NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA RHODAMINE B TRÊN ĐIỆN CỰC THỦY TINH BIẾN TÍNH BẰNG Fe₃O₄/rGO AN INVESTIGATION INTO ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF RHODAMINE B ON Fe₃O₄/rGO-MODIFIED GCE ELECTRODE

Vũ Thị Duyên¹, Ngô Thị Mỹ Bình¹, Đoàn Văn Dương¹, Hoàng Thị Thùy Trang¹ Đinh Văn Tạc¹, Trịnh Ngọc Đạt¹, Lê Vũ Trường Sơn¹, Võ Thắng Nguyên¹*

¹Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng

vtduyen@ued.udn.vn; ntmbinh@ued.udn.vn; dvduong@ued.udn.vn; hoangthithuytrang989919@gmail.com dvtac@ued.udn.vn; tndat@ued.udn.vn; lvtson_kl@ued.udn.vn; vtnguyen@ued.udn.vn

(Nhận bài: 25/11/2020; Chấp nhận đăng: 15/01/2021)

Tóm tắt - Vật liệu graphene oxide (GO) được tổng hợp bằng phương pháp Hummers và sau đó được khử bằng axit ascorbic và biến tính bằng Fe₃O₄. Các đặc trưng lý hóa của vật liệu được xác định bằng phép đo phổ hồng ngoại (IR) và phổ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng của rGO và Fe₃O₄. Vật liệu rGO/Fe₃O₄ sau khi tổng hợp được dùng để biến tính điện cực than thuỷ tinh (GCE). Kết quả khảo sát cho thấy, rGO/Fe₃O₄ làm tăng đáng kể diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực (S_{GCE} = 3,1 mm²; S_{rGO/Fe3O4/GCE} = 12,2 mm²). Tính chất điện hóa của Rhodamine B trên điện cực rGO/Fe₃O₄/GCE đã được nghiên cứu và cho thấy trong quá trình oxi hóa, Rhodamine B nhường 2 electron cùng với trao đổi 1 H⁺ trong môi trường axit hoặc trao đổi 2 H⁺ trong môi trường trung tính và kiểm nhẹ.

 $T \dot{\mathbf{r}}$ khóa - Graphene oxide khử; Fe₃O₄; GCE; xác định điện hóa; Rhodamine B.

1. Đặt vấn đề

52

Graphene oxide dạng khử (rGO) là một sản phẩm thu được từ việc khử graphene oxide (GO) hay graphite oxide (GrO) bằng các tác nhân khử mạnh như hydrazine hay NaBH₄, hay bằng phương pháp xử lí nhiệt, quang xúc tác bằng tia UV. Phương pháp Hummers là phương pháp được biết đến nhiều nhất để tổng hợp GrO [1, 2, 3]. GrO hoặc GO tồn tại ở dạng câu trúc đa lớp tương tự như graphite và chứa nhiều nhóm chức chứa oxi (tiêu biểu như các nhóm alcohol hay epoxide). Trong khi đó, rGO lại tồn tại ở dạng cấu trúc đơn lớp, trong đó các nhóm chức trên bề mặt đã làm yếu đi các liên kết giữa các đơn lớp, do tính ưa nước của chúng [4]. rGO đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu do có các tính chất đặc biệt như độ dẫn điện cao, bề mặt hoạt động lớn, và tính chất xúc tác điện hoá đặc biệt. Nhằm tăng khả năng ứng dung của rGO, nhiều nghiên cứu đã tập trung biến tính nó bằng các vật liệu nano khác nhau, trong đó rGO hoạt động như một chất mang giúp phân tán vật liệu nano trên bề mặt của nó. Những loại vật liệu này kết hợp được tính chất và ưu điểm của các vật liêu ban đầu.

