

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**

LUẬN ÁN TIÊN SỸ HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

Hà Nội – 2024

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

LUẬN ÁN TIÊN SỸ HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ
Mã số: 9.44.01.19

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

Người hướng dẫn 1

Người hướng dẫn 2



PGS. TS. Nguyễn Tuấn Dung

GS. TS. Trần Đại Lâm

Nguyễn Thị Trung

Hà Nội – 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: “Nghiên cứu chế tạo điện cực trên cơ sở composite graphene và polymer bằng kỹ thuật in 3D” là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày 5 tháng 4 năm 2024

Tác giả luận án



Đỗ Thị Thủy

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS Nguyễn Tuấn Dung và GS.TS. Trần Đại Lâm, những người thầy đã tận tình hướng dẫn, chỉ bảo, giúp đỡ tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Ban Giám đốc và các chuyên viên của Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tiếp nhận đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu. Xin chân thành cảm ơn Thủ trưởng viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự đã tạo điều kiện về thời gian và công việc cho tôi hoàn thành bản luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn PGS.TS. Lê Trọng Lư, Th.S. Nguyễn Lê Huy và cán bộ nghiên cứu phòng Hóa sinh - Môi trường nhiệt đới, phòng Kỹ thuật điện - điện tử - Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Phòng Vật liệu và Công nghệ Bảo quản - Viện Hóa học-Vật liệu đã chia sẻ những khó khăn và giúp đỡ rất nhiệt tình để tôi hoàn thiện luận án này.

Tôi xin cảm ơn Chương trình hỗ trợ hoạt động nghiên cứu khoa học của nghiên cứu viên cao cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí giúp tôi thực hiện luận án.

Cuối cùng tôi xin cảm ơn gia đình, người thân và bạn bè đã luôn quan tâm, giúp đỡ, động viên và khích lệ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Hà Nội, ngày 5 tháng 4 năm 2024

Tác giả luận án



Đỗ Thị Thủy

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC HÌNH	vi
DANH MỤC CÁC BẢNG	x
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	3
1.1. Công nghệ in 3D và ứng dụng trong chế tạo điện cực.....	3
1.1.1. Giới thiệu về công nghệ in 3D.....	3
1.1.2. Ứng dụng công nghệ in 3D-DIW trong lĩnh vực điện tử	8
1.2. Graphene và ứng dụng làm vật liệu điện cực	10
1.2.1. Các tính chất đặc trưng của graphene.....	10
1.2.2. Các phương pháp tổng hợp graphene.....	12
1.2.3. Ứng dụng graphene làm vật liệu điện cực	15
1.3. Composite graphene/polymer và ứng dụng làm vật liệu điện cực.....	18
1.3.1. Các phương pháp tổng hợp composite graphene/polymer	18
1.3.2. Vật liệu điện cực trên cơ sở composite graphene/polymer	21
1.4. Áp dụng kỹ thuật in 3D trong chế tạo điện cực composite graphene/polymer...	27
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	33
2.1. Nguyên liệu và hóa chất	33
2.2. Phương pháp thực nghiệm.....	33
2.2.1. Tổng hợp graphene oxide	33
2.2.2. Chế tạo màng in 3D composite của graphene oxide dạng khử (rGO) với polyvinyl alcohol (PVA) sử dụng chất khử ascorbic acid	34
2.2.3. Chế tạo màng in 3D composite của rGO với polyacrylic acid sử dụng bức xạ UV.....	36
2.3. Phương pháp đặc trưng vật liệu.....	38
2.3.1. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)	38
2.3.2. Phương pháp phổ tán xạ Raman	38
2.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X	39

2.3.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM)	39
2.3.5. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X.....	40
2.3.6. Phương pháp xác định độ nhớt.....	40
2.3.7. Phương pháp xác định thế zeta.....	40
2.3.8. Phổ quang điện tử tia X.....	41
2.3.9. Các phương pháp điện hóa.....	41
2.3.10. Phân tích cefepime	45
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	46
3.1. Nghiên cứu chế tạo mực in graphene oxide	46
3.1.1. Đặc trưng tính chất của GO	46
3.1.2. Khảo sát tính chất của mực in GO.....	49
3.2. Chế tạo màng in 3D composite của graphene oxide dạng khử với polymer không dẫn điện	51
3.2.1. Chế tạo màng in composite rGO/PVA sử dụng ascorbic acid.....	52
3.2.2. Chế tạo composite rGO/polyacrylic acid sử dụng tác nhân khử UV	60
3.2.3. Đặc trưng tính chất màng composite rGO/PAA.....	64
3.2.4. Khảo sát tính năng tụ điện của màng composite rGO/PAA.....	70
3.3. Chế tạo màng in composite của graphene oxide dạng khử với polymer dẫn điện.....	73
3.3.1. Chế tạo màng in composite rGO/PANi biến tính nano MnO ₂	73
3.3.2. Chế tạo màng in composite graphene/P(1,8-DAN) biến tính nano Ag ...	89
KẾT LUẬN.....	102
ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN	103
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN	104
TÀI LIỆU THAM KHẢO	105

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AA	Acrylic acid	
ANi	Aniline	
BPS	Phosphate buffered saline	Dung dịch đệm phot phát
CE	Counter electrode	Điện cực đối
CV	Cyclic voltametry	Vôn-ampe vòng
DPV	Differential pulse voltametry	Điện hóa xung vi phân
GO	Graphene oxide	
GO/PVA	Graphene oxide/polyvinyl ancohol	
LOD	Limit of detection	Giới hạn phát hiện
P(1,8-DAN)	Poly(1,8-diaminonaphthalene)	
1,8-DAN	1,8-diaminonaphthalene	
PAA	Polyacrylic acid	
PANi	Polyaniline	
Poly(1,8-DAN)	Poly(1,8-diaminonaphthalene)	
PVA	Polyvinyl alcohol	
RE	Reference electrode	Điện cực so sánh
rGO	Reduced graphene oxide	Graphen oxit dạng khử
rGO/P(1,8-DAN)/Ag	Reduction graphene oxide/poly (1,8-diaminonaphthalene)/Ag	
rGO/PANi/MnO ₂	Reduced graphene oxide/ Polyaniline/mangane dioxide	
SCE	Saturated calomel electrode	Điện cực calomen bão hòa
WE	Working electrode	Điện cực làm việc
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động SLA.....	3
Hình 1.2. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý DLP	4
Hình 1.3. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý SLS.....	4
Hình 1.4. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý SLM.....	5
Hình 1.5. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý EBM	5
Hình 1.6. Sơ đồ cấu tạo nguyên lý LOM.....	6
Hình 1.7. Sơ đồ nguyên lý và cấu tạo MJ.....	6
Hình 1.8. Mô hình máy in 3D theo công nghệ FDM.	7
Hình 1.9. Mô hình máy in 3D vẽ mực trực tiếp.....	8
Hình 1.10. Các liên kết của mỗi nguyên tử carbon trong mạng graphene	11
Hình 1.12. Hình ảnh dung dịch PVA, GO, rGO và composite GO/PVA, rGO/PVA	21
Hình 1.13. Đường CV của các vật liệu trong dung dịch H ₂ SO ₄ 1 M	22
Hình 1.14. Quy trình tổng hợp điện cực composite rGO/PEDOT:PSS/GC.....	25
Hình 1.15. Quy trình chế tạo composite rGO/PANi ứng dụng làm cảm biến.....	26
Hình 1.16. Phổ CV tổng hợp poly(1,5-DAN)/rGO/Pt và đường chuẩn xác định Pb(II) của poly(1,5-DAN)/rGO/Pt và poly(1,5-DAN)/Pt.....	27
Hình 1.17. Sơ đồ chế tạo điện cực in 3D rGO.....	29
Hình 1.18. Sơ đồ tổng hợp điện cực rGO hydrogel/PANi/rGO bằng kỹ thuật DIW 30	
Hình 1.19. Mô hình siêu tụ điện graphene/FEDOT:PSS, đường nạp-phóng ở mật độ dòng thay đổi (B), sự suy giảm C _s theo thời gian.	31
Hình 2.1. Máy in 3D vẽ mực trực tiếp.	34
Hình 2.2. Phần mềm cho máy in 3D	35
Hình 2.3. In màng composite rGO/PVA.	35
Hình 2.4. Đường von-ampe vòng trong trường hợp có chất hoạt động điện hóa và phản ứng xảy ra thuận nghịch.....	42
Hình 3.1. Phổ FT-IR của graphite và GO.....	46
Hình 3.2. Phổ tán xạ Raman của graphite và GO	47
Hình 3.3. Giảm độ nhiễu xạ tia X của graphite và GO	48
Hình 3.4. Ảnh FE-SEM với độ phóng đại 30 000 lần của graphite và GO	49

Hình 3.5. Độ nhớt động lực học của mực GO ở 25°C	50
Hình 3.6. Giá trị thế zeta của mực in GO	50
Hình 3.7. Giá trị thế zeta của mực in GO sau 2 tháng	51
Hình 3.8. Đường CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ của màng GO và composite rGO/PVA với hàm lượng ascorbic acid khác nhau: 5% , 10% , 15%	52
Hình 3.9. Thế zeta của mực in GO-ascorbic acid-PVA với hàm lượng PVA thay đổi: 0%; 5%; 10%; 15%, 20%	54
Hình 3.10. Sự phụ thuộc của thế zeta theo hàm lượng PVA.....	54
Hình 3.11. Các đường CV ghi trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM của composite rGO/PVA với hàm lượng PVA khác nhau: 5%, 10%; 15%; 20%	55
Hình 3.12. Phổ tán xạ Raman của GO và rGO/PVA	56
Hình 3.13. Phổ FT-IR của GO và rGO/PVA.....	57
Hình 3.14. Ảnh FE-SEM của màng rGO/PVA: bề mặt và mặt cắt	58
Hình 3.15. Đường CV của màng composite rGO/PVA trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM ở các tốc độ quét thế khác nhau	58
Hình 3.16. Sự phụ thuộc giữa cường độ dòng pic anot và catot của màng composite rGO/PVA với căn bậc hai tốc độ quét thế.....	59
Hình 3.17. Đường CV của màng composite rGO/PVA trong dung dịch H_2SO_4 1M, tốc độ quét thế từ 10 đến 150 mV/s	60
Hình 3.18. Thế zeta của GO/AA với hàm lượng AA: 5%, 10%, 15%, 20%	61
Hình 3.19. Sự phụ thuộc của thế zeta vào hàm lượng AA.....	61
Hình 3.20. Các đường CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM của GO/AA sau khi chiếu UV với thời gian: 0; 1,2; 3,6 và 6 giây	62
Hình 3.21. Hình ảnh màng composite GO/AA sau khi chiếu UV 3,6 giây, 6 giây và màng đối chứng GO sau khi chiếu 3,6 giây.....	63
Hình 3.22. Kết quả CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM của màng composite rGO/PAA với hàm lượng AA: 0%, 5%, 10%, 15%	64
Hình 3.23. Phổ tán xạ Raman của màng composite GO/AA và rGO/PAA	65
Hình 3.24. Phổ hồng ngoại của: GO, AA , màng in composite GO/AA và rGO/PAA	66
Hình 3.26. Phổ EDX của composite GO/AA và rGO/PAA	67
Hình 3.27. Kết quả đo CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM của màng	

composite rGO/PAA với tốc độ quét thay đổi từ 10 đến 150 mV/s	68
Hình 3.28. Sự phụ thuộc của I_{pa} và I_{pc} với căn bậc hai của tốc độ quét thể ghi trên màng composite rGO/PAA	69
Hình 3.29. Kết quả đo CV trong dung dịch H_2SO_4 1 M của điện cực composite rGO/PAA, tốc độ quét từ 10 đến 150 mV/s.....	70
Hình 3.30. Đường nạp-phóng của điện cực rGO/PAA trong dung dịch H_2SO_4 1 M ở mật độ dòng từ 1 đến 5 A/g	71
Hình 3.31. Sự suy giảm C_s của điện cực rGO/PAA ở mật độ dòng 5 A/g theo chu kỳ nạp-phóng	72
Hình 3.32. Thế zeta của GO và hỗn hợp GO/ANi với tỷ lệ GO:ANi = 2:1 và 1:1 ..	74
Hình 3.33. Phổ CV ghi trên điện cực composite GO/ANi trong dung dịch H_2SO_4 0,1 M, tốc độ quét thể 50 mV/s: không khử GO, khử GO.....	75
Hình 3.34. Đường CV trong dung dịch H_2SO_4 1 M của điện cực composite rGO/PANi tổng hợp với thời gian khử GO thay đổi: 10, 20, 30, 40 giây	76
Hình 3.35. Đường CV trong dung dịch H_2SO_4 1 M, tốc độ quét 50 mV/s của màng composite rGO/PANi với tỉ lệ ANi: 2:1, 1:1, 1:2	77
Hình 3.36. Đường CV trong dung dịch H_2SO_4 1 M, của điện cực rGO/PANi và rGO/PANi/MnO ₂ với thời gian áp thế thay đổi: 100; 200 và 300 giây	78
Hình 3.37. Phổ tán xạ Raman của màng composite GO/ANi và rGO/PANi/MnO ₂ ..	79
Hình 3.38. Phổ FT-IR của màng GO, GO/ANi, rGO/PANi/MnO ₂	80
Hình 3.40. Ảnh FE-SEM của màng rGO/PANi và rGO/PANi/MnO ₂	81
Hình 3.41. Phổ EDX của màng composite rGO/PANi (A), rGO/PANi/MnO ₂ (B)..	82
Hình 3.42. Phổ EDX mapping của rGO/PANi/MnO ₂	83
Hình 3.43. Phổ XPS của C 1s, N 1s, O 1s, Mn 2p.....	84
Hình 3.44. Đường CV ghi trong dung dịch H_2SO_4 1 M của điện cực composite rGO/PANi/MnO ₂ tốc độ quét từ 5 đến 200 mV/s.....	85
Hình 3.45. 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	87
Hình 3.46. Sự suy giảm C_s theo chu kỳ nạp-phóng ở mật độ dòng 15 A/g của điện cực rGO/PANi/MnO ₂ và rGO/PANi	88
Hình 3.47. Đường CV của màng in GO và rGO/(1-8/DAN) trong dung dịch $HClO_4$ 1 M + $LiClO_4$ 0,1 M	90

Hình 3.48. Phổ CV ghi trên điện cực rGO/P(1,8-DAN) trong dung dịch HClO ₄ 1 M + LiClO ₄ 0,1 M	91
Hình 3.49. Sơ đồ trùng hợp điện hóa P(1,8-DAN)	91
Hình 3.50. Đường CV trong HClO ₄ 0,1 M của màng: rGO, P(1,8-DAN), rGO/P(1,8-DAN) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag.....	92
Hình 3.51. Ảnh FE-SEM bề mặt của màng composite rGO/P(1,8-DAN) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag với độ phóng đại 10.000 và 100.000 lần	93
Hình 3.52. Phổ EDX của màng composite rGO/P(1,8-DAN) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag.....	93
Hình 3.53. Phổ XPS của Ag 3d, C 1s, O 1s và N 1s.....	95
Hình 3.54. Đường DPV ghi trong dung dịch PBS của điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag và trong dung dịch PBS chứa cefepime 2 μM của điện cực rGO/P(1,8-DAN), rGO/P(1,8-DAN)/Ag.....	96
Hình 3.55. Đường DPV của điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag trong dung dịch đệm PBS với nồng độ cefepime thay đổi từ 0-4 μM.....	97
Hình 3.56. Đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc giữa ΔI _p với nồng độ cefepime ...	98
Hình 3.57. Chiều cao dòng đỉnh peak DPV ghi trong dung dịch PBS + cefepime 2 μM trong vòng 26 ngày	99

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1. Giá trị ΔE_p với các hàm lượng ascorbic acid khác nhau.....	53
Bảng 3.2. Điện dung riêng của điện cực rGO/PVA theo tốc độ quét thế.	60
Bảng 3.3. Giá trị I_{pa} , I_{pc} , ΔE_p với thời gian chiếu bức xạ UV từ 0 đến 6 giây.....	63
Bảng 3.4. Thành phần nguyên tố của màng in composite GO/AA và rGO/PAA	68
Bảng 3.5. Giá trị C_s của điện cực composite rGO/PAA theo tốc độ quét thế.	70
Bảng 3.6. Giá trị C_s của điện cực composite rGO/PAA với mật độ dòng từ 1-5 A/g	72
Bảng 3.7. Thành phần nguyên tố của màng composite rGO/PANi và rGO/PANi/ MnO ₂	82
Bảng 3.8. Giá trị C_s của điện cực composite rGO/PANi/MnO ₂ với tốc độ quét thế thay đổi từ 5÷200 mV/s	85
Bảng 3.9. Giá trị C_s (F/g) của điện cực rGO/PANi và rGO/PANi//MnO ₂ ở mật độ dòng từ 1 đến 10 A/g	87
Bảng 3.10. So sánh giá trị C_s và độ bền của điện cực rGO/PANi/MnO ₂ với một số kết quả nghiên cứu khác	89
Bảng 3.11. Thành phần các nguyên tố của màng composite rGO/P(1,8-DAN) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag	94
Bảng 3.12. Sự phụ thuộc của cường độ đỉnh DPV (ΔI_p) vào nồng độ cefepime	97
Bảng 3.13. So sánh LOD và khoảng tuyến tính phân tích cefepime với một số nghiên cứu khác	98
Bảng 3.14. Kết quả xác định cefepime trong mẫu dược phẩm thương mại.....	100

MỞ ĐẦU

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 [1] 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 [3]. 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 [4,5].

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 [6].

Từ những phân tích trên đây, luận án: “*Nghiên cứu chế tạo màng composite graphene/polymer bằng kỹ thuật in 3D định hướng ứng dụng làm vật liệu điện cực*” được thực hiện với các mục tiêu và nội dung nghiên cứu như sau:

Mục tiêu nghiên cứu:

Áp dụng kỹ thuật in 3D 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.

Nội dung nghiên cứu:

- Nghiên cứu chế tạo màng in 3D composite của graphene với polyvinyl alcohol 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 axit 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.

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. Công nghệ in 3D và ứng dụng trong chế tạo điện cực

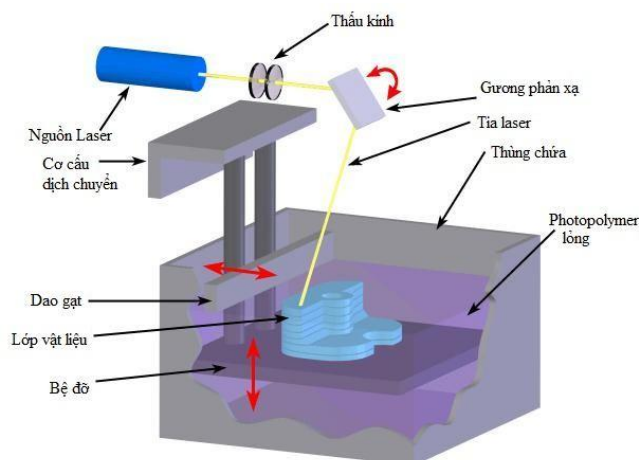
1.1.1. Giới thiệu về công nghệ in 3D

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. Để tạo ra vật thể, trước tiên cần sử dụng phần mềm thiết kế vật thể ba chiều với hình dạng, kích thước, cấu trúc bên trong rồi chuyển sang dữ liệu định dạng bằng phần mềm cắt lớp vật thể. Hệ thống máy tính sẽ chuyển thông tin đến máy in 3D và in từng lớp một cho đến khi vật thể hoàn thiện.

Khởi đầu của công nghệ in 3D bắt nguồn từ ý tưởng của Kodama (Nhật Bản) đề xuất vào năm 1981 một cách thức sản xuất mới, theo từng lớp, sử dụng nhựa cảm quang được polymer hóa bằng tia UV [7]. Trong những năm gần đây, cùng với sự lớn mạnh của công nghệ thông tin và tự động hóa, kỹ thuật in 3D cũng phát triển mạnh mẽ, bao trùm tất cả các lĩnh vực, từ hàng tiêu dùng, đồ trang sức, kiểu dáng công nghiệp, kiến trúc, kỹ thuật, xây dựng, hàng không vũ trụ, năng lượng, đến chăm sóc sức khỏe, quốc phòng và cả thực phẩm [8].

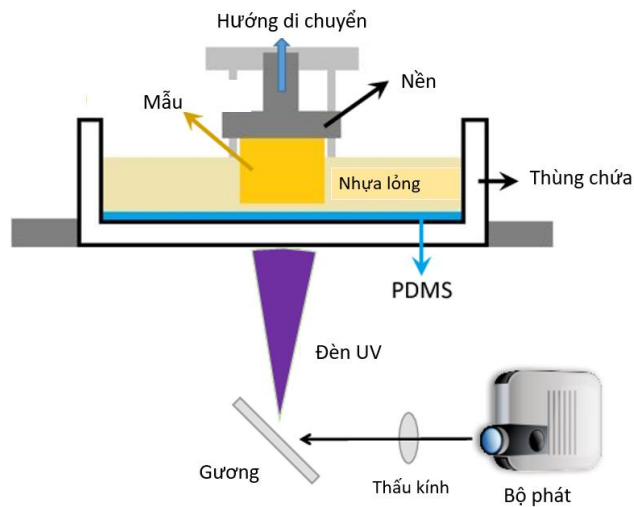
Công nghệ in 3D đang được sử dụng hiện nay có khá nhiều loại như sau [8]:

- *Công nghệ SLA (Stereolithography)*: Được phát triển bởi Hull, là kỹ thuật in 3D sử dụng vật liệu là nhựa nhạy quang dạng lỏng, đóng rắn bằng tia UV, từng lớp từng lớp như vậy sẽ tạo nên vật thể in 3D SLA.



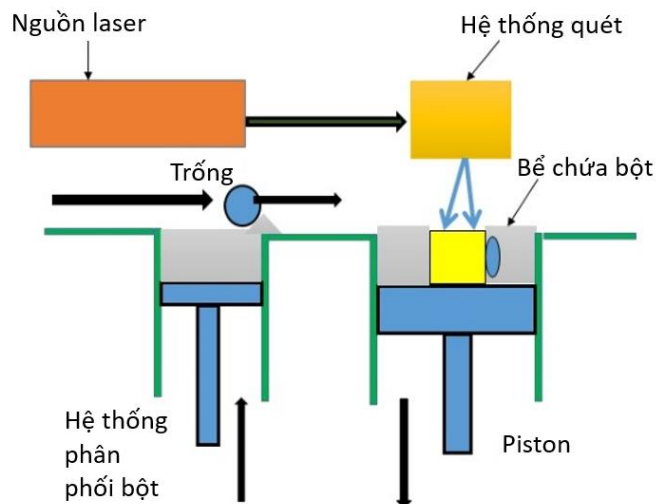
Hình 1.1. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động SLA

- *Công nghệ DLP (Digital Light Processing)*: Công nghệ DLP được phát minh vào năm 1987 bởi Hornbeck và là công nghệ phổ biến trong máy chiếu. DLP sử dụng một mạng lưới máy tính điều khiển, vi gương, đặt ra trên một chip bán dẫn. Nguyên liệu nhựa lỏng trong bồn nguyên liệu của máy in được tiếp xúc với ánh sáng từ máy chiếu của máy in DLP. Hình ảnh của mô hình 3D theo dạng cắt lớp sẽ được chiếu lên nguyên liệu khiến cho nguyên liệu đông cứng lại theo lớp cắt được chiếu. Ngay sau đó, bàn in được nâng lên để lớp nhựa tiếp theo được tiếp xúc với ánh sáng tạo ra một lớp in tiếp theo. Quá trình này lặp lại cho đến khi vật thể in được hoàn thiện.



