

FABRICATION OF pH SENSOR BASED ON EG-FET WITH SENSING ELECTRODE USING POLYPYRROLE

Van Gia Hy¹, Do Ha Minh Thai¹, Mai Ngoc Linh^{1*}, Hoang Thi Hien², Ho Trung Giang³

¹Hung Vuong High School, Gia Lai, ²Hung Yen University of Technology and Education

³Graduate University of Science and Technology (GUST), Viet Nam Academy of Science and Technology

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 12/12/2022 Revised: 27/02/2023 Published: 28/02/2023	pH is a very common parameter that needs to be measured in many different fields such as agriculture, food and biomedicine. In this work, we present the research results following a simple approach to fabricating a pH sensor based on an extended gate field-effect transistor (EG-FET) with sensing electrode utilized by conducting polymer. Conducting polypyrrole (PPy) film was directly deposited on a Si substrate by a vapour phase polymerization using catalytic oxidation FeCl_3. Scanning electron microscope (SEM) was used to investigate surface morphology of the PPy synthesized film and it showed a high porosity. Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy were used to examine the specific bonding structures of the PPy film. pH sensor was configured with the PPy electrode connected to the extended gate of FET (2N5457). The sensor exhibited an output characteristic of linear dependence on the pH value and a high sensitivity ($105.9 \mu\text{A/pH}$) in correspondence with the investigated pH range from 5 to 9.
KEYWORDS	
Conducting polymer	
Polypyrrole (PPy)	
Vapour-phase polymerization	
Extended gate field effect transistor (EG-FET)	
pH sensor	

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CẢM BIẾN ĐO pH TRÊN CƠ SỞ EG-FET VỚI ĐIỆN CỰC NHẠY LÀ POLYPYRROLE

Văn Gia Hy¹, Đỗ Hà Minh Thái¹, Mai Ngọc Linh^{1*}, Hoàng Thị Hiền², Hồ Trường Giang³

¹Trường THPT chuyên Hùng Vương Gia Lai, ²Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

³Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 12/12/2022 Ngày hoàn thiện: 27/02/2023 Ngày đăng: 28/02/2023	pH là một thông số rất cơ bản cần được đo đạc trong nhiều lĩnh vực khác nhau như nông nghiệp, thực phẩm và y-sinh. Trong công trình này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu theo cách tiếp cận đơn giản về chế tạo cảm biến đo pH trên cơ sở transistor hiệu ứng trường với điện cực mở rộng (EG-FET) gắn điện cực nhạy là polymer dẫn điện polypyrrole (PPy). Lớp màng PPy được tổng hợp trực tiếp trên đế Si bằng trùng hợp pha hơi sử dụng muối xúc tác FeCl_3. Hình vi điện tử quét SEM được dùng để phân tích cấu trúc bề mặt màng PPy sau khi tổng hợp và cho thấy màng có cấu trúc xốp. Phổ FTIR và tán xạ Raman được dùng để nghiên cứu các liên kết đặc trưng của màng PPy. Cảm biến đo pH được thực hiện với điện cực PPy được nối đến điện cực mở rộng của linh kiện FET (2N5457). Cảm biến thể hiện đặc trưng lõi ra phụ thuộc tuyến tính vào giá trị pH và có độ nhạy cao ($105,9 \mu\text{A/pH}$) trong dải pH khảo sát từ 5 đến 9.
TỪ KHÓA	
Polymer dẫn điện	
Polypyrrole (PPy)	
Trùng hợp polymer từ pha hơi	
Transistor hiệu ứng trường điện cực mở rộng (EG-FET)	
Cảm biến đo pH	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7088>

* Corresponding author. Email: linhlyhv80@gmail.com

1. Giới thiệu

pH là một tham số rất cơ bản và thông dụng cần được đo đạc trong nhiều lĩnh vực khác nhau như nông nghiệp, thực phẩm, y sinh, hóa học, môi trường, ... [1]. Giá trị pH của một dung dịch liên quan đến độ hoạt động (hoạt độ) của ion H^+ , được tính theo công thức [2]:

$$pH = -\log(a_{H^+}) = -\log\left(\frac{m_{H^+}\gamma_{H^+}}{m^\theta}\right) \quad (1)$$

trong đó, a_{H^+} là độ hoạt động tương đối của ion H^+ được đo bằng mol/kg, m_{H^+} là nồng độ mol ion H^+ , m^θ là nồng độ mol tiêu chuẩn của ion H^+ (1 mol/kg), và γ_{H^+} là hệ số liên quan đến hoạt động của ion H^+ .

