

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**ĐỖ THỊ THỦY**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG COMPOSITE  
GRAPHENE/POLYMER BẰNG KỸ THUẬT IN 3D  
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SỸ HÓA HỌC**

**Mã số: 9 44 01 19**

**HÀ NỘI – 2023**

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ,  
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn: PGS.TS. Nguyễn Tuấn Dung
2. Người hướng dẫn: GS.TS. Trần Đại Lâm

Phản biện 1:.....

Phản biện 2:.....

Phản biện 3:.....

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp  
Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm  
Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ..... giờ ....., ngày  
..... tháng ..... năm .....

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam



## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết của luận án

Graphene với nhiều tính năng vượt trội, độ linh động điện tử lớn, độ dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, diện tích bề mặt riêng lớn... đã thu hút mạnh mẽ sự quan tâm nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là ứng dụng làm vật liệu điện cực dùng cho các linh kiện tích trữ năng lượng và cảm biến điện hóa [2]. Giá trị điện dung riêng của điện cực graphene cao hơn nhiều so với các vật liệu carbon khác, tuy nhiên theo tính toán lý thuyết, trong điều kiện lý tưởng với graphene đơn lớp và toàn bộ bề mặt được sử dụng hiệu quả, thì điện dung riêng tối đa chỉ đạt 550 F/g. Để tăng hiệu năng của siêu tụ cũng như cải thiện tính chất cơ học của màng graphene, hướng nghiên cứu sử dụng kết hợp graphene với các vật liệu polymer được cho là giải pháp có triển vọng. Mặt khác, polymer với bản chất là vật liệu hữu cơ, mềm dẻo, linh hoạt, sẽ cải thiện khả năng gia công cho graphene. Trong lĩnh vực chế tạo cảm biến điện hóa, điện cực trên cơ sở composite graphene và polymer cũng được đặc biệt chú ý do có thể kết hợp được những tính chất ưu việt của cả hai thành phần. So với sử dụng cảm biến graphene thuần, vật liệu cảm biến composite graphene/polymer có các ưu điểm nổi bật như tính linh hoạt và tính chọn lọc cao, trọng lượng nhẹ, giá thành hợp lý.

Composite graphene/polymer thường được tổng hợp từ dung dịch và tạo màng bằng kỹ thuật quay phủ li tâm, phủ nhỏ giọt, trùng hợp ngưng tụ pha hơi hay kết tủa điện hóa. Những phương pháp này thường gặp khó khăn do khả năng phân tán kém của graphene trong các dung môi thông dụng. Trong những năm gần đây, công nghệ in 3D đã nổi lên và phát triển mạnh mẽ, ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau đặc biệt trong sản xuất linh kiện điện tử và chế tạo cảm biến điện hóa. Kỹ thuật in 3D đã giúp cho việc thiết kế và chế tạo điện cực trở nên đơn giản, chính xác và nhanh chóng hơn nhiều so với các phương pháp truyền thống.

Từ những phân tích trên đây, nghiên cứu sinh lựa chọn đề tài: “Nghiên cứu chế tạo màng composite graphene/polymer bằng kỹ thuật in 3D định hướng ứng dụng làm vật liệu điện cực”.

### 2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Áp dụng kỹ thuật in 3D để chế tạo composite của graphene với một số polymer ứng dụng làm vật liệu điện cực trong siêu tụ điện và cảm biến điện hóa.

### 3. Nội dung nghiên cứu của luận án

- Nghiên cứu chế tạo màng in 3D composite của graphene với polyvinyl ancol sử dụng mực in trên cơ sở GO với tác nhân khử hóa học

ascorbic acid.

- Nghiên cứu chế tạo màng in 3D composite của graphene với polyacrylic acid sử dụng mực in trên cơ sở GO với tác nhân khử vật lý-bức xạ UV.

- Nghiên cứu chế tạo màng in 3D composite của graphene với polymer dẫn điện (polyaniline, poly(1,8-diaminonaphtalen)) sử dụng mực in trên cơ sở GO với phương pháp khử điện hóa.

- Khảo sát khả năng ứng dụng các vật liệu in 3D composite graphene/polymer làm điện cực trong siêu tụ và cảm biến điện hóa.

#### **4. Bố cục của luận án**

Luận án bao gồm 103 trang, 55 hình, 14 bảng và 123 tài liệu tham khảo. Bố cục của luận án gồm các phần như sau: mở đầu, 3 chương nội dung, kết luận. Những đóng góp mới của luận án được đăng trong 08 bài báo (02 bài trên tạp chí SCIE) và 05 bài trên tạp chí chuyên ngành quốc gia, 01 bài trên tạp chí VNU đã sửa theo ý kiến của phản biện.

### **CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN**

Chương 1 được trình bày trong 32 trang gồm 18 hình giới thiệu về graphene, composite graphene/polymer tình hình nghiên cứu áp dụng kỹ thuật in 3D trong chế tạo điện cực composite graphene/polymer.

Công nghệ in 3D hay công nghệ sản xuất đắp dần là quá trình chế tạo mẫu từ mô hình số hóa được thực hiện tự động thông qua máy in 3D. Vật thể được tạo ra chính xác theo mẫu thiết kế. Graphene với tính linh động điện tử cao, khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, diện tích bề mặt riêng lớn... rất hấp dẫn các nhà khoa học nghiên cứu chế tạo điện cực với nhiều ứng dụng khác nhau, trong đó có siêu tụ và cảm biến điện hóa. Polymer là vật liệu mềm dẻo, linh hoạt, có khả năng kết dính tốt. Sự kết hợp giữa graphene và polymer mang lại cho composite graphene/polymer có nhiều tính chất độc đáo. Lĩnh vực chế tạo điện cực composite graphene/polymer tỏ ra hấp dẫn đối với các nhà khoa học.

### **CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM**

Chương 2 được trình bày trong 12 trang, 4 hình gồm các phần:

#### **2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất**

#### **2.2. Phương pháp thực nghiệm**

##### **2.2.1. Tổng hợp graphenen oxide**

##### **2.2.2. Chế tạo màng in composite của graphenen oxide dạng khử (rGO) với polyvinyl alcohol (PVA) sử dụng chất khử ascorbic acid**

##### **2.2.3. Chế tạo màng in 3D composite của rGO với polyacrylic acid sử**

dụng bức xạ UV

2.2.4. Chế tạo màng in 3D composite của rGO với polyaniline biến tính  $\text{MnO}_2$  sử dụng kỹ thuật điện hóa

2.2.5. Tạo màng in 3D composite của rGO với poly(1,8-diaminonaphthalene) biến tính nano Ag sử dụng kỹ thuật điện hóa

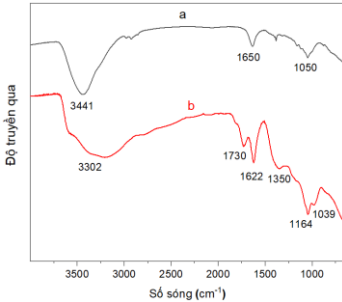
## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chương 3 được trình bày trong 56 trang bao gồm:

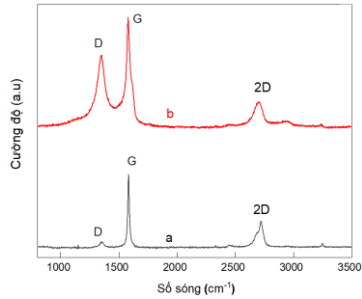
### 3.1. Nghiên cứu chế tạo mực in graphene oxit

#### 3.1.1. Đặc trưng tính chất của GO

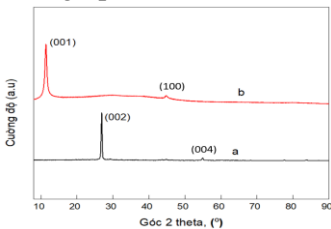
GO được xác định các tính chất đặc trưng bằng phương pháp: phổ hồng ngoại (FT-IR), phổ tán xạ Raman, phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM).



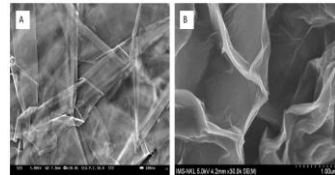
Hình 3.1. Phổ FI-IR của graphite (a) và GO (b)



Hình 3.2. Phổ tán xạ Raman của graphite (a) và GO (b)



Hình 3.3. Giải đồ nhiễu xạ tia X của graphite (a) và GO (b)

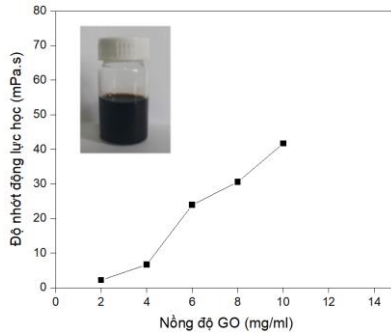


Hình 3.4. Ảnh FE-SEM của graphite (A) và GO (B)

Các kết quả phân tích đặc trưng cấu trúc cho thấy GO được tổng hợp thành công từ graphite bằng phương pháp hóa học. GO có dạng tấm mỏng, ở giữa có nhiều khoảng trống. Quá trình oxy hóa đã tách các lớp graphene trong cấu trúc graphite ra xa nhau.