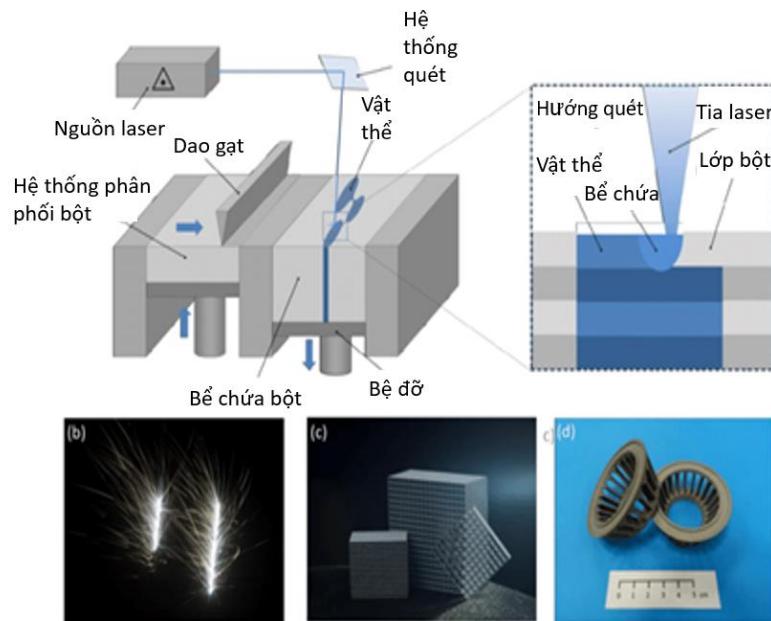
Hình 1.2. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý DLP

- *Công nghệ SLS (Selective Laser Sintering)*: Công nghệ SLS vận hành tương tự SLA nhưng vật liệu ở dạng bột, thủy tinh, ... và sử dụng tia laser công suất cao để kết hợp các hạt bột nhỏ thành một khối có hình dạng ba chiều mong muốn.



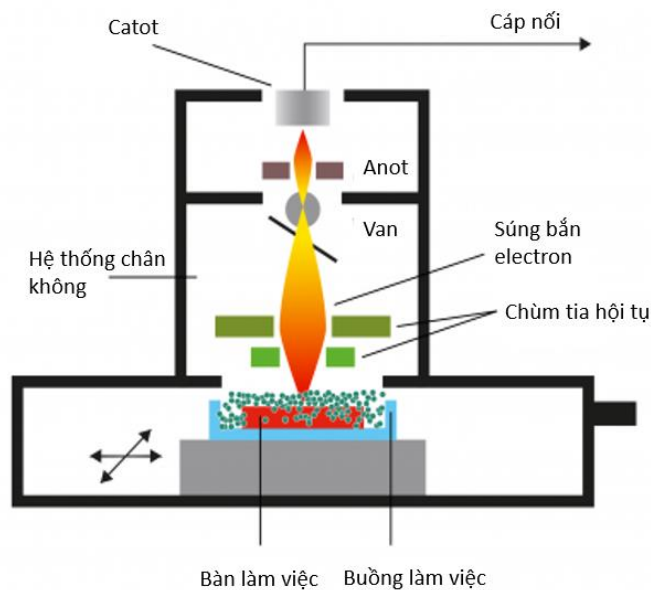
Hình 1.3. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý SLS

- *Công nghệ SLM (Selective Laser Melting)*: Đây là công nghệ in 3D kim loại sử dụng các vật liệu dạng bột (titan, nhôm, đồng, thép...). Máy in theo công nghệ SLM vận hành tương tự SLA, SLS nhưng sử dụng tia UV, tia laser cường độ lớn.



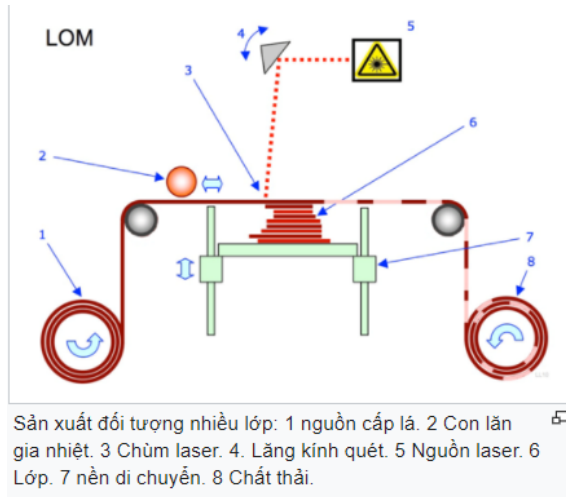
Hình 1.4. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý SLM

- *Công nghệ EBM (Electron Beam Melting)*: Ngược lại với SLM, kỹ thuật EBM sử dụng một chùm tia điện tử từ máy tính điều khiển dưới chân không để làm tan chảy hoàn toàn bột kim loại (titan tinh khiết, hợp kim niken-crom) ở nhiệt độ cao lên đến 1000°C . So với các công nghệ in 3D khác thì công nghệ EBM in rất chậm và có giá thành đắt.



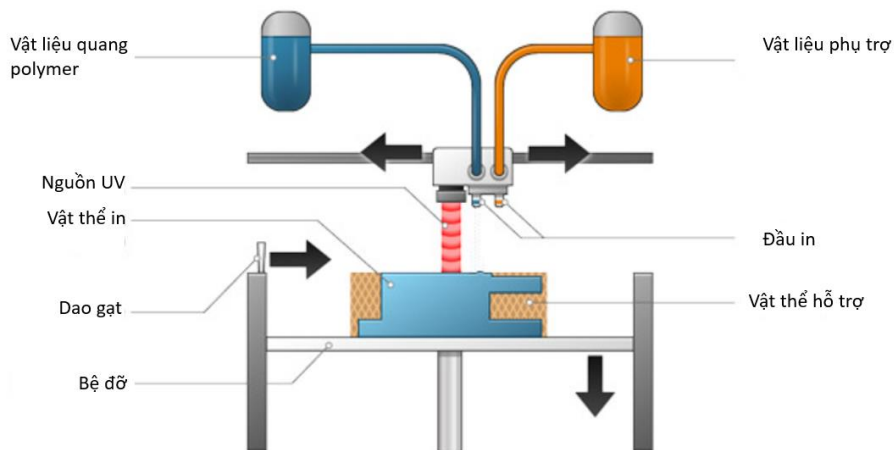
Hình 1.5. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý EBM

- *Công nghệ LOM (Laminated Object Manufacturing)*: Công nghệ LOM sử dụng các lớp vật liệu cán mỏng như giấy, nhựa, gỗ, kim loại... và hợp nhất chúng dưới nhiệt độ và áp suất, sau đó định hình sản phẩm bằng cách cắt tia laser hoặc dao cắt. Mặc dù kích thước chính xác của các sản phẩm trên máy in LOM thấp hơn so với SLA hay SLS, nhưng quá trình tiến hành in rất nhanh, tạo ra các đối tượng tương đối lớn.



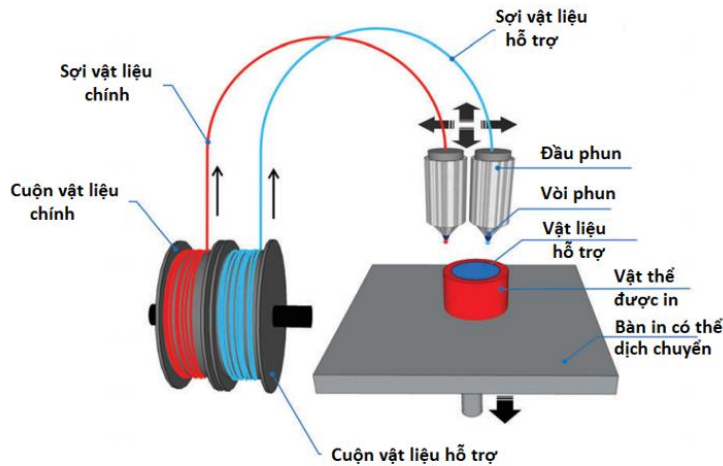
Hình 1.6. Sơ đồ cấu tạo nguyên lý LOM

- *Công nghệ MJ (Material Jetting/Wax Casting)*: Công nghệ phun vật liệu được áp dụng trong kỹ nghệ kim hoàn, cho phép chế tác những đồ trang sức tinh xảo với các kim loại quý khác nhau. Trong công nghệ in MJ, vật liệu được đưa vào thành từng giọt thông qua một vòi phun đường kính nhỏ, tương tự như cách thức hoạt động của máy in phun trên giấy thông thường nhưng thay vì đặt mực trên một trang, quá trình này sẽ lắng đọng các lớp vật liệu lỏng theo từng lớp và sau đó được làm cứng bằng tia UV.



Hình 1.7. Sơ đồ nguyên lý và cấu tạo MJ

- Công nghệ FDM (Fused Deposition Modeling): Máy in 3D dùng công nghệ FDM xây dựng mẫu bằng cách đun nhựa nóng chảy rồi hóa rắn từng lớp tạo nên cấu trúc chi tiết dạng khối. Công nghệ này được thương mại hóa từ năm 1991. Với chi phí vật liệu và thiết bị thấp hơn so với các phương pháp khác, máy in FDM được sử dụng phổ biến nhất hiện nay.



Hình 1.8. Mô hình máy in 3D theo công nghệ FDM.

Máy in 3D FDM gồm các bộ phận chính:

Bàn in (để in): là nơi lớp in đầu tiên dính kết và là giá đỡ cho vật thể trong quá trình in.

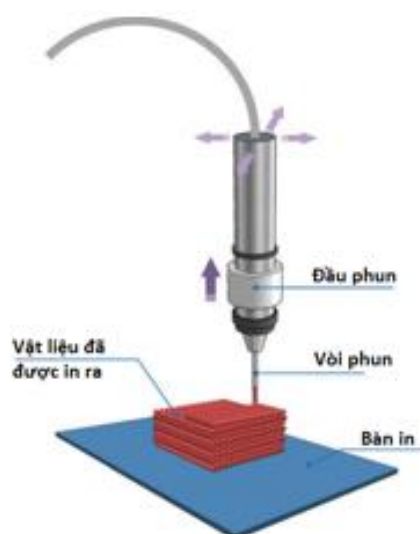
Đầu in: là nơi làm nóng chảy các sợi in và dẫn vật liệu in bồi đắp lên lớp in trước với một tốc độ nhất định.

Bộ đèn filament: là hệ thống gồm các bộ phận kéo, dẫn filament vào đầu in; bộ đốt nóng filament và đẩy mực in tạo các lớp trên bàn in.

Các motor: thường có 3 motor hoạt động độc lập phối hợp điều khiển chuyển động của đầu in và bàn in trên 3 trục x, y, z theo hành trình đã được lập trình sẵn.

Bộ vi xử lý: là trung tâm xử lý chuyển đổi các thông tin về cấu tạo của vật thể thành các lệnh điều khiển bộ đèn filament, đầu in và bàn in. Ngày nay bộ vi xử lý thường được kết nối và điều khiển toàn diện bởi máy tính thông qua phần mềm đã được tích hợp sẵn, khiến cho quá trình in được thực hiện rất linh hoạt, tạo ra các vật thể tinh xảo và có cấu trúc phức tạp.

- *Công nghệ DIW (Direct Ink Writing)*: Sử dụng nguyên lý tương tự FDM, công nghệ vẽ mực trực tiếp DIW đã nổi lên như một kỹ thuật in 3D linh hoạt nhất, có thể áp dụng cho nhiều loại vật liệu bao gồm polymer, gốm sứ, thủy tinh, xi măng, graphene, kim loại... dưới dạng mực [9,10]. Ở đây, “mực” pha lỏng được phân phối từ các vòi phun nhỏ dưới tốc độ dòng chảy được kiểm soát và lắng đọng dọc theo các đường dẫn (được xác định bằng kỹ thuật số) để chế tạo cấu trúc 3D từng lớp một. Mặc dù vật thể in ra thường giữ được hình dạng nhưng cần phải xử lý sau chế tạo như sấy, nung hoặc thiêu kết để làm cứng và cải thiện tính chất cơ học.



Hình 1.9. Mô hình máy in 3D vẽ mực trực tiếp [9]

Cấu trúc của hệ thống máy in DIW có thể chia thành ba khối:

Khối phần mềm bao gồm một số phần mềm trên máy tính để thiết kế mẫu, tính toán tạo G-code gửi tới phần điện tử.

Khối điện tử nhận tín hiệu điều khiển và chuyển thành chuyển động quay của các động cơ, điều khiển nhiệt độ cho đầu in, bàn in.

Khối cơ khí biến chuyển động quay của động cơ thành dịch chuyển tịnh tiến theo các trục của máy in qua các cơ cấu đai ốc, đai răng và điều khiển phun vật liệu ra khỏi đầu in tạo các mẫu sản phẩm theo thiết kế.

1.1.2. Ứng dụng công nghệ in 3D-DIW trong lĩnh vực điện tử

Các linh kiện điện tử như mạch điện, linh kiện, bo mạch... thường được chế tạo bằng kỹ thuật quang khắc, lắng đọng chân không. Các phương pháp này thường bao gồm nhiều bước, yêu cầu thiết bị đắt tiền, và sử dụng các hóa chất khá độc hại.

Trong những năm gần đây, sự xuất hiện của công nghệ in 3D đã tạo ra bước đột phá mới trong lĩnh vực điện tử. Với quy trình in 3D, các linh kiện, chi tiết, thiết bị điện tử khác nhau được tạo ra một cách đơn giản, chính xác và nhanh chóng, không thải ra nguyên liệu dư thừa và tiêu thụ ít năng lượng [11]. Mực in dùng để chế tạo các linh kiện điện tử thường sử dụng các hệ phân tán nano kim loại dẫn điện như bạc, vàng, đồng, hoặc các hợp chất nhóm carbon.

Mực in 3D trên cơ sở nano bạc được nghiên cứu khá nhiều. Năm 2005, Lee đã chế tạo mực in dẫn điện gồm các hạt keo nano Ag đường kính khoảng 50 nm phân tán trong dung môi nước và diethylene glycol [12]. Mực in với 25% kl. Ag có độ nhớt 7,4 cP và sức căng bề mặt 33,5 dyn/cm ở 20°C, thích hợp sử dụng cho máy in phun 3D. Các đường in được thiết kế với chiều dài 5 cm, chiều rộng từ 50-300 μm . Sau khi in, màng điện cực Ag nung ở 260°C trong ba phút sẽ đạt điện trở suất $1,6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ có thể ứng dụng làm dây dẫn cho các thiết bị điện tử. Tương tự như Ag, nano Au cũng được nghiên cứu sử dụng làm mực in dẫn điện. Bacalzo và cộng sự đã tổng hợp nano Au bằng phương pháp hóa học từ muối HAuCl_4 0,1 M, sử dụng chất khử là tinh bột thủy phân trong NaOH 0,1 M kết hợp với vi sóng. Màng nano Au sau khi in sẽ thiêu kết ở 200 °C, điện trở màng đạt $0,7 \Omega/\text{cm}^2$ [13].

Mặc dù Ag, Au là vật liệu hấp dẫn để chế tạo mực in dẫn điện nhưng rất đắt tiền, nano Cu được coi như giải pháp thay thế nhờ có độ dẫn điện tương đương với Ag giá thành rẻ hơn nhiều. Tuy nhiên, Cu dễ bị oxy hóa nên cần có môi trường khử hiệu quả. Tác giả Arivarasi đã chế tạo mực in nano Cu cho máy in 3D theo công nghệ FDM, sử dụng dung môi toluene có chứa KOH [14]. Mực in có độ nhớt từ 1-2 cPs, in trên đế Si với tốc độ 5 $\mu\text{l}/\text{phút}$ theo từng lớp mỏng, sau đó được thiêu kết ở 200°C tạo thành màng điện cực dày từ 6,41-8,41 μm . Điện cực được nghiên cứu ứng dụng làm cảm biến điện hóa.

Mực in trên cơ sở nano kim loại có yếu điểm là phải thiêu kết điện cực sau khi in, nên sẽ rất khó khăn cần in trên chất nền giấy, vải hoặc polymer. Do đó các vật liệu gốc carbon được quan tâm nghiên cứu rất mạnh mẽ để thay thế nano kim loại. Graphene ngay sau khi phát minh năm 2004 đã được quan tâm đặc biệt để chế tạo mực in dẫn điện do có ưu điểm vượt trội về độ dẫn điện và bề mặt riêng. Do graphene rất khó phân tán trong các loại dung môi nên các nghiên cứu đã tập trung tìm ra giải pháp khắc phục. Năm 2012, Torrisi đã tổng hợp bằng siêu âm công suất cao hệ phân

tán graphite trong N-methylpyrrolidone (NMP), sau đó ly tâm ở tốc độ cao -10 000 vòng/phút trong 1 giờ để loại bỏ các hạt to thu được mực in 3D [15]. Màng in graphene có độ linh động điện tử đạt $95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, độ truyền qua 80% và điện trở $30 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ được nghiên cứu sử dụng cho transistor. Trong một nghiên cứu khác Zhaoyang và cộng sự đã chế tạo siêu tụ điện siêu nhỏ bằng phương pháp in 3D sử dụng mực graphene, điện cực có điện dung riêng đạt $5,4 \text{ F}/\text{cm}^2$ và duy trì được 75% khi tăng tốc độ quét từ 10 đến $1000 \text{ mV}/\text{s}$ [16].

Đặc tính khó phân tán của graphene đã hạn chế rất nhiều khả năng chế tạo mực in 3D. Ở đây các dung môi sử dụng thường đắt tiền và độc hại. Hướng nghiên cứu sử dụng mực in trên cơ sở graphene oxide (GO) do đó được quan tâm mạnh mẽ, do GO phân tán rất dễ dàng trong nước và có thể tổng hợp từ graphite một cách đơn giản với số lượng lớn. Màng GO sau khi in được khử thành rGO (graphene oxide dạng khử) bằng nhiều phương pháp vật lý và hóa học khác nhau. Năm 2010, Manohar và cộng sự đã sử dụng kỹ thuật in phun để chế tạo điện cực trên cơ sở rGO – khử hóa học. Các tác giả tiến hành khử GO bằng ascorbic acid ở 80°C , sau đó ly tâm thu được rGO dạng bột. Mực in rGO được chế tạo với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt Triton-X100, điện cực rGO được khảo sát tính nhạy khí Cl_2 , NH_3 , NO_2 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Trong một công bố mới đây, Stempien và cộng sự đã chế tạo điện cực trên cơ sở rGO và in trực tiếp trên nền vải khác nhau như polyacrylonitrile, poly(ethylene terephthalate) và polypropylene bằng kỹ thuật in 3D vẽ mực trực tiếp sử dụng làm siêu tụ [18]. Các tác giả đã tiến hành đặt vải nền trên bàn in làm nóng ở nhiệt độ khoảng $100\text{-}120^\circ\text{C}$, tiến hành in lần lượt một lớp GO rồi một lớp chất khử axit ascorbic, thu được màng rGO. Vật liệu có điện dung riêng đạt $79,9 \text{ F}/\text{g}$ ở mật độ dòng $0,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ và mật độ năng lượng đạt $1,18 \text{ mWh}/\text{cm}^2$, năng lượng riêng đạt $4,6 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

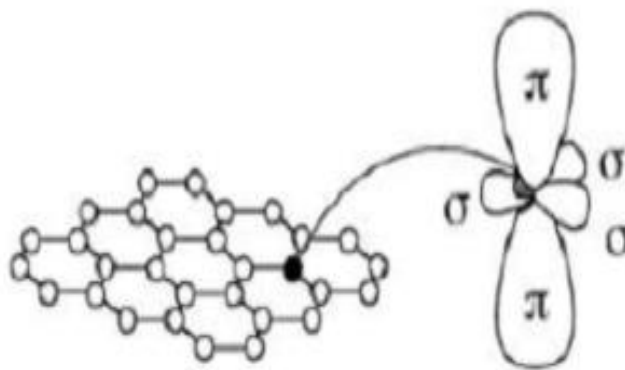
1.2. Graphene và ứng dụng làm vật liệu điện cực

1.2.1. Các tính chất đặc trưng của graphene

Graphene được phát hiện bởi Geim và Novoselov năm 2004, có cấu tạo là một đơn lớp carbon tinh khiết, liên kết chặt chẽ với nhau thành một mạng lưới lục giác hình tổ ong [19]. Graphene là loại vật liệu mỏng nhất trong số tất cả các dạng vật liệu được biết đến từ trước đến nay và có một số tính chất đặc biệt như: siêu phẳng, bề mặt

riêng lớn, dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, độ bền cơ học cao. Graphene là một trong các vật liệu tiên tiến của thế kỷ 21 và được nghiên cứu rất mạnh mẽ với các mục tiêu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

Về mặt cấu trúc, màng graphene được tạo thành từ các nguyên tử carbon sắp xếp theo cấu trúc lục giác trên cùng một mặt phẳng, hay còn được gọi là cấu trúc tổ ong. Do chỉ có 6 điện tử tạo thành lớp vỏ của nguyên tử carbon nên chỉ có bốn điện tử phân bố ở trạng thái 2s và 2p đóng vai trò quan trọng trong việc liên kết hóa học giữa các nguyên tử với nhau. Các trạng thái 2s và 2p của nguyên tử carbon lai hóa với nhau tạo thành ba trạng thái sp định hướng trong một mặt phẳng hướng ra ba phương tạo với nhau một góc 120° . Mỗi trạng thái sp của nguyên tử carbon này xen phủ với một trạng thái sp của nguyên tử carbon khác hình thành một liên kết cộng hóa trị dạng σ bền vững. Chính các liên kết σ này quy định cấu trúc mạng tinh thể graphene dưới dạng hình tổ ong và lý giải tại sao graphene rất bền vững về mặt hóa học và cũng trơ về mặt hóa học. Ngoài các liên kết σ , giữa hai nguyên tử carbon lân cận còn tồn tại một liên kết π khác kém bền vững hơn được hình thành do sự xen phủ của các orbital p_z không bị lai hóa với các orbital s. Do liên kết π này yếu và có định hướng không gian vuông góc với các orbital sp nên các điện tử tham gia liên kết này rất linh động và quy định tính chất điện và quang của graphene [20].



Hình 1.10. Các liên kết của mỗi nguyên tử carbon trong mạng graphene [20]

Về đặc tính hóa lý, graphene có những tính chất ưu việt đặc biệt lý thú [21]:

- *Tính chất cơ*: Các nhà khoa học đã xác định độ bền của graphene bằng Kính hiển vi lực nguyên tử và chỉ ra rằng graphene có độ bền kéo rất cao, 130 GPa, lớn hơn 300 lần so với thép A36. Graphene có kích thước 2-8 nm có hệ số đàn hồi 1-5 N/m và ứng suất Young $\sim 0,5$ TPa. Graphene không chỉ bền mà còn rất nhẹ với tỉ

trọng 0,77 mg/m², nhẹ hơn 1000 lần so với giấy. Graphene có cấu trúc mềm dẻo, có thể bẻ cong, gập hay cuộn lại.

- *Tính chất nhiệt*: Độ dẫn nhiệt của graphene đo ở nhiệt độ phòng đạt $\sim 4.10^4$ W/m.K, cao hơn các dạng cấu trúc khác của carbon như ống nano carbon, than chì, kim cương và nhiều kim loại khác như đồng, bạc, vàng. Khi các thiết bị điện tử ngày càng được thu nhỏ và mật độ mạch tích hợp ngày càng tăng thì yêu cầu tản nhiệt cho các linh kiện càng trở nên quan trọng. Với khả năng dẫn nhiệt tốt, graphene hứa hẹn trở thành vật liệu tiềm năng cho nhiều ứng dụng trong tương lai.

- *Tính chất điện - điện tử*: Graphene là loại vật liệu có tính chất điện-điện tử rất đặc biệt, chuyển động của các điện tử rất nhanh, điện tử dường như không có khối lượng và chuyển động gần bằng vận tốc ánh sáng. Chuyển động của điện tử không tuân theo phương trình Schrodinger mà tuân theo phương trình Dirac cho các hạt không có khối lượng neutrino. Đối với graphene, các nguyên tử dao động tại nhiệt độ phòng tạo ra một điện trở suất khoảng 10^{-6} Ω .cm, nhỏ hơn điện trở suất của đồng đến 35% và là điện trở suất thấp nhất được biết đến tại nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, graphene lại có rất ít điện tử so với đồng, do đó dòng điện được vận chuyển bởi một số ít điện tử có vận tốc nhanh hơn nhiều lần so với các điện tử của đồng. Điện tử của graphene có độ linh động cao nhất so với các chất bán dẫn thông thường. Tính linh động điện tử trong graphene được xác định nhờ dao động nhiệt của nguyên tử và giá trị này vào khoảng 200.000 cm²/Vs. Với cấu trúc mạng tinh thể đặc biệt, graphene được xem là vật liệu không có vùng cấm, hay độ rộng vùng cấm giữa các vùng dẫn và vùng hóa trị là bằng 0.

1.2.2. Các phương pháp tổng hợp graphene

Các phương pháp tổng hợp graphene được chia thành hai nhóm: phương pháp từ dưới lên (bottom-up) và từ trên xuống (top-down). Phương pháp từ dưới lên có đặc điểm là tạo màng đơn tinh thể graphene trên bề mặt chất nền còn phương pháp từ trên xuống sử dụng graphite làm nguyên liệu ban đầu để tạo graphene.

