độ 0.5 mM và 1 mM thể hiện trên Hình 2 (a-d).



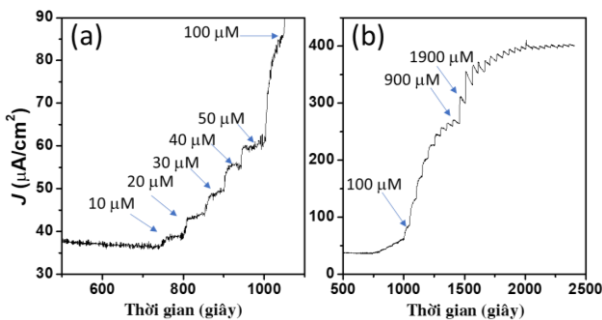
Hình 2: Đường CV của các điện cực NiO-n (n=1-4) trong NaOH 0,1 M với tốc độ quét thế 20 mV/s ở các nồng độ formaldehyde khác nhau (a-d) và biểu diễn sự phụ thuộc mật độ dòng pic oxi hóa formaldehyde vào nồng độ của nó của các điện cực (e)

Đường CV cho thấy dòng tăng theo chiều dương khi có formaldehyde so với khi không có formaldehyde cho thấy quá trình oxi hóa của formaldehyde ở điện cực. Biểu diễn dòng pic oxi hóa glucose tại điện cực theo nồng độ ở các điện cực NiO-n (n=1-4). Ta thấy mật độ dòng tăng và độ dốc có xu hướng tăng từ NiO-1 đến NiO-3 ứng với sự tăng của mật độ hạt NiO trên đế ITO nhưng cả dòng và độ dốc giảm ở NiO-4. Có thể thấy sự tối ưu về khả năng phản ứng của điện cực thể hiện ở điện cực NiO-3. Điều này có thể được

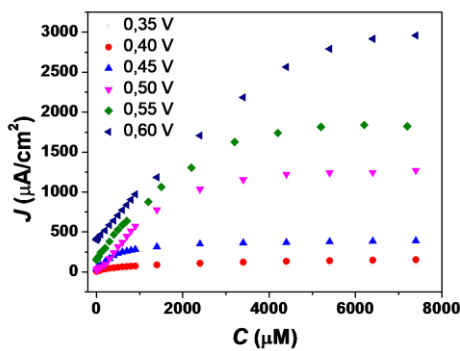
giải thích từ kết quả SEM ở trên. Khi mật độ NiO tăng thì tâm hoạt động xúc tác điện hóa của NiO tăng (từ NiO-1 đến NiO-3), nhưng khi mật độ NiO quá dày ở NiO-4 dẫn đến giảm độ dẫn điện và do đó làm giảm khả năng xúc tác quá trình oxi hóa formaldehyde tại điện cực. Do đó điện cực NiO-3 được chọn để khảo sát các điều kiện tiếp theo.

Phương pháp amperometric định lượng formaldehyde

Tại một thế không đổi, formaldehyde bị oxi hóa tại điện cực dưới tác dụng của khuấy từ để loại bỏ dòng khuếch tán. Hình 3 biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ dòng oxi hóa formaldehyde vào nồng độ của nó ở thế 0,45 V trong dung dịch chất điện li NaOH 0,1 M, cho thấy dòng anot tăng theo nồng độ formaldehyde.



Hình 3: Đường amperometric của điện NiO-3 khi tăng dần nồng độ formaldehyde (a) ở nồng độ nhỏ; (b) tại nồng độ cao



Hình 4: Sự phụ thuộc mật độ dòng trong phương pháp amperometric của điện cực NiO-3 vào nồng độ formaldehyde khi đo ở các thế khác nhau

Lấy dòng theo theo nồng độ formaldehyde ở một thế nhất định cho phép định lượng formaldehyde trong dung dịch. Khảo sát phương pháp này ở một số thế khác nhau (0,35 đến 0,6 V), kết quả thể hiện trên Hình 4. Kết quả cho thấy, ở thế cao, xu hướng độ dốc tăng lên, ở nồng độ thấp thì cực đại ở thế 0,5 V và xu thế giảm dần khi ở 0,55 V; 0,6 V. Có thể giải thích, tại các thế này, ở nồng độ nhỏ, phản ứng oxi hóa

formaldehyde mạnh dẫn đến nồng độ formaldehyde ở bề mặt bằng 0, nhưng ở thế càng cao thì formaldehyde ở vùng lân cận cũng phải ứng mạnh dẫn đến sự mở rộng lớp điện kép làm giảm dòng phản ứng.