### 3.1.2. Khảo sát tính chất của mực in GO

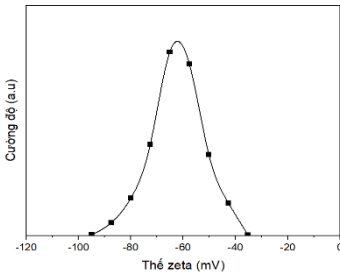
#### 3.1.2.1. Khảo sát độ nhớt của mực GO



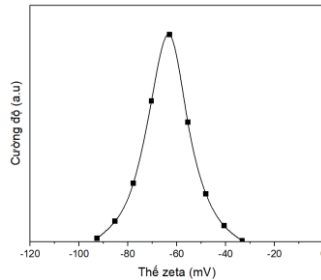
Hình 3.5. Độ nhớt động lực học của mực GO ở 25°C

Nồng độ GO lựa chọn làm mực in trong luận án là 8 mg/mL tương ứng với độ nhớt động lực học 30,6 mPa.s.

#### 3.1.2.2. Khảo sát thế zeta của mực GO



Hình 3.6. Giá trị thế zeta của mực in GO



Hình 3.7. Giá trị thế zeta của mực in GO sau 2 tháng

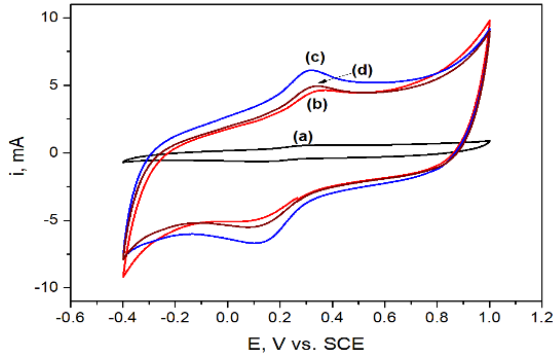
Kết quả đo thế zeta của GO có giá trị -65 mV, sau 2 tháng thế zeta sau 2 tháng là -63 mV, chứng tỏ sự ổn định của mực in.

## 3.2. Chế tạo màng in 3D composite của graphene oxide dạng khử với polyme không dẫn điện

### 3.2.1. Chế tạo màng in composite rGO/PVA sử dụng ascorbic acid

#### 3.2.1.1. Khảo sát hàm lượng ascorbic acid

Màng composite GO/ascorbic acid/PVA (PVA chiếm 10% kl so với GO) và ascorbic acid thay đổi (5, 10, 15% kl. so với GO) được chế tạo bằng phương pháp in 3D.

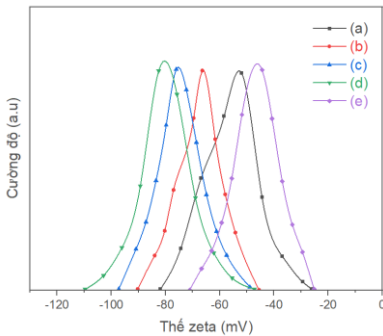


Hình 3.8. Kết quả đo CV trong dung dịch  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  của màng GO (a) và composite GO/PVA với hàm lượng ascorbic acid khác nhau: 5% (b), 10% (c), 15% (d)

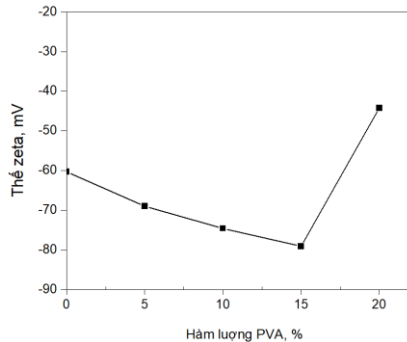
Với sự có mặt của ascorbic acid, đường cong CV thu được thể hiện các cặp pic oxi hóa-khử rõ nét với cường độ tăng lên đáng kể. Hàm lượng ascorbic acid được lựa chọn thích hợp là 10% kl.

### 3.2.1.2. Khảo sát hàm lượng chất kết dính PVA

#### Kết quả đo thế zeta



Hình 3.9. Kết quả đo thế zeta của mực GO-ascorbic acid-PVA với hàm lượng PVA: 0% (a); 5% (b); 10% (c); 15% (d), 20% (e)

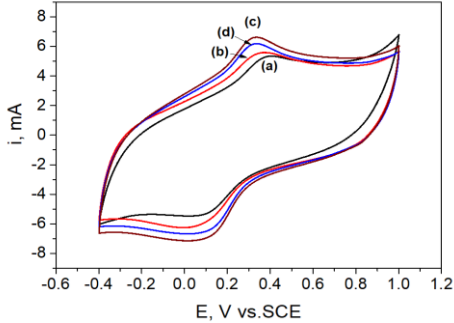


Hình 3.10. Sự phụ thuộc của thế zeta theo hàm lượng PVA

Trường hợp PVA 5% kl, giá trị tuyệt đối thế zeta đo được là 69 mV. Hàm lượng PVA 15% kl, giá trị tuyệt đối thế zeta đạt 79,1 mV, đảm bảo lực đẩy tĩnh điện tốt giữa các hạt keo, mực in có độ ổn định cao. Tiếp tục tăng lượng PVA, giá trị tuyệt đối thế zeta có xu hướng giảm, độ ổn định của mực in cũng giảm sút.



## Kết quả khảo sát hoạt tính điện hóa

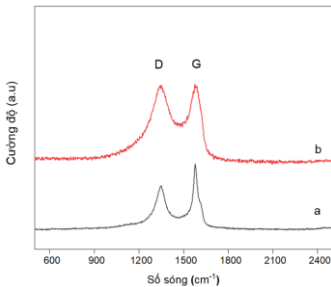


Hình 3.11. Kết quả đo CV trong dung dịch  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  5 mM của rGO/PVA với PVA: 5% (a), 10% (b); 15% (c); 20% (d)

Kết quả cho thấy cường độ dòng điện tăng lên với hàm lượng PVA tăng từ 5 đến 15% kl., nhưng lại giảm nhẹ trong trường hợp hàm lượng PVA 20% kl.. Tuy nhiên trong trường hợp hàm lượng PVA lớn hơn (20% kl.), cường độ dòng điện quan sát được thấp hơn các mẫu khác, điều này là do hàm lượng rGO thấp trong màng in. Hàm lượng PVA 15% kl. được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo

### 3.2.1.3. Đặc trưng tính chất màng composite GO/ascorbic acid/PVA

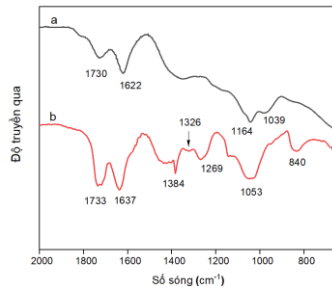
#### Đặc trưng hình thái cấu trúc



Hình 3.12. Phổ tán xạ Raman của GO (a) và rGO/PVA (b)

Kết quả phổ Raman xuất hiện đỉnh đặc trưng của graphene: đỉnh D ở  $1350\text{ cm}^{-1}$  và đỉnh G ở  $1588\text{ cm}^{-1}$ . Tỷ lệ  $I_D/I_G$  tăng lên (từ 0,86 lên 1,02) chứng tỏ GO được khử thành rGO.

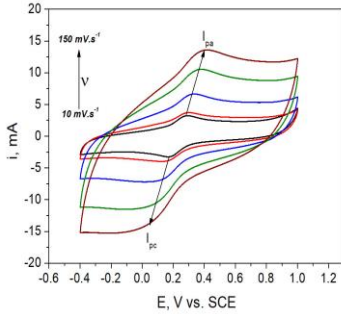
Trên phổ FT-IR của composite rGO/PVA có thể quan sát thấy xuất hiện của các pic hấp thụ đặc trưng của PVA ở  $1384\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-O-H, pic ở  $1326\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết CH/CH<sub>2</sub>, pic ở  $1269$  và  $1053, 840\text{ cm}^{-1}$ ,



Hình 3.13. Phổ FT-IR của GO (a) và rGO/PVA (b)

đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O-C và C=O, C-C. Các pic hấp thụ tại số sóng  $1733\text{ cm}^{-1}$  và  $1637\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng tương ứng cho dao động hóa trị của liên kết C=O và C=C có thể của cả PVA và rGO.