1.2.2.1. Các phương pháp từ dưới lên

- Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD): Lắng đọng pha hơi hóa học là quá trình lắng đọng và phát triển màng mỏng, tinh thể từ các tiền chất dạng rắn, lỏng, khí của nhiều vật liệu. Hiện nay, có nhiều công nghệ CVD khác nhau, phổ biến nhất là CVD nhiệt hóa học và CVD tăng cường plasma [22]:

+ CVD nhiệt hóa học: là phương pháp hiệu quả để tổng hợp graphene. Trong phương pháp này, vật liệu tiền xúc tác ở dạng khí có chứa nguồn hydrocarbon như CH_4 , C_2H_2 hoặc hơi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; vật liệu xúc tác là các chất lỏng như toluene, ethanol, methanol và propanol. Graphene được tổng hợp lên các đế kim loại chuyển tiếp như Ni, Ru, Co, Pt, Pd và Cu. Quá trình phát triển màng graphene được tóm tắt như sau: Đầu tiên đế được nung ở nhiệt độ cao ($\sim 1000^\circ\text{C}$) trong môi trường khí H_2 và Ar, nguồn hydrocarbon khi đưa vào sẽ phân hủy ở nhiệt độ cao và lắng đọng trên bề mặt đế. Sau đó hệ được làm lạnh nhanh để các nguyên tử carbon phân tách trên bề mặt và hình thành màng graphene.

+ CVD tăng cường plasma: là phương pháp hiệu quả dùng để tổng hợp graphene với diện tích lớn. Ưu điểm nổi trội của phương pháp này so với CVD nhiệt hóa học là tổng hợp graphene ở nhiệt độ thấp. Graphene tổng hợp từ CH_4 ở nhiệt độ $< 500^\circ\text{C}$.

- Phương pháp epitaxy hình thành màng đơn tinh thể: Phương pháp này thường được tiến hành với đế silic cacbua (SiC) ở 1300°C trong môi trường chân không cao hoặc ở 1650°C trong môi trường khí argon, do sự thăng hoa của Si xảy ra ở 1150°C trong môi trường chân không và ở 1500°C trong môi trường khí Ar. Khi được nâng đến nhiệt độ đủ cao, các nguyên tử Si sẽ thăng hoa, các nguyên tử carbon còn lại trên bề mặt được sắp xếp và liên kết lại trong quá trình graphite hóa. Nếu kiểm soát quá trình thăng hoa của Si phù hợp thì sẽ tạo được màng graphene rất mỏng phủ toàn bộ bề mặt của đế SiC [23].

- Phương pháp epitaxy chùm phân tử: là phương pháp sử dụng năng lượng của chùm phân tử tạo ra hơi carbon và lắng đọng chúng trên đơn tinh thể trong chân không siêu cao. Đây là phương pháp hứa hẹn dùng để tạo graphene với độ tinh khiết cao trên nhiều loại đế khác nhau [24].

Nhìn chung, các phương pháp tổng hợp graphene từ dưới lên cho phép chế tạo được màng graphene tinh khiết với chất lượng cao. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi các dụng cụ, thiết bị phức tạp, đắt tiền, quá trình chuyển đổi của màng graphene cũng khó thực hiện.

1.2.2.2. Các phương pháp từ trên xuống

Phương pháp cắt vi cơ: là phương pháp tách graphite thành những miếng mỏng bằng cách nạo hoặc chà graphite vào một mặt phẳng khác, từ đó có thể gỡ những miếng graphite với độ dày khoảng 100 lớp nguyên tử [21].

Phương pháp sử dụng băng keo: là phương pháp đầu tiên được sử dụng để tổng hợp graphene [21]. Phương pháp này sử dụng lực cơ học tác động từ bên ngoài để tách vật liệu graphite dạng khối ban đầu thành các lớp mỏng. Nguyên tắc của phương pháp là phá hủy lực liên kết Van Der Waals tương đối yếu giữa các lớp graphite để chia nhỏ thành các lớp mỏng hơn, tới cỡ một vài đơn lớp carbon. Đầu tiên, graphite được nghiền nát thành những mảnh nhỏ rồi được gắn lên một băng dính “scotch”. Việc này được lặp đi lặp lại nhiều lần nhằm mục đích chia mỏng những lớp graphite cho đến khi chỉ còn lại vài lớp chính là cấu trúc graphene. Phương pháp sử dụng băng keo tồn tại hạn chế là chất lượng màng không đồng đều và không phù hợp để tạo màng graphen cỡ lớn.

Phương pháp bóc tách trong pha lỏng [25]: Phương pháp này sử dụng năng lượng hóa học để tách các lớp graphene từ nguyên liệu graphite. Quá trình bóc tách bao gồm ba bước: phân tán graphite trong dung môi, bóc tách, thu sản phẩm. Phương pháp này có ưu điểm là đơn giản, rẻ tiền, không cần các thiết bị đặc biệt. Phương pháp bóc tách trong pha lỏng gồm hai loại: không oxy hóa và có oxy hóa (tạo chất trung gian GO).

- Không oxy hóa: Trong phương pháp này, graphite được phân tán và siêu âm trong các dung môi hữu cơ như N-metyl-pyrrolidone (NMP) và dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMA), sự bóc tách diễn ra không kèm theo quá trình oxy hóa. Phương pháp này có ưu điểm là khá đơn giản, tuy nhiên việc sử dụng dung môi tạo ra nguy cơ gây ô nhiễm môi trường, và khó có thể loại bỏ dung môi một cách hoàn toàn.

- Có oxy hóa: là quá trình oxy hóa graphite tạo chất trung gian graphene oxide (GO), sau đó khử GO thành graphene (rGO). GO được chế tạo bằng cách sử dụng các chất oxy hóa và các axit mạnh, như Hummers, Brodie Staudenmaier và Tour đã công bố, trong đó phương pháp Hummer được áp dụng phổ biến hơn cả. Ngày nay, để giảm thời gian tổng hợp và tăng hiệu suất oxy hóa GO, nhà khoa học Tour đã cải tiến phương pháp Hummer bằng cách đưa các thành phần dễ bay hơi xen kẽ giữa các lớp graphite, sau đó các chất chen vào này sẽ được phân hủy bởi các phản ứng hóa học hoặc tăng nhiệt độ lên cao đột ngột, tạo ra lượng khí gây áp suất cao làm cho lực liên kết giữa các lớp lỏng lẻo, quá trình này gọi là tách lớp graphite. Sản phẩm này tiếp tục được oxy hóa thành GO chứa các nhóm chức như hydroxyl, epoxy, cacboxyl và carbonyl. GO không dẫn điện vì phần lớn carbon trong graphite ban đầu đã bị chuyển đổi từ trạng

thái lai hóa sp^2 thành lai hóa sp^3 , làm giảm đáng kể số lượng liên kết π cũng như các điện tử tự do trên bề mặt. Có hai phương pháp được sử dụng nhiều nhất để khử nhóm chức chứa oxy là khử hóa học và khử nhiệt. Trong phương pháp hóa học, GO được phân tán trong dung môi thích hợp, sử dụng các chất khử như hydrazine, natri borohydrit, axit ascorbic.... Trong phương pháp khử nhiệt, GO được nung nóng (có thể lên đến 1100°C) trong môi trường chân không cao, hoặc trong môi trường khí Ar, H_2 , N_2 với nhiệt độ thấp hơn ($\sim 800^\circ\text{C}$). Phương pháp phân tách trong pha lỏng oxy hóa có ưu điểm dễ thực hiện, không yêu cầu thiết bị phức tạp, chi phí hợp lý và có thể tổng hợp GO với lượng lớn.

1.2.3. Ứng dụng graphene làm vật liệu điện cực

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.

1.2.3.1. Ứng dụng trong siêu tụ điện

Siêu tụ điện là linh kiện tích trữ năng lượng có đặc tính nổi trội về khả năng tích trữ điện và tốc độ nạp-phóng. Tuy nhiên, mật độ năng lượng của siêu tụ điện hiện nay còn chưa cao (khoảng 5-80 Wh/kg), dẫn tới kích thước của linh kiện lớn hơn nhiều so với pin và ắc quy, điều này làm hạn chế việc ứng dụng rộng rãi trong thực tế. Việc nghiên cứu phát triển các vật liệu điện cực mới, với các tính năng ưu việt, để ứng dụng trong siêu tụ điện đang thu hút mạnh mẽ sự quan tâm của các nhà khoa học.

Siêu tụ điện thường được chia thành ba loại theo cơ chế tích trữ năng lượng: tụ điện lớp kép (EDLC-electric double layer capacitor), “giả điện dung” (PC-pseudocapacitor) và tụ điện lai hóa (hybrid capacitor). Các vật liệu nano carbon, đặc biệt là graphene, với diện tích bề mặt riêng lớn, bền nhiệt, bền hóa học là vật liệu điện cực đầy hứa hẹn cho các ứng dụng trong siêu tụ điện EDLC. Năm 2010, Miller và cộng sự [26] đã sử dụng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học tăng cường plasma tạo màng graphene trên đế Ni. Graphene được sắp xếp theo phương thẳng đứng so với mặt phẳng đế, vật liệu có điện dung riêng đạt từ 50 đến $70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Một nghiên cứu khác của Jung và cộng sự đã tổng hợp graphene aerogel bằng phương pháp sấy đông khô có độ xốp cao, tỷ trọng $6,5 \text{ mg}/\text{cm}^3$, độ dẫn điện đạt $509 \text{ S}/\text{m}$. Graphene aerogel được sử dụng làm điện cực cho siêu tụ điện, điện dung riêng đạt $325 \text{ F}/\text{g}$ ở

mật độ dòng 1 A/g, mật độ năng lượng 45 Wh/kg [27]. Trong một công bố mới đây, Wencheng và cộng sự đã chế tạo graphene bằng kỹ thuật siêu âm trong dung môi imidazole có độ dày từ 1-2 lớp, độ dẫn điện cao đạt 131,7 S/cm. Điện cực graphene có điện dung riêng đạt 71,9 mF/cm² [28].

Vật liệu graphene oxide dạng khử (rGO) cũng được nghiên cứu rộng rãi làm điện cực cho siêu tụ điện. Năm 2008, Meryl và cộng sự [29] đã nghiên cứu khử GO bằng hydrazine ở 100°C trong 24 giờ. Sản phẩm rGO có điện dung riêng đạt 135 F/g ở mật độ dòng 0,1 A/g trong dung dịch KOH 5,5 M. Năm 2012, Bing và cộng sự [30] đã tiến hành khử GO ở 200°C tạo thành rGO. Vật liệu có điện dung riêng đạt 260,5 F/g ở mật độ dòng 0,4 A/g.

Phần lớn rGO có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn graphene thuần, điều này ảnh hưởng lớn đến tính năng của tụ điện. Đã có một số công bố nghiên cứu tăng bề mặt riêng của rGO. Năm 2011, Zhu và cộng sự đã tiến hành khử GO bằng vi sóng, sau đó hoạt hóa với KOH và nung ở 800°C để thu được rGO có độ xốp cao, kích thước lỗ xốp trung bình đạt 0,5-6 nm, diện tích bề mặt riêng đạt 3100 m²/g, độ dẫn điện đạt 500 S/m. Ở mật độ dòng 5,7 A/g, điện dung riêng của rGO đạt 166 F/g trong dung dịch điện ly 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate/acetoneitril (BMIM BF₄/AN), siêu tụ có mật độ năng lượng cao, đạt 70 Wh/kg và mật độ công suất đạt 250 kW/kg. Sau 10.000 chu kỳ nạp-phóng ở mật độ dòng 2,5 A/g, điện cực rGO vẫn duy trì được 97% điện dung ban đầu [31]. Trong một nghiên cứu khác, Hua và các cộng sự đã tổng hợp vật liệu xốp rGO theo phương pháp thủy nhiệt từ GO. Kết quả cho thấy rGO có cấu trúc 3D, diện tích bề mặt riêng đạt 480 m²/g bao gồm chủ yếu là mao quản lớn và mao quản trung bình. rGO được khảo sát tính năng tụ điện cho kết quả điện dung riêng đạt 193 F/g ở mật độ dòng 0,1 A/g [32].

1.2.3.2. Ứng dụng trong cảm biến điện hóa

Graphene với đặc tính độ linh động điện tử và bề mặt riêng vượt trội hứa hẹn là vật liệu cảm biến điện hóa. Nhiều nghiên cứu đã công bố rằng graphene hấp phụ mạnh các chất khí, ion và các hợp chất hữu cơ không phân cực.

Morozov đã chế tạo cảm biến điện hóa từ graphene tổng hợp bằng phương pháp tách vi cơ từ than chì. Các tác giả đã thu được graphene chiều dày vài lớp với độ linh động điện tử đạt 5000 cm²/V.s. Điện cực graphene được sử dụng làm cảm biến phát hiện NO₂, NH₃ và CO [33]. Pearce và cộng sự đã chế tạo màng graphene

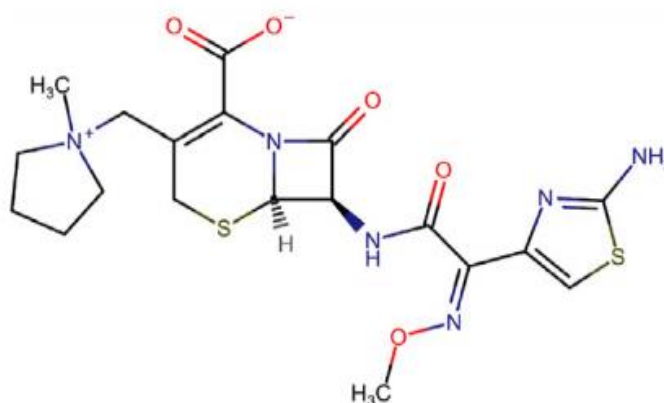
bằng phương pháp epitaxy và sử dụng làm cảm biến phát hiện NO₂. Graphene được phát triển trên bề mặt SiC bằng cách nung ở 2000°C dưới áp suất 1 atm trong môi trường khí Ar. Màng graphene đa lớp tạo thành đồng nhất, chiều dày 30 nm được sử dụng làm cảm biến phát hiện NO₂ với nồng độ tuyến tính trong khoảng từ 1÷10 ppm [34]. Johnson chế tạo cảm biến phát hiện hơi octanoic axit, trimethylamine trên cơ sở graphene tổng hợp bằng phương pháp bóc tách cơ học. Màng graphene được tạo trên nền SiO₂ bằng kỹ thuật quang khắc [35].

Năm 2010, Ping và cộng sự đã chế tạo cảm biến enzyme xác định glucozơ nhờ sự liên kết giữa nhóm cacboxylic của rGO với nhóm amin của gluco oxidase (GO_x). Khi điện cực GO_x/rGO nhúng trong dung dịch có glucozơ sẽ phản ứng với GO_x sinh ra H₂O₂, H₂O₂ oxi hóa điện hóa và sinh ra đáp ứng dòng, tương ứng với nồng độ glucozơ. Các tác giả đã xây dựng đường chuẩn xác định glucozơ với khoảng nồng độ tuyến tính từ 0,1 đến 10 mM, giới hạn phát hiện là 0,01 mM và độ nhạy là 110 mA/mM/cm² [36].

Graphene cũng được ứng dụng trong chế tạo cảm biến AND vì có thể chuyển hóa tín hiệu tương tác sinh hóa thành tín hiệu điện. Cảm biến graphene có tính chọn lọc phát hiện các nucleobase, nucleotide, chuỗi AND đơn và đôi... Huang và cộng sự [37] đã sử dụng rGO để làm cảm biến phát hiện guanine và adenine. Điện cực rGO được nghiên cứu xác định guanine và adenine bằng phương pháp von-ampe vòng và phương pháp xung vi phân. Kết quả cho thấy giới hạn phát hiện của guanine và adenine lần lượt là 50 và 25 nM. Dong và cộng sự cũng chế tạo cảm biến sinh học trên cơ sở graphene để phát hiện vi khuẩn *Escheriachia Coli*. Cảm biến cho thấy giới hạn phát hiện vi khuẩn *Escheriachia Coli* ở nồng độ thấp 10 CFU/mL [38].

Cefepime (C₁₉H₂₄N₆O₅S₂) là một thành viên của nhóm kháng sinh β-lactam, bao gồm penicillin, cephalosporin, monobactam và carbapenem [39]. Cefepime bắt đầu sử dụng từ năm 1994 và được cho là có hoạt tính kháng khuẩn cao hơn các cephalosporin khác. Tuy nhiên, việc sử dụng thuốc này trên mức điều trị có thể gây ra các tác dụng phụ khác nhau, do đó việc phân tích định lượng cefepime là rất quan trọng. Do hợp chất này có hoạt tính điện hóa liên quan đến cấu trúc của nhân cephem và nhóm methoxyimine như trên hình 1.16 [40], nên gần đây phương pháp phân tích điện hóa được quan tâm mạnh mẽ nhờ những ưu điểm rõ rệt so với các phương pháp quang phổ truyền thống. Các phép đo điện hóa xác định cefepime thường sử dụng

điện cực làm việc thủy ngân [41,42]. Hướng nghiên cứu phát triển điện cực “không-thủy ngân” đang được đặc biệt quan tâm, trong đó vật liệu trên cơ sở graphene tỏ ra rất đáng chú ý, tuy nhiên các công bố trên thế giới với đối tượng cefepime vẫn còn hạn chế. Năm 2014, Shahrokhian và các cộng sự đã tổng hợp màng composite graphene/nanocarbon biến tính nano Pt phủ lên điện cực glassy carbon ứng dụng làm cảm biến điện hóa phân tích cefepime. Đường chuẩn thu được của điện cực biến tính có khoảng nồng độ tuyến tính từ 8 nM đến 6 mM, giới hạn phát hiện là 1,2 nM [43].



Hình 1.11. Công thức hóa học của cefepime [40]

1.3. Composite graphene/polymer và ứng dụng làm vật liệu điện cực

Hướng phát triển vật liệu composite graphene/polymer được quan tâm nghiên cứu ngay khi graphene mới được phát minh năm 2004. Trong lĩnh vực chế tạo vật liệu điện cực, composite graphene/polymer được kỳ vọng sẽ có những đặc tính vượt trội nhờ kết hợp các ưu điểm của cả hai vật liệu thành phần, quan trọng nhất là hoạt tính điện hóa, độ dẫn điện, độ bền cơ học, độ ổn định và khả năng gia công.

1.3.1. Các phương pháp tổng hợp composite graphene/polymer

Tương tác giữa graphene và polymer trong composite phụ thuộc vào khả năng trộn hợp, tương tác tĩnh điện và liên kết phối trí của từng vật liệu thành phần. Ngoài ra tính chất phân cực, trọng lượng phân tử, tính kỵ nước, các nhóm chức phản ứng trong polymer, dung môi tổng hợp cũng đóng vai trò quan trọng. Composite graphene/polymer thường được chế tạo theo con đường trộn hợp nóng chảy và trộn hợp dung dịch, trong phương pháp trộn hợp dung dịch có thể sử dụng monomer và tiến hành trùng hợp tại chỗ (*in-situ* polymerization).

1.3.1.1. Trộn hợp nóng chảy

Trong phương pháp trộn hợp nóng chảy graphene được trộn với polymer trong trạng thái nóng chảy ở nhiệt cao. Bột graphene phân tán trong nền polymer nhờ khuấy trộn cơ học, sau đó sử dụng phương pháp ép đùn hoặc đúc khuôn để tạo mẫu composite. Phương pháp trộn hợp nóng chảy thích hợp cho chế tạo composite graphene với polymer nhiệt dẻo như polypropylene (PP) [44], polyvinylchlorua (PVC) [45], poly(etylenterephtalat) (PET) [46]. Zhang và cộng sự đã tổng hợp GO bằng phương pháp oxy hóa từ graphite, sau đó khử nhiệt ở 1050°C. rGo tạo thành khuấy trộn với PET ở nhiệt độ nóng chảy 285°C. Kết quả phân tích kính hiển vi điện tử truyền qua của composite rGO/PET đã cho thấy graphene với tỷ lệ 3% thể tích phân tán đều trong nền polymer [46].

Ưu điểm của phương pháp trộn hợp nóng chảy là không sử dụng dung môi, thuận lợi trong sản xuất công nghiệp ở quy mô lớn, tuy nhiên việc phân tán tốt graphene trong polymer luôn là một thách thức lớn.

1.3.1.2. Trộn hợp dung dịch

Phương pháp trộn hợp dung dịch thực hiện bằng cách phân tán graphene và polymer vào các dung môi thích hợp, polymer sẽ hấp phụ lên các tấm graphene tách lớp trong dung môi. Loại bỏ dung môi bằng cách lọc, gia nhiệt hoặc quay li tâm để thu được composite graphene/polymer. Composite graphene/polycarbonat được tổng hợp bằng phương pháp trộn hợp dung dịch như tài liệu đã công bố [47]. Các tác giả đã chế tạo graphene bằng phương pháp bóc tách trong pha lỏng-dung môi NMP, sau đó phân tán lại graphene trong dung môi 1,3-dioxolane và cho vào dung dịch 1,3-dioxolane có chứa polycarbonat, khuấy liên tục trong 3 giờ, siêu âm trong 2 giờ thu được composite graphene/polycarbonat.

Phương pháp trộn hợp dung dịch thường đơn giản và được sử dụng rộng rãi để chế tạo composite. Tuy nhiên, graphene không tan, và cũng rất khó phân tán trong các dung môi thông dụng nên ít được áp dụng.

1.3.1.3. Trùng hợp tại chỗ

Trong phương pháp trùng hợp tại chỗ, graphene hoặc graphene biến tính được phân tán trong dung môi, sau đó cho thêm monomer và chất xúc tác, quá trình trùng hợp được tiến hành dưới các điều kiện thích hợp. Có khá nhiều công bố khoa học theo hướng này: tổng hợp composite graphene/polystyren (PS) [48],

graphene/polyaniline (PANi) [49], rGO/polyimide [50], rGO/phenolformaldehyde [51].

Composite rGO/polystyrene (rGO/PS) được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ như tài liệu đã công bố [48]. Các tác giả đã phân tán 250 mg GO vào 100 mL nước cất, thêm 0,1 g $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ và 10 g monomer styrene. Sau đó, thêm 0,1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ vào và thực hiện phản ứng trùng hợp ở 80°C trong 5 giờ, thu được composite GO/PS. Thêm 20 mL hydrazine và thực hiện phản ứng khử GO ở 100°C trong 2 giờ. Kết quả phân tích hình thái học cho thấy PS có dạng hình cầu với đường kính từ 90 đến 150 nm bám trên bề mặt và các cạnh của tấm rGO.

Zhang và cộng sự đã tổng hợp composite rGO/polyaniline (rGO/PANI) bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ. PANi được trùng hợp trong dung dịch axit chứa monomer aniline với sự có mặt của GO. Composite GO/PANi thu được sau đó được khử thành rGO/PANi bằng dung dịch hydrazine. Độ dẫn điện của composite rGO/PANi đạt 169 S/m [49].

Wang và cộng sự đã chế tạo composite rGO/polyimide bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ. Các tác giả đã tổng hợp polyamic acid (PAA) bằng cách hòa tan 2 g 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) trong 20 mL dung môi dimethylacetamide (DMAc). Sau đó cho thêm 3,2 g 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA), khuấy trong 2 giờ thu được PAA. Bột GO được phân tán trong DAMc bằng cách rung siêu âm, sau đó trộn với dung dịch PAA tạo thành hỗn hợp GO/PAA. Hỗn hợp được đổ ra đĩa petri, sấy chân không ở 30°C trong 48 giờ rồi nung ở 300°C trong 2 giờ để tạo composite rGO/polyimide [50].

