

## ẢNH HƯỞNG CỦA CẤU TRÚC HÌNH HỌC ĐẾN ĐẶC TRƯNG VOLT-AMPE CỦA CÁC VI ĐIỆN CỰC VÀNG TỰ CHẾ TẠO

Đến Tòa soạn 04-01-2010

PHAN THỊ NGỌC MAI<sup>1</sup>, VŨ THỊ THU HÀ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Cần Thơ, Thành phố Cần Thơ

<sup>2</sup>Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### ABSTRACT

*This article presents the recent developments of microelectrodes both in single and array configurations. The effects of gold microdisk electrode arrangements in array on cyclic voltametry response were investigated. Array electrode in studied cases produce scan rate independent voltammograms with steady-state characteristics. It was shown that the voltametric responses of array microelectrode were simply the total response of all individual microelectrode. It is in agreement with other published papers.*

### I - MỞ ĐẦU

Vi điện cực ngày càng được sử dụng rộng rãi trong phân tích điện hóa, do mặc dù chúng có kích thước nhỏ nhưng tín hiệu dòng - thế thu được có độ lớn tương đương với tín hiệu trên điện cực kích thước lớn mà lại có tín hiệu dòng nền, dòng điện dung nhỏ hơn rất nhiều [1]. Hiện nay người ta tập trung nhiều vào việc thiết kế và chế tạo các điện cực dạng tổ hợp (array) trong đó có chứa nhiều điện cực cỡ micro/nano có phân bố thường hoặc phân bố ngẫu nhiên [2 - 4]. Mật độ dòng cực đại thu được khi mỗi điện cực trên array hoạt động như một vi điện cực riêng rẽ. Trong trường hợp này, khuếch tán cầu chiếm ưu thế so với vận chuyển khối của chất phản ứng, dẫn tới việc hệ số vận chuyển khối lớn hơn so với khuếch tán phẳng [1]. Hơn nữa, trạng thái ổn định đạt được dễ dàng, ngược lại đối với tín hiệu dạng pic. Nếu khoảng cách giữa các vi điện cực quá nhỏ, lớp khuếch tán gần kề có thể tương tác/xen phủ làm cạn kiệt dung dịch ở cùng một khu vực và làm tăng một cách đáng kể khuếch tán phẳng. Vì thế, với mục đích phân tích điện hóa, tính chất quan trọng nhất của vi điện cực

array là khoảng cách từ tâm điện cực này đến tâm điện cực liền kề, d, đủ lớn để tránh hiệu ứng “che chắn” nhưng không quá lớn để dẫn đến việc không tận dụng diện tích và tăng kích thước đầu đo. Mục đích của bài báo là khảo sát tín hiệu von-ampe tuần hoàn của vi điện cực dạng array, nhấn mạnh các yếu tố liên quan để tránh việc xen phủ lớp khuếch tán, tăng cường hiểu biết về việc xen phủ lớp khuếch tán trên điện cực array và nêu “điều kiện đủ” để chế tạo vi điện cực array.

### II - THỰC NGHIỆM

Vi điện cực sợi vàng và dạng array được nhóm tác giả trình bày trong [5, 6]. Đối với điện cực vàng đơn, sợi vàng kích thước 25  $\mu\text{m}$  (Premion<sup>®</sup>), dài khoảng 0,5 cm được hàn nối với dây đồng dẫn điện, sau đó được cho vào ống mao quản làm bằng thủy tinh. Dùng epoxy đóng rắn nhanh để cố định sao cho sợi vàng ở tâm của ống mao quản. Toàn bộ mao quản thủy tinh có sợi dây vàng được đúc thành khối trong ống thủy tinh đường kính 5 mm để thuận tiện trong

quá trình sử dụng. Điện cực vàng dạng array được chế tạo bằng cách sắp xếp đều đặn các sợi vàng rồi đúc thành khối epoxy đặc chắc. Các điện cực được mài cơ học rồi làm sạch điện hóa trước mỗi lần sử dụng