Vật liệu oxit sắt từ/graphen oxit dạng khử đã được nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng trong một số lĩnh vực, chủ yếu là để hấp phụ các chất hữu cơ ô nhiễm cũng như các ion kim loại nặng [5, 6], biến tính điện cực để xác định các chất hữu cơ như ascorbic acid (AA), dopamine (DA) và uric acid (UA) [7]. Nói chung, các ứng dụng của vật liệu trên cơ sở graphen biến tính **Abstract** - Graphene oxide (GO) was synthesized by Hummers' method before being reduced by ascorbic acid and then modified with Fe₃O₄. The obtained material was characterised using infrared (IR) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) pattern showing the characteristic peaks of rGO and Fe₃O₄. The rGO/Fe₃O₄ materials were employed as an electrode modifier on glassy carbon electrode. It was shown that the modification of GCE with rGO/Fe₃O₄ significantly enhanced the electro-active surface area of the electrode (S_{GCE} = 3,1 mm²; S_{rGO/Fe3O4/GCE} = 12,2 mm²). The electrochemical behavior of Rhodamine B on the modified electrode was investigated, illustrating that the oxidation of Rhodamine B involved 2 electrons and 1 proton in acidic solution,–and 2 electrons and 2 protons in neutral and slightly basic solution.

Key words - Reduced Graphene Oxide (rGO); Fe₃O₄; GCE; electrochemistry; Rhodamine B.

bởi oxit sắt từ chủ yếu dựa vào diện tích bề mặt lớn, độ xốp, kích thước hạt nhỏ, tính chất từ và điện hoá của vật liệu.

Trong quá trình chế biến thực phẩm, để làm cho thực phẩm có màu sắc đẹp, bắt mắt, người ta thường sử dụng phẩm màu công nghiệp. Phẩm màu công nghiệp nói chung, Rhodamine B (RhB) nói riêng đều độc hại, bị cấm sử dụng trong thực phẩm vì khó phân hủy. RhB khi vào trong cơ thể sẽ ảnh hưởng đến gan, thận hoặc tồn dư lâu ngày có thể gây ung thư. Vì vậy việc nghiên cứu xác định hàm lượng của Rhodamine B- một thành phần của phẩm nhuộm trong thực phẩm là vấn đề cần thiết đối với sức khoẻ cộng đồng [8, 9, 10].

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu biến tính graphene oxit khử bằng Fe_3O_4 để ứng dụng xác định điện hóa RhB.

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất

Các hoá chất gồm có graphite bột (AR, 98%, Trung Quốc), NaNO₃ (AR, 99%, Trung Quốc), H₂SO₄ (AR, 98%, Trung Quốc), KMnO₄ (AR, 99.5%, Việt Nam), H₂O₂ (AR, 30%, Việt Nam), HCl (AR, 36%-38%, Trung Quốc), NH₃ (AR, 25%-28%, Việt Nam), FeCl₂.4H₂O (AR, 99%, Trung Quốc), ethanol (AR, 99%, Trung Quốc), CH₃COOH (AR, 99.3% Trung Quốc), H₃PO₄ (AR, 85%, Trung Quốc), H₃BO₃ (AR, 99%, Trung Quốc) được sử dụng mà không cần tinh chế lại.

¹; The University of Danang - University of Science and Education (Vu T. Duyen, Ngo T. My Binh, Doan Van Duong, Hoang T. Thuy Trang, Dinh Van Tac, Trinh Ngoc Dat, Le Vu Truong Son, Vo Thang Nguyen)

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp graphen oxit dạng khử (rGO)

Trước hết, vật liêu GrO được tổng hợp bằng phương pháp Hummers [2]. Quy trình tổng hợp GrO được thực hiện như sau: Trộn đều 1,0 g graphit bột với 0,5 gam NaNO₃ trong cốc thủy tinh chịu nhiệt đã được làm lạnh. Cho vào cốc 23 mL H₂SO₄ đặc và khuấy đều. Thêm từ từ 3,0 gam KMnO₄ vào cốc và tiếp tục khuẩy trong hai giờ, duy trì nhiệt độ dưới 15°C. Thêm tiếp vào hỗn hợp 100 mL nước cất, đồng thời nâng nhiệt độ lên 98°C và khuẩy thêm trong hai giờ nữa. Sau đó thêm 10 mL dung dịch H₂O₂ 30% và tiếp tục khuẩy trong hai giờ, lúc này hỗn hợp chuyển sang màu nâu. Pha loãng hỗn hợp bằng dung dịch HCl 1 M rồi ly tâm và lọc. Phần chất rắn thu được được rửa bằng dung dich HCl 1 M nhiều lần để loại bỏ ion kim loại, sau đó rửa bằng nước cất để loại bỏ axit. Chất rắn thu được, là graphite oxide (GrO), được đem làm khô ở 65°C trong vòng 12 giờ, sau đó nghiên mịn.

