

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite sắt/graphene/porphyrin và đặc tính điện hóa

Nguyễn Thị Xuân Quỳnh¹, Lê Long Vũ¹, Nguyễn Thùy Trang¹, Khổng Mạnh Hùng², Nguyễn Lan Hương³, Lã Đức Dương², Đặng Trung Dũng^{1*}

¹Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam;

²Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam;

³Viện Công nghệ Sinh học và Công nghệ thực phẩm, Đại học Bách khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam.

*Email: dung.dangtrung@hust.edu.vn

Nhận bài: 13/3/2023; Hoàn thiện: 10/4/2023; Chấp nhận đăng: 08/8/2023; Xuất bản: 25/8/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.89.2023.60-66>

TÓM TẮT

Cảm biến điện hóa hiện đang được phát triển và ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực bằng các vật liệu mới nhằm tăng độ chính xác và tính chọn lọc của phương pháp. Trong nghiên cứu này, vật liệu Fe/GNPs được tổng hợp từ phương pháp hóa học xanh, kết hợp quy trình tái tổ hợp của TCPP tạo nên vật liệu nanocomposite Fe/GNPs/TCPP. Cấu trúc và hình thái của sản phẩm tạo thành được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), phổ nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), quang phổ Raman. Kết quả phân tích hình thái, cấu trúc sản phẩm cho thấy nanocomposite Fe/GNPs/TCPP được hình thành từ các hạt sắt hóa trị 0 có cấu trúc nano với kích thước trung bình từ 15-60 nm phân bố đồng đều trên bề mặt các phiến graphene dày 2-10 nm, nằm xen kẽ với các sợi nano porphyrin có đường kính 30 nm. Vật liệu được khảo sát và đánh giá đặc tính điện hóa thông qua phương pháp quét thế tuần hoàn (CV), phổ tổng trở điện hóa (EIS) trên hệ điện hóa ba điện cực. Kết quả phân tích điện hóa đã chứng minh vật liệu nanocomposite Fe/GNPs/TCPP có những đặc tính tốt thích hợp với ứng dụng làm cảm biến điện hóa cho quá trình phân tích dư lượng thuốc kháng sinh, thuốc bảo vệ thực vật trong sản xuất nông nghiệp.

Từ khóa: Vật liệu sắt nano hóa trị 0; Graphene; Porphyrin; Đặc tính điện hóa; Cảm biến điện hóa.

1. MỞ ĐẦU

Cảm biến điện hóa hiện nay đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xử lý môi trường, công nghiệp thực phẩm, theo dõi y tế, ... Tuy nhiên, ứng dụng này vẫn gặp phải những thách thức liên quan đến khả năng vận chuyển điện tử khi sử dụng điện cực trần [1]. Đối mặt với vấn đề này, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện bằng cách biến tính bề mặt điện cực bằng cách phủ một lớp vật liệu nano có tính dẫn điện, tính chọn lọc, độ nhạy tốt hơn so với vật liệu điện cực nền.

Hiện nay, nhiều loại vật liệu nano kim loại quý như vàng, bạc, platin đã được chứng minh là có ứng dụng làm cảm biến và đã cho ra những kết quả tích cực. Điện cực phủ nano vàng đã có thể phát hiện ion Asen (As^{3+}) [2] hoặc điện cực phủ ống nano cacbon/nafion/Pt đã được đề xuất để xác định acid Uric, acid Ascobic và epinephrine [3]. Các vật liệu nanocomposite Fe_3O_4 /CMC/ Au (CMC - Carboxymethyl Cellulose); rGO/ Pt/ Pd (rGO - Graphene oxide dạng khử); $Ce(MoO_4)_2$ nanocubes/GO được nghiên cứu cho cùng ứng dụng làm cảm biến để phát hiện dư lượng kháng sinh Chloramphenicol (CAP) trong sữa, mật ong, thức ăn chăn nuôi [4, 5]. So với những kim loại quý (Au, Pt, Pd) và nguyên tố đất hiếm Ce thì Fe có ưu điểm nổi trội là giá thành rẻ hơn và dễ dàng tổng hợp hơn, dễ dàng ứng dụng thực tiễn. Sắt là một kim loại dẫn điện tốt và có giá thành rẻ hơn rất nhiều so với vàng, bạc, bạch kim, ceri. Ngoài ra, các hạt sắt nano có thể dễ dàng tổng hợp bằng nhiều quy trình, đặc biệt là phương pháp hóa học xanh từ dịch chiết lá vối và muối của sắt (III) giúp tiết kiệm chi phí sản xuất và thân thiện với môi trường. Hiện nay, đã có

