



Nghiên cứu chế tạo điện cực điện hoá sử dụng vật liệu MnO_2 để phát hiện ion đồng (II) trong nước

Fabrication of MnO_2 - based electrochemical electrodes for the determination of copper (II) ion in water

Nguyễn Thị Thu Huyền^{1*}, Đặng Việt Anh Dũng¹, Phạm Trần Hồng Trang¹,
 Phạm Khánh Huy², Phạm Văn Cường³

¹*Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội*

²*Đại học Mỏ - Địa chất*

³*Công ty TNHH MTV Cơ Khí 25.*

*Email: huyen.nguyenthithu@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 20/07/2022

Accepted: 20/09/2022

Published: 25/09/2022

Keywords:

MnO_2 , copper ions, graphite plate, electrochemical sensor

ABSTRACT

Porous MnO_2 with a hexagonal crystalline structure was facilely prepared at a low hydrothermal temperature of $90^\circ C$, without using any template or capping agent. The as-prepared MnO_2 only presented an exceptional electrocatalytic ability by the typical amperometric detection of copper (II) in the presence of super P carbon black as conducting agent, and Nafion as binder. In the present work, to evaluate the detection ability of copper (II) of the MnO_2 , the graphite plate electrodes (GPE) were modified with MnO_2 microflowers and super P carbon and used as electrochemical electrodes for the determination of copper (II) present in water sources. From the measured results, the fabricated electrodes with excellent copper detection and rapid response demonstrated has high application potential for electrochemical sensors in detection of copper in water resources.

Giới thiệu chung

Các vật liệu hấp phụ oxit kim loại hiện đang được biết đến như một loại vật liệu tiềm năng để loại bỏ các ion kim loại nặng trong nước bởi chúng sở hữu những đặc tính như diện tích bề mặt lớn, hoạt tính xúc tác cao [1, 2]. Không chỉ vậy, các hợp chất này còn có thể ứng dụng trong cảm biến điện hoá để phát hiện các kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ độc hại với kết quả có độ tin cậy cao, chi phí thấp, kích thước nhỏ gọn nên phù hợp với các phép đo tại hiện trường [3]. Hiện nay, những oxit kim loại như Sb_2O_3 , MnO_2 , SnO_2 hay

Fe_3O_4 ... [4-7] được sử dụng nhiều trong cảm biến xác định ion kim loại Cu(II) trong nước. Theo báo cáo của tổ chức sức khoẻ thế giới WHO, khi nước uống có nồng độ ion đồng lớn hơn $1,3mg/L$ sẽ gây buồn nôn hoặc nôn với người tiếp xúc. Đồng cũng tích tụ vào trong gan và các cơ quan trong cơ thể gây ra các triệu chứng suy gan, suy nhược thần kinh, mất thị giác, teo cứng cơ, tổn thương thận... thậm chí tử vong [8]. Theo quy chuẩn Việt Nam do Bộ Y tế ban hành, thì hàm lượng đồng trong nước sinh hoạt không được vượt ngưỡng $1 mg/L$, tương tự như một số các nước khác ở trên thế giới [9, 10]. Do vậy, việc xác định chính xác và

kiểm soát chặt chẽ hàm lượng đồng trong nước là rất cần thiết cho sự phát triển bền vững của nền công nghiệp cũng như của toàn xã hội.