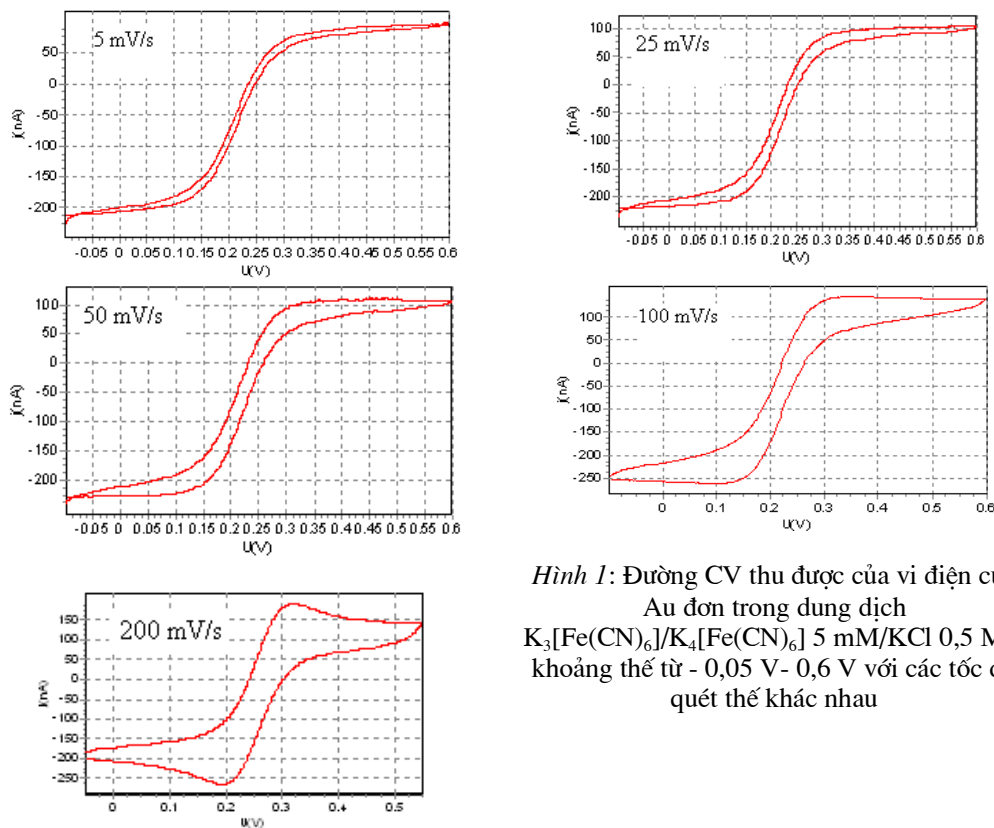
Dung dịch hỗn hợp  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$  5 mM/KCl 0,5 M là môi trường oxy hóa khử thuận nghịch tiêu biểu được dùng để khảo sát đặc tính của vi điện cực chế tạo được do phản ứng điện hóa  $Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$  trong dung dịch  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$  xảy ra với tốc độ rất nhanh, dạng ô xi hóa ( $Fe^{3+}$ ) và dạng khử ( $Fe^{2+}$ ) đều hòa tan và ổn định trong dung dịch. Các loại hóa chất phụ trợ khác như  $H_2SO_4$ , KCl ... đều tinh khiết hóa học. Thiết bị đo điện hóa ghép nối máy tính được chế tạo tại Viện Hóa học.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### Đặc tính điện hóa của vi điện cực vàng đơn trong môi trường $K_3[Fe(CN)_6]$ , $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM/KCl 0,5 M

Theo [7, 8], tính chất điện hóa của vi điện cực đơn đối với phương pháp von-ampe tuân hoàn là khi ở tốc độ quét thế chậm đường von-ampe thu được có dạng chữ S nghiêng (sigmoidal), cho biết trạng thái ổn định đã đạt được do sự khuếch tán xuyên tâm và tốc độ chuyển khối nhanh của vi điện cực. Ngược lại, theo [9, 10] ở tốc độ quét thế nhanh đường von-ampe thu được có dạng pic.

Hình 1 trình bày đường quét thế tuần hoàn (CV) của vi điện cực vàng đơn trong môi trường khảo sát ở các tốc độ quét thế khác nhau từ 50 mV/s đến 200 mV/s.



Hình 1: Đường CV thu được của vi điện cực Au đơn trong dung dịch  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  5 mM/KCl 0,5 M ở khoảng thế từ -0,05 V- 0,6 V với các tốc độ quét thế khác nhau

Như chúng ta đã thấy, ở tốc độ quét thể chậm (thang thời gian dài) 5 mV/s - 100 mV/s vi điện cực vàng đơn hiển thị đường von-ampe tuần hoàn dạng chữ S nghiêng, biểu thị quá trình chuyển khối là sự khuếch tán xuyên tâm. Thể hiện rõ nhất là trong khoảng quét thể từ 25 mV/s đến 100 mV/s giá trị dòng đo và hình dạng đường von-ampe hầu như không đổi, chứng tỏ rằng sau một thời gian vừa đủ, một trạng thái ổn định đã được thiết lập [11]. Điều này cho biết tại trạng thái ổn định các dòng là không phụ thuộc vào thời gian và tốc độ quét thể không còn ảnh hưởng đến hình dạng và độ lớn của đường von-ampe, phù hợp với nghiên cứu nêu trong [9].