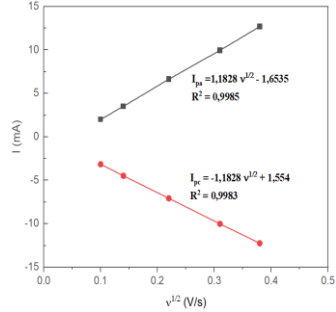
### Hoạt tính điện hóa



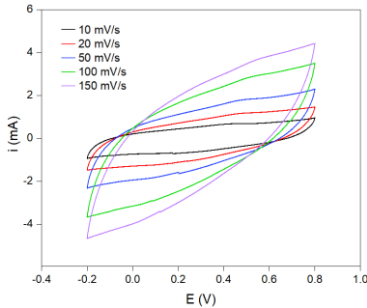
Hình 3.15. Kết quả đo CV của rGO/PVA trong  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  5 mM

Diện tích hiệu dụng của điện cực rGO/PVA là  $0,32\text{ cm}^2$  bằng  $1/3$  so với diện tích hình học. Khử GO sử dụng chất khử ascorbic acid 10% kl. không mang lại hiệu quả cao.

### 3.2.1.4. Khảo sát tính năng tụ điện của màng composite GO/ascorbic acid/PVA



Hình 3.16. Đường thẳng giữa  $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  và căn bậc hai tốc độ quét



Hình 3.16. Kết quả đo CV của màng composite rGO/PVA trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, tốc độ quét thế từ 10 đến 150 mV/s

Bảng 3.3. Điện dung riêng của điện cực rGO/PVA theo tốc độ quét thế

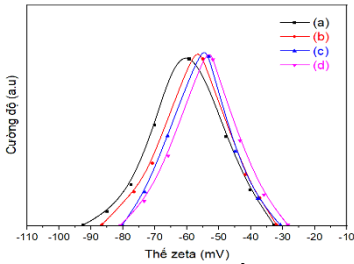
Tốc độ quét thế (mV/s)	10	20	50	100	150
Điện dung riêng (F/g)	92	88	75	70	65

Đường CV của màng composite GO/ascorbic acid/PVA ở tốc độ quét thế thấp có dạng hình chữ nhật bị biến dạng, đặc trưng của tụ điện

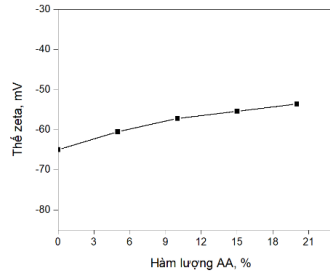
lớp kép có điện trở khá cao.

### 3.2.2. Chế tạo composite rGO/PAA sử dụng tác nhân khử UV

#### 3.2.2.1. Khảo sát thế zeta của hệ GO/AA



Hình 3.18. Thế zeta của GO/AA với hàm lượng AA: 5% (a), 10% (b), 15% (c), 20% (d)

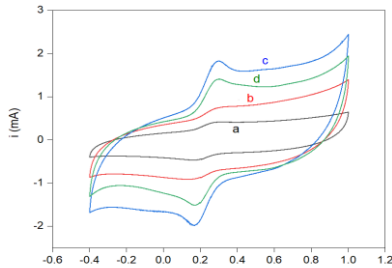


Hình 3.19. Sự phụ thuộc thế zeta vào hàm lượng AA

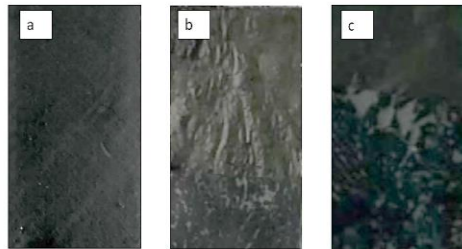
Kết quả thế zeta cho thấy với AA chiếm từ 5÷20% kl., mực in vẫn ổn định, các hạt GO không có xu hướng kết tụ với nhau.

#### 3.2.2.2. Khảo sát thời gian chiếu bức xạ UV

Màng composite GO/AA được chế tạo sử dụng kỹ thuật in 3D, sau đó chiếu bức xạ UV trong khoảng thời gian thay đổi từ 1,2; 3,6 và 6 giây.



Hình 3.20. Kết quả đo CV của màng GO/AA chiếu UV: 0 giây (a); 1,2 giây (b); 3,6 giây (c) và 6 giây (d)



Hình 3.21. Hình ảnh màng composite GO/AA sau khi chiếu UV 3,6

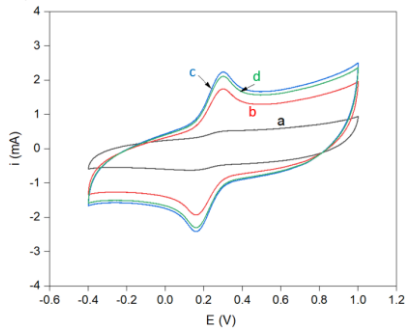
giây (a), 6 giây (b) và màng GO sau khi chiếu 3,6 giây (c)

**Bảng 3.4.** Giá trị  $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ ,  $\Delta E_p$  với thời gian chiếu bức xạ UV từ 0÷6 giây

Thời gian chiếu UV (giây)	$I_{pa}$ (mA)	$I_{pc}$ (mA)	$\Delta E_p$ (V)
0	0,65	-0,78	0,31
1,2	0,72	-0,88	0,13
3,6	1,89	-2,01	0,12
6	1,39	-1,50	0,12

Thời gian chiếu bức xạ UV 3,6 giây màng rGO/PAA có hoạt tính điện hóa tốt nhất. AA có tác dụng cải thiện khả năng bám dính của rGO.

### Khảo sát hàm lượng AA

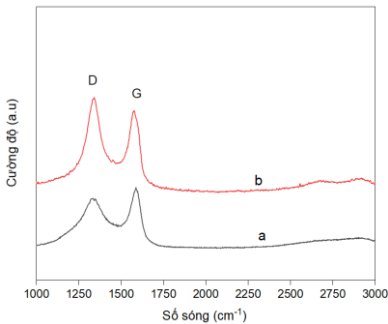


**Hình 3.22.** Kết quả CV trong K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 5 mM của rGO/PAA với hàm lượng AA:0% (a), 5% (b), 10% (c), 15% (d)

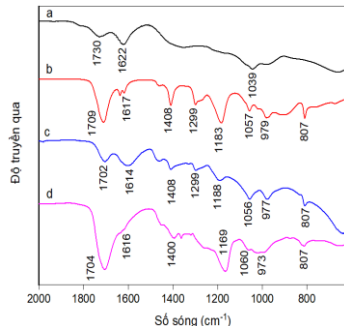
Với sự có mặt của AA chiếm 10% kl, đường cong CV thu được thể hiện cặp pic oxy hóa-khử rõ nét, cường độ dòng điện tăng mạnh.

### **3.2.3. Đặc trưng tính chất màng composite rGO/PAA**

#### Đặc trưng cấu trúc



**Hình 3.23.** Phổ tán xạ Raman của GO/AA (a) và rGO/PAA (b)



**Hình 3.24.** Phổ IR của: GO (a), AA (b), GO/AA (c), rGO/PAA (d)

Phổ Raman cho thấy ( $I_D/I_G$ ) của rGO/PAA là 1,18 lớn hơn của GO/AA là 0,86 chứng tỏ GO đã được khử.

Phổ FT-IR của composite rGO/PAA, quan sát pic ở số sóng  $1614\text{ cm}^{-1}$  của liên kết C=C trong monomer đã dịch đã chuyển tới số sóng  $1616\text{ cm}^{-1}$  và cường độ giảm mạnh. Pic tại  $1188\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-C cũng dịch chuyển tới số sóng  $1169\text{ cm}^{-1}$  và tăng mạnh về cường độ chứng tỏ quá trình trùng hợp PAA đã diễn ra.

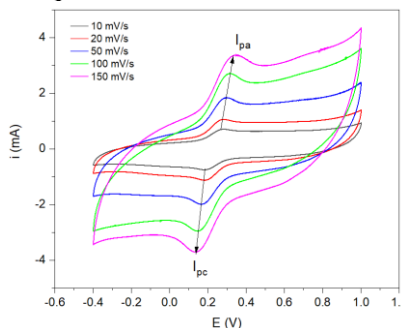
*Bảng 3.6. Thành phần nguyên tố của GO/AA và rGO/PAA*

Mẫu	Nguyên tố	% Nguyên tử	% Khối lượng
GO/AA	C	54,23	58,14
	O	45,77	41,86
rGO/PAA	C	65,25	69,83
	O	34,75	30,17

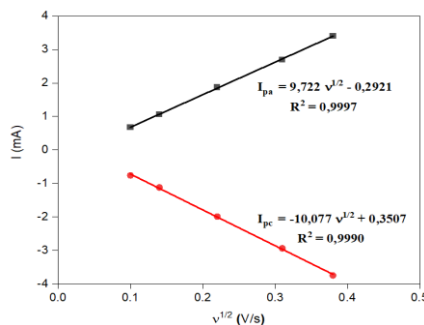
Kết quả cho thấy chiếu bức xạ UV đã giảm tỷ lệ % khối lượng O trên bề mặt màng GO/AA từ 41,86 % xuống 30,1%, chứng tỏ quá trình khử GO diễn ra thành công.

