

ĐIỆN PHÂN LẮNG ĐỘNG ĐIỆN CỰC HỢP KIM NI-CU TRONG MÔI TRƯỜNG SULFAT-CITRAT VÀ ỨNG DỤNG TRONG QUÁ TRÌNH OXY HÓA GLUCOSE KHÔNG DÙNG ENZYME

TRẦN THỊ TUYẾT MAI

Khoa Khoa học ứng dụng, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp
Faculty of Applied Sciences, University of Economics - Technology for Industries

Ngày nhận bài: 10/7/2026

Ngày sửa bài: 27/7/2026

Ngày duyệt đăng bài: 12/8/2026

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này hợp kim Ni-Cu được chế tạo bằng phương pháp điện phân lắng đọng trong môi trường sulfat - citrat nhằm tạo vật liệu điện cực có hoạt tính cao cho quá trình oxy hóa glucose không dùng enzyme. Ảnh hưởng của điều kiện điện lắng đọng đến hình thái bề mặt, thành phần hợp kim và tính chất điện hóa của điện cực được phân tích thông qua các phương pháp đặc trưng vật liệu và kỹ thuật điện hóa. Kết quả cho thấy, môi trường sulfat-citrat tạo điều kiện hình thành lớp phủ Ni-Cu đồng đều, bám dính tốt và có diện tích bề mặt hoạt động lớn. Điện cực hợp kim thể hiện hoạt tính xúc tác cao đối với phản ứng oxy hóa glucose trong môi trường kiềm nhờ sự phối hợp giữa cặp oxy hóa khử Ni(II)/Ni(III) và khả năng tăng cường truyền điện tích của Cu. Những kết quả này cho thấy điện cực Ni-Cu có tiềm năng ứng dụng trong chế tạo cảm biến glucose không dùng enzyme với độ nhạy và độ ổn định cao.

Từ khóa: Hợp kim Ni-Cu, điện lắng đọng, môi trường sulfat - citrat, oxy hóa glucose, cảm biến không dùng enzyme.

Electrodeposition of Ni-Cu alloy in a sulfate-citrate medium and its application in non-enzymatic glucose oxidation

Abstract:

In this study, a Ni-Cu alloy was fabricated by electrodeposition in a sulfate-citrate medium to develop a highly active electrode material for non-enzymatic glucose oxidation. The effects of electrodeposition conditions on the surface morphology, alloy composition, and electrochemical properties of the electrode were investigated using material characterization methods and electrochemical techniques. The results showed that the sulfate-citrate medium facilitated the formation of a uniform, well-adhered Ni-Cu coating with a large electrochemically active surface area. The alloy electrode exhibited high catalytic activity toward glucose oxidation in an alkaline medium due to the synergistic effect of the Ni(II)/Ni(III) redox couple and the enhanced charge-transfer capability provided by Cu. These findings demonstrate the potential of Ni-Cu electrodes for the development of non-enzymatic glucose sensors with high sensitivity and stability.

Keywords: Ni-Cu alloy, electrodeposition, sulfate-citrate medium, glucose oxidation, non-enzymatic sensor.

1. Đặt vấn đề

Cảm biến glucose không dùng enzyme đang trở thành hướng nghiên cứu được quan tâm nhằm khắc phục những hạn chế của cảm biến sử dụng enzyme như độ bền thấp, chi phí chế tạo cao và hoạt tính dễ suy giảm dưới tác động của môi trường. Trong số các vật liệu điện cực được nghiên cứu, hợp kim Ni - Cu được đánh giá có nhiều ưu điểm nhờ hoạt tính điện hóa cao, khả năng dẫn điện tốt và giá thành thấp. Đặc biệt, sự kết hợp giữa Ni và Cu tạo hiệu ứng hiệp đồng, làm tăng số lượng tâm hoạt động và thúc đẩy quá trình truyền điện tích, từ đó nâng cao hiệu quả oxy hóa glucose trong môi trường kiềm.

Phương pháp điện phân lắng đọng được sử dụng rộng rãi để chế tạo điện cực Ni - Cu vì quy trình đơn giản, dễ kiểm soát chiều dày lớp phủ và thành phần hợp kim. Môi trường sulfat - citrat không chỉ cung cấp nguồn ion kim loại ổn định mà còn giúp điều hòa tốc độ lắng đọng thông qua sự tạo phức của ion citrat, góp phần tạo lớp phủ đồng đều và bám dính tốt trên bề mặt điện cực. Trên cơ sở đó, bài báo tập trung khảo sát quá trình điện phân lắng đọng hợp kim Ni - Cu trong môi trường sulfat - citrat, đồng thời đánh giá khả năng ứng dụng của điện cực thu được trong phản ứng oxy hóa glucose không dùng enzyme, góp phần định hướng phát triển các cảm biến điện hóa có độ nhạy cao và chi phí thấp.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị

Dung dịch điện phân được pha từ các hóa chất có độ tinh khiết phân tích gồm niken sunfat ngậm nước ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), đồng sunfat ngậm nước ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), natri citrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) và axit boric (H_3BO_3). Dung dịch NaOH được sử dụng để điều chỉnh pH và làm môi trường khảo sát quá trình oxy hóa glucose. Tất cả dung dịch được pha bằng nước khử ion.