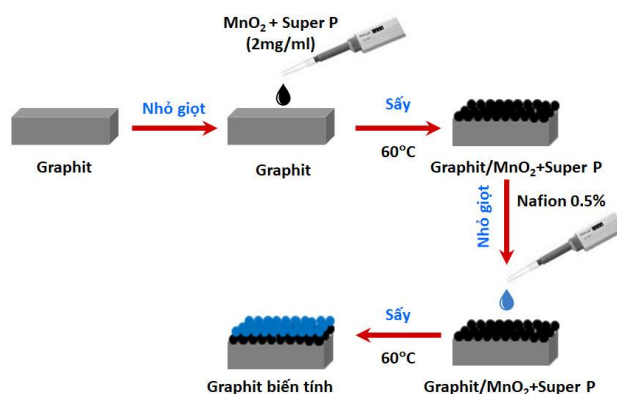
Trong đó, vật liệu MnO_2 có giá thành rẻ, công nghệ chế tạo không quá phức tạp, an toàn với môi trường. Hơn nữa, MnO_2 tồn tại ở nhiều hình thái khác nhau từ cấu trúc hạt tinh thể 0D, hay cấu trúc 1D dạng ống, dây hay cấu trúc 2D dạng tấm [11] đây sẽ là tiềm năng ứng dụng lớn trong nhiều lĩnh vực. Để có đặc tính tốt các tinh thể MnO_2 cần ở dạng 3D như dạng bông hoa [12], dạng nhím biển [13, 14]... Tuy nhiên, MnO_2 có một nhược điểm là khả năng dẫn điện kém, trong khi đó super P (SP) không những có khả năng dẫn điện tốt, còn có diện tích bề mặt lớn nên đã được nhóm sử dụng để phối trộn cùng với MnO_2 để sử dụng làm vật liệu điện cực cho các nghiên cứu của mình.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hoá chất chính là MnSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ và Nafion 5% của hãng Sigma Aldrich, Đức. Các hoá chất khác như H_2SO_4 , CH_3COOH , CH_3COONa , CuSO_4 , Iso propanol (IPA), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ và HNO_3 là của hãng Xilong, Trung Quốc. Vật liệu MnO_2 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 90°C trong 24 giờ. Dung dịch ban đầu gồm 0,2114g MnSO_4 và 0,285g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ trong nước cất và được định mức đến 25ml. Sản phẩm sau khi thủy nhiệt sẽ được ly tâm với tốc độ 3600 vòng/phút để lọc rửa đến khi dung dịch đạt pH=7. Sản phẩm rắn thu được sẽ đem đi sấy trong chân không ở 60°C trong 24 giờ. Vật liệu MnO_2 tổng hợp được sử dụng để chế tạo điện cực điện hoá trên nền Graphit phẳng (Graphite plate - GP) theo quy trình được trình bày trong hình 1. Vật liệu điện cực gồm MnO_2 , super P carbon (SP) được trộn theo tỷ lệ khối lượng 10% phân tán trong nước cất với nồng độ 2 mg/mL [15]. Để thu được dung dịch đồng nhất, hỗn hợp được siêu âm trong 30 phút và khuấy trộn trên máy Vortex trước khi dùng. Sau đó, sử dụng micropipet để nhỏ từng giọt hỗn hợp MnO_2 +SP lên bề mặt tấm graphit (0,25 cm x 0,25 cm), mỗi lần 5 μL . Sau mỗi lần nhỏ, điện cực được làm khô trong chân không ở 60°C . 15 μL nafion 0,5% khối lượng được nhỏ lên bề mặt điện cực và làm khô ở nhiệt độ phòng ở bước cuối cùng [16].

Để đánh giá đặc tính hoá lý, điện hoá cho vật liệu MnO_2 tổng hợp được và khả năng phát hiện ion kim loại đồng của điện cực GP biến tính, các phương pháp đánh giá được sử dụng đó là phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (FE-SEM), hấp phụ đẳng nhiệt BET, phương pháp quét thế

vòng tuần hoàn (CV) và sóng vuông hoà tan anot (SWASV).

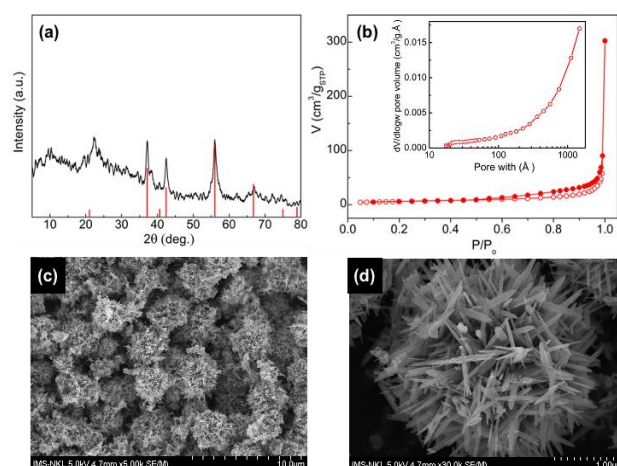


Hình 1: Quy trình chế tạo điện cực điện hoá GP được biến tính MnO_2 (điện cực GP biến tính)