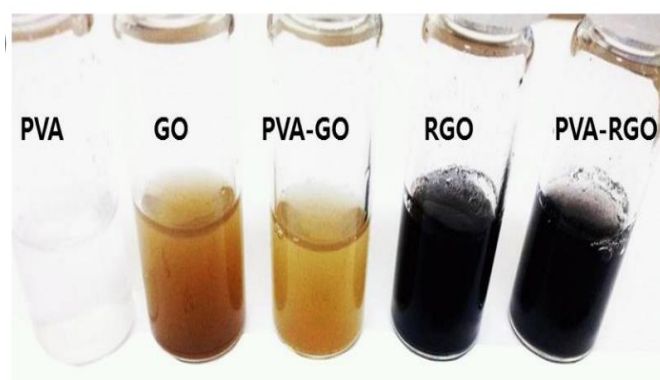
Shiqiang và cộng sự đã chế tạo composite rGO/phenol formaldehyde bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ [51]. Trong phản ứng này, GO được khử thành rGO bởi phenol, đồng thời phenol được oxy hóa thành benzoquinone. Phenol hấp phụ trên bề mặt rGO không chỉ có tác dụng như một chất khử hiệu quả mà còn tham gia vào phản ứng trùng hợp tại chỗ tạo thành phenol formaldehyde. Các tác giả đã cho 320 g phenol, 162 g formaldehyde và 1,5 g axit oxalic vào bình cầu, nâng nhiệt lên 90°C . Cho thêm bột GO, khuấy 1 giờ. Tiếp tục cho thêm 52 g formaldehyde và 0,9 g axit oxalic vào hệ phản ứng, giữ ở 90°C trong 90 phút. Sấy khô ở 150°C thu được sản phẩm composite graphene/phenol formaldehyde.

Phương pháp trùng hợp tại chỗ có ưu điểm đơn giản, dễ thực hiện, hiệu suất cao, có thể chế tạo composite graphene/polymer ở quy mô lớn.

1.3.2. Vật liệu điện cực trên cơ sở composite graphene/polymer

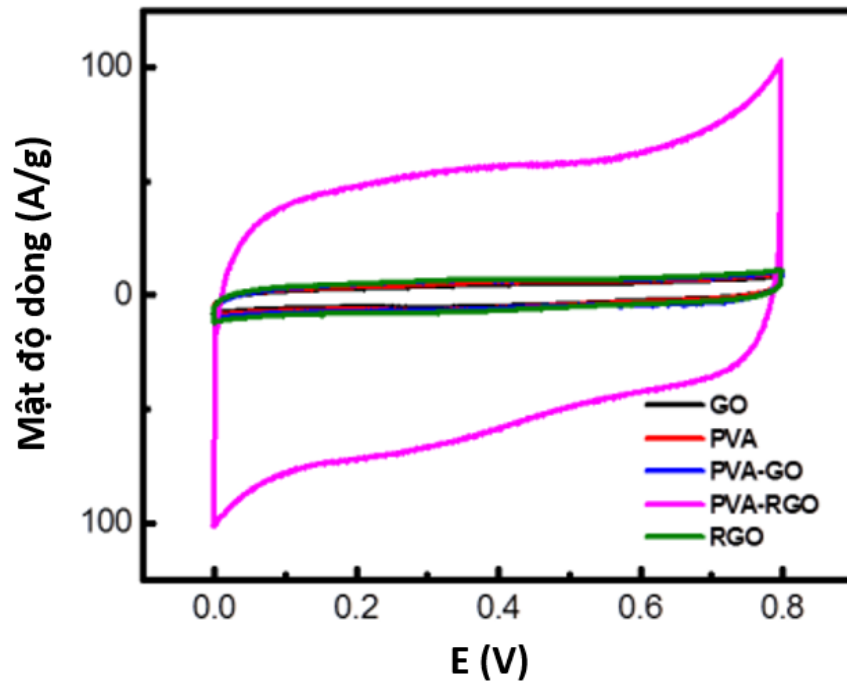
Năm 2014, Liang đã công bố chế tạo được vật liệu composite rGO/polyvinyl-pyrrolidone (rGO/PVP) ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện [52]. Các tác giả đã tổng hợp GO bằng phương pháp Hummer, phối trộn với PVP trong môi trường nước, khử GO bằng hydrazine, sau đó phủ nhỏ giọt để tạo màng composite rGO/PVP. Kết quả đo nạp-phóng dòng tĩnh cho thấy màng composite rGO/PVP với tỷ lệ rGO là 71% kl. có điện dung riêng đạt 168 F/g ở mật độ dòng 1 A/g.

Năm 2017, Theophile và cộng sự đã tổng hợp composite rGO/PVA ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện [53]. GO được tổng hợp bằng phương pháp hóa học, sau đó khử thành rGO bằng cách nung ở nhiệt độ 900°C trong 1 giờ trong môi trường khí trơ. Phân tán rGO vào nước cất sau đó cho thêm dung dịch PVA, siêu âm để phân tán hỗn hợp thu được composite rGO/PVA (hình 1.11).



Hình 1.12. Hình ảnh dung dịch PVA, GO, rGO và composite GO/PVA, rGO/PVA [53]

Màng composite rGO/PVA được tạo trên đĩa petri và sấy khô trong chân không ở 70°C trong 5 ngày. Điện dung riêng của composite rGO/PVA trong dung dịch axit H_2SO_4 1 M đạt 190 F/g, cao hơn nhiều so với GO/PVA (13 F/g) khi chưa khử nhiệt (hình 1.13).



Hình 1.13. Đường CV của các vật liệu trong dung dịch H_2SO_4 1 M [53]

Để tăng hiệu năng của siêu tụ, hướng nghiên cứu sử dụng polymer dẫn điện (polypyrrole, polythiophene, polyaniline, ...) để lai hóa với rGO được cho là đặc biệt hiệu quả.

Năm 2013, Zhang và cộng sự đã tổng hợp composite rGO/polypyrrole (GO/PPy) làm vật liệu điện cực [54]. Các tác giả đã hòa tan 0,66 g cetyltrimethylammonium bromide vào 180 mL dung dịch HCl, làm lạnh dung dịch xuống 4°C . Thêm 1,23 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ và 1,6 mL monomer pyrrole, khuấy qua đêm ở 4°C để thực hiện phản ứng trùng hợp PPy. Lọc và rửa kết tủa PPy bằng dung dịch HCl. Trộn dung dịch GO nồng độ 1 mg/mL vào PPy nồng độ 1,6 mg/mL, siêu âm 15 phút thu được hỗn hợp GO/PPy. Cho 2 mL dung dịch HI 57% vào hỗn hợp GO/PPy, giữ ở 90°C trong 2,5 giờ để khử GO thành rGO. Lọc rửa bằng nước cất và ethanol, sấy đông khô thu được màng composite rGO/PPy. Kết quả khảo sát tính năng tụ cho thấy màng rGO/PPy có điện dung riêng đạt 175 mF/cm^2 và duy trì được 93% giá trị điện dung ban đầu sau 5000 chu kỳ nạp-phóng.

Camarada và cộng sự đã chế tạo composite graphene/polythiophene sử dụng làm điện cực cho siêu tụ điện [55]. Bột GO được khử thành rGO sử dụng hydrazine, phản ứng thực hiện ở 95°C trong 1 giờ. Lấy 0,2 g rGO phân tán trong 50 mL chloroform, thêm 8 g FeCl_3 , khuấy 30 phút. Đưa nhiệt độ của hệ về 5°C , thêm 1 g

monomer thiophene, khuấy 12 giờ rồi lọc thu chất rắn, rửa sạch bằng nước cất được composite graphene/ polythiophene. Graphene được trộn với thiophene theo các tỉ lệ 0.5:1, 1:1 và 2:1 về khối lượng. Kết quả nghiên cứu cho thấy với tỉ lệ khối lượng GO:thiophene = 1:1, điện cực có hoạt tính điện hóa tốt nhất, điện dung riêng đạt 365 F/g ở mật độ dòng 1 A/g.

Tang và cộng sự đã nghiên cứu khử GO bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó sấy đông khô để tạo rGO xốp. Tiến hành trùng hợp polyaniline (PANi) bằng phương pháp hóa học trong dung dịch HClO₄ 1 M với sự có mặt của chất oxi hóa (NH₄)₂S₂O₈ và rGO xốp. Ảnh FE-SEM cho thấy sự xuất hiện của các sợi nano PANi trên bề mặt rGO. Màng composite rGO/PANi có điện dung riêng đạt 243 F/g trong dung dịch H₂SO₄ 1M và duy trì được 87% điện dung ban đầu sau 1000 chu kỳ nạp-phóng ở mật độ dòng 1 A/g [56].

Trong một công bố mới đây, Moussa và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo màng composite giữa rGO với polyaniline (PANi), kết quả cho thấy với hàm lượng PANi khoảng 10% kl., vật liệu có điện dung riêng đạt tới 513,5 F/g [57]. Ở đây quy trình chế tạo vật liệu khá phức tạp: đầu tiên GO và PANi được phân tán riêng rẽ trong môi trường nước bằng cách rung siêu âm trong 1 giờ, trộn hai dung dịch vào nhau và tiếp tục rung siêu âm 1 giờ nữa. Sau đó tiến hành xử lý nhiệt hỗn hợp này ở nhiệt độ 95°C trong 30 giờ. Dung dịch được lọc rồi đổ khuôn tạo thành màng composite. Để đạt được tính chất điện hóa tốt, màng composite còn phải xử lý tiếp trong dung dịch HI ở 70°C trong 7 giờ, rồi ngâm qua đêm trong dung dịch H₂SO₄ 1 M.

Một lợi thế khi sử dụng polymer dẫn điện đó là khả năng trùng hợp bằng phương pháp điện hóa, rất thuận tiện để chế tạo điện cực dạng màng. Năm 2017, Zahedi và cộng sự đã tiến hành phủ nhỏ giọt rGO lên điện cực carbon thủy tinh. Tiếp theo PANi được trùng hợp lên lớp màng rGO bằng phương pháp quét thể vòng đa chu kỳ trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M. Kết quả khảo sát hoạt tính điện hóa trong dung dịch H₂SO₄ 1 M ở mật độ dòng 3,22 mA/cm² cho thấy màng composite rGO/PANi có điện dung riêng rất cao, 1084 F/g [58].

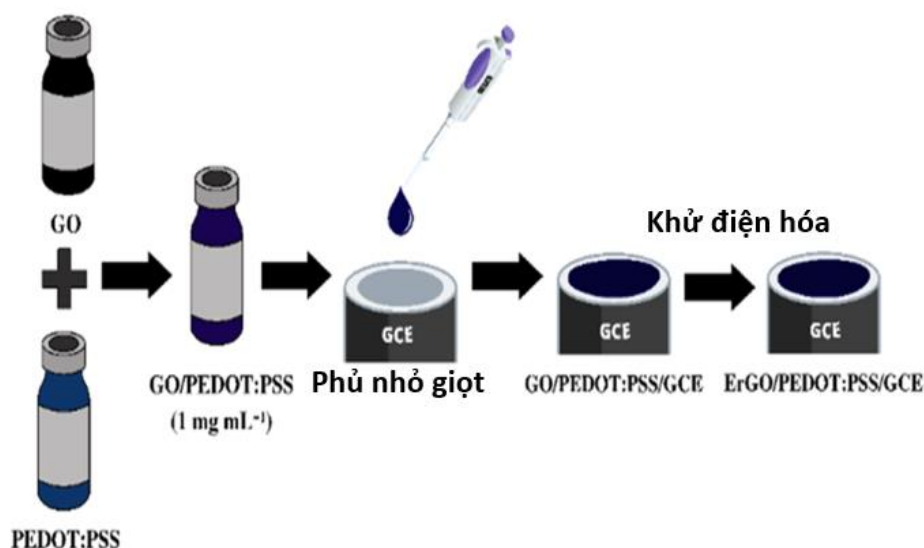
Gần đây, một số tài liệu đã công bố rằng khi đưa thêm oxide kim loại chuyển tiếp như MnO₂ vào thành phần composite rGO/PANi có thể cải thiện đáng kể giá trị điện dung riêng và độ bền của điện cực [59,60]. Dong và các cộng sự đã tiến hành trùng hợp hóa học PANi trong môi trường axit HCl với sự có mặt của GO, sử dụng

tác nhân oxi hóa $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Sau đó composite GO/PANi được xử lý trong dung dịch HI 55% để khử GO. rGO/PANi tạo thành tiếp tục được biến tính với MnO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt trong dung dịch KMnO_4 0,015 M. Giá trị C_s của composite rGO/PANi/ MnO_2 đạt 875 F/g ở mật độ dòng 0,2 A/g và duy trì được 90% sau 1000 chu kỳ nạp-phóng ở mật độ dòng 4 A/g [59]. Qin và cộng sự đã tiến hành tổng hợp màng hydrogel rGO bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó trùng hợp điện hóa PANi lên màng rGO. Lắng đọng điện hóa nano MnO_2 lên màng rGO/PANi trong dung dịch chứa $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1 M và Na_2SO_4 0,1 M. Điện cực composite rGO/PANi/ MnO_2 có C_s đạt 943 F/g ở mật độ dòng 1 A/g và duy trì được 88% sau 5000 chu kỳ nạp-phóng ở mật độ dòng 10 A/g [60].

Vật liệu composite graphene/polymer cũng được nghiên cứu ứng dụng làm điện cực cảm biến ứng dụng trong phát hiện và phân tích các hợp chất hóa học khác nhau.

Lei và cộng sự đã biến tính điện cực glassy carbon (GC) với composite rGO/polycarbazole (PCz) ứng dụng làm cảm biến xác định thuốc trừ sâu imidacloprid [61]. PCz được trùng hợp điện hóa bằng phương pháp von-ampe vòng trong dung dịch có chứa monomer carbazole và boron trifluoride diethyl etherate. Sợi nano PCz phát triển trên bề mặt của rGO có tác dụng tăng độ nhạy cho cảm biến.

Gần đây, Rahman và cộng sự đã chế tạo cảm biến điện hóa trên cơ sở rGO với poly(3,4-etylendioxythiophene): poly(styrensunfonate) (PEDOT:PSS) trên nền GC [62]. Dung dịch GO được trộn với PEDOT:PSS với tỉ lệ khối lượng 1:1. Siêu âm 1 giờ sau đó lấy 4 μl dung dịch GO/PEDOT:PSS phủ nhỏ giọt trên bề mặt GC, sấy khô ở 100°C trong 5 phút. Tiến hành khử GO/PEDOT:PSS thành rGO/PEDOT:PSS bằng kỹ thuật quét thế vòng đa chu kỳ từ 0 ÷ -1,3 V, tốc độ quét 50 mV/s, 20 chu kỳ trong dung dịch KCl 0,1 M (hình 1.13). Phân tích hydrazine được xác định bằng phương pháp xung vi phân trong dung dịch đệm photphat pH 7,4. Kết quả cho thấy cường độ dòng tuyến tính trong khoảng nồng độ từ 0,2 ÷ 100 μM ; giới hạn phát hiện 0,01 μM . Với sự có mặt của các ion Mg^{2+} , K^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , NO_2^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , Cl^- và ascorbic acid, clorophenol, độ lệch chuẩn của cảm biến với hydrazine trong khoảng từ 91-107%. Cảm biến có độ ổn định tốt, phương pháp phân tích nhanh chóng, đáng tin cậy và hữu ích cho việc phát hiện hydrazine trong các mẫu nước mặt.

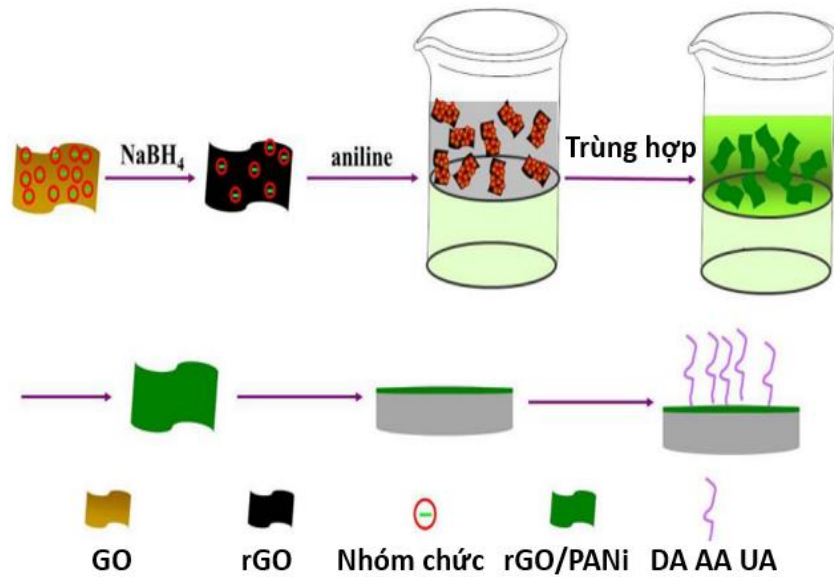


Hình 1.14. Quy trình tổng hợp điện cực composite rGO/PEDOT:PSS/GC [62]

Cảm biến điện hóa composite rGO/PPy/GC có khả năng phát hiện nhanh và chọn lọc với Pb^{2+} được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa bởi Rong và cộng sự [63]. Monomer pyrrole được hòa tan cùng với GO trong môi trường nước, sau đó tiến hành trùng hợp điện hóa PPy với điều kiện áp thế ở +0,5 V trong 400 giây tạo màng GO/PPy phủ lên điện cực GC. Màng GO/PPy/GC tiếp tục được phân cực bằng phương pháp CV trong dung dịch đệm PBS 0,067 M, pH 9,18, khoảng quét thế từ -1,5 ÷ +0,5 V, tốc độ quét 10 mV/s để tạo thành màng rGO/PPy/GC. Tính nhạy với Pb^{2+} của điện cực rGO/PPy/GC được khảo sát bằng phương pháp von-ampe sóng vuông. Kết quả phân tích cho thấy dải nồng độ tuyến tính trong khoảng từ $5 \cdot 10^{-9} \div 7,5 \cdot 10^{-7}$ mol/l, giới hạn phát hiện là $4,7 \cdot 10^{-11}$ mol/l.

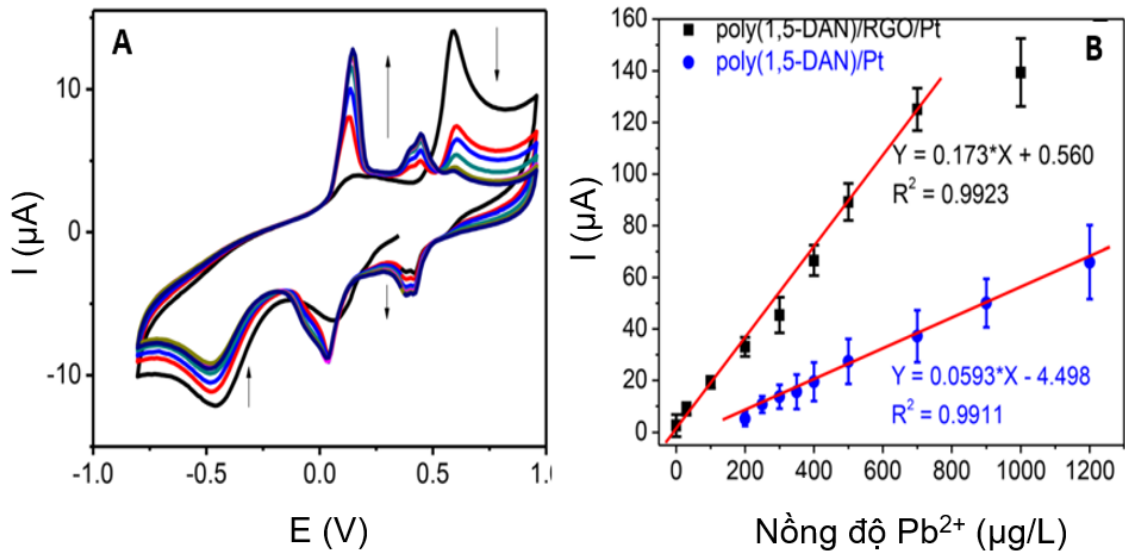
Gần đây, Ling và cộng sự đã chế tạo composite rGO/PANi bằng phương pháp trùng hợp hóa học ứng dụng làm cảm biến [64]. Lấy 30 mL GO nồng độ 1 mg/mL, thêm 150 mg NaBH_4 , khuấy hỗn hợp 6 giờ ở 80°C , sau đó ly tâm, thu được sản phẩm rGO. Phân tán 3 mg rGO vào 100 mL HCl 1 M, thêm 100 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, siêu âm hỗn hợp 1 giờ rồi thêm từ từ vào bình chứa 100 mg monomer alinine đã hòa tan trong 100 mL CH_2Cl_2 , giữ phản ứng ở nhiệt độ phòng trong 48 giờ. Sản phẩm rGO/PANi có màu xanh đậm được ly tâm và rửa nhiều lần bằng nước cất (hình 1.14). Kết quả phân tích ảnh SEM cho thấy PANi phát triển đồng đều trên bề mặt rGO. Composite rGO/PANi thu được khảo sát ứng dụng làm cảm biến điện hóa xác định axit ascorbic (AA), dopamine (DA), axit uric (UA), với khoảng nồng độ tuyến tính tương ứng là

0,167 μM ÷ 600 μM , 0,05 ÷ 530 μM và 1,5 ÷ 890 μM ; giới hạn phát hiện tương ứng là 0,053, 0,009 và 0,57 μM .



Hình 1.15. Quy trình chế tạo composite rGO/PANi ứng dụng làm cảm biến [64]

Tác giả Nguyễn Tuấn Dung và cộng sự đã công bố quy trình tổng hợp điện hóa một bước (one step) để chế tạo nanocomposite giữa graphene và poly(1,5-diaminonaphthalene) (P(1,5-DAN)) ứng dụng làm cảm biến phân tích ion Pb^{2+} [65]. Cho bột GO và monomer (1,5-DAN) vào dung dịch HClO_4 0,1 M, siêu âm để tạo thành dung dịch huyền phù đồng nhất. Nhỏ 10 μl dung dịch GO/(1,5-DAN) lên bề mặt điện cực tích hợp Pt. Nhúng điện cực GO/(1,5-DAN)/Pt vào dung dịch điện ly HClO_4 0,1 M, tiến hành quét thế tuần hoàn từ -0,8 ÷ +0,95 V để đồng thời khử GO thành rGO và trùng hợp monomer (1,5-DAN) thành P(1,5-DAN) (hình 1.15A). Điện cực rGO/P(1,5-DAN)/Pt được sử dụng để xác định hàm lượng Pb^{2+} bằng phương pháp von-ampe sóng vuông có đáp ứng dòng tuyến tính với nồng độ Pb^{2+} trong khoảng từ 0,2 ÷ 700 $\mu\text{g/L}$, giới hạn phát hiện 200 ng/L và độ nhạy 173 nAL/mg (hình 1.15B).



Hình 1.16. Phổ CV tổng hợp poly(1,5-DAN)/rGO/Pt (A) và đường chuẩn xác định Pb(II) của poly(1,5-DAN)/rGO/Pt và poly(1,5-DAN)/Pt (B) [65]

1.4. Áp dụng kỹ thuật in 3D trong chế tạo điện cực composite graphene/polymer

Màng composite graphene/polymer thường được chế tạo bằng cách phun phủ, phủ nhúng, phủ nhỏ giọt, quay li tâm. Tuy nhiên, các phương pháp này khó điều khiển hình dạng, chiều dày màng cũng như các thông số khác. Với sự tiến bộ nhanh chóng của công nghệ in 3D những năm gần đây, việc thiết kế và chế tạo điện cực có thể sẽ trở nên đơn giản, chính xác và nhanh chóng hơn rất nhiều. Công nghệ in 3D thích hợp nhất dùng trong lĩnh vực này là công nghệ FDM và DIW hoạt động trên nguyên lý đùn vật liệu.

FDM là công nghệ in tạo ra vật thể ba chiều bằng cách lắng đọng từng lớp sợi nhựa nhiệt dẻo đã được nung nóng chảy. Sau khi ép đùn từ vòi phun xuống bề mặt đế, vật liệu sẽ đóng rắn tạo thành mặt cắt ngang của vật thể. Các vật liệu in phổ biến được sử dụng trong kỹ thuật này là sợi acrylonitrile butadiene styrene (ABS) và sợi poly(lactic acid) (PLA). Để sử dụng composite graphene/polymer làm điện cực, graphene biến tính, rGO hoặc GO cần phân tán vào nhựa ABS hoặc PLA [66,67].