Quá trình điện hóa được thực hiện trên hệ đo điện hóa 3 điện cực, gồm điện cực làm việc là điện cực hợp kim Ni - Cu sau khi điện lắng đọng, điện cực đối là tấm platin và điện cực so sánh Ag/AgCl (KCl bão hòa). Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố của lớp phủ được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Cấu trúc tinh thể được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Hoạt tính điện hóa của điện cực được đánh giá bằng phép quét thế vòng (CV), phổ tổng trở điện hóa (EIS) và phép đo dòng theo thời gian (chronoamperometry).

2.2. Chuẩn bị điện cực hợp kim Ni - Cu

Điện cực nền được làm sạch cơ học bằng giấy nhám mịn, sau đó rửa siêu âm lần lượt trong dung dịch ethanol và nước khử ion nhằm loại bỏ dầu mỡ và các tạp chất bám trên bề mặt. Trước khi điện lắng đọng, điện cực được hoạt hóa trong dung dịch axit loãng, rửa sạch bằng nước khử ion và sấy khô ở nhiệt độ phòng.

Dung dịch điện phân được chuẩn bị từ NiSO_4 với nồng độ 0,20 mol/L và CuSO_4 với nồng độ 0,02 mol/L. Natri citrat được bổ sung với nồng độ 0,10 mol/L để tạo phức với ion kim loại, góp phần ổn định dung dịch và điều chỉnh tốc độ lắng đọng. Axit boric có nồng độ 0,30 mol/L được sử dụng làm chất đệm nhằm hạn chế sự thay đổi pH trong quá trình điện phân. Giá trị pH của dung dịch được điều chỉnh trong khoảng 4,5 - 5,0.

Quá trình điện lắng đọng được tiến hành theo phương pháp thế không đổi ở nhiệt độ phòng. Thế điện cực được lựa chọn trong khoảng từ -0,90 đến -1,00 V so với điện cực Ag/AgCl và thời gian lắng đọng từ 10 đến 20 phút. Sau khi kết thúc quá trình điện phân, điện cực được lấy ra khỏi dung dịch, rửa nhiều lần bằng nước khử ion để loại bỏ các ion còn bám trên bề mặt, sau đó sấy khô và bảo quản trong bình hút ẩm trước khi tiến hành các phép đo đặc trưng.

2.3. Khảo sát hoạt tính điện hóa

Hoạt tính xúc tác của điện cực Ni - Cu được đánh giá trong dung dịch NaOH 0,10 mol/L có bổ sung glucose với các nồng độ khác nhau. Phép quét thế vòng được thực hiện trong khoảng thế từ 0 đến 0,70 V với tốc độ quét 50 mV/s nhằm khảo sát quá trình oxy hóa khử trên bề mặt điện cực và xác định vùng thế xảy ra phản ứng oxy hóa glucose.

Phổ tổng trở điện hóa được đo tại thế mạch hở trong dải tần số từ 100 kHz đến 0,1 Hz với biên độ dao

động 5 mV để đánh giá khả năng truyền điện tích của điện cực. Độ nhạy và khả năng đáp ứng của điện cực được xác định bằng phép đo dòng theo thời gian sau khi bổ sung liên tiếp các lượng nhỏ dung dịch glucose vào hệ điện hóa đang khuấy đều. Khả năng chống nhiễu của điện cực được đánh giá bằng cách bổ sung thêm các chất thường có trong dịch sinh học như axit ascorbic, axit uric và fructose, sau đó so sánh sự thay đổi tín hiệu dòng điện với tín hiệu thu được từ glucose.

Các phép đo được thực hiện lặp lại ít nhất 3 lần để đánh giá độ lặp lại của kết quả. Giá trị trung bình và độ lệch chuẩn được sử dụng để xử lý số liệu và so sánh hoạt tính điện hóa của các điện cực được chế tạo dưới các điều kiện lắng đọng khác nhau.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng bề mặt điện cực hợp kim Ni - Cu

Lớp phủ hợp kim Ni-Cu thu được bằng phương pháp điện phân lắng đọng trong môi trường sulfat-citrat có bề mặt tương đối đồng đều, bám dính tốt trên nền điện cực và không xuất hiện hiện tượng bong tróc sau quá trình rửa hoặc khảo sát điện hóa. Kết quả quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy, lớp phủ được tạo thành từ các hạt kích thước nhỏ phân bố khá đồng đều, tạo nên cấu trúc bề mặt gồ ghề với nhiều khe rãnh và lỗ xốp kích thước micromet. Cấu trúc này làm tăng diện tích bề mặt hoạt động của điện cực, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ glucose và tăng số lượng tâm phản ứng điện hóa.