#### Hoạt tính điện hóa

Diện tích hiệu dụng của điện cực composite rGO/PAA là  $1,30\text{ cm}^2$  cao gấp 1,3 lần so với diện tích hình học, bức xạ UV có tác dụng khử GO hiệu quả



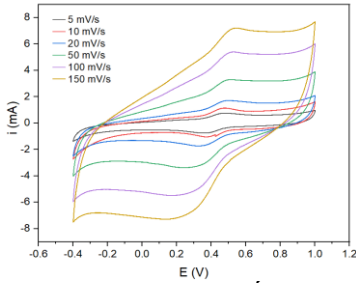
*Hình 3.26. Kết quả đo CV của màng composite rGO/PAA*



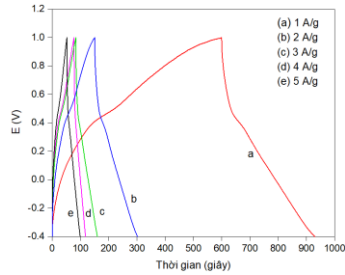
*Hình 3.27. Sự phụ thuộc giữa  $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  với căn bậc hai tốc độ quét*

#### **3.2.4. Khảo sát tính năng tụ điện của composite rGO/PAA**

Màng composite rGO/PAA được khảo sát tính chất tụ trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M bằng phương pháp CV, khoảng điện thế từ  $-0,4 \div +1,0$  V, tốc độ quét từ  $10 \div 150$  mV/s và phương pháp GCD với mật độ dòng từ  $1 \div 5$  A/g



Hình 3.28. Kết quả đo CV trong  $H_2SO_4$  1M của rGO/PAA



Hình 3.29. Đường nạp-phóng của rGO/PAA trong  $H_2SO_4$  1M ở mật độ dòng thay đổi từ 1 đến 5 A/g

Bảng 3.7. Điện dung riêng rGO/PAA theo tốc độ quét thế

Tốc độ quét thế (mV/s)	5	10	20	50	100	150
Điện dung riêng (F/g)	320	205	192	189	175	150

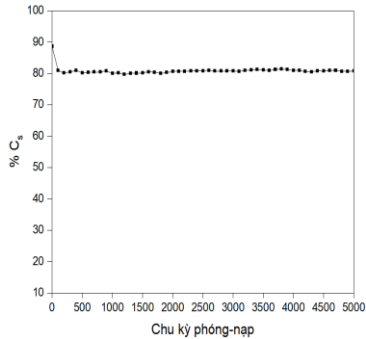
Điện dung riêng giảm theo tốc độ quét thế được giải thích là do giới hạn của sự khuếch tán của các ion trong dung dịch điện ly đến mao quản của vật liệu điện cực. Ở tốc độ quét thế thấp, các ion trong dung dịch điện ly khuếch tán và chèn vào hầu hết các vị trí lỗ xốp của điện cực, trao đổi điện tử giữa dung dịch điện ly và điện cực xảy ra ở nhiều vị trí. Khi tăng tốc độ quét thế thì quá trình này lại giảm hiệu quả, dẫn đến giảm giá trị điện dung của mẫu.

Bảng 3.8. Điện dung riêng của rGO/PAA với mật độ dòng từ 1-5 A/g

Mật độ dòng (A/g)	1	2	3	4	5
Điện dung riêng (F/g)	321	285	260	196	175

Đường nạp-phóng của điện cực composite rGO/PAA có dạng đặc trưng của tụ điện lớp kép và một phần của giả tụ điện. Đoạn thẳng tuyến tính đặc trưng cho tụ điện lớp kép, đoạn không tuyến tính đặc trưng cho phản ứng giả điện dung.

Độ bền của điện cực composite rGO/PAA được khảo sát thông qua sự suy giảm điện dung riêng theo số chu kỳ nạp-phóng ở mật độ dòng 5 A/g. Kết quả sau 5.000 chu kỳ nạp-phóng điện cực composite rGO/PAA duy trì được 82% điện dung ban đầu.

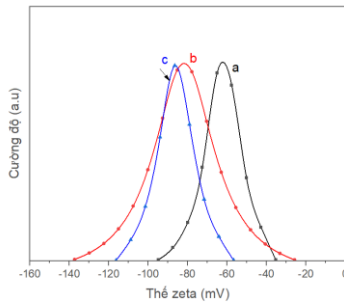


Hình 3.30. Sự suy giảm  $C_s$  của điện cực rGO/PAA ở mật độ dòng 5 A/g

### 3.3. Chế tạo màng in composite của graphene với polyme dẫn điện

#### 3.3.1. Chế tạo màng in composite rGO/PANi biến tính nano $MnO_2$

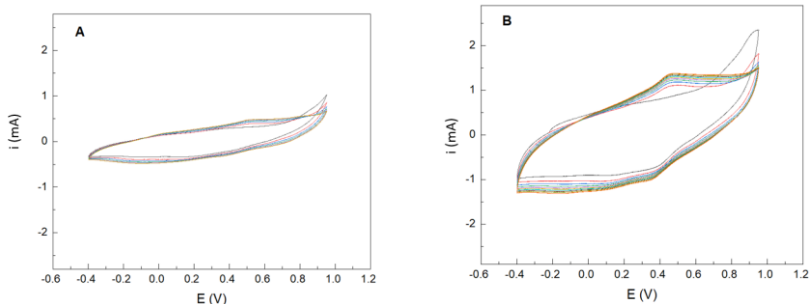
##### 3.3.1.1. Khảo sát tính chất của mực in GO/Ani



Hình 3.31. Kết quả đo thế zeta GO:ANi = 1:0 (a), 2:1 (b), 1:1 (c)

Trường hợp tỷ lệ GO:ANi = 1:1, giá trị tuyệt đối thế zeta đo được là 86,1 mV đảm bảo lực đẩy tĩnh điện tốt giữa các hạt keo, mực in có độ ổn định cao, ANi có vai trò tăng độ ổn định cho mực in.

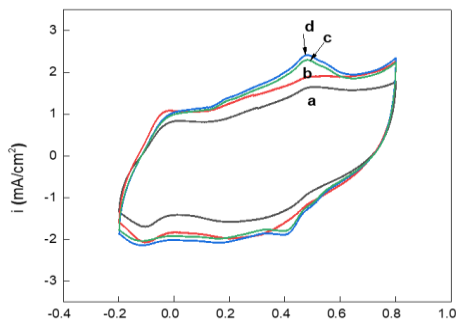
##### 3.3.1.2. Tổng hợp màng composite rGO/PANi biến tính nano $MnO_2$



Hình 3.33. Phổ CV của GO/ANi: A) Không khử GO, B) Khử GO.

Kết quả cho thấy áp thế ở  $-0,8$  V có tác dụng khử GO về dạng rGO dẫn điện hơn, phản ứng trùng hợp điện hóa PANi diễn ra thuận lợi.

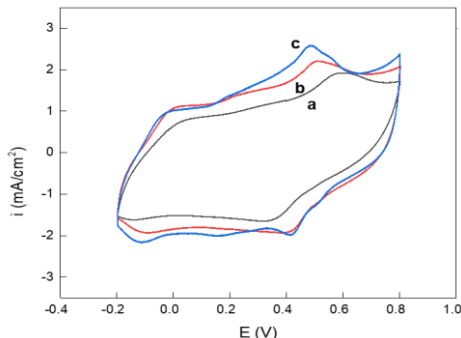
Khảo sát thời gian áp thế khử GO



Hình 3.34. Kết quả đo CV của rGO/PANi trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, thời gian khử GO: 10 (a), 20 (b), 30 (c), 40 giây (d)

Trường hợp khử 40 giây giá trị dòng oxy hóa-khử tăng rất ít, nên điều kiện áp thế trong 30 giây được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.

