



Nghiên cứu tổng hợp, tính chất điện hóa của vật liệu MIL-53/rGO và ứng dụng phát triển cảm biến điện hóa phát hiện ion Cd^{2+} trong dung dịch nước

Research on synthesis and electrochemical properties of MIL-53 /rGO materials and application of electrochemical sensor development to detect Cd^{2+} ions in aqueous solutions

Trần Thị Luyến, Đặng Thị Minh Huệ*, Hoàng Thị Linh Giang, Nguyễn Đức Quân, Nguyễn Đức Thắng, Trịnh Xuân Cường, Trần Vĩnh Hoàng, Huỳnh Đăng Chính

Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

*Email: hue.dangthiminh@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 17/09/2021

Accepted: 20/10/2021

Published: 25/12/2022

Keywords:

MIL-53/rGO, heavy metal ions, metal organic framework, Electrochemical sensor

ABSTRACT

MIL-53/rGO material has been synthesized in a 2-step process on the basis of metal organic framework material of MIL-53(Fe) and reduced graphene (rGO). Material characteristics were studied through XRD, SEM, and electrochemical DPV measurements. Electrochemical sensor based on nanocomposite MIL-53(Fe)/rGO material has been developed, showing outstanding advantages including the ability to detect directly Cd^{2+} ions in aqueous solution, fast detection time and sensitivity. quite tall. The relationship between the sensor output signal (I_{peak}) and the concentration of Cd^{2+} ions in the range 1 to 9 μM is linear, having the square of the correlation coefficient $R^2 = 0.9705$.

Giới thiệu chung

Nước ô nhiễm kim loại nặng là mối nguy hiểm đe dọa lớn đến sức khỏe con người và môi trường. Hiện tượng nước bị ô nhiễm kim loại nặng biểu hiện ở nồng độ cao của các kim loại nặng trong nước vượt quá ngưỡng cho phép như Hg, Cd, Pb, As, Cr, Cu, Zn,...

Do đó, xác định hàm lượng các kim loại nặng trong nước là một bước quan trọng trong quy trình xử lý nước. Các phương pháp định lượng truyền thống, như quang phổ hấp thụ/phát xạ nguyên tử và sắc ký lỏng trao đổi ion – quang phổ khối plasma kết hợp cảm ứng [1, 2] đã được áp dụng rộng rãi để phát hiện các ion kim loại nặng do có độ nhạy cao. Tuy nhiên, để phục vụ việc xác định nhanh và ở quy mô lớn, các

phương pháp này khá tốn kém, mất nhiều thời gian và công sức. Gần đây, đã có nhiều nghiên cứu tập trung phát triển loại cảm biến hoạt động dựa trên các quá trình điện hóa (cảm biến điện hóa). Phương pháp phát hiện điện hóa có rất nhiều ưu điểm như độ nhạy cao, dễ dàng chế tạo, hoạt động đơn giản, cho kết quả nhanh chóng,... Đặc biệt, với khả năng phát hiện đồng thời nhiều ion kim loại nặng cho thấy tiềm năng ứng dụng to lớn của phương pháp này trong thực tiễn [3-6].

Vật liệu khung kim loại – hữu cơ (MOFs) là vật liệu có cấu trúc tuần hoàn tạo nên từ các nút (cụm) ion kim loại được kết nối với nhau thông qua các phối tử hữu cơ. MOFs được sử dụng làm vật liệu dùng cho cảm biến với những ưu điểm độc đáo trong việc hấp phụ

ion kim loại nặng, cụ thể: (i) cấu trúc lỗ xốp đa dạng, có thể điều chỉnh thúc đẩy sự khuếch tán của các ion kim loại nặng, làm tăng diện tích tiếp xúc cũng như tương tác giữa cấu trúc của MOFs và ion kim loại nặng; (ii) diện tích bề mặt riêng lớn, các tâm kim loại và phối tử đa dạng cung cấp một số lượng lớn các vị trí hoạt động; (iii) MOFs dễ dàng được tối ưu hóa thông qua việc pha tạp hoặc tạo composite với các vật liệu khác [5-9]. Trong đó, MOFs trên nền kim loại Fe đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học và các nhóm nghiên cứu [10, 11] bởi đặc điểm nổi bật so với các MOFs khác là ổn định về mặt hóa học và có trung tâm kim loại ít độc hại. Tuy nhiên, ứng dụng trong việc phát hiện điện hóa bị hạn chế bởi độ dẫn điện tử kém.