nghiên cứu cố định vật liệu sắt nano hóa trị 0 trên các sợi nano polymer để tổng hợp thành vật liệu nanocomposite ứng dụng cho xúc tác, cảm biến và đạt được những kết quả tích cực [6]. Vì vậy, trong nghiên cứu này, sắt được chọn làm vật liệu nano tiềm năng cho ứng dụng làm cảm biến điện hóa cho quá trình phân tích dư lượng thuốc kháng sinh, thuốc bảo vệ thực vật trong sản xuất nông nghiệp, cụ thể là Chloramphenicol.

Tuy nhiên, do năng lượng bề mặt cao nên sắt dễ bị co cụm và kết tụ dẫn tới giảm diện tích bề mặt của chúng. Để khắc phục nhược điểm này, các hạt sắt hóa trị 0 cần được hỗ trợ bằng vật liệu khác có diện tích tiếp xúc lớn, tính ổn định cao, khả năng dẫn điện tốt như ống nanocarbon, graphen, graphen oxide [1]. Trong nghiên cứu này, graphene nanoplatelets (GNPs) được sử dụng để cải thiện tính linh động, độ ổn định của các hạt sắt do graphene có tính dẫn điện cao, cửa sổ điện thế lớn, và có thể sản xuất số lượng lớn với chi phí thấp [5]. Ngoài ra, các sợi nano porphyrin (TCPP), một nhóm các hợp chất hữu cơ dị vòng có khả năng xúc tác quang và có thể coi như một chất kết dính được trộn bổ sung với vật liệu Fe/GNPs để tăng khả năng bám dính của vật liệu trên nền điện cực.

Trong nghiên cứu này, vật liệu Fe/GNPs/TCPP sau khi tổng hợp bằng phương pháp hóa học xanh kết hợp với quy trình tái tổ hợp Porphyrin được đánh giá đặc tính điện hóa và tính ứng dụng làm cảm biến.

2. THỰC NGHIỆM

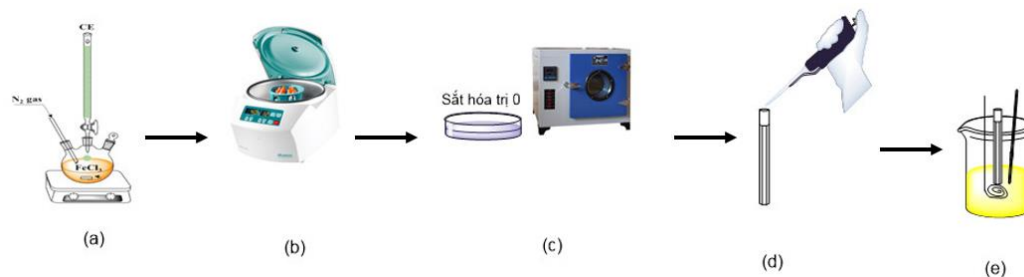
2.1. Hóa chất

FeCl₃ 99,00% (Trung Quốc), Graphene nanoplatelets (GNPs) 6 g/L (Viện Khoa học và Công nghệ quân sự), Dịch chiết lá vối pha loãng 1:20 (Viện khoa học và Công nghệ quân sự) được sử dụng để tổng hợp vật liệu Fe/GNPs. TCPP được hòa tan bằng dung dịch NaOH 0.1 M (Trung Quốc) và trung hòa lượng dư bằng HCl 0.1 M (Trung Quốc). Các phép đo điện hóa được tiến hành trong dung dịch KCl 0.1 M và K₃[Fe(CN)₆] 2.5 mM (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp nghiên cứu và kỹ thuật nghiên cứu