Kết quả và thảo luận

Đặc tính của vật liệu MnO_2

Hình thái và cấu trúc của vật liệu MnO_2 tổng hợp được mô tả trên hình 2. Giải đồ nhiễu xạ tia X trên hình 2a cho thấy cấu trúc pha tinh thể của vật liệu MnO_2 tổng hợp được với các pic đặc trưng ở góc $2\theta = 21,4^\circ$; $37,1^\circ$; $42,4^\circ$; 56° và $66,8^\circ$ chứng tỏ vật liệu tồn tại ở dạng ϵ - MnO_2 (JCPDS card 00-030-0820) với cấu trúc hexagonal.

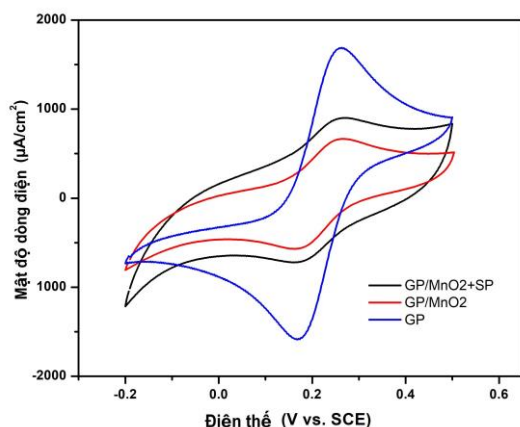


Hình 2: (a) Giải đồ XRD, (b) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ N_2 và đồ thị phân số kích thước mao quản; Ảnh SEM độ phân giải thấp (c) và cao (d)

Vật liệu ϵ - MnO_2 microflowers được đem đi phân tích hấp phụ - nhả hấp phụ N_2 ở 77 K , kết quả trên hình 2b cho thấy trên đường đẳng nhiệt có vòng lặp trễ ở khoảng áp suất tương đối 0,6-1,0 chứng tỏ vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình. Vật liệu có diện tích bề mặt riêng là $20,94 \text{ m}^2/\text{g}$, độ xốp là $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$ với kích

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.016>

thước lỗ xốp trung bình là 17,93nm. Kết quả đo SEM đã chỉ ra rằng MnO_2 có hình thái dạng bông hoa rất đồng đều. Kích thước mỗi bông hoa khoảng $2\mu m$ với tinh thể mọc dạng dây, có kích thước khoảng 50nm và có chiều dài từ 300-400nm. Vật liệu có cấu trúc 3D đồng đều và có diện tích bề mặt lớn phù hợp làm vật liệu điện cực trong các quá trình điện hoá phát hiện ion kim loại.



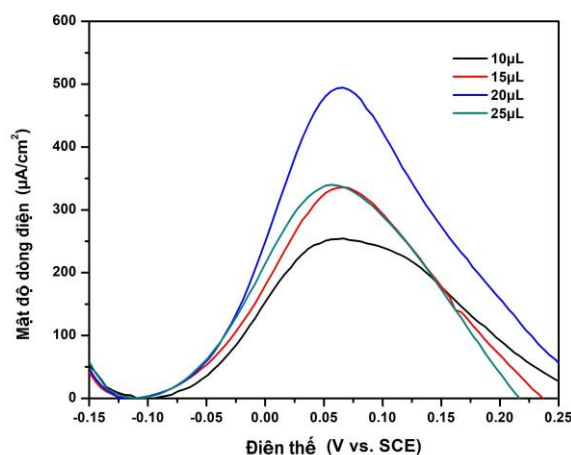
Hình 3: Đường CV của điện cực GP trần, GP phủ MnO_2 và GP phủ hỗn hợp MnO_2+SP trong dung dịch $K_4(Fe(CN)_6)/K_3(Fe(CN)_6)$ 0,1 M + KNO_3 1 M

Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) được sử dụng để đánh giá đặc tính điện hoá của điện cực chế tạo được. Hình 3 cho thấy đường CV của điện cực nền GP, GP phủ MnO_2 và GP phủ hỗn hợp MnO_2+SP trong dung dịch $K_4(Fe(CN)_6)/K_3(Fe(CN)_6)$ 0,1 M + KNO_3 1 M. Từ kết quả thu được cho thấy rõ cặp pic oxy hoá khử ở điện thế 0,17V và 0,26V so với điện cực calomen bão hoà (SCE). Vị trí của cặp pic không có sự thay đổi khi chúng ta biến tính điện cực nền chứng tỏ không có sự thay đổi cơ chế phản ứng của cặp $Fe(III)/Fe(II)$ sau khi biến tính điện cực với MnO_2 và MnO_2+SP . Tuy nhiên, khi biến tính với MnO_2 , mật độ dòng oxy hoá khử giảm đi gần một nửa còn khoảng $750\mu A/cm^2$. Điều này có thể lý giải là do khả năng dẫn điện kém của MnO_2 sẽ làm giảm khả năng dẫn điện của điện cực. Do vậy, SP đã được thêm vào cùng với MnO_2 với tỷ lệ 10% để tăng mật độ dòng oxy hoá khử lên $1000\mu A/cm^2$. Ngoài ra, trong quá trình chế tạo điện cực, nafion đã được sử dụng như chất kết dính giữa vật liệu biến tính và bề mặt điện cực nền. Hơn nữa, nafion là màng chọn lọc cation sẽ hỗ trợ cho khả năng phát hiện ion đồng cho điện cực điện hoá.

Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện thí nghiệm lên khả năng phát hiện ion $Cu(II)$ trong nước của các điện cực điện hoá

Anh hưởng của lượng vật liệu điện cực

Như đã đề cập, SP được thêm vào làm tăng khả năng dẫn điện của điện cực, tuy nhiên nó lại không có khả năng xúc tác cho quá trình phát hiện ion $Cu(II)$ như MnO_2 . Lượng vật liệu điện cực sử dụng để biến tính là một thông số quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng của điện cực nên cần quan tâm nghiên cứu. Kết quả hình 4 cho thấy sự thay đổi của đường SWASV khi thay đổi lượng dung dịch vật liệu điện cực được phủ lên điện cực nền từ $10\mu L$ - $25\mu L$, tương ứng với lượng vật liệu điện cực tăng từ 0,32 – 0,8 mg/cm^2 . Ta có thể nhận thấy rằng, khi thể tích của hỗn hợp vật liệu điện cực tăng từ $10\mu L$ - $20\mu L$, tín hiệu dòng hoà tan anot cũng tăng. Cụ thể, mật độ dòng điện hoà tan anot tăng từ $255\mu A/cm^2$ (mẫu chứa $10\mu L$) lên $336\mu A/cm^2$ (mẫu chứa $15\mu L$) và đạt giá trị cao nhất là $495\mu A/cm^2$ khi nhỏ $20\mu L$ dung dịch vật liệu điện cực lên nền GP. Sau đó, mật độ dòng điện hoà tan anot giảm xuống còn $340\mu A/cm^2$ với mẫu chứa $25\mu L$ dung dịch. Điều này có thể giải thích rằng, khi tăng lượng vật liệu điện cực cũng sẽ tăng diện tích bề mặt thực của điện cực điện hoá sẽ dẫn đến tăng lượng kim loại đồng kết tủa lên bề mặt điện cực, dòng anot hoá tan cũng vì thế mà tăng theo.

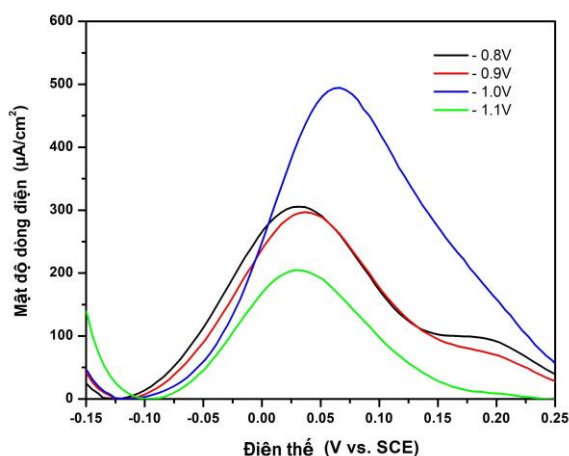


Hình 4: Đường SWASV của các điện cực GP biến tính với lượng vật liệu điện cực khác nhau trong dung dịch đệm 0,1M NaAc-HAc (pH 5.0) chứa $1,5\mu M Cu^{2+}$