Graphene và các vật liệu làm từ graphene đã được ứng dụng rộng rãi trong các cảm biến điện hóa và cảm biến sinh học, vì diện tích bề mặt riêng lớn, dẫn điện tốt và tương thích sinh học. Ngoài ra, cấu trúc độc đáo của graphene đã cung cấp nhiều vị trí hoạt động khác nhau để kết hợp với các vật liệu khác. Do đó, kết hợp với graphene đã được coi là một con đường thay thế để nâng cao hiệu suất hóa học và điện hóa của MOFs [5].

Trong bài báo này, chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposite MIL-53(Fe)/rGO bởi quy trình 2 bước, trên cơ sở vật liệu khung hữu cơ-kim loại MIL-53(Fe) và graphene khử (rGO). Sau đó, vật liệu composite MIL-53(Fe)/rGO được nghiên cứu phủ lên điện cực carbon thủy tinh (GCE) và khảo sát điện hóa xác định nồng độ Cd^{2+} trong nước.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và thiết bị

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu thuộc loại tinh khiết phân tích gồm: Iron(III) chloride hexahydrate $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (99 %wt.), terephthalic acid $C_6H_4-1,4-(COOH)_2$ (TPA) (98 %wt.), methanol CH_3OH (MeOH) (anhydrous, 99,8 % v/v), sodium acetate CH_3COONa (99 %wt.), cadmium nitrate tetrahydrate $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99 %wt.) được cung cấp bởi Sigma-Aldrich. Dimethylformamide C_3H_7NO (DMF) (99,94 %) được cung cấp bởi Fisher Chemical. Polyethylene glycol 2000 $(H(OCH_2CH_2)_nOH)$, PEG 2000 (Alfa Aesar). Dung dịch đệm ABS (acetate buffer solution) 0,1 M với pH = 6 được pha chế bằng cách sử dụng các lượng phù hợp sodium acetate và acetic acid.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được đo trên máy X-ray D5005-SIEMENS tại khoa Hóa học, Đại học Khoa học

Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội với bức xạ $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), góc quét 2θ thay đổi từ 5-70°, tốc độ quét 0,02°/s, nhiệt độ 25 °C. Hình thái bề mặt của vật liệu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét Hitachi S4800 tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung Ương. Các phép đo điện hóa được thực hiện trên AutoLab PGSTAT302N (Netherlands) tại Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp GO

GO được tổng hợp từ graphite theo phương pháp Hummer. Cân 3,00 g graphite, thêm vào 42 mL H_2SO_4 98% đang được làm lạnh ở khoảng 0-5°C, khuấy đều trên máy khuấy từ trong 30 phút. Duy trì nhiệt độ làm lạnh, thêm từ từ 9,00 g $KMnO_4$ và khuấy đều. Sau 30 phút, thêm từ từ vào hệ 200 mL nước cất, tiếp tục khuấy đều. Nhỏ từ từ 10 mL H_2O_2 30% vào hỗn hợp sau phản ứng để khử $KMnO_4$ còn dư. Phần bột GO được tách ra, đem rửa bằng HCl, sau đó rửa lại nhiều lần bằng nước cất và sấy khô.

Tổng hợp rGO

Chuẩn bị hệ phân tán GO-nước cất (1,00 g/L). Thêm từ từ 4,00 g ascorbic acid, khuấy đều bằng máy khuấy từ trong 60 phút đồng thời duy trì nhiệt độ ở khoảng 60-70°C. Sản phẩm khử tạo thành đem ly tâm để loại bỏ phần nổi, thu được bột nhão. Thêm H_2O_2 30% (dư) vào phần bột nhão, khuấy đều trong 30 phút ở 60°C để oxy hóa phần axit dư. Sản phẩm cuối cùng thu được bằng cách ly tâm, rửa nhiều lần bằng ethanol và nước cất, sau đó đem sấy chân không ở 120 °C trong 24 giờ.

Tổng hợp vật liệu nanocomposite MIL-53(Fe)-rGO

Vật liệu MIL-53(Fe)/rGO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Hòa tan sắt (III) clorua hexahydrat và axit terephthalic vào dung dịch dimethyl formamid với tỷ lệ thích hợp. Phân tán một lượng rGO vào dung dịch, sao cho rGO chiếm 10% khối lượng vật liệu composite thu được. Khuấy 30 phút trên máy khuấy từ, sau đó đem thủy nhiệt ở 150°C trong 12 giờ. Rửa sản phẩm bằng MeOH và nước cất, sau đó sấy chân không, thu được vật liệu composite MIL-53(Fe)/rGO.