Cho 0,1g GrO vào 100 mL nước cất, siêu âm trong vòng một giờ để thu được huyền phù GO. Tiếp theo thêm 0,15g axit ascorbic, khuẩy hỗn hợp ở 50°C trong 8 giờ. Ly tâm thu sản phẩm rắn. Sản phẩm này được rửa nhiều lần bằng etanol, sau đó được sấy trong tủ sấy chân không ở 80°C trong 5 giờ thì thu được graphen oxit dạng khử (rGO).

2.2.2. Tổng hợp vật liệu biến tính rGO/Fe₃O₄

Cho 0,025g rGO vào 50 mL nước cất và siêu âm trong một giờ. pH của hỗn hợp được điều chỉnh đến 11 bằng dung dịch NH₃. Tiếp tục cho vào dung dịch này 0,25g FeCl₂.4H₂O rồi tiến hành khuấy đều trong vòng 16 giờ ở nhiệt độ phòng [11, 12, 13]. Lọc và rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước cất và etanol, sấy ở 80°C trong 5 giờ trong tủ sấy chân không thì thu được rGO/Fe₃O₄.

2.3. Khảo sát tính chất lý hoá đặc trưng của vật liệu

Các đặc trưng lý hóa của vật liệu được đo trên máy đo phổ hồng ngoại IR (Jasco FT/IR-6800, khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng) và máy đo nhiễu xạ tia X (XRD Bruker D8 ADVANCE ECO, khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng).

2.4. Phương pháp điện hoá

Phép đo điện hóa được thực hiện trên máy Autolab (PGSTAT302N+FRA2) với hệ ba điện cực bao gồm: Điện cực làm việc (GCE, rGO/GCE, rGO/Fe₃O₄/GCE), điện cực so sánh Ag/AgCl (3 M KCl), và điện cực phù trợ dây Pt.

2.4.1. Biến tính điện cực GCE

Lấy 5,0 mg vật liệu (rGO/Fe₃O₄ hoặc rGO) cho vào 5,0 mLnước cất, tiến hành siêu âm trong 5h thu được huyền phù. Nhỏ 5,0 μ L huyền phù lên trên điện cực GCE và để khô tự nhiên thu được điện cực biến tính rGO/Fe₃O₄/GCE và rGO/GCE tương ứng.

2.4.2. Xác định diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực

Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của các điện cực GCE biến tính bằng các vật liệu khác nhau được xác định bằng cách khảo sát đường dòng thế tuần hoàn (CV) ở các vận tốc quét thế thay đổi từ 0,1 V/s đến 0,5 V/s trong dung dịch K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆] 0,1 M.

2.4.3. Xác định tính chất điện hóa của rhodamine B trên điện cực rGO/Fe₃O4/GCE

Tính chất điện hoá của RhB trên điện cực biến tính được khảo sát bằng cách quét CV của dung dịch RhB 25 mg/L + BR-BS 0,1 M (H₃PO₄ 0,1 M + H₃BO₃ 0,1 M + CH₃COOH 0,1 M) trên các điện cực khác nhau: GCE, rGO/GCE và rGO/Fe₃O₄/GCE. Để xác định vai trò của H⁺ trong phản ứng điện cực của rhodamin B, pH của dung dịch trong quá trình đo CV được thay đổi từ 2 đến 9. Đồng thời, để xác định giai đoạn chậm quyết định tốc độ và số electron trao đổi, ảnh hưởng của tốc độ quét thế đến E_p và I_p cũng đã được nghiên cứu trong khoảng tốc độ từ 0,1 V/s đến 0,5 V/s CV.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng hóa lý của vật liệu

Kết quả đo phổ IR của bột graphit, vật liệu GrO, rGO và rGO/Fe₃O₄ được thể hiện trên Hình 1.



Hình 1. Phổ IR của (a) bột graphit, (b) GrO, (c) rGO và (d) rGO/Fe3O4

Phổ IR của bột graphit (Hình 1a) không thể hiện bất kì một đỉnh dao động nào đặc trưng, cho thấy, vật liệu này không có lẫn các nhóm chức [14]. Trong khi đó, phổ của GrO lại thể hiện rõ các đỉnh ở 3406 cm⁻¹ (-O-H), 1712 cm⁻¹ (C = O) và 1039 cm⁻¹ tương ứng lần lượt với các dao động -O-H, C = O và C-O của các nhóm chức được tạo thành sau quá trình oxi hoá (Hình 1b) [15]. Các đỉnh này đã biến mất trong phổ của rGO và rGO/Fe₃O₄ (Hình 1c, d), chứng tỏ đã xảy ra quá trình khử GrO [11]. Đồng thời, sự xuất hiện của đỉnh ở 540 cm⁻¹ (Fe-O) trong phổ của rGO/Fe₃O₄ (ho thấy dã biến tính thành công rGO bằng Fe₃O₄ [11].

Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu được thể hiện trên Hình 2. Kết quả khảo sát cho thấy, graphit có cấu trúc tinh thể dạng lớp, trên phổ đồ xuất hiện các đỉnh ở các vị trí 26,4°, 42,3°, 44,5°, 54,5° ứng với các mặt phản xạ (002), (100), (101), (004) (dữ liệu JCPDS số 75-1621). Trong đó, đỉnh ở vị trí 26,4° tương ứng với khoảng cách giữa hai lớp kế cận $d_{002} = 0,333$ nm đặc trưng của graphit [14, 15]. Trên giản đồ XRD của GrO đỉnh đặc trưng cho graphit (tại 20 = 26,4°) đã dịch chuyển về vị trí 20 = 10,1° ứng với khoảng cách $d_{002} = 0,752$ nm. Điều này có thể được giải thích bởi sự hình thành các nhóm chức epoxy, hydroxyl, carbonyl, carboxyl trong quá trình oxi hóa đã làm tăng khoảng cách giữa các lớp carbon [1, 2, 4, 5, 15].

Quá trình khử GO làm xuất hiện trở lại đỉnh trong vùng 20-30° của graphit, tuy nhiên đỉnh khá rộng, góc cũng dịch nhẹ về vi trí 24,3° tương ứng với khoảng cách giữa 2 lớp carbon là 0,38 nm. Sự thay đổi này là do quá trình khử đã loại bỏ các nhóm chức, làm cho các lớp carbon có thể dễ dàng kết hợp lại với nhau. Đồng thời, đỉnh rộng cũng thể hiện sự sắp xếp không trật tự của các lớp carbon trong sản phẩm rGO [1, 3, 5, 15]. Giản đồ XRD của rGO/Fe₃O₄ cho thầy, mặc dù khó nhận thấy đỉnh của mặt phản xạ 002 đặc trưng cho rGO, do sự sắp xếp không trật tự của các lớp graphene trong vật liệu dẫn đến độ kết tinh không cao [16], sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng của tinh thể Fe₃O₄ trên phổ đồ của rGO/Fe₃O₄ tại các vị trí 30,2°, 35,6°, 42,8°, 57,2°, 62,8° ứng với các mặt phản xa (220), (311), (400), (511), (440) đặc trưng của tinh thể lập phương tâm mặt Fe₃O₄ (dữ liệu JCPDS, số hiệu 19-0629). Như vậy, kết quả đo XRD một lần nữa khẳng định đã tổng hợp thành công vật liệu rGO/Fe₃O₄.

54



Hình 2. Phố XRD của bột graphite (hình ảnh phóng to thể hiện phổ XRD trong khoảng 2 theta từ 40 đến 60°), graphite oxide (GrO), rGO và rGO/Fe₃O₄

3.2. Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực

Vật liệu rGO và rGO/Fe₃O₄ được phân tán trong môi trường nước và đưa lên điện cực GCE. Để so sánh khả năng hoạt động điện hóa của các điện cực GCE biến tính bằng các vật liệu khác nhau, tác giả dùng phương pháp khảo sát CV trong dung dịch K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆].



Hình 3. Cực phổ đồ thu được trong dung dịch K₃[Fe(CN)₄] 1,0 mM + KCl 0,1M + BR-BS 0,1 M pH 4, sử dụng các điện cực GCE (___), rGO/GCE (_ _) và rGO/Fe₃O₄/GCE (......) ở tốc độ quét v = 0,2 V/s

Cực phố đồ vòng tuần hoàn thu được cho thấy, quá trình oxi hoá khử của $Fe^{3+/2+}$ xảy ra thuận nghịch hoá học trên các điện cực với $E_p^{oxh} = 0,29 \div 0,30$ V và $E_p^{khử} = 0,15 \div 0,17$ V. Đồng thời, kết quả cũng cho thấy, cường độ dòng oxi hóa khử của Fe^{2+}/Fe^{3+} giảm dần theo thứ tự: GCE< rGO/Fe₃O₄/GCE< rGO/GCE. Mặc dù, cường độ dòng trên điện cực rGO/GCE có giá trị cao nhất nhưng đinh thu được bị giãn rộng, và cường độ dòng đinh nhỏ hơn so với điện cực rGO/Fe₃O₄/GCE. Điều này chứng tỏ rGO/Fe₃O₄/GCE hoạt động điện hoá ổn định hơn.