Tuy nhiên, khi lượng vật liệu điện cực tăng hơn $0,64\text{ mg/cm}^2$ ($20\mu L$) thì chiều dày của lớp MnO_2 sẽ cản trở quá trình khuếch tán của ion $Cu(II)$ lên điện cực. Mặt khác, do MnO_2 có khả năng dẫn điện kém nên khi đưa quá nhiều MnO_2 lên trên bề mặt điện cực nền sẽ làm tăng điện trở của điện cực. Do vậy, lượng vật liệu điện cực tối ưu cho các thí nghiệm này là $0,64\text{ mg/cm}^2$ tương ứng với $20\mu L$ dung dịch huyền phù MnO_2 . Giá

trị này cũng được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Ảnh hưởng của điện thế điện kết tủa



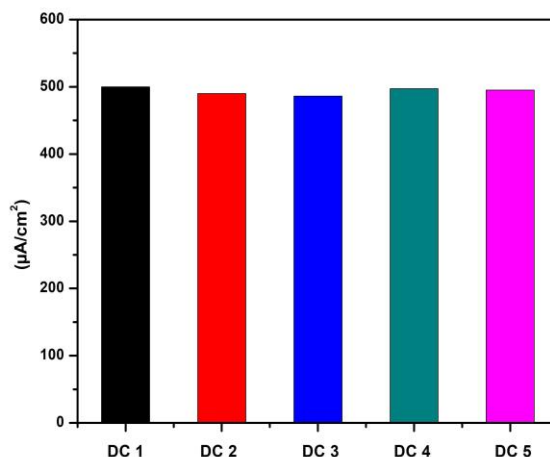
Hình 5: Đường SWASV của các điện cực GP biến tính với điện thế điện kết tủa khác nhau trong dung dịch đệm 0,1M NaAc-HAc (pH 5.0) chứa 1,5µM Cu²⁺

Như ta đã biết, với kỹ thuật phân tích hoà tan anot, việc lựa chọn điện thế điện kết tủa kim loại là rất quan trọng, nó ảnh hưởng đến việc đạt được tín hiệu phát hiện kim loại tốt nhất. Trong nghiên cứu đã tiến hành điện kết tủa kim loại đồng lên điện cực đã biến tính ở khoảng điện thế từ -0,8V đến -1,1V (sv. SCE) trong 180 s. Tín hiệu dòng anot hoà tan của các điện cực được thể hiện trên hình 5 cho thấy, pic mật độ dòng điện anot hoà tan tăng và đạt giá trị cao nhất là 495 µA/cm² khi điện thế kết tủa giảm từ -0,8V xuống -1,0V. Tuy nhiên, khi điện thế giảm xuống -1,1V thì giá trị này lại giảm xuống chỉ còn 205 µA/cm². Điều này cho thấy khi điện thế điện kết tủa càng âm thì mật độ dòng catot tổng sẽ tăng, tuy nhiên mật độ dòng kết tủa của đồng lại giảm là do có sự cạnh tranh phóng điện của nước tạo khí H₂. Khí H₂ sinh ra sẽ bao phủ bề mặt của điện cực làm cản trở việc điện kết tủa ion Cu(II) lên bề mặt điện cực [28]. Do đó, điện thế điện kết tủa phù hợp trong trường hợp này là -1,0V vs SCE.