Chế tạo cảm biến điện hóa trên cơ sở vật liệu nanocomposite MIL-53(Fe)-rGO ứng dụng trong phát hiện ion Cd^{2+} trong dung dịch nước

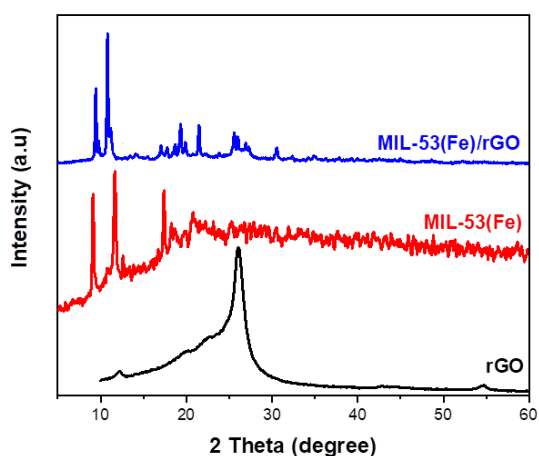
Chế tạo điện cực GCE/MIL-53(Fe)-rGO

Điện cực GCE (glassy carbon electrode) được đánh bóng bằng cách sử dụng huyền phù alumina 0,3 và 0,05 μm , sau đó, được làm sạch nhiều lần bằng nước khử ion và được làm khô dưới đèn hồng ngoại. 3,0 mg MIL-53(Fe)-rGO và 0,5 mg PEG -2000 được phân tán vào 1 mL nước khử ion và hỗn hợp trên được rung siêu âm trong 5 phút. Cuối cùng, 15 μL hỗn hợp MIL-53(Fe)-rGO/PEG được nhỏ phủ lên trên bề mặt điện cực GCE, và được làm khô dưới đèn hồng ngoại.

Phát hiện ion Cd^{2+} trong dung dịch nước sử dụng cảm biến điện hóa trên cơ sở MIL-53(Fe)-rGO

Cấu hình ba điện cực bao gồm điện cực GCE/MIL-53(Fe)-rGO đã chế tạo đóng vai trò điện cực làm việc (cảm biến điện hóa, working electrode, WE), điện cực Pt đóng vai trò điện cực đối (counter electrode, CE), và điện cực Ag/AgCl trong KCl 3M (Metrohm) đóng vai trò điện cực so sánh (reference electrode, RE). Ion Cd^{2+} trong dung dịch nước được phát hiện bằng cách sử dụng cảm biến điện hóa trên cơ sở vật liệu MIL-53(Fe)-rGO với phép đo điện hóa DPV (differential pulse voltammetry). Dung dịch điện ly chứa ion Cd^{2+} (trong ABS, pH = 6) với các giá trị nồng độ: 50, 1, 3, 5, 7 và 9 μM . Điện thế kết tủa $-1,2$ V được áp trong khoảng thời gian 120 s. Sau đó, các phép đo DPV được thực hiện trong khoảng $-0,9$ đến $-0,65$ V với biên độ xung 50 mV và thời gian 50 ms. Trước khi tiến hành các phép đo tiếp theo, quá trình giải hấp phụ được thực hiện dưới điện thế 0,4 V trong 60 s nhằm loại bỏ các ion kim loại còn lại trên bề mặt điện cực làm việc.

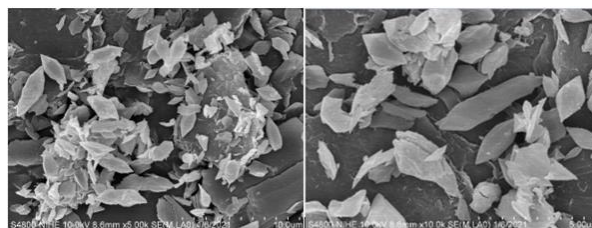
Kết quả và thảo luận



Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X của rGO, MIL-53 và MIL-53(Fe)/rGO

Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột rGO, MIL-53(Fe) và MIL-53(Fe)/rGO được thể hiện trên hình 1. Kết quả cho thấy, giải đồ nhiễu xạ của mẫu bột rGO một đỉnh nhiễu xạ rộng ở góc $2\theta = 25,2^\circ$ ứng với mặt mạng (002) của rGO [12, 13]. Giải đồ nhiễu xạ của MIL-53(Fe) có các đỉnh nhiễu xạ ở các góc $2\theta \approx 9,1; 11,7, 17,4$ và $20,8$ tương ứng với các pic đặc trưng của MIL-53(Fe) [14]. Trong mẫu vật liệu tổ hợp MIL-53(Fe)/rGO quan sát được sự xuất hiện các pic đặc trưng cho cả hai pha MIL-53(Fe) và rGO ở các vị trí góc $2\theta = 9,8; 10,8; 12,8; 25,2$. Như vậy, vật liệu composite MIL-53(Fe)/rGO đã được tổng hợp thành công.

Hình thái của vật liệu MIL-53(Fe)/rGO được trình bày trên hình 2. Quan sát trên ảnh SEM thấy rõ sự có mặt 2 pha khác nhau trong vật liệu. Các vảy rGO được hình thành trên nền vật liệu khung hữu cơ - kim MIL-53(Fe)

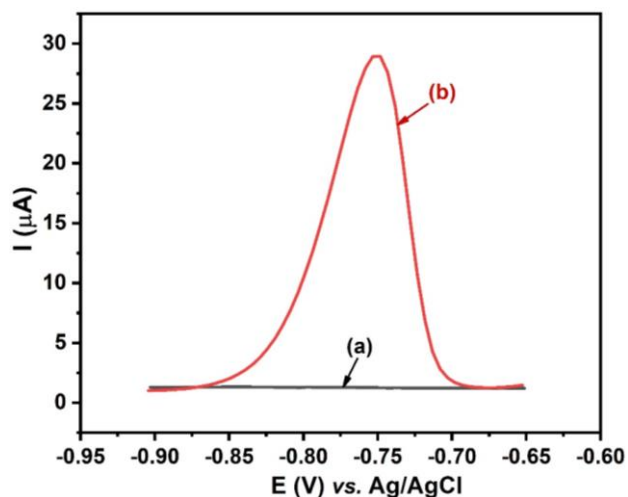


Hình 2: Ảnh SEM của mẫu MIL-53(Fe)/rGO với các độ phân giải khác nhau

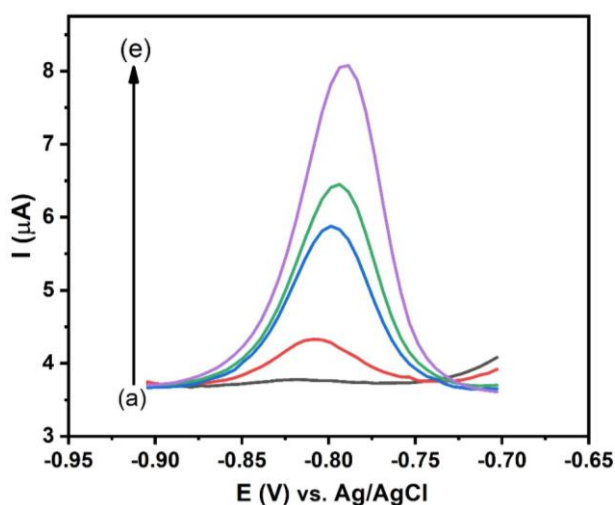
Để đánh giá khả năng sử dụng vật liệu nanocomposite MIL-53(Fe)/rGO đã tổng hợp trong phát triển cảm biến điện hóa nhằm phát hiện ion Cd^{2+} trong dung dịch nước, các phép đo DPV của các điện cực: (a) GCE và (b) GCE/ MIL-53(Fe)/rGO được thực hiện trong dung dịch Cd^{2+} 50 μM (ABS 0,1 M (pH = 6)), Hình 3. Hình 3(a) cho thấy, đối với điện cực GCE, gần như không có tín hiệu đầu ra được ghi nhận. Ngược lại, trên kết quả DPV của điện cực GCE/MIL-53(Fe)/rGO, Hình 3(b), xuất hiện một đỉnh mạnh tại $-0,75$ V với dòng điện cực đại $I_{\text{peak}} = 27,97$ μA , đặc trưng cho sự có mặt của các ion Cd^{2+} trong dung dịch nước, mặc dù phép đo DPV được thực hiện trong dung dịch Cd^{2+} với giá trị nồng độ khá thấp, 50 μM .