Có nhiều phương pháp khác nhau để đo pH như dựa trên nguyên tắc quang học và điện hóa [3]. Phương pháp điện hóa là phổ biến nhất để xác định giá trị pH do giá thành thấp và dễ thực hiện. Nguyên lý chung ở đây là do vật liệu điện cực tương tác với ion trong dung dịch (hiệu ứng ghim ion tại gần bề mặt vật liệu) để hình thành lên lớp điện tích kép Helmholtz, dẫn đến tạo thế điện hóa [1]. Cảm biến điện hóa đo pH thường dựa trên đo các đặc trưng điện của điện cực nhạy pH so với điện cực chuẩn (ví dụ Ag/AgCl). Loại cảm biến pH được biết phổ biến nhất là điện cực nhạy sử dụng lớp vật liệu thủy tinh để lọc lựa ion H^+ . Tuy vậy, cảm biến loại này có nhược điểm đó là dễ bị vỡ do làm bằng vật liệu thủy tinh, kích thước khá lớn và một điểm cố hữu là tín hiệu lỗi ra bị trôi theo thời gian hoạt động (với giá trị cỡ 0,02 pH/ngày) [3]. Xu hướng nghiên cứu hiện tại về cảm biến pH là tìm ra vật liệu nhạy để có được độ nhạy cao và hoạt động ổn định. Trong đó, các vật liệu dùng cho điện cực nhạy pH có thể dựa trên vật liệu vô cơ (dựa trên kim loại, oxit kim loại) và hữu cơ (như polymer dẫn điện) [3] – [5].

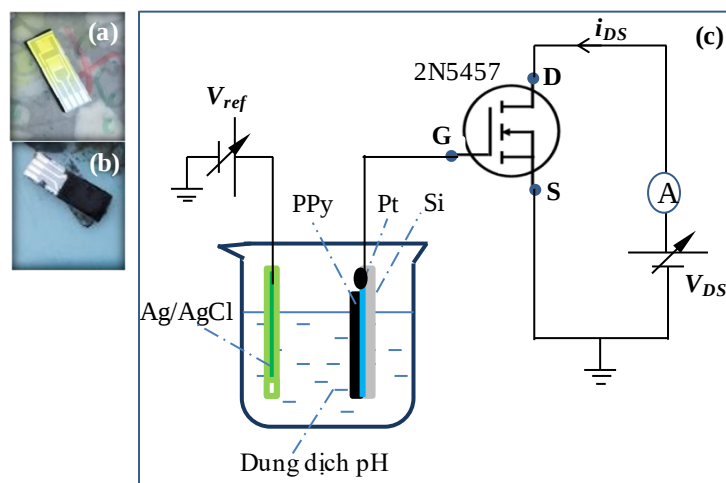
Cảm biến pH dựa trên để mềm dẻo gần đây nhận được sự quan tâm lớn do đem đến khả năng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh, đo mô hôi xác định bệnh hay đo chỉ số pH của máu trực tiếp trên vết thương hở [4], [6]. Các báo tổng quan gần đây [6] – [8] chỉ ra pH cũng là tham số rất cơ bản để xác định nhanh về độ an toàn trong thực phẩm. Arshak và các cộng sự [9] đã chỉ ra việc xác định độ tươi của sữa bằng cách đo pH là cách tiếp cận rất cơ bản và hiệu quả cho phát hiện sự có mặt của các vi khuẩn ví dụ như *E.coli*, *Staphylococcus* và *Streptococci*. Một số loại polymer có độ dẫn điện cao điển hình như polyaniline (PANI) và polypyrrole (PPy) là những vật liệu nhạy pH rất được quan tâm nghiên cứu do tính an toàn và linh hoạt áp dụng cho các loại để khác nhau. Chế tạo các polymer dẫn này cũng là khá dễ dàng bằng các phương pháp điện hóa hay hóa học [10], [11]. Ví dụ điển hình, Edric và đồng nghiệp [12] đã kết hợp polyaniline (PANI) với polyvinyl butyral (PVB) và polypyrrole (PPy) cho cảm biến theo kiểu điện trở cho đo pH trong vùng từ 2 đến 10. PPy có trong vật liệu tổ hợp này đã cho thấy tăng độ hoạt động ổn định. Yongqian và các cộng sự [13] có cách tiếp cận rất đơn giản khi đã chế tạo lớp màng PANI trên đế dẻo cho đo nhạy pH dựa trên thay đổi điện trở. Cảm biến này được đề xuất phát triển ứng dụng cho các lĩnh vực an toàn thực phẩm, nông nghiệp và kiểm tra y tế tại nhà. Như vậy, PANI và PPy được biết là các polymer dẫn điện hứa hẹn đem khả năng ứng dụng cho cảm biến pH, đặc biệt định hướng áp dụng trong lĩnh vực thực phẩm và y sinh.