Vì điện cực biến tính thường có giá trị bề mặt hoạt động điện hóa không đồng nhất với diện tích bề mặt vật lý của chúng, nên cần phải xác định giá trị này. Bề mặt điện hoạt được xác định từ phương trình Randles-Sevcik [17]:

$$I_p = (2,69.10^5) n^{3/2}.A.D^{1/2}.C.v^{1/2}$$

Trong đó, I_p là cường độ dòng tại vị trí đỉnh; n là số điện tử trao đổi trong phản ứng oxi hóa khử (n = 1 đối với hệ $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$); A (cm²) là diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực; D là hệ số khuếch tán của ion $[Fe(CN)_6]^{4-}(D = 6,7.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s})$ và $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (D= 7,3.10⁻⁶ cm² /s) trong dung dịch; C là nồng độ mol/cm³ của ion $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ (1.10⁻⁶ mol/cm³) và v (V/s) là tốc độ quét thế vòng tuần hoàn. Sự phụ thuộc tuyến tính giữa I_p và v^{1/2} được thể hiện ở Hình 4 và diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực được xác định thông qua hệ số góc của phương trình tuyến tính thu được (Hình 4).



Hình 4. Sự phụ thuộc tuyến tính của cường độ dòng đỉnh anode I_{pa} (......) và cathode I_{pc} (.....) vào v^{1/2} tại các điện cực GCE (●),rGO/GCE (×) và rGO/Fe₃O₄/GCE (o)

Kết quả xác định diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của các loại điện cực được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Diện tích các loại điện cực GCE biến tính xác định theo cực đại dòng anode và cực đại dòng cathode

	Điện cực		
	GCE	rGO/GCE	rGO/Fe ₃ O ₄ /GCE
Diện tích Theo cực đại bề mặt hoạt dòng anode	3,1	6,7	6,3
động điện Theo cực đại hóa (mm²) dòng catode	3,2	4,1	12,2

Với điện cực GCE diện tích bề mặt hoạt động điện hóa đối với quá trình oxi hóa và quá trình khử gần tương đương nhau ($A_a = 3,1 \text{ mm}^2$, $A_c = 3,2 \text{ mm}^2$), quá trình oxi hóa khử [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ trên điện cực GCE là quá trình thuận nghịch. Biến tính điện cực GCE bằng rGO làm diện tích bề mặt hoạt động điện hóa tăng lên đáng kể:

 $A_a = 6,7 \text{ mm}^2 > A_c = 4,1 \text{ mm}^2$. Biến tính điện cực GCE bằng rGO/Fe₃O₄ lại cho diện tích bề mặt hoạt động điện hóa tính theo cực đại dòng cathode lớn gấp 2 lần so với diện tích tính theo cực đại dòng anode ($A_c = 12,2 \text{ mm}^2 >$ $A_a = 6,3 \text{ mm}^2$) và lớn gấp 4 lần so với điện cực GCE chưa biến tính. Rõ ràng, sự biến tính điện cực với vật liệu rGO, vốn được biết đến là có diện tích bề mặt lớn [14], kết hợp với hạt Fe₃O₄ trên bề mặt đã làm tăng đáng kể diện tích bề mặt hoạt động điện hoá của điện cực. Diện tích bề mặt hoạt động lớn sẽ tạo điều kiện cho các phép phân tích lượng vết đạt hiệu quả cao hơn.

3.3. Bản chất điện hóa của Rhodamine B trên điện cực rGO/Fe₃O₄/GCE

3.3.1. Ảnh hưởng của bản chất điện cực

Cực phổ đồ thu được trong dung dịch RhB trên các điện cực khác nhau được thể hiện ở Hình 5.