Đánh giá độ tái lập của điện cực

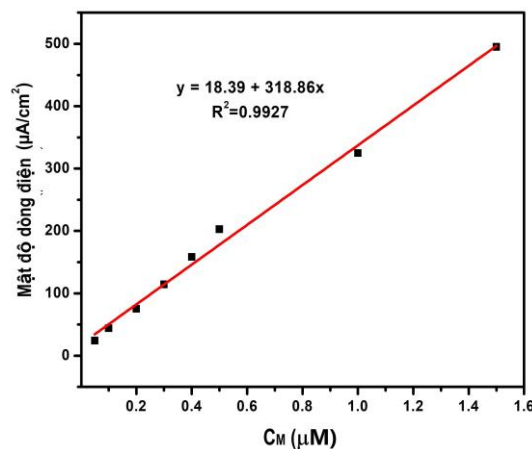
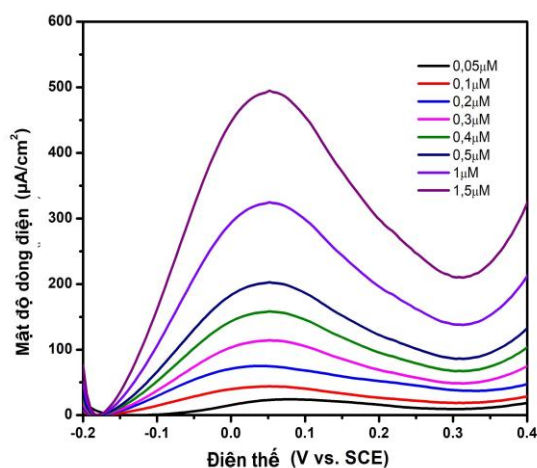
Để đánh giá độ tái lập của điện cực, 5 thiết bị điện cực được chế tạo ở điều kiện tối ưu được tiến hành đo SWASV trong dung dịch 0.1M NaAc-HAc (pH 5.0) chứa 1,5µM Cu²⁺ ở điều kiện thí nghiệm tối ưu. Kết quả thu được trên hình 6 cho thấy tín hiệu dòng hoà tan của 5 điện cực này ổn định. Mật độ dòng điện hoà tan anot đo được nằm quanh giá trị 494 µA/cm² với độ sai số lớn nhất dưới 1,6%. Kết quả cho thấy thiết bị điện cực

được chế tạo có độ tái lập tốt và có độ tin cậy cao trong kết quả đo SWASV.



Hình 6: Đồ thị giá trị pic của mật độ dòng điện hoà tan anot của 05 điện cực được biến tính giống nhau

Đánh giá khả năng phát hiện ion Cu(II) trong nước



Hình 7: (a) Đường SWASV của các điện cực trong các dung dịch có nồng độ Cu²⁺ khác nhau và (b) tương quan giữa pic mật độ dòng hoà tan anot và nồng độ Cu²⁺ trong dung dịch đệm 0.1M NaAc-HAc (pH 5.0)

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.016>

Để đánh giá khả năng phát hiện ion Cu^{2+} trong nước của điện cực chế tạo được cũng như xác định phương trình hồi quy tuyến tính biểu thị mối tương quan giữa tín hiệu hoà tan tối đa và nồng độ chất cần phân tích, nghiên cứu đã tiến hành đo SWASV cho các điện cực trong các dung dịch chứa nồng độ ion Cu^{2+} trong khoảng từ 0,05 μM đến 1,5 μM tại điện thế làm giàu là -1,0V trong thời gian 180s. Kết quả thể hiện trên hình 7 cho thấy cường độ tín hiệu phát hiện tăng tuyến tính so với nồng độ ion $\text{Cu}(\text{II})$. Phương trình hồi quy tuyến tính thu được là $i (\mu\text{A}/\text{cm}^2) = 18,39 + 318,86 C_M (\mu\text{M})$ với hệ số tương quan $R^2=0,9927$, độ nhạy của cảm biến điện hoá là 318,86 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/\mu\text{M}$ và giới hạn phát hiện (LOD) là 0,006 μM (sử dụng phương pháp 3 σ). So sánh với một số nghiên cứu khác trong lĩnh vực này thì giới hạn phát hiện ion Cu^{2+} của điện cực MnO_2/Ni bột là 0,17 μM [18], $\text{Fe-Oxide}/\text{GCE}$ là 0,0878 μM [17], $\text{GO}/\text{MnO}_2/\text{GCE}$ là 0,0017 μM [6] và $\text{MnO}_2@\text{RGO}/\text{GCE}$ là 0,0002 μM [15]. Điều này chứng tỏ điện cực chế tạo được trong nghiên cứu có tiềm năng ứng dụng làm sensor điện hoá.