Trong công trình này, chúng tôi chế tạo điện cực PPy gắn đến điện cực mở rộng của transistor hiệu ứng trường (EG-FET) cho đo pH. Lớp màng PPy được mọc trực tiếp trên đế bằng quá trình trùng hợp hóa học từ pha hơi sử dụng muối xúc tác $FeCl_3$. Nghiên cứu này cũng hướng đến phát triển loại cảm biến pH có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực thực phẩm và y sinh.

2. Thực nghiệm

Lớp màng PPy được chế tạo theo phương pháp trùng hợp hóa học pha hơi sử dụng xúc tác là $FeCl_3$, như trình bày trong công trình [14]. Điện cực Pt dạng răng lược trên đế Si [15] được sử dụng để tạo lớp màng PPy trên bề mặt (Hình 1a). Điện cực Pt trên đế Si này được nhúng phủ $FeCl_3$ khi sử dụng dung dịch muối với nồng độ 0,06 M. Điện cực Pt sau khi được phủ $FeCl_3$ được

để khô tự nhiên và đưa vào buồng phản ứng (thể tích 1 lít) có cốc chứa mono pyrrole cho polymer hóa trong 30 phút. Quá trình polymer hóa xảy ra do hơi pyrrole trong buồng phản ứng gặp xúc tác FeCl_3 trên đế, dẫn đến lớp màng PPy màu đen được hình thành (Hình 1b). Sau đó, mẫu màng PPy được rửa với nước cất và dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (nồng độ 50%) một vài lần để loại bỏ tạp và muối sắt còn dư. Hình thái bề mặt mẫu màng PPy được đo qua kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800). Các đặc trưng cơ bản của polymer của mẫu màng PPy được phân tích qua phổ hấp thụ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR, IRAffinity-1S, Shimadzu) và phổ tán xạ Raman (Labram HR800, Horiba).

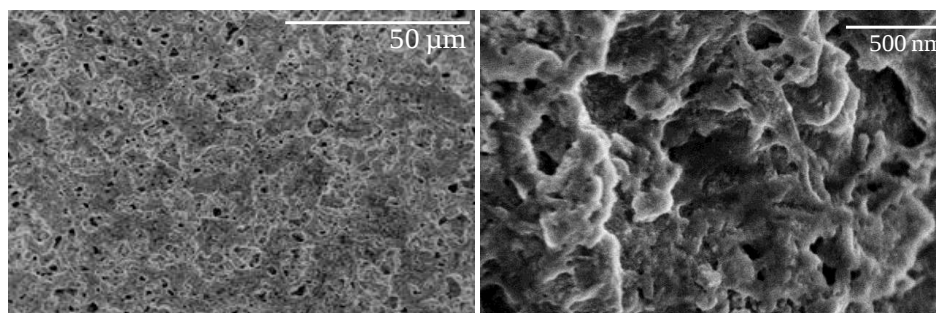


Hình 1. Ảnh chụp đế Si với điện cực Pt khi được phủ FeCl_3 (a) và tạo lớp màng PPy (b), và cấu hình đo pH bằng transistor hiệu ứng trường EG-FET gắn điện cực PPy

Cảm biến sử dụng linh kiện transistor hiệu ứng trường (2N5457) với điện cực G được nối đến điện cực PPy/Pt để tạo thành điện cực mở rộng nhạy pH. Hình 1c minh họa cấu hình cho cảm biến đo pH sử dụng EG-FET gắn điện cực mở rộng với PPy/Pt và điện cực chuẩn Ag/AgCl. Thiết bị đo điện hóa được sử dụng để đặt điện thế V_{ref} (cho điện cực chuẩn), V_{DS} (cho điện cực máng và điện cực nguồn) và ghi nhận dòng điện i_{DS} chạy từ cực D đến cực S. Các dung dịch đệm với giá trị pH bằng 5, 6, 7, 8 và 9 được sử dụng để khảo sát các đặc trưng của cảm biến.