Shun và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo composite rGO với nhựa nhiệt dẻo ABS để sử dụng cho máy in 3D FDM. Composite rGO/ABS được tổng hợp bằng phương pháp trộn hợp trong dung dịch NMP. Sử dụng dung dịch hydrazine 50% làm tác nhân khử GO thành rGO. Sau đó thêm nước cất vào hỗn hợp để tách lớp tạo kết tủa rGO/ABS. rGO/ABS được ly tâm, rửa sạch sấy khô và ép đùn thành sợi có đường kính 1,75 mm. Hàm lượng rGO được thay đổi từ 0,4 ÷ 7,4% kl. và thử nghiệm in 3D FDM. Các tác giả đã chỉ ra rằng nhiệt độ nóng chảy của sợi composite theo hàm

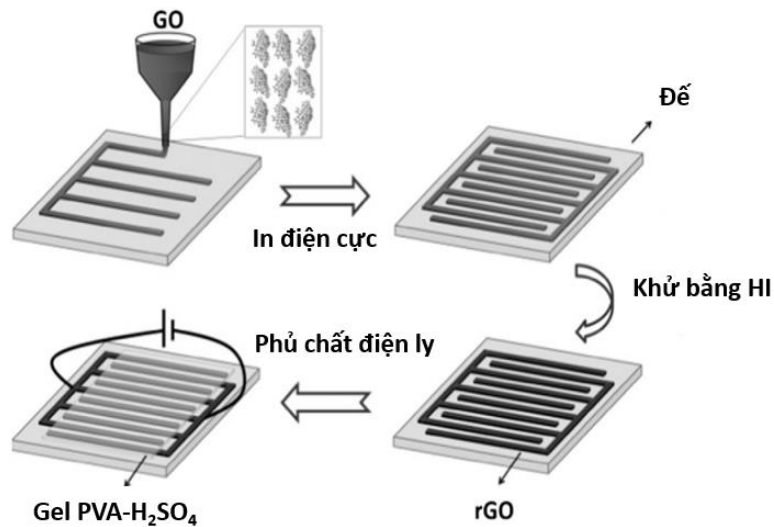
lượng rGO dao động từ $103 \div 112^\circ\text{C}$. Với hàm lượng rGO $> 5,6\%$ kl. rGO bị kết tụ trong composite và các đường in không được liên tục [66].

Sợi composite rGO/PLA dùng cho in 3D FDM cũng được nghiên cứu chế tạo bởi Zhang và cộng sự [67]. GO được khử qua hai bước: khử hóa học và khử nhiệt. Đầu tiên 0,05 g GO được phân tán trong 100 mL H_2SO_4 98%, siêu âm 30 phút. Cho thêm 1,8 g 4-iodoaniline và 0,69 g NaNO_2 , giữ ở 60°C trong 1 giờ. Sản phẩm được rửa sạch với DMF và ethyl alcohol, sấy chân không ở 60°C trong 2 giờ. Sau đó nung ở 1050°C trong 1 giờ trong môi trường Ar thu được rGO. Hạt nhựa PLA được nghiền nhỏ sau đó trộn hợp nóng chảy với rGO thành composite và đùn thành sợi đường kính 1,75 mm. Với hàm lượng rGO 6% kl., độ dẫn điện của composite đạt 476 S/m. Màng in composite rGO/PLA có độ uốn, độ giãn dài cải thiện rõ rệt so với rGO thuần.

Trong số các kỹ thuật in 3D, DIW là phương pháp in được sử dụng nhiều ở quy mô trung bình và vi mô, với nguyên liệu mực in ở dạng lỏng, có thể là vô cơ, hữu cơ, polymer, composite... Các yêu cầu đối với mực in DIW khá khắt khe, về độ nhớt, ứng suất trượt, modul tích trữ... cũng như tính ổn định của các thông số này. DIW thích hợp để chế tạo các loại điện cực, với đa dạng kích thước hình dáng theo thiết kế với độ chính xác cao. Mulhaupt và cộng sự đã chế tạo điện cực siêu tụ điện trên cơ sở rGO bằng kỹ thuật in DIW. Các tác giả đã khử GO ở nhiệt độ 400°C tạo thành rGO có diện tích bề mặt riêng đạt $593 \text{ m}^2/\text{g}$ và độ dẫn điện 16 S/cm. rGO được phân tán trong iso propanol thành mực rGO nồng độ 15 mg/mL rồi đưa vào xi lanh, in trên vải carbon theo thiết kế hình tròn, đường kính 13 mm, độ dày 21 μm . Điện dung riêng của điện cực in rGO tính theo đường CV ở tốc độ quét 5 mV/s đạt 60 F/g trong dung dịch KOH 1 M và 12 F/g trong dung dịch tetraethyl ammonium tetrafluoroborate and acetonitrile 1 M [68].

Sun và cộng sự đã chế tạo vi điện cực cho siêu tụ điện bằng cách in từng lớp rGO bằng phương pháp DIW. Trước tiên, GO được tổng hợp từ graphite bằng phương pháp Hummer rồi phân tán thành mực in có nồng độ 20 mg/mL. Mực GO được đưa vào xi lanh rồi in điện cực theo thiết kế hình răng lược với các thông số được cài đặt như nhiệt độ bàn in 100°C , tốc độ in 50 mm/s, chiều dày màng in được kiểm soát bởi máy tính. Màng GO được in trên đế thủy tinh và đế polyethylene terephthalate (hình 1.16). Màng GO sau khi in được khử thành rGO bằng axit HI, sau đó phủ 1 lớp chất điện ly dạng gel PVA/ H_2SO_4 . Chiều dày của mỗi lớp rGO sau khi khô là 1,04 μm . Độ dẫn điện của màng rGO 1, 2 và 4 lớp in lần lượt là 58,3; 59,1 và 114 S/cm. Điện dung riêng của điện cực rGO đạt 19,8 mF/cm^2 với màng 4 lớp in và 41,8 mF/cm^2 với

màng 2 lớp in. Điện cực duy trì được 52 % điện dung ban đầu sau 10000 chu kỳ nạp-xả [69].

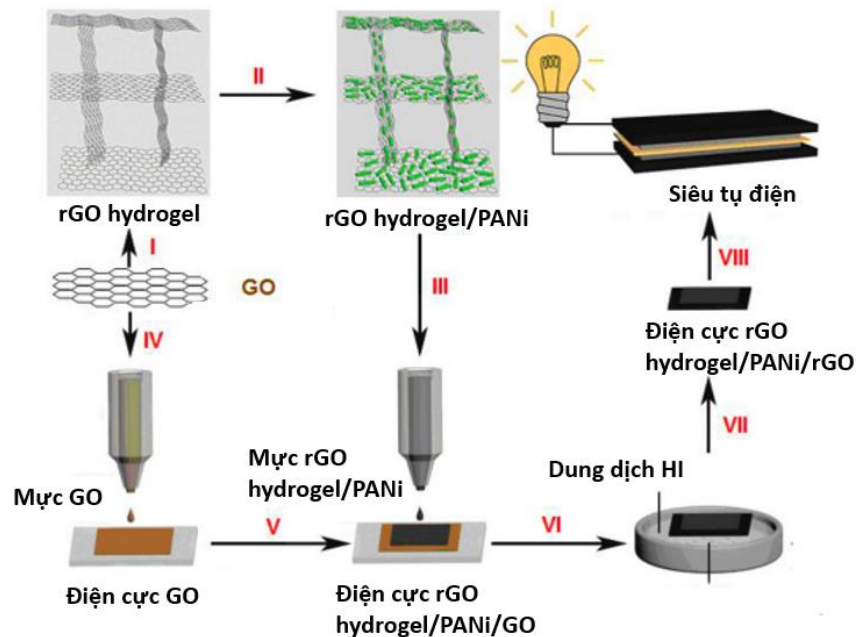


Hình 1.17. Sơ đồ chế tạo điện cực in 3D rGO [69]

Diao và cộng sự [70] đã tổng hợp màng composite rGO/PANi bằng phương pháp in 3D DIW với kích thước điện cực được thiết kế: chiều rộng 0,6 mm, chiều dài 5 mm, khoảng cách giữa các đường in 1,2 mm. Sau khi in GO được khử thành rGO bằng dung dịch axit hypophotphorous 5%. Điện cực được khảo sát tính chất tụ bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn đa chu kỳ, điện dung riêng đạt được 258,5 F/cm² ở tốc độ quét 1 mV/s. Sau 2000 chu kỳ nạp-phóng, điện cực vẫn duy trì được 90% điện dung ban đầu.

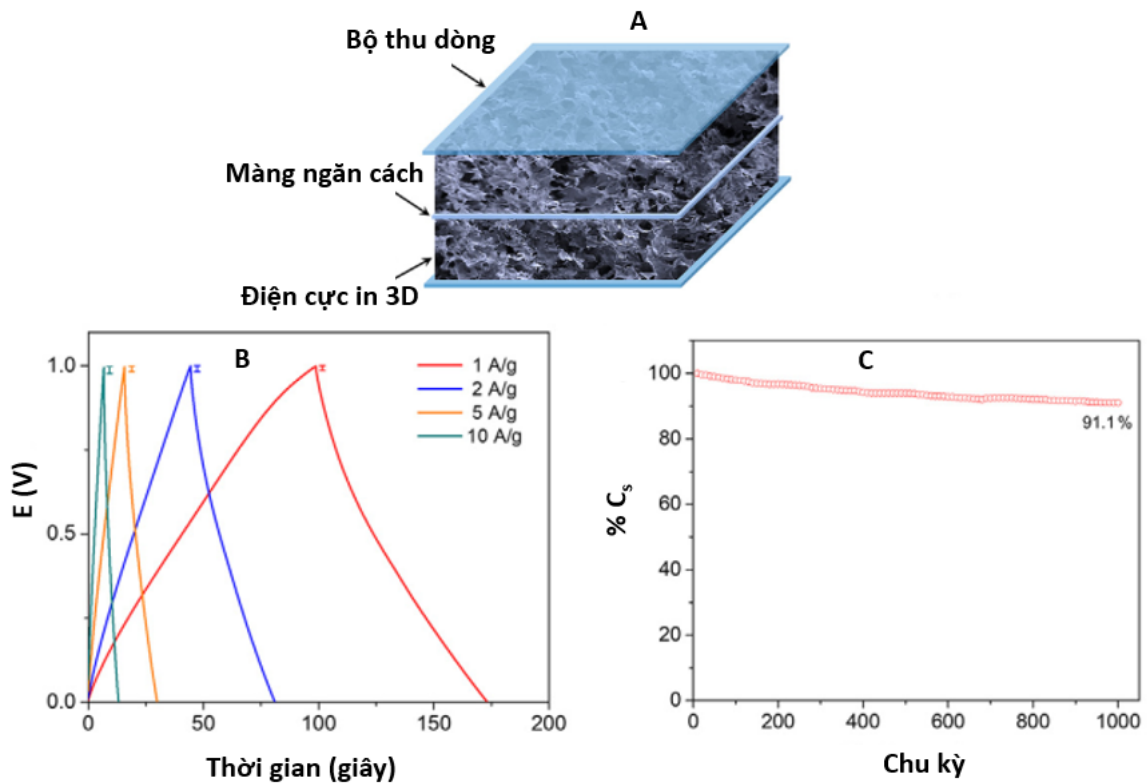
Chi và cộng sự đã tổng hợp điện cực composite rGO/PANi bằng kỹ thuật in 3D DIW sử dụng cho siêu tụ (hình 1.18). rGO hydrogel được tổng hợp từ GO bằng phương pháp thủy nhiệt rồi sấy đông khô. Composite rGO hydrogel/PANi được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp hóa học: cho rGO hydrogel được cho vào 40 mL dung dịch H₂SO₄ 0,5 M chứa 0,32 mL monomer aniline để qua đêm, thêm 40 mL dung dịch H₂SO₄ 0,5 M chứa 0,75 g (NH₄)₂S₂O₈, nâng nhiệt độ của hệ lên 60°C, giữ trong 2 giờ, thu được hỗn hợp rGO hydrogel/PANi. Phân tán composite rGO hydrogel/PANi vào hỗn hợp nước: ethanol (v/v = 1:1) thu được mực in rGO hydrogel/PANi. Sử dụng máy in 3D DIW, in một lớp mực GO, sau đó in một lớp mực rGO hydrogel/PANi. Ngâm điện cực rGO hydrogel/PANi/GO trong dung dịch HI 45% trong 1 giờ để khử GO thành rGO. Điện cực rGO hydrogel/PANi/ rGO có cấu trúc xốp, điện dung riêng đạt 864 F/g ở mật độ dòng 1 A/g, điện cực duy trì được

85,6% giá trị điện dung ban đầu sau 5000 chu kỳ nạp-phóng ở mật độ dòng 8 A/g [71].



Hình 1.18. Sơ đồ tổng hợp điện cực rGO hydrogel/PANi/rGO bằng kỹ thuật DIW [71]

Trong một công bố mới đây, năm 2023, Dutta và cộng sự đã chế tạo mực in composite graphene/PEDOT:PSS [72]. 5 g graphene được phân tán vào hỗn hợp 80 mL dung dịch PEDOT:PSS 1,1 % và 20 mL dung môi DMSO, khuấy trong 72 giờ để thu được hỗn hợp đồng nhất. Tiếp tục siêu âm hỗn hợp trong 5 giờ ở 10°C rồi li tâm để loại bỏ tạp chất, thu được composite graphene/FEDOT:PSS. Sấy đông khô ở -110°C trong 72 giờ thu được aerogel graphene/FEDOT:PSS. Phân tán lại aerogel vào nước thu được mực in. Sử dụng máy in 3D DIW tạo màng composite graphene/FEDOT:PSS. Điện dung riêng của điện cực in graphene/FEDOT:PSS đạt 211 F/g ở mật độ dòng 1 A/g trong dung dịch KOH 1 M, điện cực vẫn duy trì được 91% điện dung riêng ban đầu sau 1000 chu kỳ làm việc ở tốc độ quét 200 mV/s (hình 1.19).



Hình 1.19. Mô hình siêu tụ điện graphene/FEDOT:PSS (A), đường nạp-phóng ở mật độ dòng thay đổi (B), sự suy giảm C_s theo thời gian [72].

Ở nước ta, hướng nghiên cứu phát triển kỹ thuật in 3D bắt đầu được quan tâm. Năm 2018 nhóm nghiên cứu của TS. Lê Trọng Lư đã thiết kế chế tạo máy in 3D DIW và thử nghiệm chế tạo vật liệu điện cực cho siêu tụ điện [73,74]. Nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công mực in composite của carbon cấu trúc nano (ống nano carbon và graphene) với hạt nano cobalt ferrite (CoFe_2O_4). Màng in 3D chế tạo được có dung lượng riêng đạt 13,9 F/g ở tốc độ quét 50 mV/s đối với CNTs/ CoFe_2O_4 [73] và 304 F/g ở mật độ dòng 0,83 A/g đối với Gr/ CoFe_2O_4 và [74].

Từ nghiên cứu tổng quan cho thấy composite graphene/polymer là nhóm vật liệu điện cực tiềm năng, hứa hẹn những ứng dụng hiệu quả trong lĩnh vực chế tạo siêu tụ điện và cảm biến điện hóa tiên tiến. Cho đến nay composite graphene/polymer thường được tổng hợp bằng phương pháp dung dịch và tạo màng mỏng bằng kỹ thuật phủ nhỏ giọt (drop casting), phủ quay ly tâm (spin-coating). Công nghệ in 3D mới nổi lên gần đây đã mở ra khả năng chế tạo khuôn mẫu một cách chính xác và dễ dàng hơn rất nhiều. Trong đó kỹ thuật in 3D vẽ mực trực tiếp tỏ ra có triển vọng ứng dụng to lớn trong lĩnh vực chế tạo điện cực màng mỏng composite. Luận án này sẽ tập trung nghiên cứu áp dụng kỹ thuật in 3D DIW để chế tạo màng composite của graphene

oxide dạng khử với một số polymer, sử dụng các tác nhân khử GO khác nhau: hóa học, vật lý, điện hóa, định hướng ứng dụng làm điện cực trong siêu tụ và cảm biến điện hóa.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

- Bột graphite (kích thước hạt 1 μm , độ sạch 99%, độ ẩm < 0,5%,), KMnO_4 , H_2SO_4 98%, H_3PO_4 85%, H_2O_2 là các hóa chất dạng tinh khiết xuất xứ Trung Quốc, sử dụng để tổng hợp GO.
 - Ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), loại tinh khiết của Trung Quốc sử dụng làm chất khử GO.
 - Polyvinyl alcohol (PVA), $M_w = 20.000$, Merck.
 - Các monomer: acrylic acid (loại tinh khiết của Trung Quốc), aniline (Merck), 1,8-diaminonaphthalene (Sigma-Aldrich).
 - Benzophenone (Sigma-Aldrich) dùng làm chất nhạy quang.
 - AgNO_3 (độ tinh khiết 99,9%, Sigma-Aldrich).
 - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, HClO_4 , LiClO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , KCl là các hóa chất tinh khiết của Merck, sử dụng làm chất điện ly.
 - Ethanol, acetone loại tinh khiết của Trung Quốc.
 - Cefepime hydroclorid ($\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_2\text{Cl.HCl.H}_2\text{O}$) độ tinh khiết 99% của Sigma-Aldrich.
- Các sản phẩm thương mại dùng để thử nghiệm phân tích cefepime: Lọ thuốc bột pha tiêm Verapime 1g của hãng Demo S.A Pharmaceutical Industry (Ấn Độ), Cefeme 0,5g và Cefeme 1g của hãng Medochemie LTD-Factory C (cộng hòa Síp).
- Giấy graphite của Xiamen TOB New Energy Technology sử dụng làm vật liệu nền để in màng composite.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Tổng hợp graphene oxide

GO được tổng hợp bằng phương pháp Tour [75]. Chuẩn bị hỗn hợp axit đặc gồm 90 mL H_2SO_4 và 10 mL H_3PO_4 cho vào bình cầu thể tích 250 mL. Cho 1 g graphite vào, khuấy trên máy khuấy từ gia nhiệt (IKA-C) trong 30 phút, làm lạnh hỗn hợp tới 10°C , thêm từ từ 6 g KMnO_4 vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy và đun nóng tới nhiệt độ 70°C , giữ phản ứng trong 3 giờ. Làm nguội bình phản ứng tới nhiệt độ phòng. Thêm 10 mL H_2O_2 10% và khuấy tiếp 30 phút. Pha loãng hỗn hợp bằng nước cất rồi

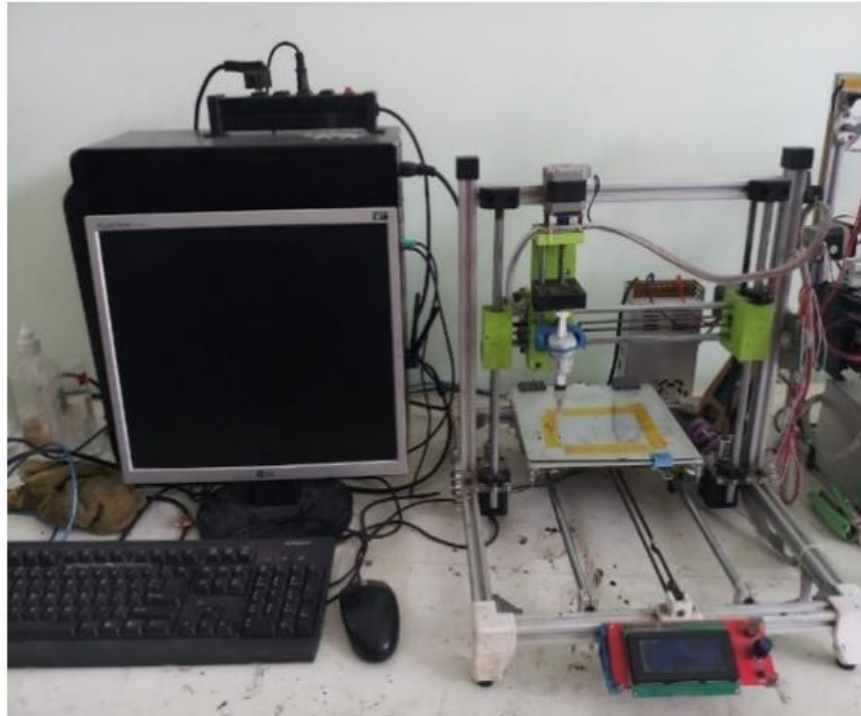
tiến hành li tâm để loại bỏ các chất dư sau phản ứng cho đến khi dịch lọc đạt pH 7, thu được chất rắn GO. Pha loãng với nước cất để tạo mực in GO với các nồng độ khác nhau từ 2 đến 12 mg/mL.

2.2.2. Chế tạo màng in 3D composite của graphene oxide dạng khử (rGO) với polyvinyl alcohol (PVA) sử dụng chất khử ascorbic acid

Chuẩn bị trước các dung dịch GO 8 mg/mL, PVA 4%, ascorbic acid 0,5 M để chế tạo mực in composite. Cho 400 μ l dung dịch PVA 4% vào 20 mL dung dịch GO 8 mg/mL (tỷ lệ PVA so với GO là 10% kl.), khuấy 30 phút. Tiếp tục thêm một lượng ascorbic acid 0,5 M với thể tích thay đổi 90, 180, 270 μ l, tương ứng với các tỷ lệ so với GO là 5, 10, 15% kl., siêu âm 1 giờ trong bể siêu âm S100 (tần số 40 kHz) thu được mực in hỗn hợp GO-ascorbic acid-PVA.

Sau khi lựa chọn hàm lượng ascorbic acid thích hợp, thay đổi hàm lượng PVA so với GO tương ứng là 5, 15, 20% kl.

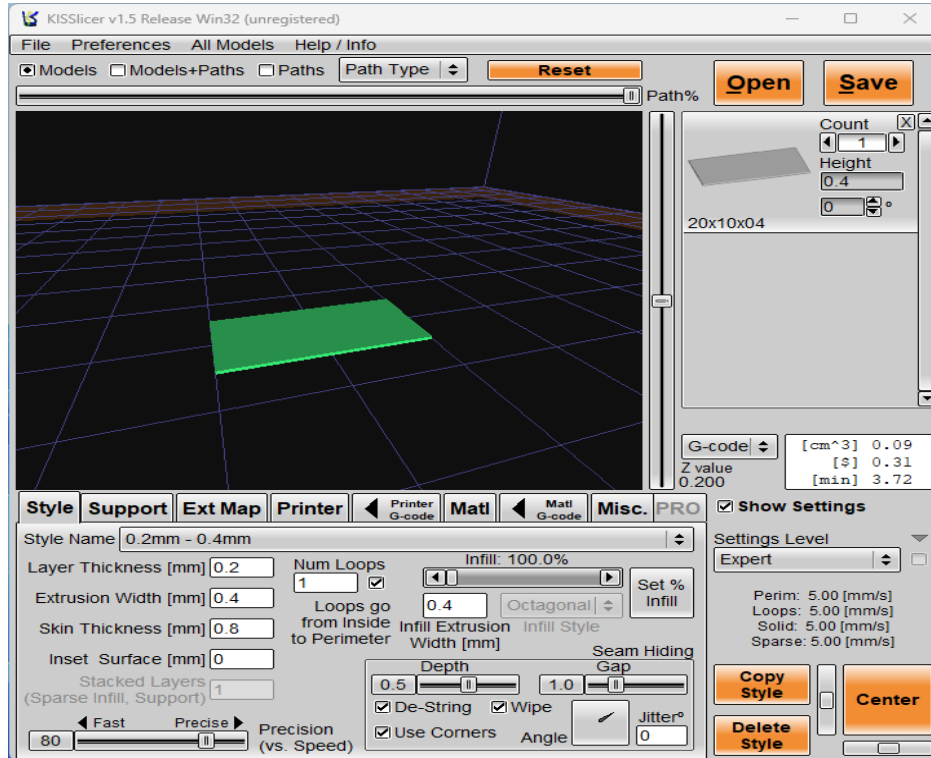
Máy in 3D vẽ mực trực tiếp sử dụng trong luận án (hình 2.1) là thiết bị tự chế tạo tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới (sản phẩm của đề tài cấp Viện Hàn lâm KHCVN).



Hình 2.1. Máy in 3D vẽ mực trực tiếp.