Hình 5. Tín hiệu CV của dung dịch RhB 25 mg/L + BR-BS 0,1M pH 6 trên các điện cực GCE (---),rGO/GCE (---) và rGO/Fe₃O₄/GCE (----), tốc độ quét v = 0,03 V/s

Kết quả quét CV cho thấy, trên các điện cực, RhB bị oxi hoá khi thế được quét từ 0,4 đến 1,1 V với $E_p^{oxh} = 0,91V$. Đồng thời, sản phẩm oxi hoá không bị khử ở chiều quét ngược lại từ 1,1 đến 0,4 V. Như vậy, quá trình điện hoá của RhB trên điện cực là quá trình bất thuận nghịch [17]. Sau khi biến tính điện cực GCE bằng rGO, tín hiệu cường độ dòng tăng vọt, tuy nhiên đỉnh thu được khá rộng, cường độ dòng đỉnh thậm chí thấp hơn khi sử dụng điện cực GCE. Tăng tốc độ quét thế từ 0,03 V/s đến 0,2 V/s làm tăng cường độ dòng đỉnh trên điện cực GCE/rGO lên lớn hơn ở điện cực GCE (Hình 6).



Hình 6. Ảnh hưởng của bản chất điện cực đến cường độ tín hiệu đỉnh anot của dung dịch RhB 25 mg/L + BR-BS 0,1 M, pH 6

Việc tăng tín hiệu dòng anode trên các điện cực biến tính có thể được giải thích là do kết quả tổng hợp của độ dẫn điện cao của rGO và Fe₃O₄, diện tích bề mặt điện cực lớn, và sự xuất hiện các tâm hấp phụ thích hợp với RhB trên bề mặt điện cực biến tính. Ngoài ra, khả năng xúc tác oxi hóa điện hóa của vật liệu Fe_3O_4 còn được giải thích là do ion Fe(III) có khả năng nhận electron của quá trình oxi hóa Rhodamine B để tạo ra Fe (II), sau đó Fe(III) sẽ được tái sinh nhờ quá trình nhường electron cho mạch ngoài. Theo đó Rhodamine B được oxi hóa thông qua cơ chế EC' [18].

3.3.2. Ảnh hưởng của pH

Ånh hưởng của pH môi trường đến giá trị cường độ cực đại dòng anot đo được từ dung dịch RhB 25 mg/L + BR-BS 0,1 M trên điện cực rGO/Fe₃O₄/GCE được thể hiện trong Hình 7.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, cường độ dòng đỉnh của dung dịch RhB trên điện cực rGO/Fe₃O₄/GCE là không đáng kể trong môi trường axit mạnh (pH < 4) và môi trường kiềm (pH > 8). Tại pH = 6 thu được tín hiệu đỉnh cao nhất.



Hình 7. Ánh hưởng của pH đến cường độ dòng đỉnh anot của dung dịch RhB 25 mg/L + BR-BS 0,1 M trên điện cực rGO/Fe₃O₄/GCE, tốc độ quét CV v = 0,03 V/s

pH môi trường không chỉ ảnh hưởng đến cường độ dòng đỉnh anode mà còn ảnh hưởng đến giá trị của thế đỉnh dòng anode (Hình 8). Trong môi trường pH = $2 \div 5$, và pH = $6 \div 9$, E_P phụ thuộc tuyến tính vào pH theo hai phương trình tuyến tính riêng biệt. Điều này chứng tỏ ion H⁺ có tham gia vào quá trình oxi hóa Rhodamine B trên điện cực với vai trò khác nhau ở những môi trường pH khác nhau.



Hình 8. Ảnh hưởng của pH đến thế đỉnh dòng anot của dung dịch RhB 25 mg/L + BR-BS 0,1 M trên điện cực rGO/Fe₃O₄/GCE, tốc độ quét CV v = 0,03V/s

Kết quả hồi quy tuyến tính thu được phương trình:

+ Trong môi trường axit (pH < 6):

 $y = -0.026 x + 1.056 với hệ số hồi quy R^2 = 0.9657$

+ Trong môi trường pH \geq 6:

 $y = -0,044 x + 1,17 với hệ số hồi quy R^2 = 0,9878$

Giả sử quá trình oxi hóa có dạng:

56

Khu \rightleftharpoons Oxh + ne + mH⁺

Phương trình Nernst ở 25°C biểu diễn mối quan hệ giữa thế điện cực và pH môi trường [17]:

$$E = E^{0} + \frac{0,059}{n} \log \left[H^{+} \right]^{m} \implies E = E^{0} - \frac{0,059m}{n} pH$$

Từ đây, suy ra tỉ số giữa số electron và số proton trao đổi trong quá trình oxi hóa Rhodamine B là n/m = 2 trong môi trường axit và bằng một trong môi trường trung tính và kiểm.