Sự có mặt của ion citrat trong dung dịch điện phân đóng vai trò quan trọng đối với quá trình hình thành lớp phủ. Citrat tạo phức với ion Ni^{2+} và Cu^{2+} , làm giảm tốc độ khử tự do của các ion kim loại, từ đó quá trình kết tinh diễn ra chậm và đồng đều hơn. Nhờ đó, lớp phủ thu được có cấu trúc hạt mịn, hạn chế hiện tượng kết tụ thường gặp khi điện lắng đọng trong dung dịch chỉ chứa muối sulfat. Đồng thời, sự tạo phức còn giúp thu hẹp sự khác biệt giữa thế khử của Ni và Cu, tạo điều kiện để hai kim loại đồng lắng đọng với thành phần tương đối ổn định.

Kết quả phân tích EDX xác nhận lớp phủ gồm chủ yếu 2 nguyên tố Ni và Cu, ngoài ra chỉ xuất hiện một lượng nhỏ oxy do sự hình thành lớp oxit hoặc hydroxide mỏng trên bề mặt khi điện cực tiếp xúc với không khí. Tỷ lệ nguyên tử Ni luôn lớn hơn Cu, phù hợp với thành phần dung dịch điện phân. Khi tăng nồng độ CuSO_4 trong dung dịch, hàm lượng Cu trong lớp phủ tăng lên, tuy nhiên nếu hàm lượng Cu quá cao thì cấu trúc lớp phủ trở nên kém đồng nhất và xuất hiện các cụm tinh thể lớn. Điều này cho thấy, cần lựa chọn tỷ lệ Ni/Cu thích hợp để đạt được sự cân bằng giữa hoạt tính xúc tác và độ bền cơ học của điện cực.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của lớp phủ xuất hiện các đỉnh đặc trưng của pha hợp kim Ni-Cu có cấu trúc lập phương tâm diện. Các đỉnh nhiễu xạ có cường độ tương đối rộng chứng tỏ kích thước tinh thể nhỏ và độ kết tinh ở mức trung bình. So với điện cực Ni nguyên chất, vị trí các đỉnh nhiễu xạ có sự dịch chuyển nhẹ, phản ánh sự thay đổi hằng số mạng do nguyên tử Cu tham gia vào mạng tinh thể của Ni. Sự hình thành pha hợp kim thay vì hỗn hợp cơ học của 2 kim loại góp phần tạo hiệu ứng hiệp đồng, cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu.

3.2. Hoạt tính điện hóa của điện cực Ni - Cu

Hoạt tính điện hóa của điện cực được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng trong dung dịch NaOH. Trên đường cong CV của điện cực Ni - Cu không chứa glucose xuất hiện cặp đỉnh oxy hóa khử đặc trưng của hệ $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$. Đây là cặp phản ứng đóng vai trò trung tâm trong quá trình xúc tác điện hóa đối với glucose. Khi bổ sung glucose vào dung dịch, cường độ dòng oxy hóa tăng mạnh và đỉnh oxy hóa dịch chuyển nhẹ về phía thế dương, chứng tỏ glucose đã tham gia phản ứng trên bề mặt điện cực.

Cơ chế xúc tác được giải thích thông qua sự chuyển hóa thuận nghịch giữa $\text{Ni}(\text{OH})_2$ và NiOOH . Trong quá trình quét thế theo chiều dương, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bị oxy hóa thành NiOOH . Dạng NiOOH có tính oxy hóa mạnh sẽ nhận electron từ phân tử glucose, xúc tác quá trình chuyển glucose thành gluconolacton, đồng thời bản thân NiOOH bị khử trở lại thành $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Chu trình oxy hóa khử này được lặp lại liên tục trong suốt quá trình đo, tạo nên tín hiệu dòng điện tỷ lệ với nồng độ glucose.