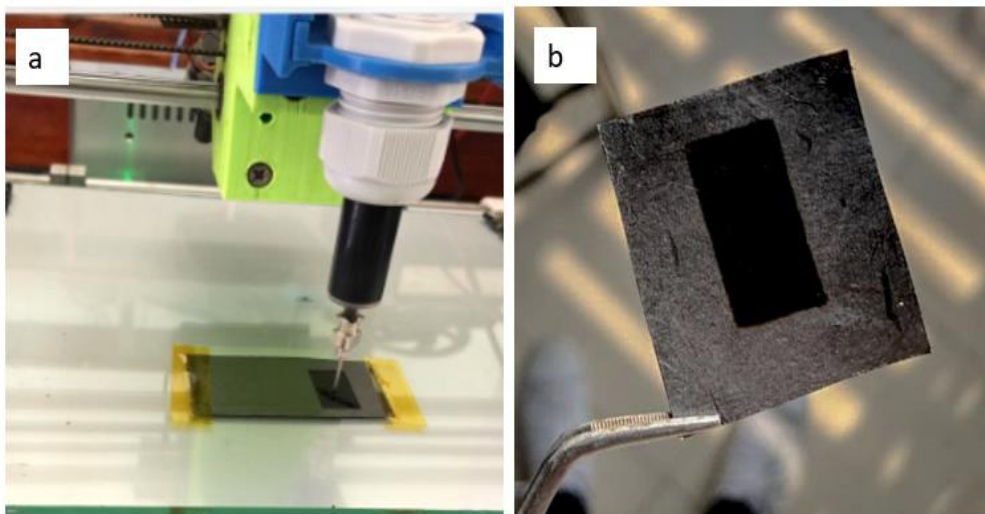
Mẫu in được thiết kế trên phần mềm Solidworks. Mẫu thiết kế sau đó được lưu dưới dạng tập tin .stl để phù hợp cho các phần mềm biên dịch sang g-code để tạo

tập tin gia công cho máy in 3D. Điện cực được thiết kế dưới dạng hình chữ nhật kích thước 1 cm x 2 cm. Các thông số in được thực hiện trên giao diện của phần mềm (hình 2.2): tốc độ in 2 mm/s, độ dày của mỗi lớp mực in 0,2 mm; độ rộng đường in 0,2 mm; nhiệt độ của bàn in là 80°C.



Hình 2.2. Phần mềm cho máy in 3D

Mực in hỗn hợp GO-ascorbic acid-PVA được đưa vào xilanh của máy in. Sau khi in, màng composite được sấy khô trong tủ sấy ở 100°C trong 30 phút (hình 2.3). Màng GO thuần cũng được in để đối chứng.



Hình 2.3. In màng composite rGO/PVA

2.2.3. Chế tạo màng in 3D composite của rGO với polyacrylic acid sử dụng bức xạ UV

Màng in 3D composite của graphene với polyacrylic acid (PAA) được chế tạo từ mực in hỗn hợp GO và acrylic acid (AA). Bức xạ UV được sử dụng để khử GO đồng thời khâu mạch quang AA thành PAA với sự có mặt của chất khơi mào quang benzophenone [76,77].

Chuẩn bị 20 mL GO nồng độ 8 mg/mL, cho thêm dung dịch AA 1 M với thể tích 110, 220, 330, 440 μ L, tương ứng với AA chiếm 5, 10, 15, 20% kl. so với GO. Thêm benzophenone với hàm lượng bằng 1% kl. so với AA, siêu âm 1 giờ thu được mực in GO/AA.

In màng GO/AA tương tự như trường hợp màng GO/PVA ở mục trên, sau đó tiến hành chiếu bức xạ UV trên thiết bị FUSION UV model F 300S (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới: bước sóng 365 nm, cường độ 250 mW/cm², tốc độ băng chuyền 5 m/phút (thời gian chiếu tương ứng là 1,2 giây). Thời gian chiếu UV được khảo sát 1,2 giây, 3,6 giây và 6 giây.

2.2.4. Chế tạo màng in 3D composite của rGO với polyaniline biến tính MnO₂ sử dụng kỹ thuật điện hóa

Chế tạo màng rGO/PANi

Màng in 3D composite rGO/PANi được chế tạo từ mực in hỗn hợp GO và monomer ANi. Sau đó áp dụng kỹ thuật điện hóa để khử GO thành rGO và ANi trùng hợp thành PANi.

Chuẩn bị 20 mL GO nồng độ 8 mg/mL, cho thêm monomer ANi vào với tỷ lệ GO:ANi thay đổi: 2:1; 1:1; 1:2. Siêu âm để phân tán hỗn hợp trong 1 giờ, thu được mực in GO/ANi.

In màng composite GO/ANi sau đó xử lý điện hóa trong dung dịch H₂SO₄ 0,1 M theo 2 bước:

- Khử GO thành rGO, bằng cách áp thế ở -0,8 V (theo điện cực calomen-SCE) [65,78]. Thời gian áp thế được khảo sát trong khoảng từ 10 đến 40 giây.
- Trùng hợp ANi bằng phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ trong khoảng từ -0,4 V đến +0,95 V, tốc độ 50 mV/s, 10 vòng quét thế [79,80].

Quá trình điện hóa được thực hiện trên thiết bị Biologic VSP-300 với bình điện hóa 3 điện cực:

- Điện cực làm việc (WE) là màng in GO/PANi, diện tích làm việc 1 cm².
- Điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa (SCE).
- Điện cực đối (CE) là một tấm lưới platin.

Biến tính màng rGO/PANi với nano MnO₂

Để tăng cường tính năng tụ, màng rGO/PANi được biến tính với nano MnO₂ bằng phương pháp lắng đọng điện hóa trong dung dịch hỗn hợp chất điện ly H₂SO₄ 0,2 M + KCl 0,5 M có chứa MnSO₄ 50 mM [81]. Kỹ thuật điện hóa sử dụng là áp thế không đổi ở +0,6 V (theo SCE) trong các khoảng thời gian khác nhau: 100, 200, 300 giây. Giá trị điện thế +0,6 V được lựa chọn để phù hợp với tính chất điện hóa của PANi [82]. Màng composite rGO/PANi/MnO₂ sau khi tổng hợp được rửa sạch và để khô trong không khí.

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

Chế tạo màng in đa lớp rGO/P(1,8-DAN)

Khác với ANi, monomer 1,8-DAN hấp phụ mạnh lên GO khi phân tán trong nước, gây ra hiện tượng kết tụ không tạo thành mực in được. Do đó trong phần này composite GO/1,8-DAN được in thành từng lớp riêng rẽ: màng GO được in trước, sau đó đến lớp 1,8-DAN phủ lên trên. Tiếp theo, màng GO/1,8-DAN được xử lý điện hóa trong dung dịch điện ly HClO₄ 1 M + LiClO₄ 0,1 M theo hai bước:

- Khử GO thành rGO, bằng cách áp thế ở -0,8 V trong 30 giây.
- Trùng hợp P(1,8-DAN) bằng phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ trong khoảng từ -0,15 V ÷ +0,95 V, 10 vòng quét thế, tốc độ quét 50 mV/s, [83].

Biến tính màng rGO/P(1,8-DAN) với nano Ag

Trong luận án này màng rGO/P(1,8-DAN) được thử nghiệm ứng dụng làm cảm biến điện hóa phát hiện cefepime. Để tăng cường độ nhạy và độ ổn định của cảm biến, màng rGO/P(1,8-DAN) được biến tính với nano Ag bằng cách nhúng vào dung dịch AgNO₃ 0,01 M, trong 30 phút trong bóng tối, tại điện thế mạch hở, sau đó khử Ag⁺ về Ag⁰ trong dung dịch HClO₄ 0,1 M bằng cách áp thế -0,3 V trong 30 giây [84]. Màng composite rGO/P(1,8-DAN)/Ag sau khi tổng hợp được rửa sạch và để khô tự nhiên trong không khí.

2.3. Phương pháp đặc trưng vật liệu

2.3.1. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, viết tắt là FT-IR) là phương pháp cung cấp thông tin về cấu trúc phân tử nhanh, không đòi hỏi các phương pháp tính toán phức tạp. Phương pháp này dựa trên nguyên lý: các hợp chất hóa học có khả năng hấp thụ chọn lọc bức xạ hồng ngoại (2.500 – 16.000 nm). Sau khi hấp thụ bức xạ hồng ngoại, các phân tử của các hợp chất hóa học dao động làm thay đổi momen lưỡng cực của phân tử với nhiều tần số dao động và xuất hiện dải phổ hấp thụ gọi là phổ hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Các đám phổ khác nhau có mặt trong phổ hồng ngoại tương ứng với các nhóm chức đặc trưng và các liên kết có trong phân tử. Thiết bị FT-IR có ưu điểm độ nhạy, độ chính xác cao, tốc độ đo đạc và xử lý số liệu nhanh chóng. Dựa vào phổ IR có thể nhận biết được các chất, các thành phần hóa học của vật liệu bằng cách xác định nhóm chức, các liên kết hóa học.

Trong luận án này, cấu trúc hóa học của vật liệu được phân tích phổ FT-IR trên thiết bị Nicolet iS10 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện HLKHAVN. Các mẫu dạng bột được tạo viên nén sử dụng KBr, mẫu màng tổng hợp trên điện cực được phân tích theo kỹ thuật phản xạ toàn phần (ATR).

2.3.2. Phương pháp phổ tán xạ Raman

Phổ Raman là một kỹ thuật quang phổ dựa trên hiện tượng tán xạ ánh sáng đơn sắc, thường là laser trong vùng nhìn thấy, hồng ngoại gần và cực tím. Ánh sáng laser đơn sắc với năng lượng $h\nu_0$ kích thích phân tử và biến đổi dao động lưỡng cực của chúng. Trong chùm tia tán xạ, ngoài các tia có tần số ν_0 bằng tần số của tia kích thích còn có các tia có tần số nhỏ hơn ($\nu_0 - \nu_d$) hay lớn hơn ($\nu_0 + \nu_d$) tần số ν_0 . Các tia tán xạ có tần số $\nu_0 \pm \nu_d$ được gọi là tán xạ Raman. Vạch ($\nu_0 - \nu_d$) được gọi là vạch Stokes và vạch ($\nu_0 + \nu_d$) gọi là vạch phản Stokes. Nguyên nhân xuất hiện tia Raman là do tương tác của các tia sáng kích thích với các phân tử làm biến dạng tuần hoàn lớp vỏ electron của các nguyên tử trong phân tử và dẫn đến làm dao động các hạt nhân nguyên tử với tần số ν_0 .

Trong luận án này, các phân tích phổ tán xạ Raman được thực hiện bởi hệ thống quang phổ Raman (Horiba Scientific LabRAM HR Evolution) tại Trường Đại

học Sư phạm Hà Nội, với nguồn kích thích laser là He-Ne bước sóng 532 nm.

2.3.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-Ray Diffraction - XRD) được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu sự sắp xếp nguyên tử trong tinh thể của chất rắn. Kỹ thuật này được thực hiện bằng cách chiếu một chùm tia X vào mẫu rồi phân tích chùm tia tán xạ. Hiện tượng này xảy ra trên lớp vỏ điện tử của các nguyên tử. Các nguyên tử trở thành các tâm phát sóng cầu, các sóng này sẽ giao thoa với nhau. Cấu trúc tinh thể sẽ quyết định vị trí hình học cũng như cường độ của các cực đại giao thoa. Đại lượng góc tán xạ phụ thuộc vào bước sóng của tia X, hướng tinh thể và khoảng cách các mặt phẳng nguyên tử, do đó có thể đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu.

Trong luận án này, cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích nhiễu xạ tia X trên máy D8 Advance tại Khoa hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, với bức xạ Cu-K α , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, góc quét 2θ thay đổi từ $10 \div 70^\circ$, tốc độ $0,03^\circ/\text{s}$.

2.3.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM)

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope-SEM) được sử dụng để xác định hình dạng và cấu trúc bề mặt của vật liệu. Nguyên tắc cơ bản của phương pháp là dùng chùm điện tử để tạo ảnh của mẫu nghiên cứu, ảnh đó khi đến màn huỳnh quang có thể đạt độ phóng đại rất lớn từ nghìn đến hàng chục nghìn lần. Chùm điện tử được tạo ra từ catot qua hai tụ quang sẽ được hội tụ lên mẫu nghiên cứu. Mỗi điện tử phát xạ qua điện thế gia tốc vào phần thu và biến đổi thành tín hiệu sáng, chúng được khuếch đại đưa vào mạng lưới điều khiển tạo độ sáng trên màn hình. Mỗi điểm trên mẫu nghiên cứu cho một điểm trên màn hình. Ưu điểm của phương pháp SEM là có thể cung cấp thông tin về hình thái, cấu trúc của vật liệu, không đòi hỏi phức tạp trong khâu chuẩn bị mẫu, không phá hủy mẫu, thao tác đơn giản.

Trong luận án này, hình thái cấu trúc của vật liệu được phân tích trên thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) Hitachi S4800 tại Viện Khoa học vật liệu, Viện HLKHAVN.

2.3.5. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X

Phương pháp phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) có thể cung cấp thông tin về thành phần nguyên tố của vật liệu. Kỹ thuật EDX dựa vào việc ghi lại chùm tia X phát ra từ mẫu vật rắn do tương tác với chùm điện tử có năng lượng cao trong kính hiển vi điện tử, qua đó xác định định tính và định lượng các nguyên tố có trên bề mặt mẫu.

Trong luận án này, thành phần các nguyên tố, sự phân bố các nguyên tố trong màng composite graphene/polymer được phân tích bằng phương pháp phổ EDX tích hợp trên máy FE-SEM S4800 tại Viện Khoa học vật liệu, Viện HLKHAVN.

2.3.6. Phương pháp xác định độ nhớt

Các mẫu mực in được đo độ nhớt đặc trưng sử dụng nhớt kế 300 L474 (đường kính $\varphi = 0,3$ mm, hằng số nhớt kế $k = 0,2273$ mm²/s), ở $25 \pm 0,05$ °C. Tiêu chuẩn thử nghiệm: (ASTM D 445). Độ nhớt động lực học (η) được xác định theo công thức:

$$\eta = k \times \rho \times t \quad (2.1)$$

Trong đó:

η là độ nhớt động lực (mPa.s hoặc cP)

k là hằng số nhớt kế (mm²/s²)

ρ là khối lượng riêng của chất lỏng (g/cm³)

t là thời gian chảy (s)

Trong luận án này, độ nhớt động lực học của mực in GO được xác định bằng nhớt kế chảy 300 L474 tại Viện độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga.

2.3.7. Phương pháp xác định thế zeta

Phương pháp đo thế zeta nhằm kiểm tra độ ổn định và khả năng phân tán của hạt dựa trên hiện tượng tán xạ ánh sáng động. Các hạt nano trong dung dịch với điện tích nhất định hút những ion có điện tích trái dấu để tạo thành một điện tích bao quanh hạt. Những ion trên lớp điện tích này lại hấp thụ các ion trái dấu với chúng trong dung dịch hình thành một lớp điện tích kép. Sự hình thành lớp điện tích kép trên bề mặt hạt là nguyên nhân hình thành thế bề mặt (zeta) của các hạt nano trong dung dịch. Thế bề mặt zeta được đo bằng cách áp một điện trường qua hệ phân tán, dưới tác dụng của điện trường, các hạt trong hệ sẽ di

chuyển theo chiều nhất định với vận tốc tỷ lệ với độ lớn của thế zeta. Kích thước hạt và phân bố kích thước hạt là những thông số quan trọng trong việc kiểm tra độ ổn định của các hạt nano. Phép đo thế zeta chính xác trong điều kiện nồng độ hạt thích hợp (từ 0,001 đến 40%) và tối.

Trong luận án này, phương pháp đo thế zeta được sử dụng để đánh giá độ ổn định của mực in. Các mẫu mực in được pha loãng đến nồng độ 0,5 mg/mL, siêu âm 1 giờ và đo thế zeta trên máy DLS 9500 (Nhật Bản), tại viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện HLKHAVN.

2.3.8. Phổ quang điện tử tia X

Phổ quang điện tử tia X (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) cho phép xác định chính xác thành phần các chất có trong mẫu và tỷ lệ cấu tạo của chúng.

Khi chiếu tia X vào mẫu, những electron trên quỹ đạo xoay quanh hạt nhân sẽ nhận được năng lượng từ tia X và trở thành trạng thái electron quang điện. Electron quang điện này có mức năng lượng $E = hv - E_b$. Trong đó hv là năng lượng của tia X, E_b là năng lượng kết hợp của electron trong nguyên tử. Nếu ta giữ nguyên mức năng lượng của tia X không đổi trong quá trình đo thì ta có thể tìm được E_b . Do năng lượng kết hợp của các electron trong nguyên tử là xác định trong mỗi nguyên tố và trạng thái oxy hóa nên biết được nguyên tố nào đang tồn tại trong mẫu. Ưu điểm của phương pháp này là có thể xác định được hầu hết các nguyên tố và trạng thái electron của chúng.

Trong luận án này, nghiên cứu đặc trưng nguyên tố trên bề mặt vật liệu được thực hiện trên máy quang phổ điện tử tia X (XPS) Alpha 110 (Thermo Fischer Scientific), sử dụng nguồn phát tia X với bia Al- α ($hv = 1486,7$ eV), năng lượng hoạt động 20 eV, tại trường Đại học Tohoku, Nhật Bản.

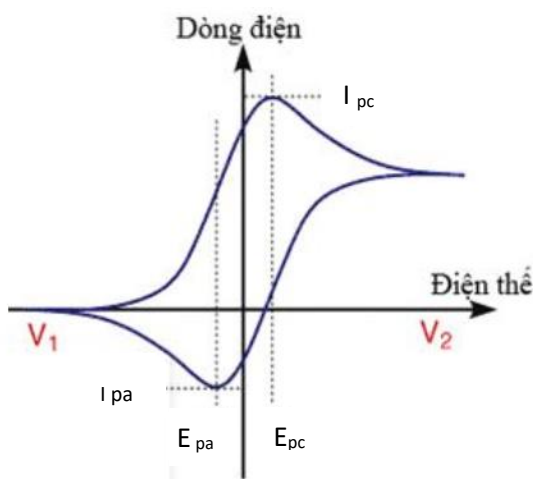
2.3.9. Các phương pháp điện hóa

Các phương pháp phân tích điện hóa được sử dụng bao gồm phương pháp vôn-ampe vòng, vôn ampe xung vi phân, thế tĩnh, phóng-nạp dòng tĩnh giới hạn thế... là nhóm phương pháp phân tích điện hóa chỉ mối quan hệ giữa dòng điện và điện thế. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa dòng điện và điện thế có hình dạng phụ thuộc vào quá trình phản ứng của các chất trên điện cực làm việc. Tất cả các phép đo điện hóa được thực hiện trên máy đo điện hóa nhiều kênh Biologic VSP-300 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới

Phương pháp vôn-ampe vòng (Cyclic Voltametry - CV)

Nguyên lí cơ bản của phương pháp là áp đặt một điện thế thay đổi tuyến tính vào điện cực làm việc. Điện thế được quét tuyến tính theo thời gian với tốc độ không đổi $v = dE/dt$, từ V_1 đến V_2 và ngược lại tạo thành chu kỳ khép kín. Dòng điện phản hồi đo được các đặc trưng của hệ đo và được ghi lại như một hàm của điện thế, qua đó thiết lập phổ $E(V) - I(A)$.

Theo hướng anot hay catot có thể quan sát được các pic tương ứng với quá trình oxy hóa khử của chất ban đầu và chất trung gian được tạo thành. Với hệ thuận nghịch, nghiên cứu đồ thị sự phụ thuộc của điện thế và dòng điện có dạng như hình 2.4.



Hình 2.4. Đường vôn-ampe vòng trong trường hợp có chất hoạt động điện hóa và phản ứng xảy ra thuận nghịch

Trong đó, I_{pa} , I_{pc} là cường độ dòng anot và dòng catot E_{pa} và E_{pc} là điện thế ứng với dòng anot và dòng catot. Trong điện cực thông thường, chiều cao pic (I_p) tỷ lệ thuận với nồng độ và căn bậc hai của tốc độ quét thế theo phương trình Randles-Sevcik [85]:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) \times n^{3/2} \times S \times D^{1/2} \times C_i \times v^{1/2} \quad (2.2)$$

Trong đó:

n là số điện tử tham gia phản ứng

v là tốc độ quét thế (V/s)

S là diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (cm^2)

C_i là nồng độ chất điện hoạt (mol/l)

D là hệ số khuếch tán (cm^2/s)

Trong luận án, phương pháp CV được áp dụng để xác định diện tích hiệu dụng S của vật liệu điện cực sử dụng dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, từ đường CV xác định được hệ số k (hệ số góc của đường tuyến tính $I_p - v^{1/2}$) và tính toán S theo phương trình sau:

$$S = \frac{k}{(2,69.10^5) \times n^{3/2} \times D^{1/2} \times C} \quad (2.3)$$

Trong đó: $n = 1$

$$D = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Ngoài ra, phương pháp CV còn được sử dụng để nghiên cứu hoạt tính điện hóa của các hệ điện cực, thực hiện phản ứng trùng hợp PANi, P(1,8-DAN) và giá trị điện dung riêng C_s (theo công thức (2.4) [86]:

$$C_s = \frac{\int_{V_1}^{V_2} I(V) dV}{v(V_2 - V_1)m} \quad (2.4)$$

Trong đó:

C_s là điện dung riêng (F/g)

I là cường độ dòng điện (A),

v là tốc độ quét thế (V/s),

m là khối lượng vật liệu hoạt động (g)

V_1, V_2 là điện thế làm việc của điện cực (V)

Phương pháp thế tĩnh (Chronoamperometry – CA)

Phương pháp thế tĩnh là một kỹ thuật điện hóa, điện cực làm việc được phân cực ở một giá trị điện thế không đổi và đo dòng phản hồi I theo thời gian. Trong luận án này, phương pháp thế tĩnh được dùng để khử GO thành rGO, khử ion Mn^{2+} thành nano MnO_2 lắng đọng trên màng rGO/PANi, và khử ion Ag^+ thành nano Ag^0 phủ trên màng rGO/P(1,8-DAN).

Phương pháp nạp-phóng dòng tĩnh (Galvanostatic Charge-Discharge, GCD)

Phương pháp này dùng để nghiên cứu vật liệu điện cực ứng dụng trong các thiết bị tích trữ điện hóa nạp lại được (ắc quy, tụ điện hóa). Xuất phát từ một thế (thường là thế mạch hở, OCP), đặt vào điện cực làm việc một dòng điện nạp ($I_{\text{nạp}} < 0$) không đổi, các ion M^+ (M: H hoặc Na, K) sẽ xuất hiện trên bề mặt điện cực. Quá

trình diễn ra cho tới khi thế điện cực đạt tới giá trị E_{nap} đặt trước. Tại thời điểm này, áp vào điện cực làm việc dòng điện phóng có dấu ngược với dòng nạp ($I_{\text{phóng}} > 0$), các ion M^+ bị hấp phụ trên điện cực sẽ được giải hấp phụ. Quá trình sẽ diễn ra cho tới khi thế điện cực đạt đến giá trị $E_{\text{phóng}}$ đặt trước. Đường mô tả sự biến thiên của thế điện cực theo thời gian được gọi là đường phóng-nạp. Từ đó, tính được điện lượng trao đổi Q kèm theo quá trình nạp hoặc phóng.

$$Q = I \times \Delta t \quad (2.5)$$

Trong đó: Δt là thời gian phóng hoặc nạp (s)

I là cường độ dòng điện áp vào (A)

Từ giá trị Q có thể tính được điện dung riêng C_s (F/g) theo phép đo GCD theo công thức:

$$C_s = \frac{Q}{\Delta E} = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (2.6)$$

Trong đó: I là cường độ dòng điện (A)

ΔV là cửa sổ điện thế (V)

m là khối lượng của vật liệu phủ điện cực (g)

Trong luận án này, phương pháp GCD được dùng để xác định điện dung riêng, độ bền của của điện cực composite. Khảo sát nạp-phóng cho vật liệu nghiên cứu ở mật độ dòng không đổi từ 1 đến 10 A/g, độ bền của vật liệu được đánh giá sau 5000 chu kỳ nạp-phóng liên tục. Phương pháp GCD được thực hiện trên máy đo điện hóa nhiều kênh Biologic VSP-300.

Phương pháp xung vi phân (Differential Pulse Voltametry, DPV)

Kỹ thuật Von-Ampe xung vi phân (Differential Pulse Voltametry, DPV) là một trong những kỹ thuật phân tích được dùng phổ biến hiện nay. Điện cực được phân cực được phân cực bằng một điện áp một chiều biến thiên tuyến tính, vào mỗi cuối chu kỳ sẽ đặt thêm một xung vuông góc có biên độ không đổi. Tùy theo từng thiết bị mà biên độ xung ΔE có thể thay đổi từ 10-100 mV và bề rộng xung (t_{pulse}) không đổi trong khoảng 30-100 ms được đặt chồng lên mỗi bước thế. Kỹ thuật DPV cho phép loại trừ tối đa ảnh hưởng của dòng tụ điện.

Trong luận án này, phương pháp DPV được dùng để phân tích cefepime sử dụng điện cực in rGO/P(1,8-DAN)/Ag.