Tuy nhiên ở nồng độ formaldehyde cao, xu hướng độ dốc lại tăng khi tăng thế ở 0,55 V và 0,6 V so với ở 0,5 V; điều đó có thể được giải thích là khi nồng độ cao thì nồng độ formaldehyde ở bề mặt điện cực không kịp bị oxi hóa về 0 và do đó, thế càng tăng thì nồng độ formaldehyde tại bề mặt càng giảm dẫn đến khả năng oxi hóa tăng khi tăng thế, do đó sự phụ thuộc dòng oxi hóa vào nồng độ có độ dốc càng cao. Kết quả so sánh dòng đáp ứng của điện cực đối với formaldehyde ở các thế khác nhau thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Khoảng tuyến tính và độ nhạy ở các thế khác nhau trong phương pháp amperometric của điện cực NiO-3

Thế (V)	Khoảng tuyến tính (μM)	Độ nhạy (μAcm ² mM ⁻¹)
0,35	10 - 600	28,3
0,4	10 - 600	80,9
0,45	10 - 900	380,3
0,5	10 - 1500	573,6
0,55	10 - 2200	555,7
0,6	10 - 4000	532,4

Bảng 1 có thể thấy, ở thế càng cao thì khoảng tuyến tính càng rộng, tuy nhiên độ nhạy đạt giá trị cao nhất ở thế 0,5 V (được tính từ hệ số góc của đường thẳng của khoảng tuyến tính) như đã được giải thích ở trên.

Kết luận

Điện cực NiO/ITO được chế tạo thành công bằng con đường điện hóa, trong đó NiO được chế tạo bằng phương pháp bóc tách điện hóa, trong khi điện cực NiO/ITO được tạo thành bằng quá trình điện di từ hệ phân tán NiO trong dung môi IPA. Phương pháp amperometric định lượng formaldehyde ở các thế khác nhau đã lột tả sự đáp ứng khác nhau của điện cực đối với quá trình oxi hóa formaldehyde. Kết quả cho thấy tiềm năng ứng dụng của điện cực trong cảm biến formaldehyde.

Tài liệu tham khảo

1. H. Singh, R. Yadav, S. Farooqui, O. Dudnyk, A. Sinha, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 19573-19584. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.203>

2. A. Ramu, M.A. Kumari, M.S. Elshikh, H.H. Alkhamis, A.F. Alrefaei, D. Choi, *Chemosphere* 271 (2021) 129475-129483. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129475>
3. S.M. Roopan, G. Elango, D.D. Priya, I. Asharani, B. Kishore, S. Vinayprabhakar, N. Pragatheshwaran, K. Mohanraj, R. Harshpriya, S. Shanavas, *J. Mol. Liq.* 293 (2019) 111509. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111509>
4. C. Kuang, W. Zeng, H. Ye, Y. Li, *Physica E* 97 (2018) 314-316. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.12.006>
5. E. Turgut, Ö. Çoban, S. Sarıtaş, S. Tüzemen, M. Yıldırım, E. Gür, *Appl. Surf. Sci.* 435 (2018) 880-885. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.133>
6. D. Meng, D. Liu, G. Wang, Y. Shen, X. San, M. Li, F. Meng, *Sens. Actuators, B* 273 (2018) 418-428. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.030>
7. M. Wang, Y. Ma, Y. Fo, Y. Lyu, X. Zhou, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 19357-19369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.131>
8. W. Chen, Y. Wu, J. Fan, A.B. Djurišić, F. Liu, H.W. Tam, A. Ng, C. Surya, W.K. Chan, D. Wang, *Adv. Energy Mater* 8 (2018) 1703519. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703519>
9. Z. Zhu, E. Guo, Z. Wei, H. Wang, *J. Power Sources* 373 (2018) 132-138. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.091>
10. R. Ahmad, M. Khan, N. Tripathy, M.I.R. Khan, A. Khosla, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 107504. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9757>
11. Z. Li, *Vacuum* 143 (2017) 50-53. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.05.038>
12. R.L. Fomekong, H.T. Kamta, J.N. Lambi, D. Lahem, P. Eloy, M. Debliquy, A. Delcorte, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 1188-1196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.089>
13. Y. Xu, X. Tian, Y. Fan, Y. Sun, *Sens. Actuators, B* 309 (2020) 127719. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127719>
14. V. Sibirny, O. Demkiv, H. Klepach, T. Honchar, M. Gonchar, *Food Chem.* 127 (2011) 774-779. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.146>
15. M. Baez-Gaxiola, C. Fernández-Sánchez, E. Mendoza, *Ana. Methods* 7 (2015) 538-542. <https://doi.org/10.1039/C4AY02023E>
16. H. Mei, W. Wu, B. Yu, H. Wu, S. Wang, Q. Xia, *Sens. Actuators, B* 223 (2016) 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.044>
17. D. Trivedi, J. Crosse, J. Tanti, A.J. Cass, K.E. Toghill, *Sens. Actuators, B* 270 (2018) 298-303. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.035>
18. Š. Trafela, J. Zavašnik, S. Šturm, K.Ž. Rožman, *Electrochim. Acta* 309 (2019) 346-353. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.060>
19. S.A. Al-Jendan, W. Alarjan, I. Elghamry, A. Touny, M. Saleh, M.E. Abdelsalam, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 14320-14333. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.141>
20. M.A. Ehsan, A. Rehman, *Ana. Methods* 12 (2020) 4028-4036. <https://doi.org/10.1039/D0AY00821D>