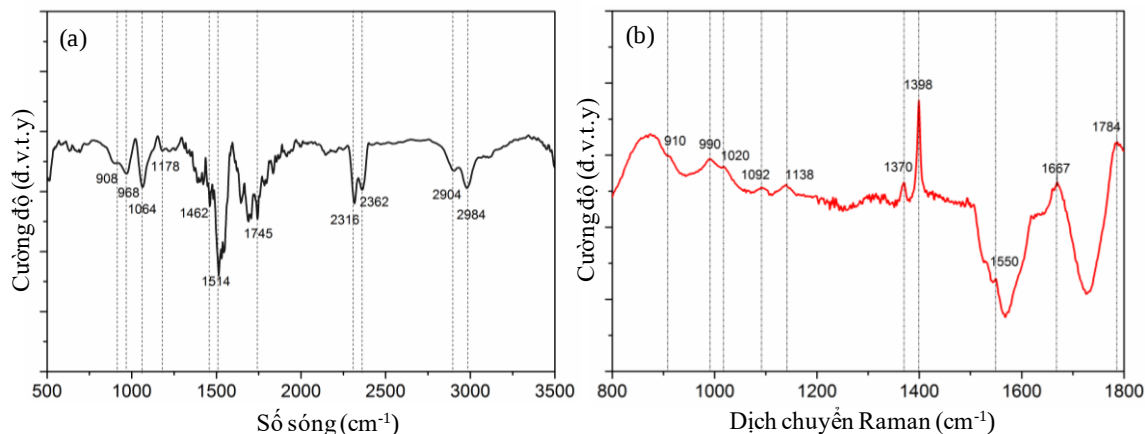
3. Kết quả và bàn luận

Hình 2 thể hiện ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) bề mặt mẫu màng PPy ở cấp độ phóng đại khác nhau. Kết quả cho thấy bề mặt mẫu có cấu trúc hình thái với lỗ rỗng xen kẽ đám vật liệu PPy tạo ra cấu trúc xốp với liên kết bao phủ lẫn nhau. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng nồng độ muối xúc tác FeCl_3 cao để nhằm tạo lớp màng có độ dẫn điện tốt (do pha tạp Fe^{2+} trong cấu trúc PPy [14]) và tạo lớp màng vật liệu dày có liên kết tốt để có được điện cực cho nhạy pH.



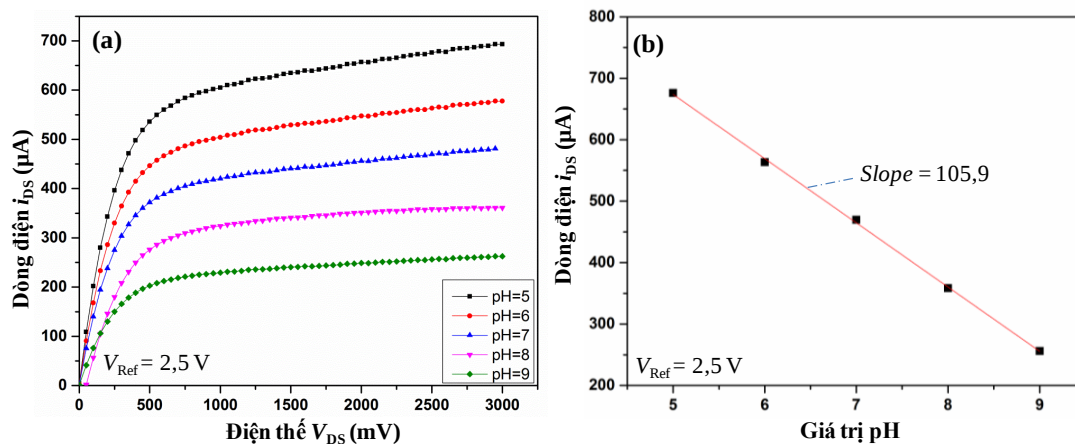
Hình 2. Ảnh SEM bề mặt mẫu màng PPy chế tạo ở độ phóng đại khác nhau

Hình 3a là phổ hấp thụ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của mẫu màng PPy. Tương tự như kết quả trong công trình [14], các đỉnh thể hiện cho các liên kết đặc trưng của PPy gồm 908 cm^{-1} thuộc về biến dạng liên kết C-H ngoài mặt phẳng của vòng pyrrole, 968 và 1064 cm^{-1} thuộc biến dạng của liên kết C-H trong mặt phẳng vòng pyrrole; 1514 cm^{-1} đại diện cho liên kết keo căng C=C của vòng pyrrole; 1178 và 1462 cm^{-1} thuộc về dao động kéo của liên kết C-N; vùng $2904 - 2984\text{ cm}^{-1}$ thuộc về biến dạng kéo căng của liên kết C-H [16].