Khảo sát tỷ lệ GO:ANi



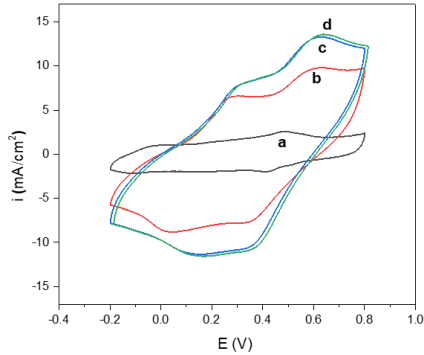
Hình 3.35. Đường CV trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, mV/s của composite rGO/PANi với tỉ lệ ANi: 2:1 (a), 1:1 (b), 1:2 (c)

Kết quả khảo sát đường CV chứng tỏ rõ rệt vai trò của PANi trong thành phần composite, lượng ANi tăng lên thì cường độ dòng oxy hóa khử cũng tăng lên, tỷ lệ GO:ANi 50% được lựa chọn.

Khảo sát thời gian áp thế lắng đọng  $\text{MnO}_2$

Quá trình lắng đọng phủ nano  $\text{MnO}_2$  lên màng rGO/PANi được thực hiện bằng phương pháp áp thế ở  $+0,6$  V trong dung dịch chứa  $\text{MnSO}_4$  50 mM và hỗn hợp chất điện ly  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M + KCl 0,5 M



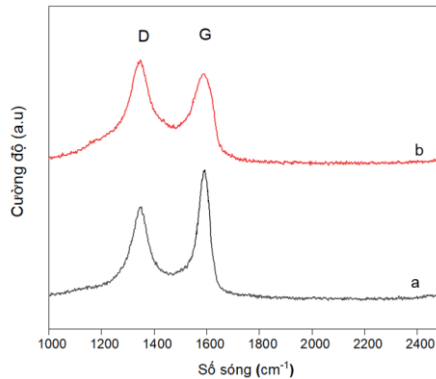


Hình 3.36. Đường CV của rGO/PANi (a) và rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> với thời gian áp thế thay đổi: 100 (b); 200 (c) và 300 giây (d)

Các kết quả đo CV đã chứng tỏ hoạt tính điện hóa của màng rGO/PANi được cải thiện rõ rệt được giải thích do chất bán dẫn MnO<sub>2</sub> có hoạt tính oxi hóa khử mạnh đã gia tăng hành vi giả tụ điện của PANi. thời gian áp thế 200 giây được lựa chọn.

### 3.3.1.3. Đặc trưng tính chất màng composite rGO/PANi/MnO<sub>2</sub>

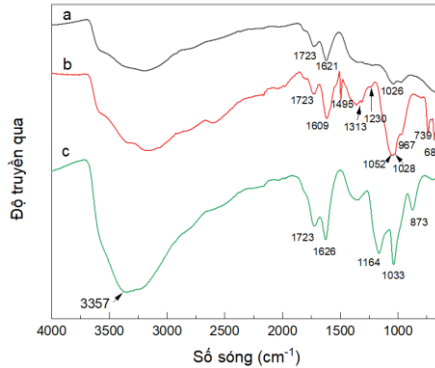
#### Phổ tán xạ Raman



Hình 3.37. Phổ tán xạ Raman của màng composite GO/PANi (a) và rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> (b)

Quan sát thấy xuất hiện các đỉnh đặc trưng của graphene, đỉnh D ở 1344 cm<sup>-1</sup>, đỉnh G ở 1588 cm<sup>-1</sup>. Tỷ lệ cường độ tương đối của đỉnh D và đỉnh G ( $I_D/I_G$ ) của rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> là 1,20 (đường b) chứng tỏ GO đã được khử thành graphene.

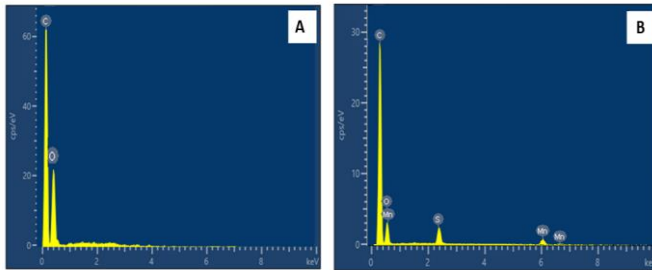
#### Phổ FT-IR



Hình 3.38. Phổ FT-IR của GO (a), GO/ANi (b), rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> (c)

Phổ FT-IR của composite rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> có thể thấy các pic hấp thụ đặc trưng của PANi: pic hấp thụ ở 1609 cm<sup>-1</sup> đã chuyển sang 1626 cm<sup>-1</sup>, đặc trưng cho dao động khung của vòng quinoid (N=Q=N). Pic xuất hiện ở 3357 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết N-H. Có thể quan sát thấy các pic với cường độ mạnh ở 1164 cm<sup>-1</sup> và 873 cm<sup>-1</sup>, đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-H ở trên và ngoài mặt phẳng. Kết quả phân tích phổ FT-IR đã chứng tỏ PANi đã được trùng hợp điện hóa thành cation từ ANi.

#### Phổ EDX



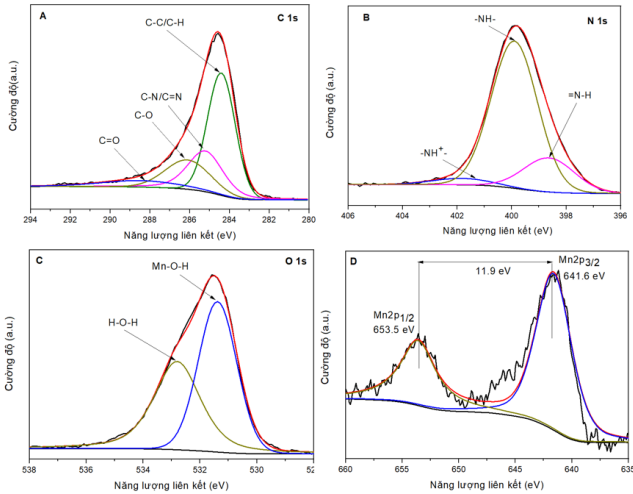
Hình 3.39. Phổ EDX của rGO/PANi (A), rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> (B)

Bảng 3.9. Thành phần nguyên tố của rGO/PANi và rGO/PANi/MnO<sub>2</sub>

Mẫu	Nguyên tố	% Nguyên tử	% Khối lượng
rGO/PANi	C	79,45	85,54
	O	20,55	14,36
rGO/PANi/MnO <sub>2</sub>	C	73,01	79,78
	O	23,18	19,02
	Mn	2,09	0,70
	S	1,72	0,50

Kết quả trên bảng 3.9 cho thấy các màng composite rGO/PANi có thành phần chủ yếu là C (79,45%) và O (20,55%), không quan sát thấy sự xuất hiện của N, có thể vì hàm lượng N quá ít. Màng composite rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> có C (73,01 %) và O (23,18 %), một lượng nhỏ tạp chất S (1,72%) do màng composite được tổng hợp trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Phổ EDX (hình 3.40) cũng chỉ ra sự có mặt của Mn (2,09 %) với các pic xuất hiện tại 5,9 eV và 6,5 keV. Như vậy quá trình lắng đọng tinh thể MnO<sub>2</sub> trên bề mặt màng rGO/PANi đã diễn ra thành công.

### Phổ XPS

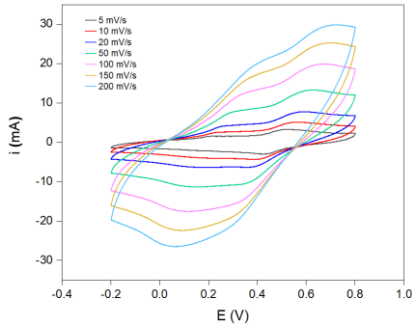


Hình 3.41. Phổ XPS của C 1s(A), N 1s (B), O 1s (C) và Mn 2p (D)

Trên phổ XPS C 1s đã phân tích thể hiện các pic tại 284,4 eV đặc trưng cho liên kết của C-C/C-H, pic 285,24 eV đặc trưng cho liên kết của C-N/C=N (trong phân tử ANi), pic tại 286,2 eV đặc trưng cho liên kết của C-O và 288,8 eV đặc trưng cho liên kết của C=O. Phổ XPS N 1s được phân tích thành 3 pic (hình 3.41B): pic mạnh nhất là pic tại 399,5 eV đặc trưng cho liên kết -NH- (benzenoid amine), pic có cường độ thấp hơn tại 398,9 eV đặc trưng cho liên kết của =NH- (quinoid imin), một vai pic quan sát được ở mức năng lượng liên kết cao hơn, 401,7 eV đặc trưng cho -NH<sup>+</sup>-, chứng tỏ một số nguyên tử N đã proton hóa thành N<sup>+</sup>, PANi đã được trùng hợp điện hóa thành công từ ANi. Phổ XPS O 1s (hình 3.41C) xuất hiện hai pic có năng lượng liên kết tại 531,4 và 532,8 eV đặc trưng cho liên kết của Mn-O-H, H-O-H. Hình 3.41D trình bày phổ XPS Mn 2p bao gồm hai pic tại mức năng lượng liên kết 653,5 và 641,8 eV

tương ứng với  $Mn\ 2p_{1/2}$  và  $Mn\ 2p_{3/2}$ . Sự phân tách năng lượng spin là 11,7 eV, chứng tỏ sự tồn tại của  $Mn^{+4}$  ( $MnO_2$ ) trong composite.