Dịch chiết lá vối được sử dụng là chất khử để tổng hợp vật liệu Fe/GNPs thay cho NaBH₄ để hạn chế sử dụng NaBH₄ đắt tiền, độc hại với môi trường. Vì vậy, theo 12 nguyên tắc hóa học xanh, vật liệu Fe/GNPs được tổng hợp theo phương pháp hóa học xanh. GNPs trước khi sử dụng được siêu âm trong vòng 10 phút để ổn định độ phân tán. Sau đó, dung dịch được chuyển vào bình cầu và đặt trên máy khuấy từ với tốc độ 300 vòng/phút. Dịch vối nhỏ xuống từ buret 3-4 giọt/giây. Vật liệu nanocomposite Fe/GNPs thu được mang lọc rửa ly tâm 5 lần với etanol và sấy chân không ở 60 °C trong 12 giờ.

TCPP (được tổng hợp bằng phương pháp trung hòa axit – bazơ) hòa tan trong dung dịch NaOH 0.1M, thu được vật liệu nano TCPP. Fe/GNPs được cho vào TCPP và trộn đều bằng thiết bị siêu âm trong 15 phút. Sau đó, nhỏ từ từ HCl 0.1 M vào hỗn hợp, lắc đều đến khi hỗn hợp chuyển sang màu xanh lá cây.

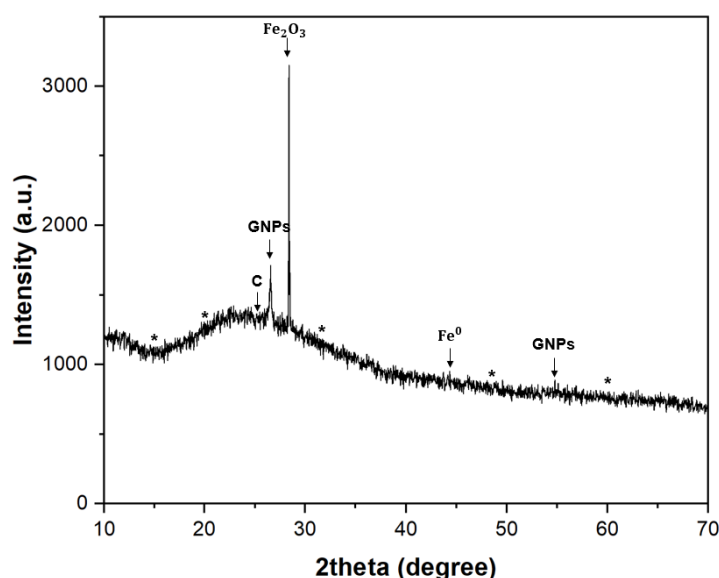


Hình 1. Quá trình tổng hợp và khả năng đặc tính điện hóa vật liệu (a) Tổng hợp vật liệu; (b) Ly tâm; (c) Sấy vật liệu sắt hóa trị 0; (d) Phủ vật liệu lên điện cực GC; (e) Đo khảo sát trong hệ 3 điện cực.

Vật liệu nanocomposite Fe/GNPs/TCPP sau khi được tổng hợp đem phủ lên điện cực Glassy carbon (GC) với đường kính 2 mm và sấy khô. Hệ 3 điện cực gồm điện cực so sánh là điện cực Calomel bão hòa, điện cực đối là Platinum và điện cực làm việc Glassy carbon được đo trong dung dịch KCl 0.1 M và $K_3[Fe(CN)_6]$ 2.5 mM. Để khảo sát và đánh giá đặc tính điện hóa của vật liệu Fe/GNPs/TCPP, tiến hành các phép đo quét thế tuần hoàn (CV) và phổ tổng trở điện hóa (EIS) trên máy đo AUTOLAB AUT86590 (Hà Lan). Phép đo quét thế tuần hoàn (CV) được thực hiện ở tốc độ quét 0.05 V/s và điện thế quét từ -0.3 V đến 0.6 V. Phép đo phổ tổng trở điện hóa (EIS) thiết lập đo trong dải tần số từ 0.1 đến 50 kHz.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc của vật liệu Fe/GNPs/TCPP được xác định bằng phương pháp đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD) thể hiện trên hình 2.