Hình 3. Phổ FTIR (a) và phổ tán xạ Raman (b) của mẫu màng PPy

Hình 3b là phổ tán xạ Raman của mẫu màng PPy. Kết quả thể hiện các đỉnh đặc trưng của liên kết trong cấu trúc PPy gồm các vùng $910 - 1138\text{ cm}^{-1}$; và 1667 cm^{-1} đại diện cho sự pha tạp (ion Fe^{2+}) vào cấu trúc PPy; vùng $1370 - 1398\text{ cm}^{-1}$ cho biến dạng của liên kết C-H [16] – [18]. Như vậy, các kết quả trên Hình 3 cho thấy lớp màng PPy đã được tổng hợp thành công trên điện cực Pt với đế Si và có sự pha tạp Fe^{2+} vào trong cấu trúc phân tử polymer, điều này làm cho vật liệu màng có độ dẫn điện cao và sẽ là ưu điểm khi áp dụng làm điện cực trong cảm biến.



Hình 4. Các đường đặc trưng dòng điện i_{DS} phụ thuộc vào điện thế V_{DS} và $V_{Ref} = 2,5\text{ V}$ trong dung dịch với pH trong vùng 5 – 9 (a) và dòng điện i_{DS} phụ thuộc vào pH (b)

Hình 4a là các đường dòng điện i_{DS} thay đổi khi quét điện thế V_{DS} trong vùng 0 - 3000 mV, tốc độ quét 100 mV/s , bước quét là 50 mV khi đặt thế V_{Ref} cố định tại $2,5\text{ V}$ và trong các dung dịch đệm với pH là 5, 6, 7, 8 và 9. Kết quả cho thấy các đường cong này thể hiện đúng với đặc trưng điển hình của linh kiện FET [4]. Kết quả này cũng cho thấy khi pH tăng thì dòng điện i_{DS} giảm. Từ số liệu này, Hình 4b thể hiện dòng i_{DS} phụ thuộc tuyến tính vào giá trị pH với độ dốc bằng $105,9\text{ }\mu\text{A/pH}$ (tính tại $V_{DS} = 2500\text{ mV}$). Với giá trị độ dốc này, cảm biến đã chế tạo có độ nhạy lớn khi so với các công bố gần đây về vật liệu polymer dẫn làm điện cực nhạy pH [19], [20].