Khi tăng tốc độ quét lên 150 mV/s, thì giá trị dòng đo bắt đầu giảm, điều này cho thấy ở tốc độ quét thể cao hơn, tốc độ phản ứng điện hóa thay đổi quá nhanh, Nồng độ  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  trên bề mặt thay đổi đột ngột, sự khuếch tán  $Fe^{2+}$  từ dung dịch đến bề mặt điện cực và khuếch tán  $Fe^{3+}$  từ bề mặt vào dung dịch không kịp nên đường von-ampe giảm sau khi đạt giá trị cực đại và hình dạng đường von-ampe thu được đã chuyển sang dạng có pic nhẹ. Theo [11] ở thời gian đủ ngắn, bất kỳ điện cực phẳng nào dù lớn hay nhỏ khi nằm trong giới hạn của mô hình khuếch tán có  $\delta \ll r$  thì vi điện cực thể hiện như một điện cực có kích thước lớn thông thường. Khi tiếp tục tăng tốc độ quét lên 200 mV/s thì giá trị dòng đo lúc này tăng lên trở lại, điều này cho thấy ở tốc độ quét thể cao (thời gian ngắn) quá trình chuyển khối đến bề mặt điện cực có thể phân nào có sự tham gia của sự khuếch tán phẳng.

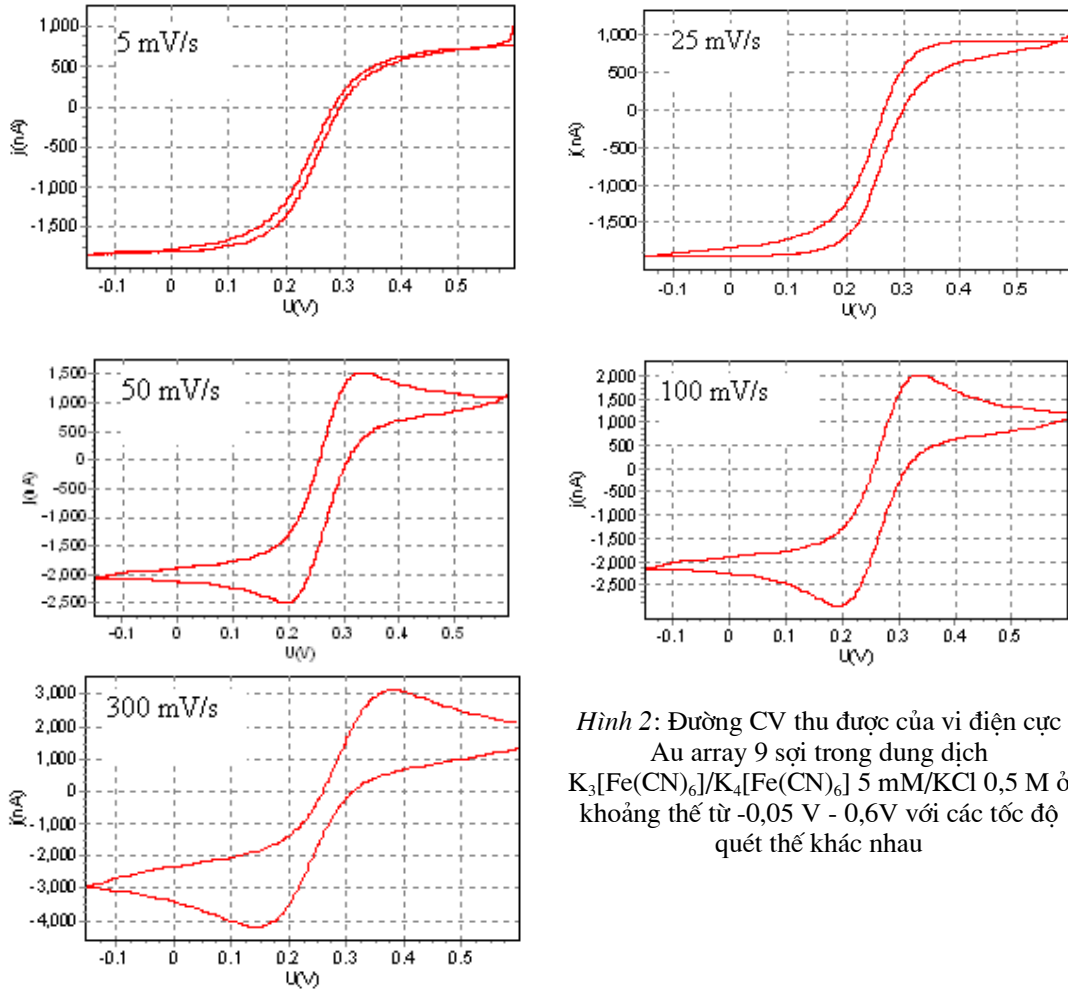
### Đặc tính điện hóa của vi điện cực vàng array trong môi trường $K_3[Fe(CN)_6]$ , $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM/KCl 0,5 M