### 3.3.1.4. Khảo sát tính năng tụ điện của $rGO/PANi/MnO_2$

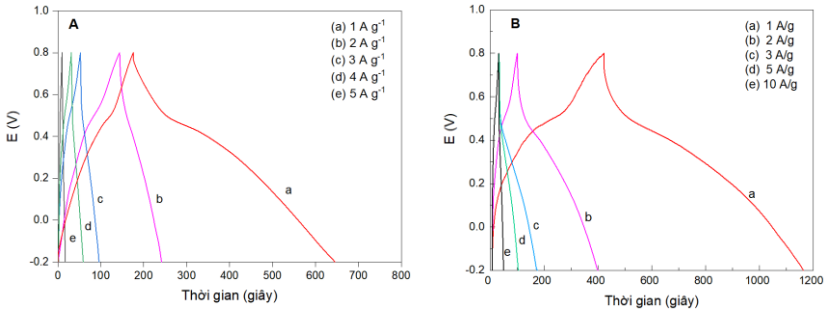


Hình 3.42. Đường CV của  $rGO/PANi/MnO_2$  tốc độ quét thay đổi  
Bảng 3.10. Điện dung riêng của  $rGO/PANi/MnO_2$  với tốc độ quét thế thay đổi từ 5÷200 mV/s

Tốc độ quét thế (mV/s)	5	10	20	50	100	150	200
Điện dung riêng (F/g)	680	600	550	490	420	380	325

Điện dung riêng của điện cực composite  $rGO/PANi/MnO_2$  đạt 680 F/g ở tốc độ quét thế 5 mV/s, đạt 385 F/g khi tăng tốc độ quét thế lên 200 mV/s. Khi tốc độ quét thế tăng, điện dung riêng của điện cực giảm nguyên nhân là do khả năng khuếch tán của ion  $H^+$  suy giảm, dẫn đến quá trình cài/giải cài và hấp phụ/nhả hấp phụ không diễn ra hoàn toàn, làm cho điện dung riêng của vật liệu suy giảm.

Tính chất tụ của điện cực  $rGO/PANi/MnO_2$  và  $rGO/PANi$  được khảo bằng phương pháp GCD với mật độ dòng biến đổi từ 1÷10 A/g.



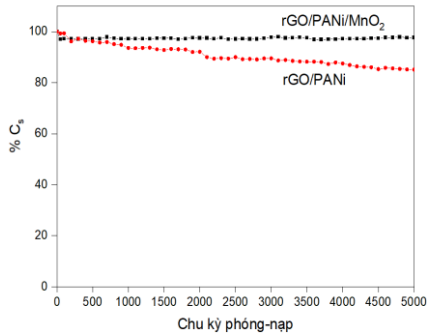
Hình 3.43. Đường nạp-phóng dòng tĩnh của điện cực composite  $rGO/PANi$  (A) và  $rGO/PANi/MnO_2$  (B) ở mật độ dòng từ 1-10 A/g

Bảng 3.11. Điện dung riêng của điện cực rGO/PANi và rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> ở mật độ dòng từ 1 đến 10 A/g

Mật độ dòng (A/g)	1	2	3	5	10
C <sub>s</sub> (F/g) rGO/PANi	450	390	320	295	270
C <sub>s</sub> (F/g) rGO/PANi/MnO <sub>2</sub>	740	680	600	495	420

Nhận thấy cả hai mẫu rGO/PANi và rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> đều có xu hướng giảm C<sub>s</sub> theo mật độ dòng tương tự nhau, nhưng giá trị C<sub>s</sub> của rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> cao hơn hẳn so với rGO/PANi. Ở mật độ dòng 1 A/g, điện dung riêng của điện cực rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> đạt 740 F/g còn rGO/PANi chỉ đạt 450 F/g, chứng tỏ MnO<sub>2</sub> có vai trò gia tăng tính chất tụ của composite, như đã chỉ ra ở kết quả khảo sát đường CV.

Độ bền của điện cực rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> được khảo sát thông qua sự suy giảm điện dung riêng theo số chu kỳ nạp-phóng ở mật độ dòng 15 A/g, kết quả thể hiện trên hình 3.44.



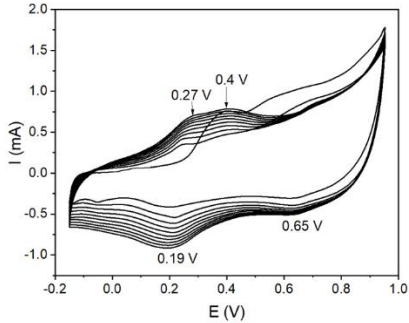
Hình 3.44. Sự suy giảm C<sub>s</sub> ở mật độ dòng 15 A/g theo chu kỳ nạp-phóng của điện cực rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> (a) và rGO/PANi (b)

Sau 5000 chu kỳ nạp-phóng điện cực composite ba thành phần rGO/PANi/MnO<sub>2</sub> vẫn duy trì được 97% giá trị điện dung, trong khi điện cực rGO/PANi chỉ còn 85% so với ban đầu.

### 3.3.2. Chế tạo màng in composite graphene/P(1,8-DAN)/biến tính nano Ag

#### 3.3.2.1. Tổng hợp màng composite rGO/P(1,8-DAN) biến tính nano Ag

Trong luận án này, mực in GO và mực (1,8-DAN) được sử dụng để tạo màng composite dạng đa lớp GO/(1,8-DAN) trên máy in 3D. Màng sau đó được xử lý điện hóa trong hỗn hợp chất điện ly HClO<sub>4</sub> 1 M và LiClO<sub>4</sub> 0,1 M theo hai bước: (i) áp điện thế -0,8 V (theo SCE), 30 giây để khử GO thành rGO; (ii) quét thế vòng tuần hoàn trong khoảng từ -0,15 đến +0,95 V, tốc độ quét 50 mV/s để trùng hợp P(1,8-DAN).

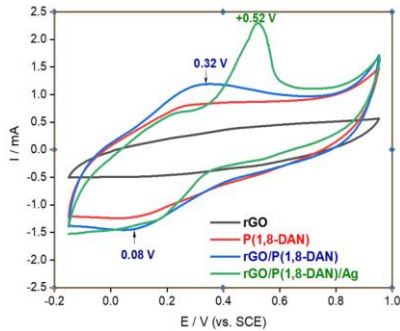


Hình 3.46. Đường CV tổng hợp P(1,8-DAN) trong dung dịch  $\text{HClO}_4$  1M và  $\text{LiClO}_4$  0,1M

Kết quả CV cho thấy P(1,8-DAN) đã được trùng hợp thành công.

### 3.3.2.2. Đặc trưng tính chất màng composite rGO/P(1,8-DAN)/Ag

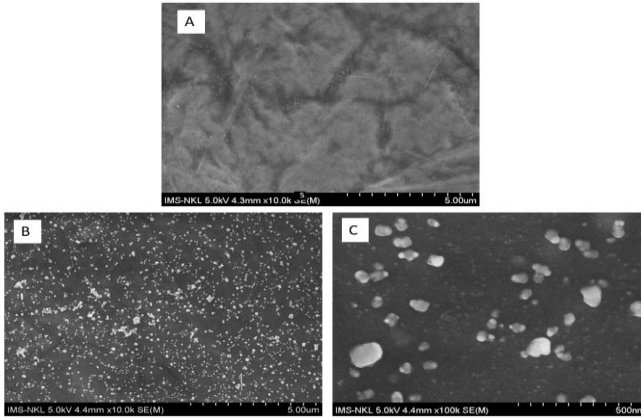
#### Hoạt tính điện hóa



Hình 3.47. Đường CV trong  $\text{HClO}_4$  0,1 M của màng: rGO (a), P(1,8-DAN) (b), rGO/P(1,8-DAN) (c) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag (d)

Quan sát đường CV của rGO/P(1,8-DAN)/Ag thấy xuất hiện pic anốt với cường độ mạnh tại điện thế +0,52 V ứng với phản ứng oxy hóa  $\text{Ag}^0$ . Như vậy ion  $\text{Ag}^+$  đã hấp phụ/tạo phức với P(1,8-DAN) bị khử về  $\text{Ag}^0$  khi áp điện thế -0,3 V trong 30 giây.