Các thông số trên cho thấy điện cực hợp kim Ni - Cu điện lắng đọng trong môi trường sulfat - citrat có

hiệu suất phân tích cao, đáp ứng tốt các yêu cầu đối với cảm biến glucose không dùng enzyme. Khi so sánh với các điện cực Ni hoặc Cu đơn kim loại đã được công bố, điện cực hợp kim thể hiện ưu thế về độ nhạy, tốc độ đáp ứng và độ ổn định lâu dài. Kết quả này khẳng định hiệu ứng hiệp đồng giữa Ni và Cu đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao khả năng xúc tác điện hóa, đồng thời mở ra triển vọng ứng dụng vật liệu trong các thiết bị phân tích sinh học và hệ thống theo dõi glucose cầm tay.

3.3. Khả năng phát hiện glucose

Đường cong dòng điện - thời gian cho thấy tín hiệu điện hóa tăng gần như tức thời sau mỗi lần bổ sung glucose vào dung dịch điện phân. Dòng điện đạt trạng thái ổn định chỉ sau vài giây, chứng tỏ điện cực có tốc độ đáp ứng nhanh. Trong khoảng nồng độ khảo sát, cường độ dòng tăng gần tuyến tính theo nồng độ glucose, cho thấy khả năng đáp ứng định lượng của điện cực đối với glucose.

Một trong những yêu cầu quan trọng đối với cảm biến glucose là khả năng chống nhiễu từ các hợp chất có trong dịch sinh học. Khi bổ sung acid ascorbic, acid uric và fructose với nồng độ tương đương hoặc thấp hơn glucose, tín hiệu dòng điện chỉ thay đổi không đáng kể so với tín hiệu thu được khi thêm glucose. Kết quả này chứng tỏ điện cực Ni - Cu có tính chọn lọc tốt trong môi trường kiềm, chủ yếu do thế oxy hóa của glucose khác với các chất gây nhiễu và nhờ hoạt tính xúc tác đặc trưng của hệ $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$.

Khả năng ổn định của điện cực cũng được đánh giá thông qua các phép đo lặp lại liên tiếp. Sau nhiều chu kỳ quét thế, tín hiệu dòng điện chỉ suy giảm ở mức nhỏ, chứng tỏ lớp phủ hợp kim có độ bền điện hóa cao và ít xảy ra hiện tượng hòa tan hoặc bong tróc trong môi trường kiềm. Độ lặp lại giữa các điện cực được chế tạo trong cùng điều kiện cũng đạt kết quả tốt, cho thấy phương pháp điện phân lắng đọng trong môi trường sulfat - citrat có khả năng tạo ra các lớp phủ có tính đồng nhất cao.

Nhìn chung, các kết quả thu được cho thấy môi trường sulfat - citrat không chỉ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình lắng đọng Ni và Cu mà còn góp phần hình thành lớp phủ có cấu trúc hạt mịn và diện tích bề mặt lớn. Sự kết hợp giữa hoạt tính oxy hóa khử của Ni và khả năng tăng cường truyền điện tích của Cu tạo nên điện cực có hiệu suất xúc tác cao đối với phản ứng oxy hóa glucose. Những đặc điểm này khẳng định hợp kim Ni - Cu là vật liệu điện cực có nhiều triển vọng trong chế tạo cảm biến glucose không dùng enzyme, đáp ứng yêu cầu về độ nhạy, độ ổn định và khả năng ứng dụng trong các hệ thống phân tích điện hóa hiện đại ■

Bảng 1. Thông số điện hóa của điện cực Ni - Cu

Thông số	Giá trị
Khoảng tuyến tính	0,01 - 5,0 mmol/L
Độ nhạy	1.25 $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$
Giới hạn phát hiện	2,8 $\mu\text{mol/L}$
Thời gian đáp ứng	4 s
Hệ số tương quan (R^2)	0,998
Độ giữ tín hiệu sau 30 ngày	94,3 %

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

Katia Hebbache, Nadia Ait Ahmed, Nabila Aliouane, Marielle Eyraud, Katia Mira, Aymene Achouri & Atmane Djermoune (2024). Electrodeposition of Ni-Cu alloy electrodes in sulfate-citrate medium and their use for non-enzymatic glucose oxidation. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-024-05526-0>

M. Jafarian, F. Forouzandeh, I. Danaee., F. Gopal, & Mahjani (2009). Electrocatalytic oxidation of glucose on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. Journal of Solid State Electrochemistry, Vol 13, 1171-1179. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-008-0632-1>

Xiaoyi Lv, Rong Tan & Lishi Wang (2022). A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on CuNi nanoalloys through one-step electrodeposition strategy. Journal of Applied Electrochemistry, Vol 52, 895-905. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10800-022-01671-4>.

Saman Nisar, Sayyar Muhammad & Muhammad Saqib (2020). Electrocatalytic efficacy of Ni-Cu@VC-72: Non-enzymatic electrochemical detection of glucose using Ni-Cu nanoparticles loaded on carbon black. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677920308304?via%3Dihub>.