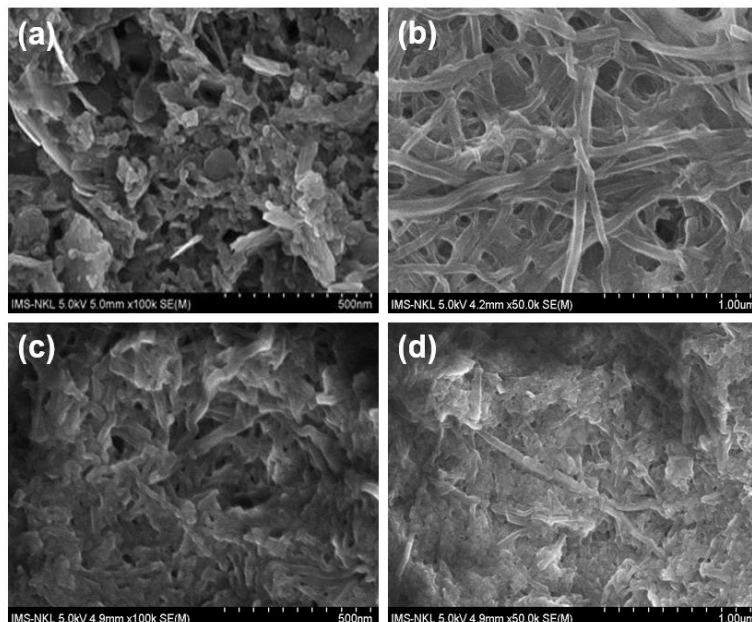
Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu nanocomposite Fe/GNPs/TCPP.

Mẫu XRD cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ ở $2\theta = 25.6^\circ$ đặc trưng cho nền cacbon – graphene. Peak $2\theta = 28.4^\circ$ phù hợp với peak đặc trưng của Fe_2O_3 [7]. Peak $2\theta = 44.7^\circ$ đặc trưng của sắt nano hóa trị 0 cũng xuất hiện trên hình và khá nhỏ bởi các peak graphitic do GNPs chiếm lượng lớn trong mẫu vật liệu. Ngoài ra, có thể thấy một số đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cả tập hợp graphene và TCPP với 1 peak ở khoảng $2\theta = 26.4^\circ$ và 1 peak yếu hơn ở $2\theta = 55^\circ$ được gán cho bản chất graphit của graphene [8]. Các đỉnh nhiễu xạ yếu khác đặc trưng cho sợi nano TCPP đã tự tổ hợp thành công được đánh dấu bằng hoa thị. TCPP có bản chất vô định hình khi tồn tại ở trạng thái đơn phân tử. Thông qua kết quả phổ nhiễu xạ tia X có thể thấy cấu trúc của vật liệu tạo thành bao gồm sắt nano hóa trị 0, graphene và sợi nano TCPP.

Hình thái vật liệu được đánh giá bằng phương pháp đo hiển vi điện tử quét (SEM) và kết quả đo được thể hiện trên hình 3.

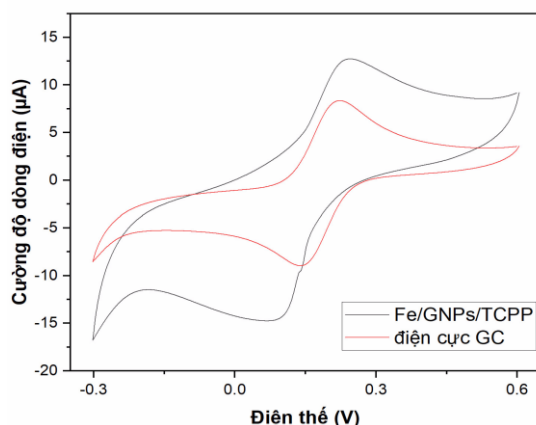
Hình (3a) thể hiện mẫu vật liệu nanocomposite Fe/GNPs bao gồm các hạt sắt nano hóa trị 0 có kích thước vi mô khoảng 10 – 15 nm phân bố đều trên bề mặt các phiến graphene tạo thành các tấm vật liệu có đường kính bên từ 5 – 20 μm . Hình thái của TCPP tự lắp ráp đã được mô tả trong hình (3b) cho thấy cấu trúc các sợi TCPP có đường kính khoảng 20 nm chiều dài vài μm . Các kết quả này phù hợp với các nghiên cứu đã được công bố về hình thái vật liệu Fe, GNPs và TCPP [9, 10]. Hình (3c) và (3d) cho thấy sự kết hợp của Fe/GNPs và TCPP, vật liệu Fe/GNPs

phân bố đều và xen kẽ trong mạng lưới các sợi TCPP cho thấy có sự hình thành của vật liệu Fe/GNPs/TCPP.