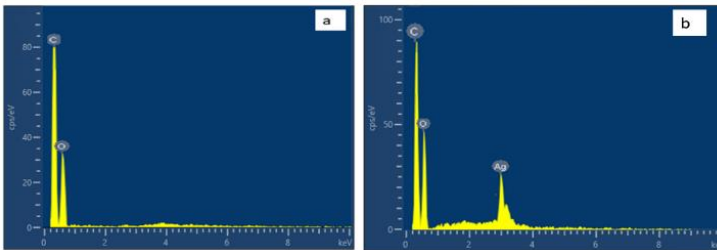
#### Hình thái cấu trúc



Hình 3.48. Ảnh FE-SEM bề mặt của GO (A), rGO/P(1,8-DAN) (B) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag (C)

Quan sát thấy sát thấy các hạt nano Ag hình cầu, kích thước 30-50 nm phân bố đồng đều trên bề mặt màng composite rGO/P(1,8-DAN). Mặt cắt của màng composite cho thấy màng dày khoảng 2,1 µm với cấu trúc nhiều lớp và xốp.

#### Phổ EDX



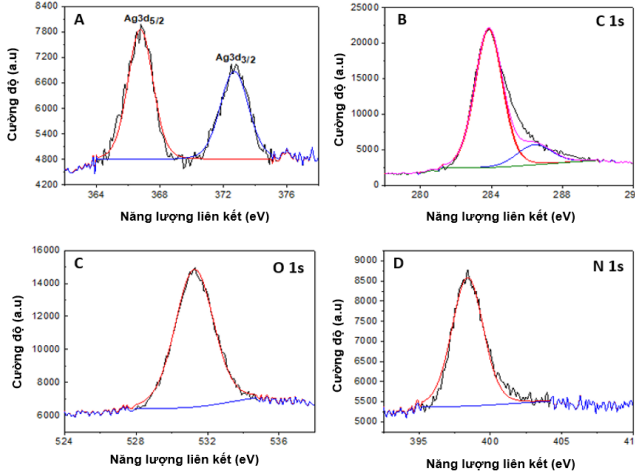
Hình 3.49. Phổ EDX của màng composite rGO/P(1,8-DAN) (a) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag (b)

Bảng 3.12. Thành phần các nguyên tố của màng composite rGO/P(1,8-DAN) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag

Mẫu	Nguyên tố	Khối lượng %	Nguyên tử %
rGO/P(1,8-DAN)	C	52,71	62,96
	O	47,29	37,04
rGO/P(1,8DAN)/Ag	C	50,95	60,23
	O	42,72	38,92
	Ag	6,33	0,85

Kết quả phân tích phổ EDX cho thấy màng composite rGO/P(1,8-DAN)/Ag, có thành phần chủ yếu là C (50,95%) và O (42,72%). Phổ EDX cũng chỉ ra sự có mặt của Ag (6,33%) với pic xuất hiện tại 3,1 keV. Như vậy quá trình lắng đọng nano Ag trên bề mặt màng rGO/P(1,8-DAN) đã diễn ra thành công.

### Phổ XPS

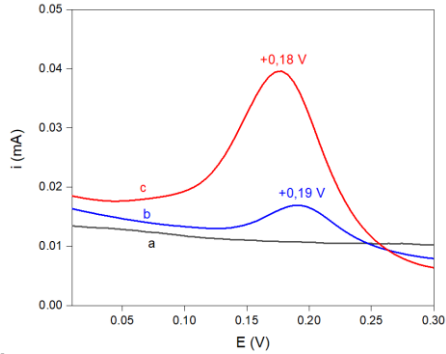


*Hình 3.50.* Phổ XPS của Ag 3d (A), C 1s (B), O 1s (C) và N 1s (D)

Quan sát trên hình 3.50A cho thấy năng lượng obitan Ag 3d xuất hiện 2 pic khá mạnh có mức năng lượng tương ứng tại 366,7 eV và 372,7 eV được quy cho năng lượng liên kết spin-orbit của Ag 3d (5/2) và Ag 3d (3/2). Mức năng lượng phân tách của Ag 3d là 6,0 eV chứng tỏ sự tồn tại của Ag kim loại trên màng rGO/P(1,8-DAN). Hình 3.50B thể hiện phổ XPS của C 1s với hai mức năng lượng tại 284,0 eV đặc trưng cho liên kết C-C/C=C trong vòng thơm và mức năng lượng tại 286,4 eV đặc trưng cho liên kết C=O/O-C-O của rGO/P(1,8-DAN). Phổ XPS của O 1s xuất hiện pic có năng lượng liên kết 531,5 eV (hình 3.50C) tương ứng với liên kết Ag-O và liên kết của các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt rGO [105]. Pic có năng lượng liên kết 398,4 eV được xác định là của N sp<sup>2</sup> (hình 3.50D) tương ứng với các nhóm amin của P(1,8-DAN).

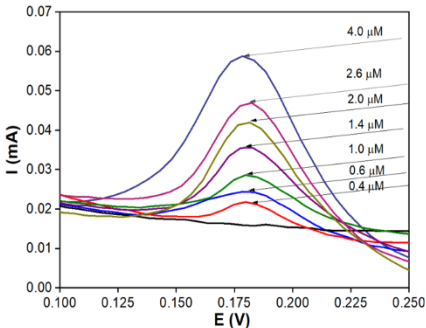


### 3.3.2.3. Đánh giá tính nhạy điện hóa với cefepime

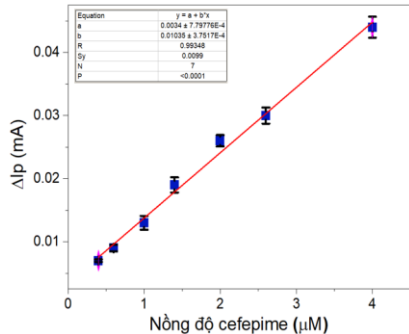


Hình 3.51. Kết quả DPV của điện cực: rGO/P(1,8-DAN) (a) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag (b) trong dung dịch PBS chứa cefepime 2  $\mu\text{M}$

Kết quả trên hình 3.51 cho thấy khi không có cefepime đường DPV không xuất hiện pic (đường a). Trường hợp có cefepime xuất hiện pic oxy hóa rõ nét tại +0,19 V (đối với màng rGO/P(1,8-DAN), đường b) và +0,18 V (đối với màng rGO/P(1,8-DAN)/Ag, đường c). Cường độ pic oxy hóa của điện cực composite rGO/P(1,8-DAN)/Ag cao gấp 2,3 lần so với rGO/P(1,8-DAN). Sau khi biến tính với nano Ag, pic oxy hóa của màng composite đã dịch chuyển về phía âm hơn 0,01 V do diện tích bề mặt riêng của màng tăng lên.



Hình 3.52. Đường DPV của rGO/P(1,8-DAN)/Ag với nồng độ cefepime thay đổi 0,4-4  $\mu\text{M}$



Hình 3.53. Đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc giữa  $\Delta I_p$  với nồng độ cefepime

Kết quả cho thấy mối quan hệ giữa  $\Delta I_p$  với nồng độ cefepime của điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag là một hàm hồi quy tuyến tính bậc nhất có dạng:  $\Delta I_p \text{ (mA)} = 0,0104 \times C_{\text{cefepime}} \text{ (}\mu\text{M)} + 0,0034$

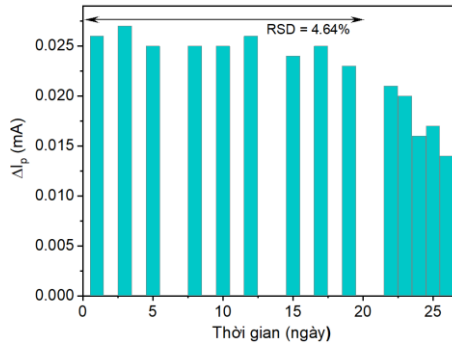
Với bình phương hệ số tương quan  $R^2 = 0,9935$ .

Giới hạn phát hiện (LOD) =  $0,08 \mu\text{M}$

Độ lặp lại và độ bền

Độ lặp lại của điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag được đánh giá dựa trên kết quả 6 lần phép đo lặp lại tín hiệu DPV của cefepime nồng độ  $2 \mu\text{M}$  trong dung dịch đệm PBS (pH= 7,4). Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) theo tính toán là 2,20%.

Độ bền của điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag được xác định bằng cách đo chiều cao đỉnh pic DPV của cefepime nồng độ  $2 \mu\text{M}$  trong dung dịch đệm PBS 26 ngày.



Hình 3.54. Chiều cao dòng đỉnh peak DPV từ 1-26 ngày của cefepime  $2 \mu\text{M}$  trong dung dịch đệm PBS

Kết quả cho thấy chiều cao dòng đỉnh peak DPV vẫn duy trì được 91% giá trị ban đầu với độ lệch chuẩn  $RSD \leq 4,7\%$  sau 19 ngày. Kết quả này chứng tỏ cảm biến có độ bền và phản hồi tốt với cefepime.