3.3.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế

Ånh hưởng của tốc độ quét thế đến tín hiệu dòng anode cũng cho biết thông tin về cơ chế của quá trình oxi hóa Rhodamine B.

Tiến hành đo CV trên điện cực GCE/rGO/Fe₃O₄ trong dung dịch RhB 25 mg/L + BR-BS 0,1 M pH 6. Thay đổi tốc độ quét từ 0,01 V/s đến 0,05 V/s.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, tăng tốc độ quét thể làm cho cực đại dòng anode tăng lên, đồng thời đỉnh anode cũng dịch chuyển về vùng thế dương hơn (Bảng 2), điều này gọi ý giai đoạn khuếch tán không phải là giai đoạn quyết định tốc độ quá trình oxi hóa Rhodamine B.

Bảng 2. Ảnh hưởng của tốc độ quét thể đến vị trí và cường độ dòng đỉnh anode





Hình 9. Sự phụ thuộc của cực đại dòng đỉnh I_{pa} vào $v^{1/2}$

Hình 10. Sự phụ thuộc của lnI_{pa} và lnv

Để xác định xem giai đoạn khuếch tán hay giai đoạn hấp phụ kiểm soát quá trình oxi hóa điện hóa, đồ thị phụ thuộc của I_{pa} và $v^{1/2}$ và $\ln I_{pa}$ và lnv được mô tả lần lượt ở Hình 9 và Hình 10 với các phương trình hồi quy tuyến tính:

$$I_{pa} = 4,9026 v^{1/2} + 0,0121 \mu A, R^2 = 0,9946$$

và $\ln I_{pa} = 0,5018 \ln v + 1,6108, R^2 = 0,9958$

Hệ số góc của phương trình hồi quy tuyến tính $\ln I_{pa}$ theo lnv là 0,5018 > 0,5 chứng tỏ quá trình hấp phụ là quá trình quyết định tốc độ oxi hóa Rhodamine B [18].

Mối quan hệ giữa thế cực đại và tốc độ quét thế cũng cho biết thông tin về cơ chế của quá trình oxi hóa. Số electron trao đổi trong quá trình oxi hóa liên hệ với E_p và lnv theo phương trình [17]:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{RTK_s}{(1-\alpha)nF} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln v$$

Kết quả thực nghiệm về sự phụ thuộc của E_p vào lnv được thể hiện trên Hình 11.



Hình 11. Sự phụ thuộc của E_p vào lnv Phương trình hồi quy tuyến tính thu được:

 $E_p = 0.0272 \ln v + 1.0505, R^2 = 0.9894$

Từ đây suy ra số electron trao đổi trong quá trình oxi hóa Rhodamine B là n = $1,91 \approx 2$. Kết quả này, kết hợp với kết quả thu được ở Mục 3.3.2, cho thấy quá trình oxi hóa Rhodamin B có sự trao đổi 2 electron và có sự tham gia của một H⁺, trong môi trường axit hoặc hai H⁺, trong môi trường trung tính, kiềm. Sơ đồ quá trình oxi hóa Rhodamin B được đề xuất theo mô tả ở Hình 12:

Ở môi trường axit



Hình 12. Sơ đồ oxi hóa Rhodamine B trong môi trường axit và môi trường trung tính, bazơ

4. Kết luận

Vật liệu graphen oxit khử đã được tông hợp thành công từ bột graphite theo phương pháp Hummers. Vật liệu rGO đã được biến tính và các kết quả phổ IR và XRD đã khẳng định vật liệu biến tính thu được là rGO/Fe₃O₄.

Vật liệu rGO/Fe₃O₄ khi đưa lên bề mặt điện cực GCE đã làm tăng đáng kể diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực (S_{GCE} = 3,1 mm²; S_{rGO/Fe3O4/GCE} = 12,2 mm²); đồng thời nó cũng cải thiện rõ rệt cường độ tín hiệu dòng đỉnh trong phép đo CV của dung dịch Rhodamine B.