4. Kết luận

Màng PPy được mọc trực tiếp trên đế Si với điện cực Pt bằng quá trình đơn giản từ trùng ngưng hóa học pha hơi sử dụng muối FeCl_3 để tạo thành điện cực nhạy pH. Màng PPy chế tạo có vi cấu trúc dạng xốp. Cảm biến đo pH dựa trên cấu hình transistor hiệu ứng trường EG-FET với điện cực mở rộng nối đến điện cực PPy và sử dụng điện cực chuẩn Ag/AgCl. Cảm biến cho độ nhạy khá tốt đạt $105,9 \mu\text{A}/1 \text{ pH}$ và đặc trưng tín hiệu lối ra i_{DS} phụ thuộc tuyến tính trong vùng pH khảo sát từ 5 đến 9 tại thế $V_{\text{Ref}} = 2500 \text{ mV}$. Cảm biến cho thấy khả năng ứng dụng tốt của polymer dẫn PPy làm điện cực nhạy pH.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin được cảm ơn sự tư vấn và hỗ trợ trong quá trình thực nghiệm tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] S. Sinha and T. Pal, "A comprehensive review of FET-based pH sensors: materials, fabrication technologies, and modeling," *Electrochemical Science Advances*, vol. 2, no. 5, 2021, doi: 10.1002/elsa.202100147.
- [2] R. P. Buck, S. Rondinini, A. K. Covington, F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camoes, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, and G. S. Wilson, "Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, 2002, Art. no. 2169.
- [3] R. Avolio, A. Grozdanov, M. Avella, J. Barton, M. Cocca, F. D. Falco, A. T. Dimitrov, M. E. Errico, P. Fanjul-Bolado, G. Gentile, P. Paunovic, A. Ribotti, and P. Magni, "Review of pH sensing materials from macro- to nano-scale: Recent developments and examples of seawater applications," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 52, pp. 979-1021, 2022.
- [4] S. A. Pullano, C. D. Critello, I. Mahbub, N. T. Tasneem, S. Shamsir, S. K. Islam, M. Greco, and A. S. Fiorillo, "EGFET-Based Sensors for Bioanalytical Applications: A Review," *Sensors*, vol. 18, 2018, Art. no. 4042.
- [5] M. Jamal, T. K. Dey, T. Nasrin, A. Khosla, and K. M. Razeeb, "Nanostructured Materials for Sensing pH: Evolution, Fabrication and Challenges," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 169, 2022, Art. no. 057517.
- [6] G. Pampoukis, A. E. Lytous, A. A. Argyri, E. Z. Panagou, and G. J. E. Nychas, "Recent Advances and Applications of Rapid Microbial Assessment from a Food Safety Perspective," *Sensors*, vol. 22, 2022, Art. no. 2800.
- [7] P. Visciano and M. Schirone, "Rapid Methods for Assessing Food Safety and Quality," *Foods*, vol. 9, 2020, Art. no. 533.
- [8] R. C. Nnachi, N. Sui, B. Ke, Z. Luo, N. Bhalla, D. He, and Z. Yang, "Biosensors for rapid detection of bacterial pathogens in water, food and environment," *Environment International*, vol. 166, 2022, Art. no. 107357.
- [9] A. Poghosian, H. Geissler, and M. J. Schöning, "Rapid methods and sensors for milk quality monitoring and spoilage detection," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 140, 2019, Art. no. 111272.
- [10] H. Yoon, "Current trends in sensors based on conducting polymer nanomaterials," *Nanomaterials*, vol. 3, pp. 524-549, 2013.
- [11] M. Das and S. Roy, "Polypyrrole and associated hybrid nanocomposites as chemiresistive gas sensors: A comprehensive review," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 121, 2021, Art. no. 105332.
- [12] E. I. Gill, A. Arshak, K. Arshak, and O. Korostynska, "Conductometric pH sensor based on novel conducting polymer composite thick films," *Proceedings of the 2008 31st International Spring Seminar on Electronics Technology*, 2008, doi: 10.1109/ISSE.2008.5276613.
- [13] Y. Li, Y. Mao, C. Xiao, X. Xu, and X. Li, "Flexible pH sensor based on a conductive PANI membrane for pH monitoring," *RSC Advances*, vol. 10, pp. 21 - 28, 2020.
- [14] T. H. Hoang, V. T. Chu, T. A. T. Do, Q. N. Pham, H. T. Giang, C. D. Sai, T. G. Ho, D. V. Nguyen, and T. Tran, "Influence of surface morphology and doping of PPy film simultaneously polymerized by vapour phase oxidation on gas sensing," *Synthetic Metals*, vol. 250, pp. 35 - 41, 2019.

-
- [15] D. T. Nguyen, M. T. Nguyen, G. T. Ho, T. N. Nguyen, S. Reisberg, B. Piro, and M. C. Pham, "Design of interpenetrated network MWCNT/poly(1,5-DAN) on interdigital electrode: Toward NO₂ gas sensing," *Talanta*, vol. 115, pp. 713-717, 2013.
- [16] M. Setka, J. Drbohlavova, and J. Hubalek, "Nanostructured polypyrrole-based ammonia and volatile organic compound sensors," *Sensors*, vol. 17, 2017, Art. no. 562.
- [17] V. Varade, G. V. Honnavar, P. Anjaneyulu, K. P. Ramesh, and R. Menon, "Probing disorder and transport properties in polypyrrole thin-film devices by impedance and Raman spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, 2013, Art. no. 365306.
- [18] F. Chen, G. Shi, M. Fu, L. Qu, and X. Hong, "Raman spectroscopic evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film," *Synthetic Metals*, vol. 132, pp. 125-132, 2003.
- [19] H. J. Salavagione, A. M. Diez-Pascual, E. Lazaro, S. Vera, and M. A. Gomez-Fatou, "Chemical sensors based on polymer composites with carbon nanotubes and graphene: The role of the polymer," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, 2014, Art. no. 14289.
- [20] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. H. Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. P. Homme, and L. C. Brinson, "Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 327-331, 2008.