Kết luận

Vật liệu MnO_2 có cấu trúc 3D dạng tinh thể hình bông hoa đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu được sử dụng để chế tạo điện cực điện hoá để phát hiện ion $\text{Cu}(\text{II})$ trong nước. Điện cực được chế tạo ở điều kiện 10 μL hỗn hợp vật liệu MnO_2 vào 10% SP, được phủ ngoài bởi 15 μL dung dịch nafion 0,5% có khả năng dẫn điện tốt, độ chọn lọc cao. Điện cực chế tạo được có độ nhạy cao 318,86 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/\mu\text{M}$, giới hạn phát hiện ion kim loại thấp 0,006 μM nên có tiềm năng trong ứng dụng làm sensor điện hoá.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2020-SAHEP-028.

Tài liệu tham khảo

1. Y.C. Sharma, V. Srivastava, V.K. Singh, S.N. Kaul, C.H. Weng, *Environmental Tech.* 30-6 (2009) 583-609.
<https://doi.org/10.1080/09593330902838080>.
2. M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, *J. Hazard. Mat.* 211-212 (2012) 317-321.
3. B. Bansod, T. Kumar, R. Thakur, S. Rana, I. Singh, *Biosens. Bioelectron.* 94 (2017) 443-455.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.03.031>
4. Y. Wei, C. Gao, F.-L. Meng, H.-H. Li, L. Wang, J.-H. Liu, X.-J. Huang, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 1034-1041.
<https://doi.org/10.1021/jp209805c>.
5. Y. Sun, W. Zhang, H. Yu, C. Hou, D.-s. Li, Y. Zhang, Y. Liu, *J. Alloys Compd.* 638 (2015) 182-187.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.061>
6. S. Hao, J. Li, Y. Li, Y. Zhang, G. Hu, *Anal. Methods*, 8 (2016) 4919-4925.
<https://doi.org/10.1039/c6ay01224h>
7. M. Majidian, J.B. Raouf, S.R. Hosseini, R. Ojani, *J. Iran. Chem. Soc.* 14 (2017) 1263-1270.
8. WHO, *Guidelines for Drinking-water Quality 3rd ed.*, Geneva, World Health Organization, 2008.
9. V.N.t.r.o.D.W. Quality, *Vietnam National technical regulation on Domestic Water Quality*, Ministry of Health, 2018, p. 22
10. G. Alpdoğan, Ş.D. Zor, *J. AOAC Int* 100 (2019) 1524-1530.
11. Q.-X. Zhang, H. Wen, D. Peng, Q. Fu, X.-J. Huang, *J. Electroanal. Chem.* 739 (2015) 89-96.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.12.023>.
12. M.Y. Wang, W. Zhu, L. Ma, J.J. Ma, D.E. Zhang, Z.W. Tong, J. Chen, *Biosens. Bioelectron.* 78 (2016) 259-266.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.05.045>
13. Y. Chen, K. Ma, J. Wang, Y. Gao, X. Zhu, W. Zhang, *Mater. Res. Bull.* 101 (2018) 56-60.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.013>.
14. S. Zhao, T. Liu, D. Shi, Y. Zhang, W. Zeng, T. Li, B. Miao, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 862-868.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.045>.
15. S.H. Mnyipika, T.S. Munonde, P.N. Nomngongo, *Membranes* 11 (2021) 517.
<https://doi.org/10.3390/membranes11070517>
16. R. Gnanamuthu, C.W. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, 130 (2011) 831-834.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.060>.
17. H. Sha, Y. Wu, Y. Fan, *Anal. Methods* 9 (2017) 5618-5631.
<https://doi.org/10.1039/C7AY01681F>
18. H. Sun, C. Wang, Y. Xu, D. Dai, X. Deng, H. Gao, *Chemistry Select* 4 (2019) 11862-11871.
<https://doi.org/10.1002/slct.201902858>