Vi điện cực vàng array ở đây được tổ hợp từ 9 sợi vàng đơn có cùng kích thước. Hình 2 đưa ra đường von-ampe tuần hoàn phản ứng oxi hóa khử của hỗn hợp  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  5 mM/KCl 0,5 M trên vi điện cực vàng array 9 sợi với các tốc độ quét thể khác nhau.

Kết quả thu được cho thấy rằng, tương tự như với vi điện cực vàng đơn, ở tốc độ quét chậm 5 - 10 mV/s đường von-ampe tuần hoàn thu được có dạng hình chữ S nghiêng, biểu thị quá trình chuyển khối là sự khuếch tán xuyên tâm. Các giá trị dòng đo gần như là không đổi, điều này cho thấy trong khoảng quét thể này dòng đáp ứng đã đạt được trạng thái ổn định. Khi tăng tốc độ quét thể lên 25 mV/s, tuy dạng đường von-ampe tuần hoàn vẫn còn dạng hình chữ S nghiêng nhưng giá trị dòng đã bắt đầu tăng, cung cấp bằng chứng cho sự khởi đầu có sự tham gia của sự khuếch tán phẳng. ở tốc độ quét 50 - 300 mV/s đường von-ampe thu được có dạng pic và giá trị dòng tăng lên khi tốc độ quét tăng, thể hiện giống như sự khuếch tán phẳng ở điện cực kích thước lớn. Căn cứ vào việc so sánh bề dày lớp khuếch tán với khoảng cách từ tâm một vi điện cực đến tâm vi điện cực kế cận (d), khi chế tạo cần sắp xếp khoảng cách giữa các sợi vàng luôn lớn hơn 6 lần so với bán kính của nó. Các kết quả đo phù hợp với những kết luận trong [12] như nêu trên bảng 1. Vì vậy, kết quả này chứng tỏ rằng điện cực tự chế tạo đã đảm bảo được các yếu tố cơ bản của vi điện cực array.

Bảng 1: Tóm tắt các đặc tính von-ampe tuần hoàn với khoảng cách các tâm vi điện cực [12]

Tính chất	Loại			
	1	2	3	4
$\delta$ so với $R_b$	$\delta < R_b$	$\delta > R_b$	$\delta > R_b$	$\delta > R_b$
$\delta$ so với d	$\delta < d$	$\delta < d$	$\delta > d$	$\delta \gg d$
Dạng đáp ứng	Pic rõ $\rightarrow I_p$	Trạng thái ổn định $\rightarrow I_{lim}$	Pic mảnh đến pic rõ $\rightarrow I_p$	Pic rõ $\rightarrow I_p$
Sự phụ thuộc vào tốc độ quét	Có	không	Có	Có
Dòng phụ thuộc	$I_p$ tỷ lệ $\sqrt{v}$	$I_{lim}$ tỷ lệ $R_b$	-	$I_p$ tỷ lệ $\sqrt{v}$



Hình 2: Đường CV thu được của vi điện cực Au array 9 sợi trong dung dịch  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  5 mM/KCl 0,5 M ở khoảng thế từ -0,05 V - 0,6V với các tốc độ quét thế khác nhau

Ở đây  $\delta$  là bề dày lớp khuếch tán,  $R_b$  là bán kính vi điện cực đĩa,  $d$  là khoảng cách từ tâm vi điện cực này đến tâm vi điện cực kế bên,  $I_p$  là dòng pic,  $I_{lim}$  là dòng giới hạn và  $v$  là tốc độ quét thế.