Kết quả này được giải thích là do vật liệu nanocomposite MIL-53(Fe)/rGO với nhiều tâm hấp phụ và diện tích bề mặt riêng lớn, có thể hấp phụ các ion Cd^{2+} từ dung dịch nước, dẫn đến quá trình làm giàu ion Cd^{2+} vào bề mặt điện cực GCE/MIL-53(Fe)/rGO. Do đó, các phép đo điện hóa được thực hiện có khả năng phát hiện sự hiện diện của các ion Cd^{2+} trên bề mặt điện cực ở nồng độ thấp. Bên cạnh đó, giá trị dòng điện đối với điện cực GCE/MIL-53(Fe)/rGO cao hơn nhiều so với trường hợp điện cực GCE cũng chỉ ra rằng vật liệu MIL-53(Fe)/rGO đã thể hiện hoạt tính xúc tác

điện hóa đối với quá trình khử ion Cd^{2+} diễn ra trên bề mặt điện cực. Như vậy, việc ứng dụng vật liệu nanocomposite MIL-53(Fe)/rGO đã tổng hợp trong phát triển cảm biến điện hóa nhằm phát hiện ion Cd^{2+} trong dung dịch nước là khả thi.



Hình 3: Kết quả DPV của các điện cực: (a) GCE và (b) GCE/MIL-53(Fe)-rGO trong dung dịch Cd^{2+} 50 μM (ABS 0,1 M (pH = 6))

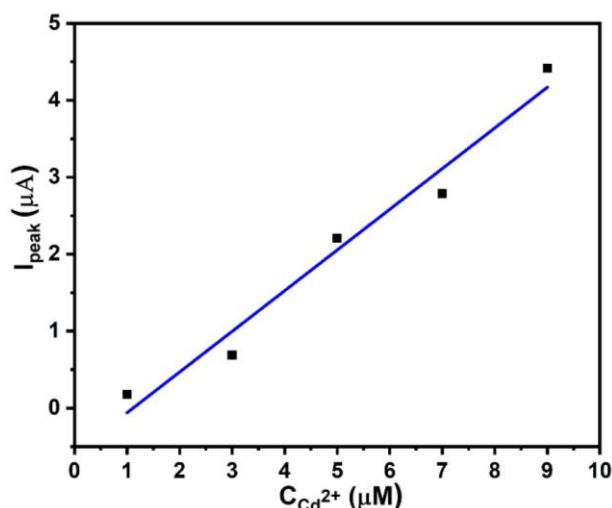


Hình 4: Kết quả DPV của các điện cực GCE/MIL-53(Fe)/rGO trong dung dịch Cd^{2+} (ABS 0,1 M (pH = 6)). Nồng độ Cd^{2+} thay đổi (từ (a) đến (e)): 1, 3, 5, 7, 9 μM

Hình 4 biểu diễn kết quả DPV của các điện cực GCE/MIL-53(Fe)/rGO trong dung dịch Cd^{2+} (ABS 0,1 M (pH = 6)) với nồng độ ion Cd^{2+} thay đổi (từ (a) đến (e)): 1, 3, 5, 7, 9 μM . Có thể nhận thấy trên Hình 4, sự tăng nồng độ ion Cd^{2+} đã dẫn đến sự tăng tín hiệu đầu ra (I_{peak}) của cảm biến điện hóa. Sự thay đổi trong tín hiệu điện hóa thu được ngay cả tại giá trị nồng độ thấp của ion Cd^{2+} (1 μM). Và sự thay đổi này trở nên rõ ràng hơn khi nồng độ ion Cd^{2+} tiếp tục tăng (lên đến 9 μM). Kết quả trên được giải thích là do khi nồng độ ion Cd^{2+} trong dung dịch nước tăng, lượng ion Cd^{2+} tích tụ trên

bề mặt của lớp vật liệu MIL-53(Fe)/rGO tăng lên, dẫn đến dòng điện đáp ứng trên các kết quả DPV tăng lên.