Ứng dụng phát hiện cefepime trong mẫu thực tế

Bảng 3.15. Kết quả xác định cefepime trong mẫu bột thương mại

Mẫu	Hàm lượng cefepime (g)	Độ thu hồi	Độ lệch chuẩn (%)
Verapime 1 g	0,971	97,1	1,09
Cefeme 0,5 g	0,560	112,0	5,29
Cefeme 1g	0,948	94,8	1,62

Độ phát hiện của các mẫu dược phẩm từ 94,8 đến 112 % với RSD từ 1,09 đến 5,29 %.

## KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp graphen oxit (GO) từ graphite bằng phương pháp hóa học và sử dụng trực tiếp làm mực in 3D. Kết quả khảo sát độ nhớt cho thấy nồng độ GO thích hợp làm mực in là 8 mg/mL. Thế zeta của GO là -65 mV chứng tỏ hệ mực in có độ ổn định tốt.

2. Đã nghiên cứu chế tạo màng in 3D composite rGO với polyvinylalcohol (PVA) sử dụng ascorbic acid làm chất khử. Với tỉ lệ thành phần GO:ascorbic acid:PVA = 100:10:15 màng composite có hoạt tính điện hóa tốt nhất tuy nhiên vẫn không cao, diện tích hiệu dụng của điện cực chỉ chiếm 32%. Kết quả khảo sát tính năng tụ đã chỉ ra giá trị điện dung riêng ( $C_s$ ) của màng rGO/ PVA trong dung dịch  $H_2SO_4$  1 M chỉ đạt 92 F/g ở mật độ dòng 1 A/g.

3. Đã nghiên cứu chế tạo màng in 3D composite rGO/polyacrylic acid (rGO/PAA) sử dụng tác nhân bức xạ UV để đồng thời khử GO và trùng hợp quang hóa PAA. Màng rGO/PAA tổng hợp với AA chiếm 10% kl. so với GO, thời gian chiếu bức xạ UV 3,6 giây có hoạt tính điện hóa cao nhất, diện tích hiệu dụng lớn gấp 1,3 lần so với diện tích hình học. Màng composite rGO/PAA có giá trị  $C_s$  đạt 321 F/g ở mật độ dòng 1 A/g, giá trị  $C_s$  duy trì được 82% sau 5000 chu kỳ nạp-phóng.

4. Đã nghiên cứu chế tạo màng composite 3 thành phần: rGO, polyaniline (PANi) và nano  $MnO_2$  bằng kỹ thuật in 3D kết hợp với lắng đọng điện hóa. Các kết quả phân tích điện hóa đã chứng tỏ nano  $MnO_2$  với hàm lượng 2% kl. đã gia tăng đáng kể tính năng tụ điện cho màng in rGO/PANi. Giá trị  $C_s$  của composite rGO/PANi/ $MnO_2$  đạt 740 F/g ở mật độ dòng 1 A/g và duy trì được 97%  $C_s$  sau 5000 chu kỳ nạp-phóng ở mật độ dòng 15 A/g.

5. Đã nghiên cứu chế tạo màng in đa lớp rGO/poly(1,8-diaminonaphtalen) (P(1,8-DAN)) biến tính nano Ag. Các kết quả phân tích phổ EDX, XPS, ảnh FE-SEM đã chứng tỏ màng composite rGO/P(1,8-DAN)/Ag được tổng hợp thành công với hàm lượng Ag là 6,33% kl. Kết quả thử nghiệm dụng đường chuẩn phân tích cefepime đã chỉ ra điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag cho tín hiệu tuyến tính với nồng độ cefepime trong khoảng từ 0,4 đến 4  $\mu M$ , giới hạn phát hiện là 0,08  $\mu M$ , hệ số tương quan đạt 0,993, độ lệch chuẩn tương đối là 2,2%. Kết quả phân tích các mẫu dược phẩm thương mại điện cực có khả năng phát triển thành cảm biến cefepime ứng dụng trong thực tế.

## NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Luận án đã ứng dụng kỹ thuật in 3D chế tạo màng composite graphene/polymer làm vật liệu điện cực sử dụng mực in trên cơ sở graphene oxide (GO) và các phương pháp khử GO khác nhau: hóa học (ascorbic acid), vật lý (bức xạ UV), điện hóa.

2. Luận án đã khảo sát và đưa ra điều kiện chế tạo màng composite ba thành phần rGO/PANi/MnO<sub>2</sub>, có khả năng ứng dụng làm điện cực trong siêu tụ với giá trị điện dung riêng cao, độ bền nạp-phóng tốt, quy trình chế tạo vật liệu đơn giản và dễ kiểm soát.

3. Luận án đã khảo sát và đưa ra điều kiện chế tạo màng composite đa lớp rGO/P(1,8-DAN)/Ag, có khả năng ứng dụng làm cảm biến phân tích cefepime với khoảng nồng độ tuyến tính từ 0,4 đến 4  $\mu\text{M}$ , giới hạn phát hiện 0,08  $\mu\text{M}$ , độ lệch chuẩn tương đối là 2,2%.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. Đỗ Thị Thủy, Lê Thị Mỹ Hạnh, Hoàng Trần Dũng, Đoàn Thanh Tùng, Lê Trọng Lư, Trần Đại Lâm, Nguyễn Tuấn Dung, Tổng hợp graphen oxit dạng gel ứng dụng làm mực in 3D, Tạp chí Hóa học, 2020, 58, 5E (1,2), 83-86.
2. Le T. M. Hanh, Do T. Thuy, Hoang T. Dung, Doan T. Tung, Vu X. Minh, Pham T. Lan, Le T. Lu, Tran D. Lam and Nguyen T. Dung, Development of Novel 3D printable graphene-based Composite Towards Fabrication of thin film electrode Material, Communication in Physics, 2020, 30(4), 383-390.
3. Đỗ Thị Thủy, Lê Thị Mỹ Hạnh, Hoàng Trần Dũng, Đoàn Thanh Tùng, Nguyễn Mạnh Tường, Trần Đại Lâm, Nguyễn Tuấn Dung, Ứng dụng kỹ thuật in 3D chế tạo điện cực màng mỏng trên cơ sở trên cơ sở composite graphen oxit/polyvinyl ancol, Tạp chí nghiên cứu khoa học và công nghệ quân sự, 2021, 74, 79-85.
4. Do Thi Thuy, Nguyen Tuan Dung, Tran Dai Lam, Hoang Tran Dung, Doan Thanh Tung, Le Thi My Hanh, Nguyen Huu Van, Synthesis thin film electrodes graphene via novel 3D printable technique and determine property electrochemical, Journal of Military Science and Technology, 2021, 75A, 29-37.
5. Nguyen Tuan Dung, Nguyen Le Huy, Do Thi Thuy, Bui Thi Hong Van, Nguyen Thi Tuyen Mai, Tran Dai Lam, Nguyen Tuan Dung, The role of copper decorating poly(1,8-diaminonaphthalene)/graphene electrode as a catalyst in the determination of nitrit, Vietnam Journal of Science and Technology, 2022, 60 (6), 1056-1066.
6. Thuy Thi Do, Hung Van Giap, Mai Tuyen Thi Nguyen, Dung Tran Hoang, Huy Le Nguyen, Lu Trong Le, Lam Dai Tran, Dzung Tuan Nguyen, 3D - printed layer-by-layer electrode graphene/poly(1,8-diaminonaphthalene) incorporated with silver nanoparticles as an electrochemical sensing platform for cefepime antibiotic determination, Colloid and Polymer Science, 2023, 301, 1029-1038 (SCIE, Q2, IF = 2,434).
7. Trong V. Vu, Mai. T.T. Nguyen, Thuy T. Do, Huy L. Nguyen, Vân-Anh Nguyen, Dzung T. Nguyen, Adsorption of Copper Ions onto Poly(1,8-diaminonaphthalene)/Graphene Film for Voltammetric Determination of Pyridoxine, Electroanalysis, 2022, 34(9), 1478-1486 (SCI, Q2, IF 3,223).
8. Đỗ Thị Thủy, Lê Thị Mỹ Hạnh, Đoàn Thanh Tùng, Hoàng Trần Dũng, Trần Đại Lâm, Lê Trọng Lư, Nguyễn Tuấn Dung, Sử dụng kết hợp kỹ thuật in 3D và lắng đọng điện hóa để chế tạo nanocomposite 3 thành phần rGO/PANI/MnO<sub>2</sub> làm vật liệu điện cực trong siêu tụ điện, Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc Gia Hà Nội, đã có phân biện.