Về giá trị dòng đo, theo lý thuyết lý tưởng, vi điện cực array gồm  $N$  sợi sẽ tạo ra dòng đo khuếch đại liên hệ với một vi điện cực đơn bởi thừa số  $N$ , ở đây  $N$  là số lượng vi điện cực trong array.

$$I_{don} = 4 nFDvC \quad (1)$$

$$I_{array} = 4 NnFDvC \quad (2)$$

Trong đó  $I_{don}$  là dòng giới hạn (dòng ổn định  $i_{ss}$ ) của vi điện cực đơn,  $I_{array}$  là dòng giới hạn (dòng

ổn định) của vi điện cực vàng dạng array,  $n$  là số electron trao đổi,  $F$  là hằng số Faraday,  $D$  là hệ số khuếch tán,  $C$  là nồng độ chất điện hoạt và  $r$  là bán kính của vi điện cực.

So sánh giá trị đo dòng trên vi điện cực vàng đơn và array, ở cùng một tốc độ quét thế, giá trị thu được trên hai loại điện cực nghiên cứu gần như theo tỷ lệ 1/9. Sự sai lệch nhỏ ở đây có thể được giải thích do trong quá trình chế tạo, khi đánh bóng cơ học, do Au là vật liệu dẻo hơn chất cách điện epoxy, nên khi mài có thể các vi điện cực vàng bị hột vào trong so với chất cách điện [13] hoặc do sự nhiễm bẩn điện cực xảy ra trong quá trình đo. Từ các kết quả nghiên cứu, cho thấy, vi điện cực vàng array tự chế tạo được xếp vào loại 2 trong xếp hạng trên bảng 1. Việc

chế tạo vi điện cực cần được kiểm soát hơn nữa về mặt khoảng cách giữa các điện cực trong không gian.

#### IV - KẾT LUẬN

Đã khảo sát tính năng làm việc của vi điện cực đơn và array chế tạo trong phòng thí nghiệm. Các kết quả thu được cho thấy vi điện cực được chế tạo là thành công, thỏa mãn các “điều kiện đủ” cho một vi điện cực và chúng có thể được sử dụng rộng rãi trong phân tích điện hóa và nghiên cứu môi trường.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Fletcher, M. D. Horne. *Electrochem. Commun.*, 1, 502 (1999).
2. M. Pagels, C. E. Hall, N. S. Lawrence, A. Meredith, T. G. J. Jones, H. P. Godfried, C. S. J. Pickles, C. E. Banks, R. G. Compton, L. Jiang. *Anal. Chem.*, 77, 3705 (2005).
3. C. A. Huber, T. E. Huber, M. Sadoqi, J. A. Lubin, S. Manalis, C. B. Prater. *Science*, 263, 800 (1994).
4. B. J. Seddon, Y. Shao, H. H. Girault. *Electrochim. Acta*, 39, 2237 (1994).
5. Đặng Thị Tố Nữ, Vũ Thị Thu Hà, Vũ Phúc Hoàng, Phạm Thị Ngọc Mai, Lê Quốc Hùng. *Tạp chí Hóa học*, Vol. 47(5A), 247 - 252 (2009).
6. Vũ Thị Thu Hà, Đặng Thị Tố Nữ. Chế tạo và nghiên cứu tính chất của sensor oxy sử dụng vi điện cực vàng dạng tổ hợp, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 2010, chờ in.
7. C. G. Zoski. *J. Electroanal. Chem*, 296, 317 - 333 (1990).
8. A. M. Bond, K. B. Oldham, C. G. Zoski. *Steady State Voltammetry*, *Anal. Chim. Acta*, 216, 177 - 230 (1989).
9. J. Heinze. *Ultramicroelectrode in electrochemistry*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32, 1268 - 1288 (1993).
10. Stanton Ching, Ray Dude K, and Elie Taben, *Cyclic Voltammetry with Ultramicroelectrodes*, *Journal of Chemical Education*, Vol. 71(7), 602 - 605 (1994).
11. K. Stulik, C. Amatore, K. Holub, V. Marecek and W. Kutner. *Microelectrodes: Definitions, Characterization and applications*, *Pure Appl. Chem.*, 72, 1483 - 1492 (2000).
12. Trevor J. Davies, Richard G. Compton. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 63 - 82 (2005).
13. Cynthia G. Zoski. *Handbook of Electrochemistry* First edition 2007 Copyright @2007 Elsevier B. V. All rights reserved.

*Liên hệ:* **Vũ Thị Thu Hà**

Viện Hóa học

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy Hà Nội