Độ nhạy của cảm biến điện hóa trên cơ sở vật liệu nanocomposite MIL-53(Fe)/rGO đã chế tạo được khảo sát bằng cách nghiên cứu quan hệ giữa tín hiệu đầu ra của cảm biến điện hóa (I_{peak}) và nồng độ ion Cd^{2+} (trong dung dịch ABS 0,1 M (pH = 6)), Hình 5. Hình 5 cho thấy quan hệ tuyến tính giữa I_{peak} và nồng độ ion Cd^{2+} trong khoảng từ 1 đến 9 μM , được biểu diễn theo phương trình: $I_{peak} (\mu A) = 0,5286 \times [Cd^{2+}] (\mu M) - 0,5884$ với bình phương hệ số tương quan $R^2 = 0,9705$. Cảm biến điện hóa trên cơ sở vật liệu nanocomposite MIL-53(Fe)/rGO đã chế tạo thể hiện các ưu điểm nổi bật bao gồm quy trình chế tạo đơn giản, khả năng phát hiện trực tiếp ion Cd^{2+} trong dung dịch nước, thời gian phát hiện nhanh và độ nhạy khá cao.



Hình 5: Sự thay đổi tín hiệu đầu ra của cảm biến điện hóa (I_{peak}) phụ thuộc vào nồng độ Cd^{2+} (trong dung dịch ABS 0,1 M (pH = 6))

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu composite MIL-53(Fe)/rGO trên cơ sở vật liệu khung hữu cơ-kim loại MIL-53(Fe). Các đặc trưng vật liệu được nghiên cứu qua các kết quả XRD, SEM, và phép đo điện hóa DPV; Vật liệu được phát triển chế tạo cảm biến điện hóa nhằm phát hiện ion Cd^{2+} trong môi trường nước. Cảm biến có khả năng phát hiện trực tiếp ion Cd^{2+} trong dung dịch nước, thời gian phát hiện nhanh và độ nhạy khá cao. Mối quan hệ giữa tín hiệu đầu ra của cảm biến (I_{peak}) và nồng độ ion Cd^{2+} trong khoảng từ 1 đến 9 μM là tuyến tính, có bình phương hệ số tương quan $R^2=0,9705$.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2020-PC-217.

Tài liệu tham khảo

1. Q. Sun, D. Yuan, Z. Chen, M. Megharaj and R. Naidu, *Microchimica Acta*. 169 (2010) 41-47. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0311-7>
2. E. Bakkaus, R. N. Collins, J.-L. Morel and B. Gouget, *J. Chromatogr. A*. 1129 (2006) 208-215. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.07.004>
3. B.-B. Guan, Q. Li, Y.-T. Xu, L.-H. Chen, Z. Wu, Z.-L. Fan and W. Zhu, *Inorg. Chem. Commun.* 122 (2020) 108273. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108273>
4. X. Wang, Y. Qi, Y. Shen, Y. Yuan, L. Zhang, C. Zhang and Y. Sun, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 310 (2020) 127756. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127756>
5. S. Duan and Y. Huang, *J. Electroanal. Chem.* 807 (2017) 253-260. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.051>
6. D. Feng, P. Li, X. Tan, Y. Wu, F. Wei, F. Du, C. Ai, Y. Luo, Q. Chen and H. Han, *Anal. Chim. Acta*. 1100 (2020) 232-239. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.11.069>
7. Z. Hu, B. J. Deibert and J. Li, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5815-5840. <https://doi.org/10.1039/C4CS00010B>
8. F.-Y. Yi, D. Chen, M.-K. Wu, L. Han and H.-L. Jiang, *ChemPlusChem*. 81 (2016) 675. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600137>
9. M. Kaur, S. K. Mehta and S. K. Kansal, *Mater. Chem. Phys.* 254 (2020) 123539. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123539>
10. H. V. Tran, H. T. M. Dang, L. T. Tran, C. Van Tran and C. D. Huynh, *Adv. Polym. Tech.* 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/6279278>
11. L. Hou, Y. Qin, T. Lin, Y. Sun, F. Ye and S. Zhao, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 321 (2020) 128547. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128547>
12. N. Li, J. Chen and Y.-P. Shi, *Talanta*. 201 (2019) 194-203. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.04.002>
13. M. Shahabi Nejad, S. Behzadi and H. Sheibani, *Appl. Organomet. Chem.* 33 (2019) e4804. <https://doi.org/10.1002/aoc.4804>
14. R. Liang, F. Jing, L. Shen, N. Qin and L. Wu, *J. Hazard. Mater.* 287 (2015) 364-372. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.048>