2.3.10. Phân tích cefepime

Thử nghiệm xác định cefepime được thực hiện trong bình điện hóa với 50 ml dung dịch đệm PBS 0,1 M. Quá trình phân tích gồm hai giai đoạn:

- Áp thế ở -0,1 V trong 10 giây để làm giàu cefepime.
- Quét DPV từ -0,1 V ÷ +0,3 V, biên độ xung 25 mV, độ rộng xung 50 ms, bước nhảy thế 5 mV, để oxi hóa cefepime.

Từ kết quả đo DPV có thể xác định chiều cao đỉnh pic (ΔI_p). Đường chuẩn được xây dựng là sự phụ thuộc của ΔI_p với nồng độ cefepime.

Ứng dụng phân tích cefepime trong mẫu dược phẩm: Hòa tan các mẫu thuốc Verapime 1 g, Cefeme 0,5 g và Cefeme 1 g trong 1000 mL dung dịch đệm PBS (pH 7,4) được dung dịch gốc. Pha loãng dung dịch gốc bằng PBS rồi thực hiện phép đo DPV, nồng độ cefepime được xác định từ đường chuẩn.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

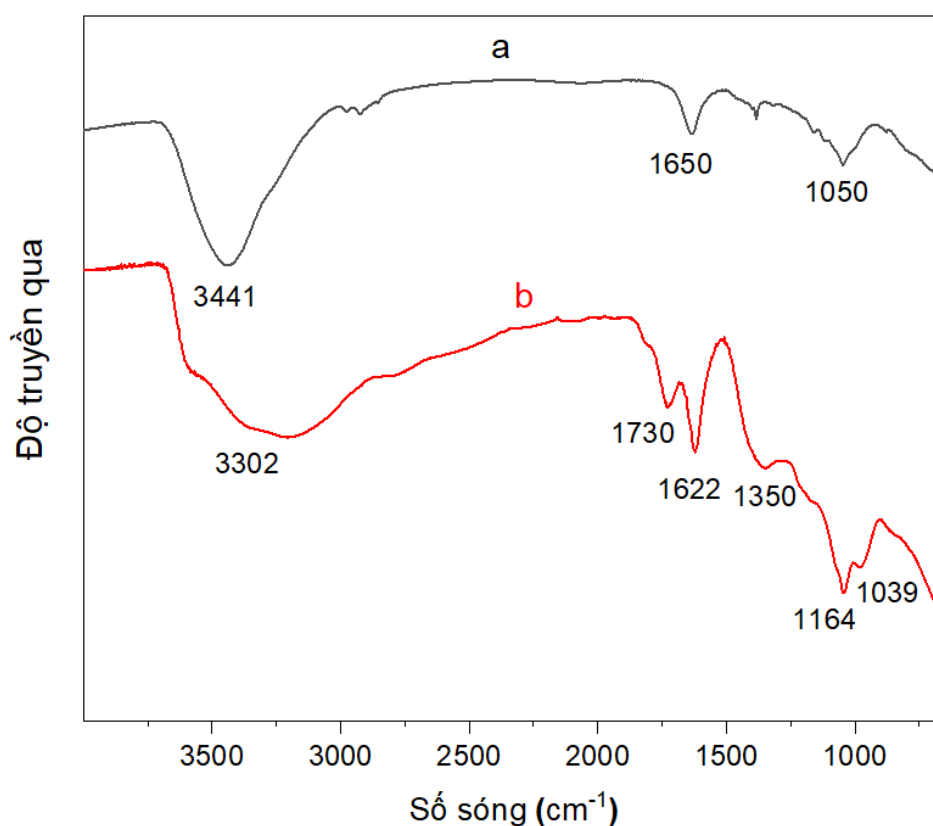
3.1. Nghiên cứu chế tạo mực in graphene oxide

3.1.1. Đặc trưng tính chất của GO

Trong luận án này, graphene oxide (GO) được tổng hợp từ bột graphite theo phương pháp Tour như mô tả trong mục 2.2.1. 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).

3.1.1.1. Phổ hồng ngoại FT-IR

Cấu trúc hóa học của GO được phân tích bằng phổ FT-IR, nguyên liệu đầu-graphite cũng được phân tích đồng thời để đối chứng, kết quả trình bày trên hình 3.1.



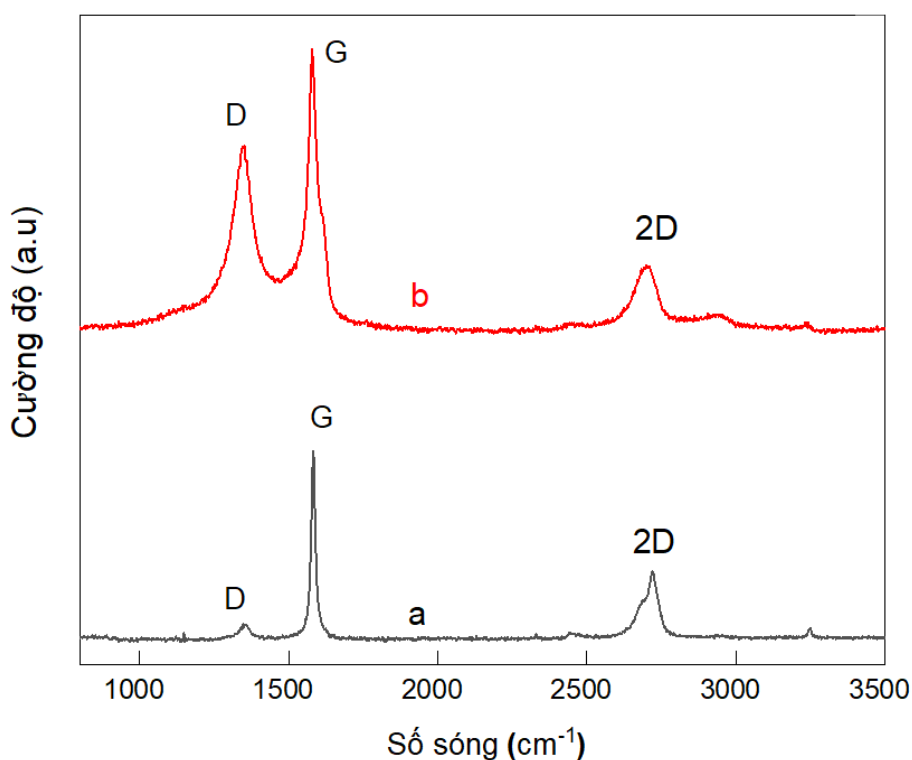
Hình 3.1. Phổ FT-IR của graphite (a) và GO (b)

Quan sát hình 3.1 (đường a) có thể thấy graphite có đỉnh hấp thụ tại 3441 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm -OH, đỉnh hấp thụ tại 1650 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết C=C trong mạng tinh thể cacbon. Đỉnh hấp thụ ở 1050 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết C-C [87]. Trên phổ FT-IR của GO (đường b), quan

sát thấy đỉnh hấp thụ xuất hiện ở 3302 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết O-H. Đỉnh hấp thụ ở số sóng 1730 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm C=O. Đỉnh hấp thụ mạnh tại 1622 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C=C. Đỉnh hấp thụ tại số sóng 1350 và 1164 cm^{-1} với vân phổ hẹp đặc trưng cho dao động của liên kết C-O-H. Đỉnh hấp thụ ở số sóng 1039 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O-C [88]. Phổ FT-IR đã chứng tỏ quá trình oxy hóa graphite diễn ra thành công.

3.1.1.2. Phổ tán xạ Raman

Cấu trúc hóa học của GO được phân tích bằng phổ tán xạ Raman. Phổ tán xạ Raman của graphite cũng được phân tích đồng thời để đối chứng. Kết quả được trình bày trên hình 3.2.



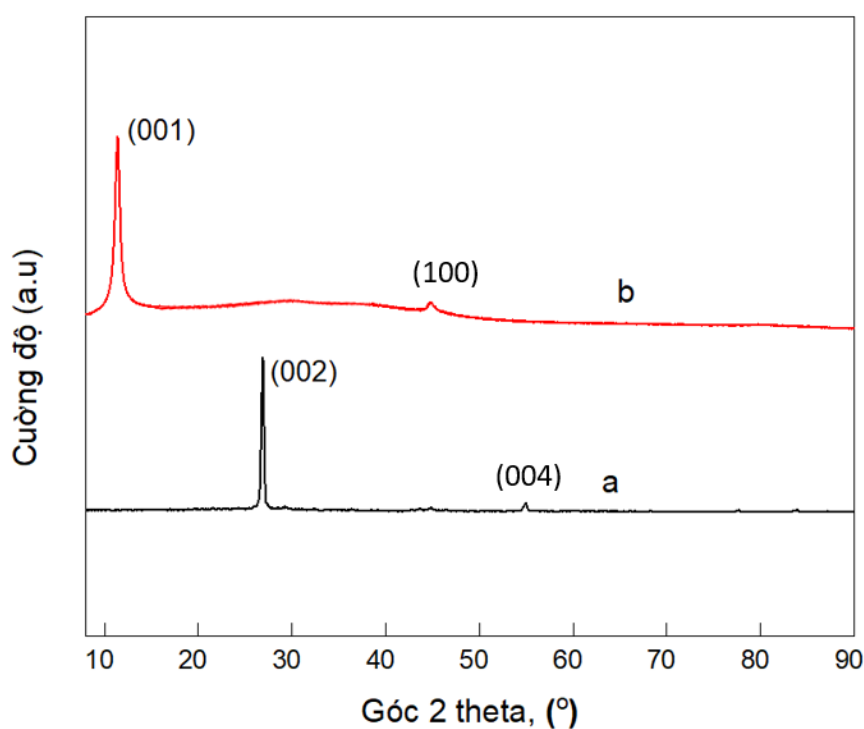
Hình 3.2. Phổ tán xạ Raman của graphite (a) và GO (b)

Kết quả phân tích Raman cho thấy cả graphite và GO đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng D, G và 2D. Đỉnh D ở 1350 cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc bất trật tự hoặc sai hỏng của graphite. Đỉnh G ở 1580 cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc trật tự của mạng graphite. Đỉnh 2D ở 2705 cm^{-1} đặc trưng cho quá trình tán xạ Raman cộng hưởng kép, biểu thị cho sự phân tán của các electron và photon trong ô mạng graphene. Sau quá trình oxy hóa, cường độ pic D tăng mạnh do quá trình oxy hóa làm tăng số lượng liên kết C-sp³ so với liên kết C-sp² [88].

Theo công bố của Bleu và cộng sự [89], tỷ lệ cường độ đỉnh 2D so với đỉnh G (I_{2D}/I_G) liên quan chặt chẽ đến số lớp graphene của vật liệu. Màng graphene đơn lớp có $I_{2D}/I_G > 1,3$, màng graphene hai lớp có I_{2D}/I_G trong khoảng 0,7-2,2, màng graphene ba lớp có I_{2D}/I_G trong khoảng 0,6-0,7, màng graphene 4 lớp có I_{2D}/I_G trong khoảng 0,4-0,6, màng graphene đa lớp (5-10) có $I_{2D}/I_G < 0,4$. Dựa vào kết quả phổ tán xạ Raman trên hình 3.2, tính được tỉ lệ $I_{2D}/I_G = 0,22$, cho thấy GO thu được khoảng 5-10 lớp.

3.1.1.3. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD)

Cấu trúc tinh thể của GO được phân tích bằng giảm nhiễu xạ tia X (XRD), kết quả trình bày trên hình 3.3.



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

Giảm nhiễu xạ XRD của graphite (hình 3.3 a) thể hiện pic ở góc $2\theta = 26,8^\circ$, pic có cường độ thấp ở góc $2\theta = 55,3^\circ$. Đây là các pic đặc trưng của graphite [90]. Trên giảm nhiễu xạ XRD của GO (đường b), xuất hiện pic ở góc $2\theta = 11,4^\circ$. Khoảng cách giữa các lớp graphene có thể tính toán dựa vào phương trình Bragg:

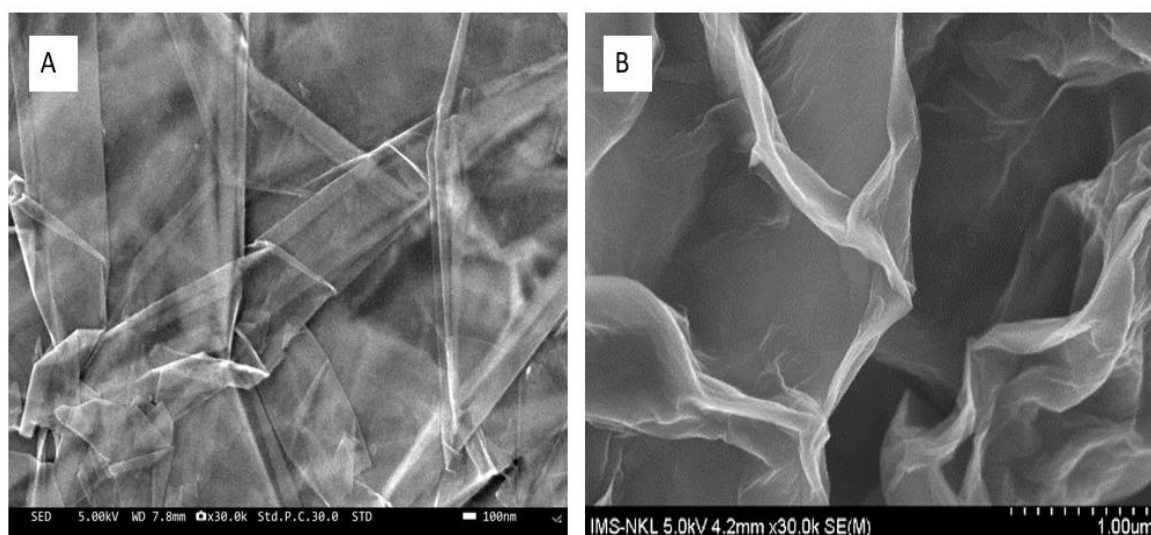
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Trong đó, d là khoảng cách giữa các mặt phẳng cacbon (nm); n là bậc phản xạ ($n=1$); λ là bước sóng của tia X ($\lambda = 0,15406$ nm); θ là góc Bragg (độ).

Khoảng cách lớp GO xác định được là 0,78 nm, trong graphite là 0,34 nm. Như vậy quá trình oxy hóa graphite đã diễn ra thành công.

3.1.1.4. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM)

Hình thái cấu trúc của GO được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), graphite cũng được phân tích để đối chứng, kết quả trình bày trên hình 3.4.



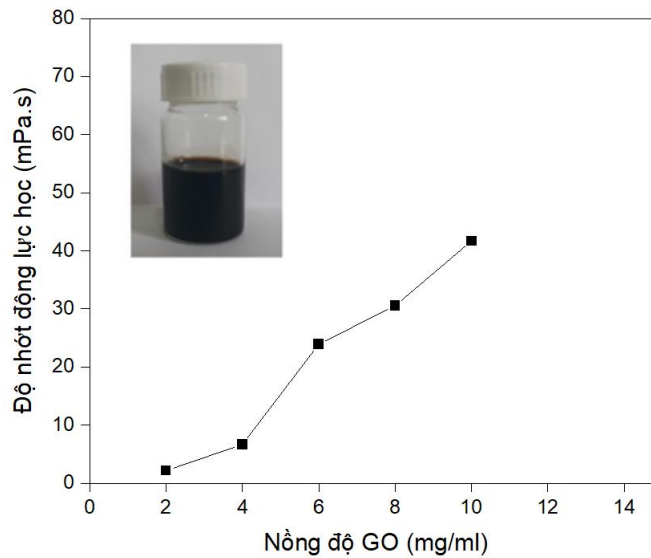
Hình 3.4. Ảnh FE-SEM với độ phóng đại 30 000 lần của graphite (A) và GO (B)

Quan sát hình 3.4A nhận thấy graphite có cấu trúc dạng lớp với nhiều tấm graphite xếp chồng lên nhau, hình 3.4B cho thấy GO tổng hợp được 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

Độ nhớt là thông số quan trọng của mực in 3D, ảnh hưởng đến quá trình in cũng như chất lượng đường in. Khi độ nhớt quá cao, mực không chảy và không in được [91]. Trong luận án này, mực in GO được chuẩn bị với các nồng độ khác nhau từ 2 mg/mL đến 12 mg/mL và xác định độ nhớt động lực học, sử dụng nhớt kế mao quản ở 25°C. Kết quả được trình bày trong hình 3.5.

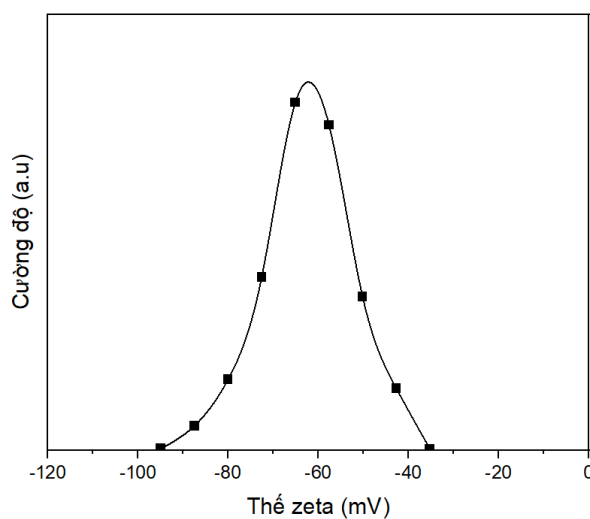


Hình 3.5. Độ nhớt động lực học của mực GO ở 25°C

Đặc tính chảy rất quan trọng để hình thành giọt mực. Các loại mực nói chung cần có độ nhớt thấp từ 4-30 mPa.s để tạo ra dòng chảy liên tục giữa các giọt mực [91]. Kết quả thể hiện trên hình 3.5 cho thấy độ nhớt động lực học tăng chậm khi nồng độ GO tăng từ 2 mg/mL đến 4 mg/mL. Độ nhớt của mực in thấp (nồng độ GO 2 mg/mL) các đường in không sắc nét. Khi nồng độ GO 12 mg/mL, mực không có tính chảy, không in được. Nồng độ GO lựa chọn để làm mực in trong luận án này là 8 mg/mL tương ứng với độ nhớt động lực học 30,6 mPa.s.

3.1.2.2. Khảo sát thế zeta

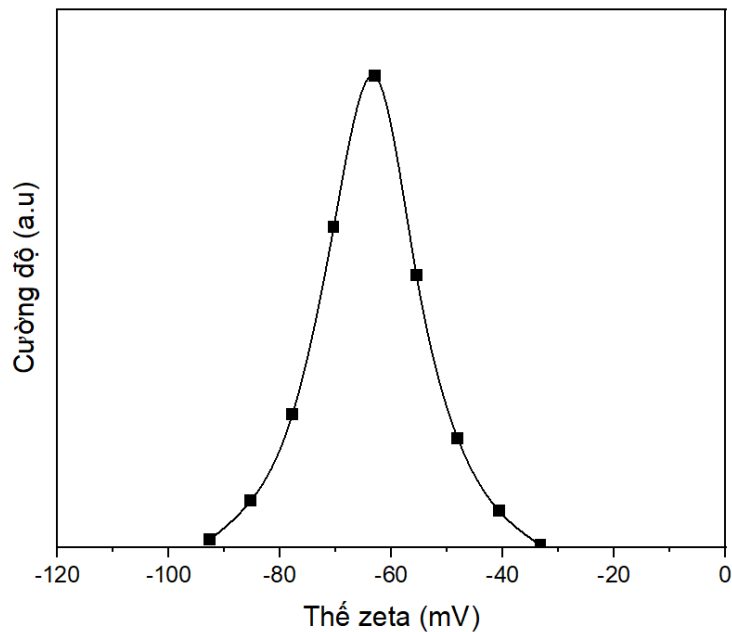
Thế zeta là thông số quan trọng để đánh giá độ ổn định của mực in. Trong luận án này, giá trị thế zeta của mực GO (pH =7) ở 25 °C được xác định trên thiết bị phân tích kích thước hạt DLS 9500 và thể hiện trên hình 3.6.



Hình 3.6. Giá trị thế zeta của mực in GO

Từ hình 3.6 cho thấy thế zeta của GO đạt -65 mV, do sự tồn tại của các nhóm chức OH, COOH mang điện tích âm trên bề mặt, với giá trị này thì lực đẩy giữa các hạt GO khá lớn, hệ có tính ổn định tốt. Một số tài liệu công bố thế zeta của GO đo được thấp hơn so với kết quả của luận án: -48 mV [92] và -33 mV [93]. Có thể phương pháp sử dụng gel GO trực tiếp ngay sau khi tổng hợp (không sấy khô) đã tạo cho hệ huyền phù của mực in có độ ổn định cao hơn.

Hình 3.7 trình bày kết quả xác định thế zeta của GO sau 2 tháng, giá trị hầu như không thay đổi (-63 mV).



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

Tóm tắt kết quả phần 3.1:

Graphene oxide đã được tổng hợp từ graphite bằng phương pháp oxi hóa hóa học và sử dụng trực tiếp làm mực in 3D. Thế zeta của GO đạt giá trị cao, -65 mV, chứng tỏ hệ mực in có độ ổn định tốt. Kết quả khảo sát độ nhớt cho thấy nồng độ GO thích hợp làm mực in là 8 mg/mL.

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

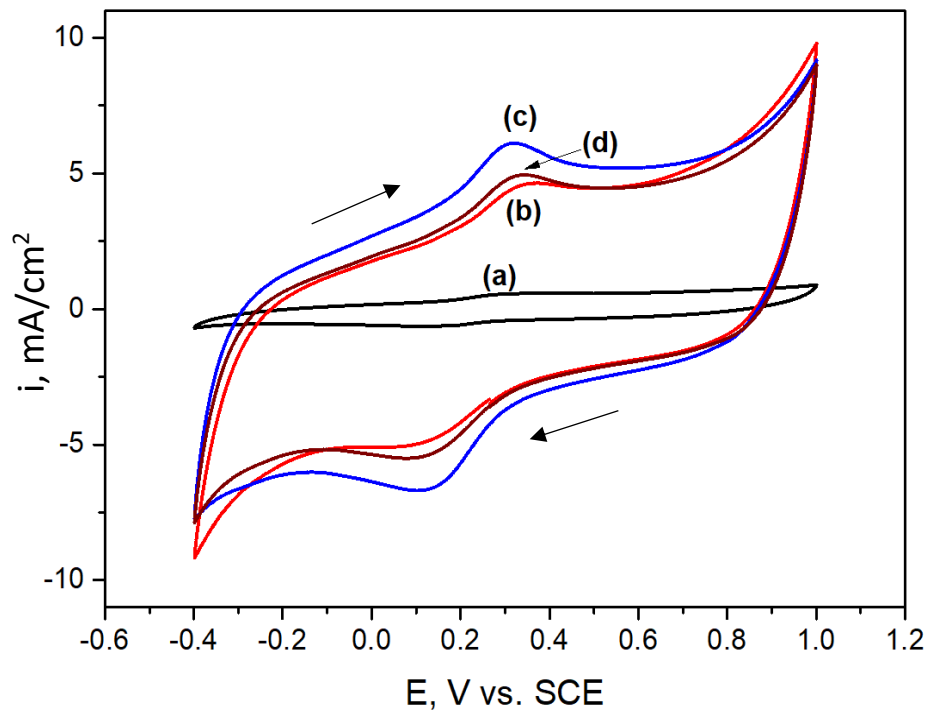
Phần này sẽ trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo màng composite của graphene oxide dạng khử (rGO) với polyvinyl ancol (PVA) và polyacrylic acid (PAA) sử dụng tác nhân khử GO tương ứng là ascorbic acid và bức xạ tử ngoại (UV).

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

Phần này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo composite của rGO với PVA bằng kỹ thuật in 3D từ mực in hỗn hợp GO và PVA sử dụng phụ gia ascorbic acid làm tác nhân khử. Composite rGO/PVA được khảo sát khả năng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện.

3.2.1.1. Khảo sát hàm lượng ascorbic acid

Màng in composite rGO/PVA (PVA chiếm 10% kl. so với GO) với lượng ascorbic acid thay đổi (5, 10, 15% kl. so với GO) được chế tạo bằng phương pháp in 3D (mục 2.2.2). Hoạt tính điện hóa của màng composite rGO/PVA được khảo sát bằng phương pháp CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, khoảng quét thế từ -0,4 ÷ +1,0 V, tốc độ quét thế 50 mV/s. Mẫu không có ascorbic acid cũng được sử dụng để đối chứng. Kết quả trình bày trên hình 3.8.