Hình 3. Ảnh phân tích SEM của (a) Nanocomposite Fe/GNPs tổng hợp theo phương pháp hóa học xanh từ dịch chiết lá vối; (b) Sợi nano TCPP lắp ráp tự do; (c) và (d) Vật liệu nanocomposite Fe/GNPs/TCPP sau khi được tổng hợp.

Phương pháp quét thế tuần hoàn (CV) được thực hiện trong dung dịch KCl 0.1 M và $K_3[Fe(CN)_6]$ 2.5 mM cho kết quả như hình 4.



Hình 4. Phổ quét thế tuần hoàn (CV) của vật liệu nanocomposite Fe/GNPs/TCPP trên điện cực GC và điện cực GC.

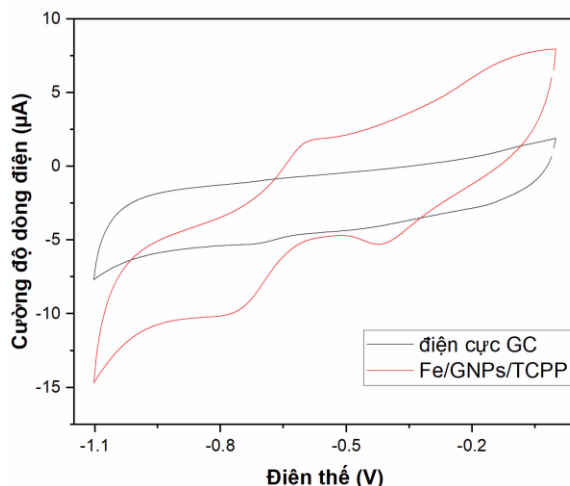
Đường cong CV của mẫu có vật liệu Fe/GNPs/TCPP trong khoảng điện thế 0.1 V ÷ 0.25 V xuất hiện cặp peak oxi hóa khử do xảy ra phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch của ion Fe^{2+} và Fe^{3+} :



Trong khi đó, kết quả CV thu được của điện cực phủ vật liệu Fe/GNPs/TCPP có cường độ dòng điện cao gấp 2 lần so với giá trị thu được từ điện cực trần. Kết quả thu được chứng minh rằng sử dụng vật liệu nanocomposite Fe/GNPs/TCPP cho điện cực Glassy carbon (GC) có khả

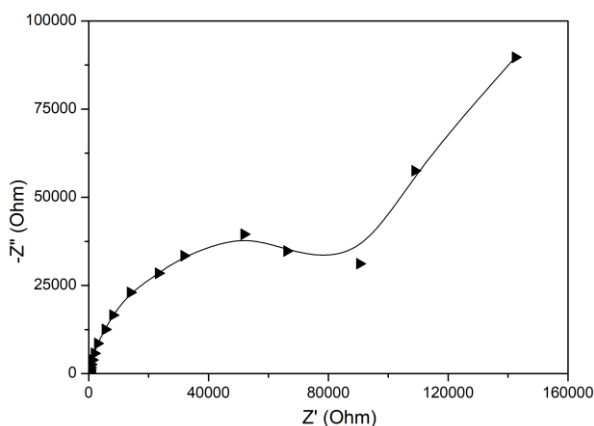
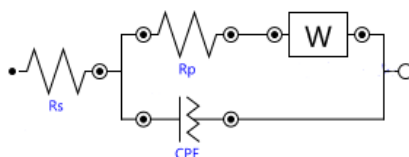
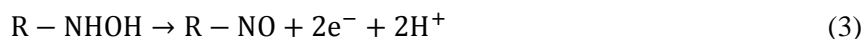
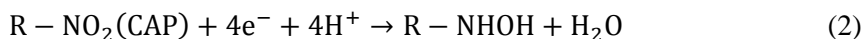
năng dẫn điện tốt hơn và giúp cải thiện hiệu suất điện hóa cho bề mặt điện cực.