Bản chất điện hóa của Rhodamine B trên điện cực biến tính rGO/Fe₃O₄/GCE đã được nghiên cứu và cho thấy trong quá trình oxi hoá trên điện cực, Rhodamine B trao đổi 2 electron đồng thời giải phóng 1 H⁺ trong môi trường axit hoặc 2 H⁺ trong môi trường trung tính và kiểm nhẹ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Qiqi Zhuo, Jing Gao, Mingfa Peng, Lili Bai, Jiujun Deng, Yujian Xia, Yanyun Ma, Jun Zhong, Xuhui Sun, "Large-scale synthesis of graphene by the reduction of graphene oxide at room temperature using metal nanoparticles as catalyst", *Carbon*, 52, 2013, 559-564.
- [2] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide", *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1958, 1339-1339.
- [3] X. Jiao, Y. Qiu, L. Zhang, and X. Zhang, "Comparison of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees", *RSC Advances*, 7, 2017, 52337-52344.
- [4] Paulchamy B, Arthi G and Lignesh BD, "A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial", *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 6, 2015, 100025.
- [5] Nguyen Thi Vuong Hoan, Nguyen Thi Anh Thu, Hoang Van Duc, Nguyen Duc Cuong, Dinh Quang Khieu, Vien Vo, "Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite: Synthesis and its application for toxic metal ion removal", *Journal of Chemistry*, 2016, 2016, 1-10.
- [6] Yalin Qin, Mingce Long, Beihu Tan, Baoxeu Zhou, "RhB adsorption performance of magnetic adsorbent Fe₃O₄/rGO composite and its regeneration through a fenton-like reaction", *Nano-Micro Letters*, 6 (2), 2014, 125-135.
- [7] Hazhir Teymourian, Adollah Salimi, Somayeh Khezrian, "Fe₃O₄ magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrochemical and bioeletrochemical sensing platform",

Biosensors and Bioelectronics, 49, 2013, 1-8.

- [8] M. Alesso, G. Bondioli, M. C. Talío, M. O. Luconi, and L. P. Fernández, "Micelles mediated separation fluorimetric methodology for rhodamine B determination in condiments, snacks and candies", *Food Chemistry*, 134, 2012, 513–517.
- [9] M. Soylak, Y. E. Unsal, E. Yilmaz, and M. Tuzen, "Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction", *Food and Chemical Toxicology*, 49, 2011, 1796–1799.
- [10] F. Yusoff, K. Suresh, M. S. Noorashikin, "Synthesis and characterization of reduced graphene oxide-iron oxide nanocomposite as a potential fuel cell electrocatalyst", *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 463, 2020, 012078.
- [11] Nguyen Thi Anh Thu, Hoang Van Duc, Nguyen Hai Phong, Nguyen Duc Cuong, Nguyen Thi Vuong Hoan, and Dinh Quang Khieu, "Electrochemical Determination of Paracetamol Using Fe₃O₄/Reduced Graphene-Oxide-Based Electrode", *Journal of Nanomaterials*, 2018, 2018, 15 pages.
- [12] M. Nazrul Islam, L. Van Phong, J.-R. Jeong, and C. Kim, "A facile route to sonochemical synthesis of magnetic iron oxide (Fe3O4) nanoparticles", *Thin Solid Films*, 519, 2011, 8277-8279.
- [13] M. Abbas, M. Takahashi, and C. Kim, "Facile sonochemical synthesis of high-moment magnetite (Fe3O4) nanocube", *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 2012, 1354-1365.
- [14] B. Kartick, S. K. Srivastava, Srivastava, and I, "Green Synthesis of Graphene", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, 2013, 4320-4324.
- [15] F. W. Low, C. W. Lai, and S. B. Abd Hamid, "Easy preparation of ultrathin reduced graphene oxide sheets at a high stirring speed", *Ceramics International*, 41, 2015, 5798-580.
- [16] Ma C, Yang K, Wang L, Wang X. "Facile synthesis of reduced graphene oxide/Fe3O4 nanocomposite film", *J Appl Biomater Funct Mater.*, 15, 2017, e1-e6.
- [17] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods:* fundamentals and applications, Wiley, 2000.
- [18] Jafar Soleymani, Mohammad Hansanzadeh, Nasrin Shadjou, Maryam Khoubnasab Jafari, Jalil Vaez Gharamaleki, Mehdi Yadollahi, Abolghasem Jouybal, "A new kinetic-mechanistic approach to elucidate electrooxidation of doxorubicin hydrochloride in unprocessed human fluids using magnetic graphene based nanocomposite modified glass", *Materials Science & Engineering C*, 61, 2016, 638-650.