Ngoài ra, vật liệu Fe/GNPs/TCPP được nghiên cứu đánh giá về khả năng cảm biến điện hóa thông qua khảo sát sự có mặt của Chloramphenicol (CAP) 50 μM trong dung dịch KCl 0.1 M và K₃[Fe(CN)₆] 2.5 mM. Kết quả của nghiên cứu được thể hiện thông qua hình 5.



Hình 5. Phổ quét thế tuần hoàn (CV) của vật liệu nanocomposite Fe/GNPs/TCPP trên điện cực GC và điện cực GC có Chloramphenicol (CAP) 50 μM.

Đường đo CV của điện cực có phủ vật liệu xuất hiện peak trong điện thế khoảng -0.76 V, -0.6 V và -0.428 V. Các nghiên cứu đã công bố đã chỉ ra rằng đây là peak thể hiện sự có mặt của CAP [1]. Quan sát thấy có 2 đỉnh khử được xác định rõ tương ứng với sự khử của nhóm -NO₂ trong phân tử CAP thành nhóm hydroxylamine (-NHOH) và có cặp peak oxi hóa – khử thuận nghịch tương ứng quá trình khử dẫn xuất nitroso thành hydroxylamine được thể hiện theo phương trình [11]:



Hình 6. Phổ tổng trở (EIS) của vật liệu nanocomposite Fe/GNPs/TCPP trên điện cực GC.4.

Trong khi đó, ở điện cực trần GC không xuất hiện peak nào. Đánh giá cho thấy điện cực phủ vật liệu Fe/GNPs/TCPP có khả năng phát hiện CAP trong dung dịch. Điều này khẳng định rằng vật liệu Fe/GNPs/TCPP có ứng dụng trong cảm biến điện hóa.

Phép đo EIS được thực hiện trong khoảng tần số từ 0.1 Hz – 50 kHz để nghiên cứu khả năng chuyển điện tích của điện cực khi phủ Fe/GNPs/TCPP. Kết quả của quá trình đo được thể hiện trên hình 6.

Phổ Nyquist có mô hình mạch tương đương Randles được thể hiện trên hình 6 với R_s là điện trở dung dịch, R_p là điện trở chuyển điện tích, CPE là điện dung lớp kép và W là tổng trở Warburg. Phổ Nyquist tương tự như kết quả thể hiện với lớp màng Fe_3O_4/CS (CS: Carbon dạng cầu) phủ trên điện cực in SPE [1], bao gồm một cung chuyển điện tích và một đuôi khuếch tán. Điện trở dung dịch tính toán được qua mô hình mạch tương đương là 180 Ω , điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) thu được là 53.79 k Ω . Kết quả EIS cho thấy lớp màng đầy đủ đặc trưng cho quá trình vận chuyển điện tích và khuếch tán ion từ lớp màng tới bề mặt điện cực.

4. KẾT LUẬN

Các kết quả đo hiển vi điện tử quét (SEM) đã chứng minh được có thể tổng hợp vật liệu nanocomposite Fe/GNPs/TCPP với các tấm Fe/GNPs đường kính 5 – 20 μm xen kẽ trong các sợi nano TCPP kích thước khoảng 20 nm. Phép đo quét thế tuần hoàn (CV) đã cho thấy vật liệu thu được có phản ứng oxy hóa - khử thuận nghịch, tăng độ dẫn điện và có khả năng nhận biết Chloramphenicol trong dung dịch. Phổ đo tổng trở EIS cũng chỉ ra rằng lớp màng vật liệu có vai trò trong quá trình vận chuyển và khuếch tán điện tích. Các kết quả thu được đã chỉ ra rằng vật liệu nanocomposite Fe/GNPs/TCPP là vật liệu có mang đặc tính điện hóa và có tiềm năng trong ứng dụng cảm biến điện hóa.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Quỹ Asahi Glass Foundation, mã số đề tài No: AGF. 2023-02.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Pham, T.N., et al., "Advances in magnetic field-assisted electrolyte's physicochemical properties and electrokinetic parameters: A case study on the response ability of chloramphenicol on $Fe_3O_4@carbon$ spheres-based electrochemical nanosensor". *Analytica Chimica Acta*. **1229**: p. 340398, (2022).
- [2]. Chen, A. and P. Holt-Hindle, "Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications". *Chemical Reviews*. **110**(6): p. 3767-3804, (2010).
- [3]. Yogeswaran, U., S. Thiagarajan, and S.-M. Chen, "Nanocomposite of functionalized multiwall carbon nanotubes with nafion, nano platinum, and nano gold biosensing film for simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine, and uric acid". *Analytical Biochemistry*. **365**(1): p. 122-131, (2007).
- [4]. Jakubec, P., et al., "Advanced sensing of antibiotics with magnetic gold nanocomposite: Electrochemical detection of chloramphenicol". **22**(40): p. 14279-14284, (2016).
- [5]. Sun, Y., et al., "Determination of chloramphenicol in food using nanomaterial-based electrochemical and optical sensors-A review". *Food Chemistry*. **410**: p. 135434, (2023).
- [6]. Xiao, S., et al., "Polyelectrolyte Multilayer-Assisted Immobilization of Zero-Valent Iron Nanoparticles onto Polymer Nanofibers for Potential Environmental Applications". *ACS Applied Materials & Interfaces*. **1**(12): p. 2848-2855, (2009).
- [7]. Rahmah, -.M.I., -.R.S. Sabry, and -.W.J. Aziz, - "Preparation and photocatalytic property of FeO_2/ZnO composites with superhydrophobicity %J" - *Int. J. Miner. Metall. Mater.* - **28**(- 6): p. - 1072, (2021).
- [8]. La, D.D., et al. "Arginine-Mediated Self-Assembly of Porphyrin on Graphene: A Photocatalyst for Degradation of Dyes". *Applied Sciences*. **7**, DOI: 10.3390/app7060643, (2017).

- [9]. La, D.D., et al., (*Arginine-Mediated Self-Assembly of Porphyrin on Graphene: A Photocatalyst for Degradation of Dyes*". **7**(6): p. 643, (2017).
- [10]. Van Hoang, N., et al., "*Green Synthesis of Fe/Graphene Nanocomposite Using Cleistocalyx operculatus Leaf Extract as a Reducing Agent: Removal of Pollutants (RhB Dye and Cr⁶⁺ Ions) in Aqueous Media*". **7**(47): p. e202203499, (2022).
- [11]. Huyen, N.N., et al., "*Boosting the Selective Electrochemical Signals for Simultaneous Determination of Chloramphenicol and Furazolidone in Food Samples by Using ZnFe₂O₄-Based Sensing Platform: Correlation between Analyte Molecular Structure and Electronic Property of Electrode Materials*". *Journal of The Electrochemical Society*. **169**(10): p. 106517, (2022).

ABSTRACT

Synthesis of nanocomposites material Fe/GNPs/Porphyrine and the electrochemical properties investigation

Electrochemical sensors are currently being developed and widely applied in many fields with new materials to increase the accuracy and selectivity of the method. In this study, Fe/GNPs materials were synthesized from green chemistry method, combined with recombinant TCPP process to create Fe/GNPs/TCPP nanocomposite materials. The structure and morphology of the formed products were studied by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy. The morphological and structural analysis results of the products showed that Fe/GNPs/TCPP nanocomposites were formed from nano-structured zero valent iron particles with an average size of 15-60 nm uniformly distributed on the surface of graphene plates 2-10 nm thick, interspersed with porphyrin nanofibers with a diameter of 30 nm. The materials were investigated and evaluated for their electrochemical properties through cyclic potential scanning (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on a three-electrode electrochemical system. The electrochemical analysis results have demonstrated that Fe/GNPs/TCPP nanocomposite materials have good properties suit for application as electrochemical sensors in the analysis of residues of antibiotics, pesticides in agricultural production.

Keywords: Zero valent iron; Graphene; porphyrin; Electrochemical properties; Electrochemical sensors.