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

Hình 3.8 thể hiện rõ nét cặp pic oxy hóa khử ở điện thế +0,31/+0,15 V (theo SCE) tương ứng với quá trình oxy hóa khử thuận nghịch của Fe^{2+}/Fe^{3+} trên bề mặt điện cực theo phương trình:



Từ kết quả đo CV xác định được cường độ dòng pic anot (I_{pa}), pic catot (I_{pc}) và khoảng thế giữa đỉnh pic anot và đỉnh pic catot (ΔE_p). Bảng 3.1 trình bày các giá trị I_{pa} , I_{pc} , ΔE_p trong các trường hợp hàm lượng ascorbic acid khác nhau.

Bảng 3.1. Giá trị ΔE_p với các hàm lượng ascorbic acid khác nhau

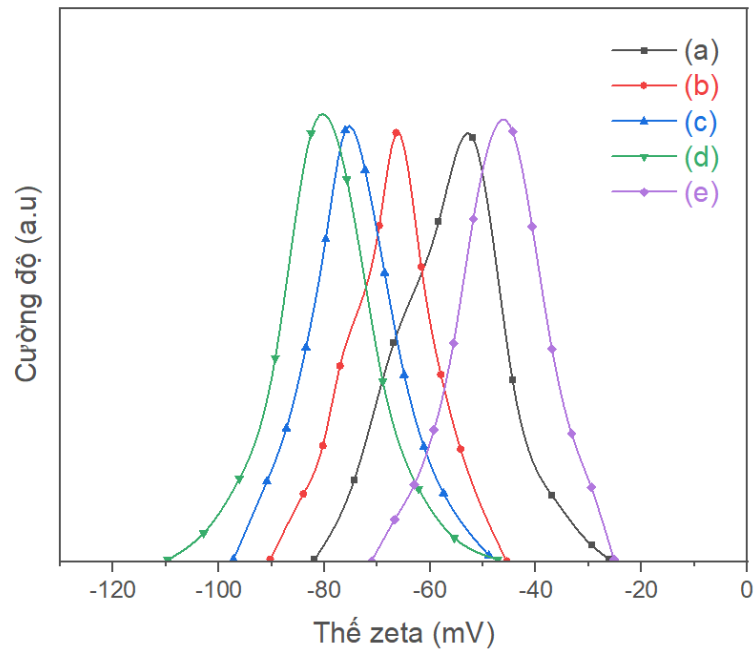
Hàm lượng ascorbic acid (% kl.)	I_{pa} (mA)	I_{pc} (mA)	ΔE_p (V)
0	0,71	-0,85	0,32
5	4,29	-5,05	0,28
10	5,90	-6,18	0,21
15	4,70	-5,45	0,24

Quan sát hình 3.8 cho thấy trong trường hợp không có ascorbic acid (đường a), cặp pic oxi hóa-khử có cường độ rất yếu, màng dẫn điện kém. 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 dòng tăng lên đáng kể. Ta thấy I_{pa} và I_{pc} tăng khi tăng hàm lượng ascorbic acid từ 5 đến 10% kl. Trường hợp lượng ascorbic acid 15% kl., dòng pic lại suy giảm có thể giải thích do ascorbic acid không dẫn điện, với tỷ lệ cao sẽ làm giảm tỷ lệ thành phần dẫn điện của vật liệu, hoạt tính điện hóa giảm.

Giá trị ΔE_p thường được sử dụng để đặc trưng tính chất của vật liệu điện cực, ΔE_p càng nhỏ thì tốc độ di chuyển electron diễn ra càng nhanh. Từ bảng 3.1 ta thấy khi tăng hàm lượng ascorbic acid lên tới 10% kl., giá trị ΔE_p giảm từ 0,32 V xuống còn 0,21 V. Tiếp tục tăng hàm lượng ascorbic acid tới 15% kl., ΔE_p lại tăng lên. ΔE_p đạt giá trị nhỏ nhất với hàm lượng chất khử ascorbic acid là 10% kl., tỷ lệ này được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

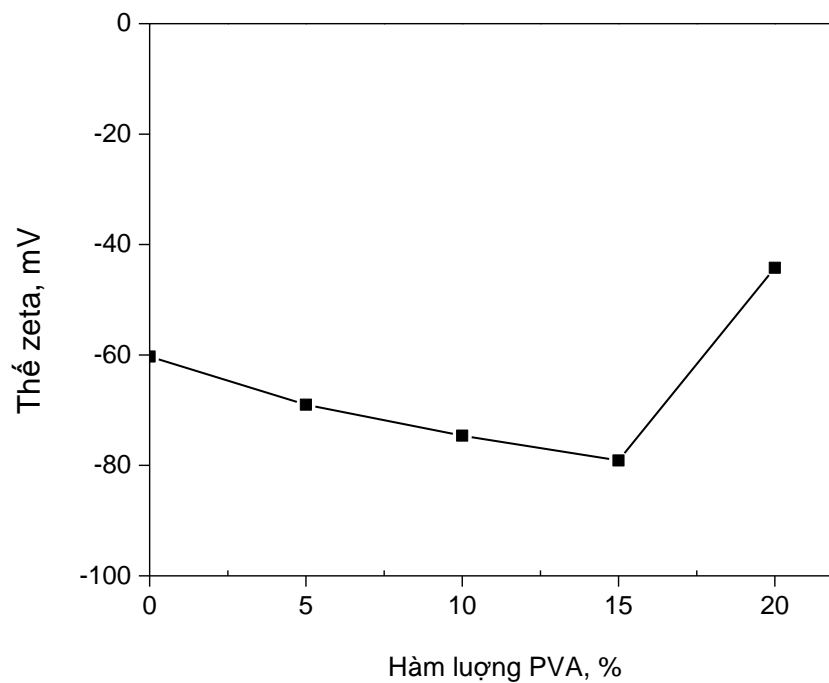
3.2.1.2. Khảo sát hàm lượng PVA

Thành phần PVA có tác dụng cải thiện tính chất cơ học của màng rGO và có thể tăng tính ổn định cho mực in. Trong luận án này, độ ổn định của mực in hỗn hợp GO-ascorbic acid-PVA được khảo sát thông qua giá trị thế zeta. Hình 3.9 biểu diễn kết quả đo thế zeta theo hàm lượng PVA.



Hình 3.9. Thế zeta của mực in GO-ascorbic acid-PVA với hàm lượng PVA thay đổi: 0% (a); 5% (b); 10% (c); 15% (d), 20% (e)

Sự phụ thuộc của thế zeta vào hàm lượng PVA trong mực in được trình bày trên hình 3.10.

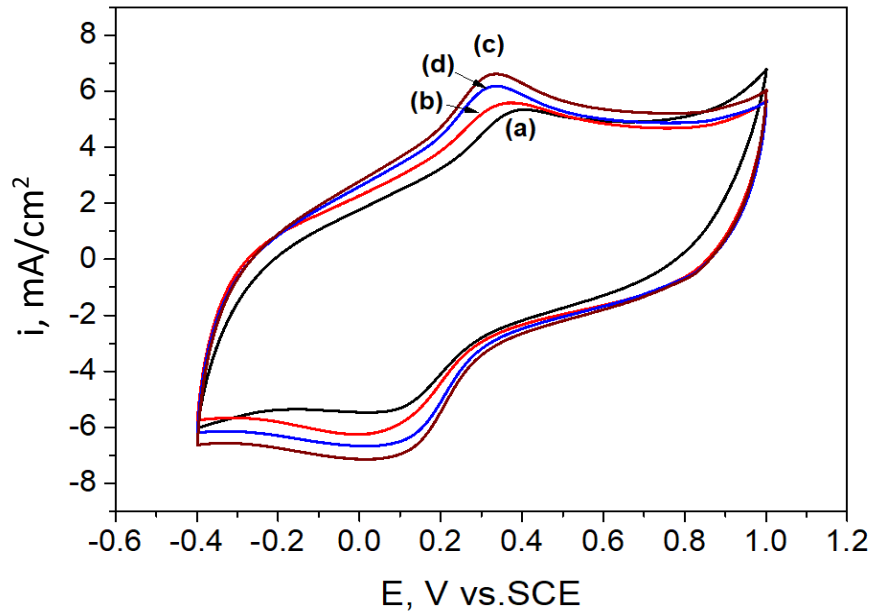


Hình 3.10. Sự phụ thuộc của thế zeta theo hàm lượng PVA

Kết quả trên hình 3.10 đã chỉ rõ cho thêm một lượng nhỏ PVA 5% kl., giá trị tuyệt đối của thế zeta tăng rõ rệt, đạt 69 mV. Trường hợp PVA 15% kl. giá trị tuyệt

đổi thế zeta đo được là 79,1 mV đảm bảo lực đẩy tĩnh điện tốt giữa các hạt keo, mực in có độ ổn định cao. Khi tiếp tục tăng hàm lượng PVA, giá trị tuyệt đối thế zeta có xu hướng giảm, độ ổn định của mực in cũng giảm sút.

Hoạt tính điện hóa của màng composite rGO/PVA với hàm lượng PVA thay đổi từ 5 - 20% kl. được khảo sát bằng phương pháp CV trong dung dịch $[K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, kết quả trình bày trên hình 3.11.



Hình 3.11. Các đường CV ghi trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM của composite rGO/PVA với hàm lượng PVA khác nhau: 5% (a), 10% (b); 15% (c); 20% (d)

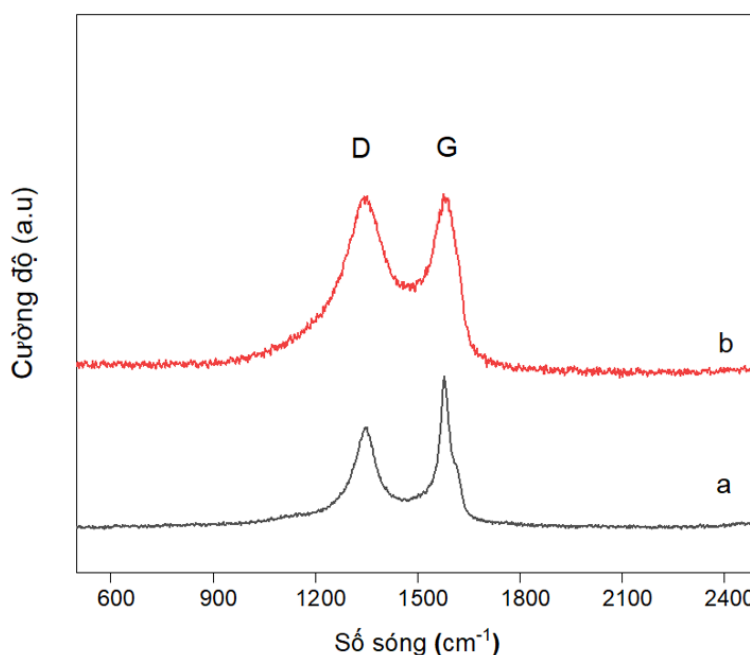
Quan sát hình 3.11 ta thấy cường độ dòng pic oxy hóa khử tăng lên khi hàm lượng PVA tăng từ 5 đến 15% kl. PVA với vai trò như chất tạo màng (binder) có thể gia tăng sự kết dính của rGO và làm tăng nhẹ hoạt tính điện hóa của màng composite. Tuy nhiên vì PVA là thành phần không dẫn điện, nên tiếp tục tăng hàm lượng PVA thì hoạt tính điện hóa sẽ giảm. Với hàm lượng PVA là 20% kl., cường độ dòng pic giảm rõ rệt (đường d). Từ kết quả đo thế zeta và CV, hàm lượng PVA 15% kl. được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.1.3. Đặc trưng tính chất màng composite rGO/PVA

Màng composite rGO/PVA được chế tạo bằng kỹ thuật in 3D với tỉ lệ % khối lượng GO:ascorbic acid:PVA = 100:10:15 và đặc trưng cấu trúc, hình thái, tính chất bằng các phương pháp phổ tán xạ Raman, phổ FT-IR, ảnh FE-SEM.

Phổ tán xạ Raman

Cấu trúc hóa học của màng composite rGO/PVA được phân tích bằng phổ tán xạ Raman, kết quả thể hiện trên hình 3.12.

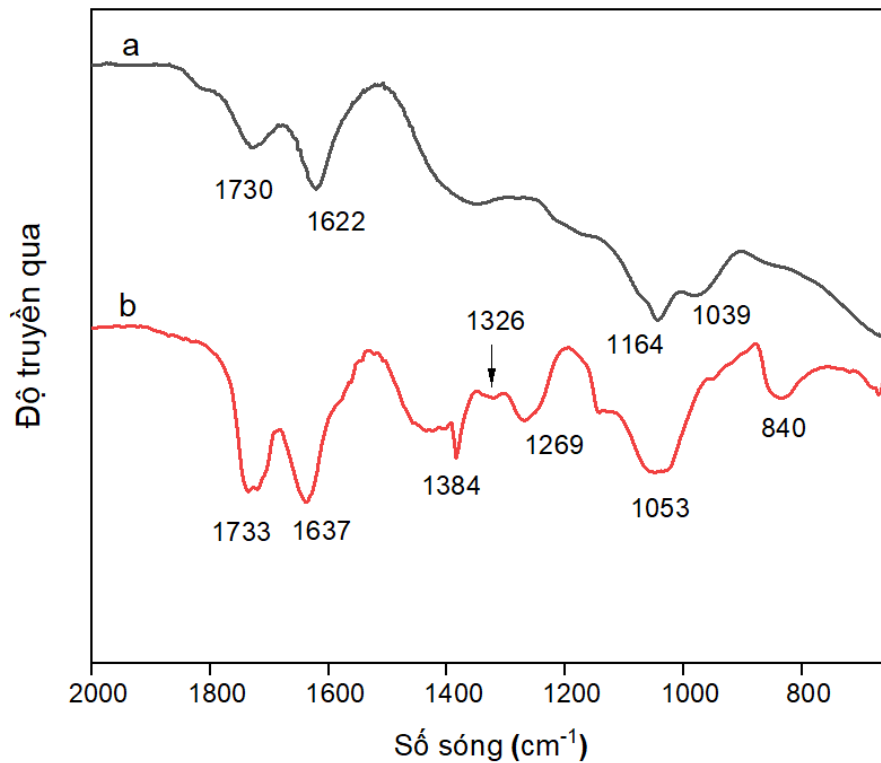


Hình 3.12. Phổ tán xạ Raman của GO (a) và rGO/PVA (b)

Quan sát trên hình 3.12 nhận thấy xuất hiện các đỉnh Raman đặc trưng của graphene, đỉnh D ở 1350 cm^{-1} và đỉnh G ở 1588 cm^{-1} . Tỉ lệ cường độ tương đối của đỉnh D và đỉnh G (I_D/I_G) là 1,02 cao hơn so với GO (0,86). Thông qua giá trị tỷ lệ I_D/I_G có thể đánh giá mức độ sai hỏng trong cấu trúc graphene. Chỉ số I_D/I_G của composite rGO/PVA tăng lên chứng tỏ GO đã được khử thành rGO [94]. Hình 3.12 không thể hiện pic của PVA có thể do lượng PVA quá nhỏ hoặc điều kiện đo chưa thích hợp.

Phổ FTIR-ATR

Cấu trúc hóa học của màng in composite rGO/PVA được phân tích bằng phổ hồng ngoại FTIR-ATR và trình bày trên hình 3.13. GO cũng được phân tích đồng thời để đối chứng.

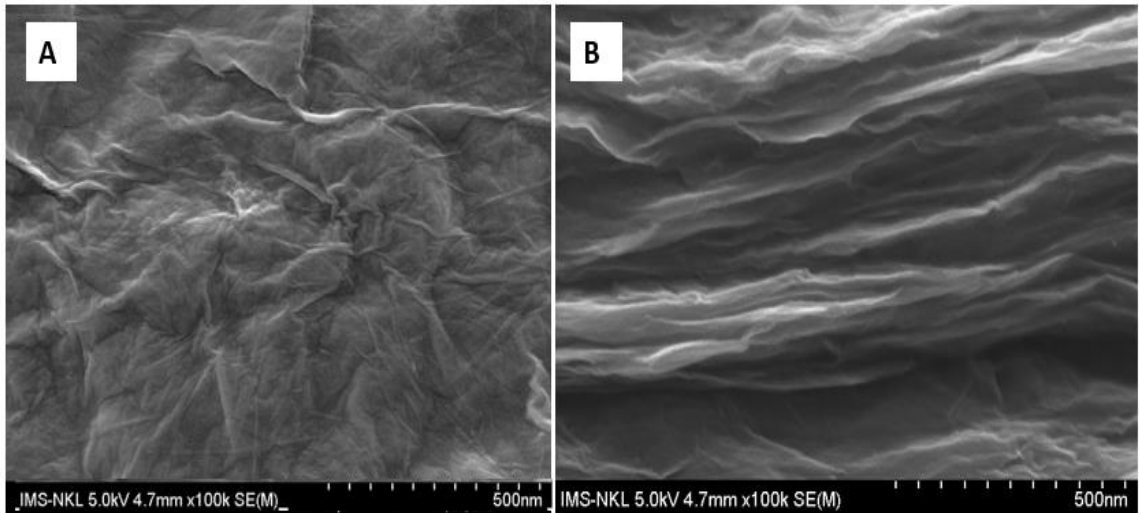


Hình 3.13. Phổ FT-IR của GO (a) và rGO/PVA (b)

Trên phổ hồng ngoại của composite rGO/PVA có thể quan sát thấy sự xuất hiện của các pic hấp thụ đặc trưng của PVA. Pic tại số sóng 1384 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-O-H, pic ở 1326 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết CH/CH₂, pic ở 1269 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O-C, pic ở số sóng 1053 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=O, pic ở 840 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-C [95]. Các pic hấp thụ tại số sóng 1733 cm^{-1} và 1637 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.

Ảnh FE-SEM

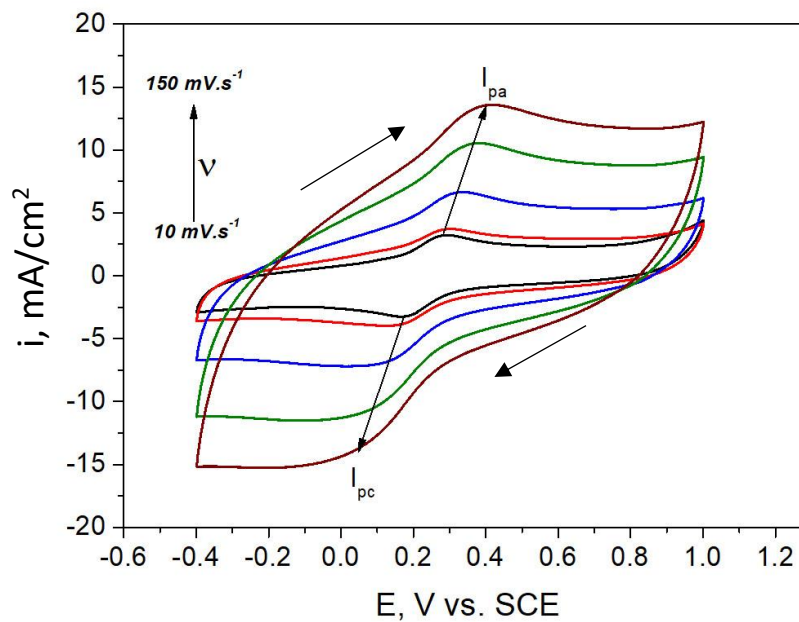
Hình thái cấu trúc của màng composite rGO/PVA được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM). Từ ảnh FE-SEM của bề mặt và mặt cắt của màng trên hình 3.14 có thể thấy màng composite tạo thành có cấu trúc chặt chẽ.



Hình 3.14. Ảnh FE-SEM của màng rGO/PVA: bề mặt (A) và mặt cắt (B)

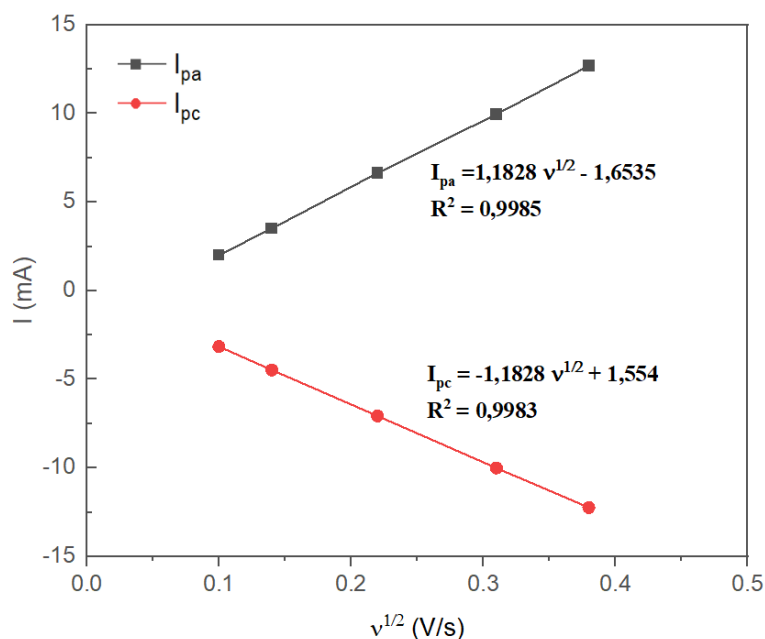
Hoạt tính điện hóa

Hình 3.15 trình bày kết quả đo CV của màng composite rGO/PVA trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5mM với các tốc độ quét thế khác nhau.



Hình 3.15. Đường CV của màng composite rGO/PVA trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM ở các tốc độ quét thế khác nhau

Từ đường CV xác định được giá trị I_{pa} , I_{pc} và biểu diễn sự phụ thuộc của chúng với căn bậc hai của tốc độ quét thế, kết quả trình bày trong hình 3.16.



Hình 3.16. Sự phụ thuộc giữa cường độ dòng pic anot và catot của màng composite rGO/PVA với căn bậc hai tốc độ quét thế

Quan hệ tuyến tính giữa I_{pa} , I_{pc} và $v^{1/2}$ chứng tỏ sự thuận nghịch của phản ứng oxi hóa khử trên bề mặt điện cực.

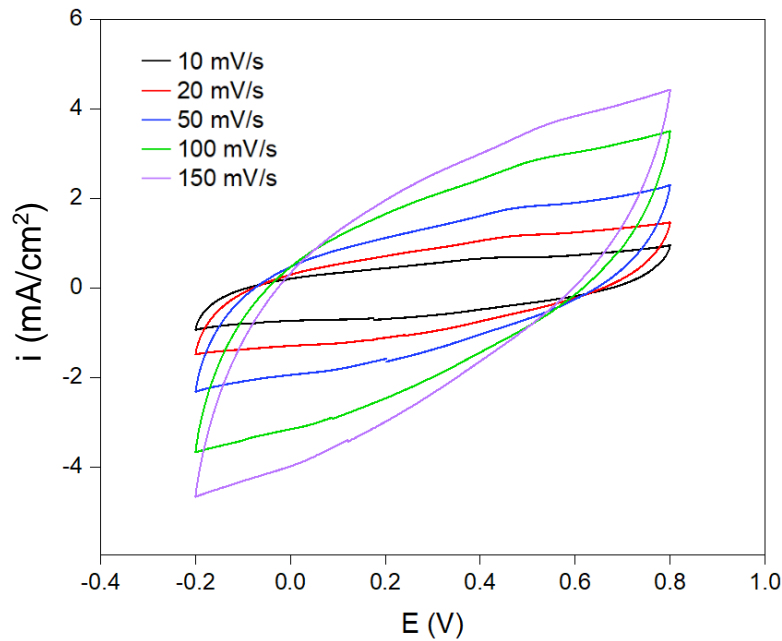
Diện tích hiệu dụng trên bề mặt điện cực cũng được xác định theo phương trình Randles Sevcik (mục 2.3.9). Đối với hệ $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, số điện tử trao đổi $n=1$, $D = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, nồng độ Fe trong dung dịch là 5 mM. Từ kết quả trên hình 3.16 ta tính được giá trị diện tích hiệu dụng của điện cực rGO/PVA như sau:

$$S = \frac{1,1828 \times 10^{-3}}{(2,69 \times 10^5) \times 1^{3/2} \times (7,6 \times 10^{-6})^{1/2} \times 5 \times 10^{-6}} = 0,32 \text{ cm}^2 \quad (3.3)$$

Diện tích hiệu dụng của điện cực rGO/PVA là $0,32 \text{ cm}^2$, chỉ bằng khoảng 1/3 so với diện tích hình học. Như vậy việc sử dụng tác nhân khử ascorbic acid để tạo màng composite dẫn điện rGO/PVA trong trường hợp này không hiệu quả.

3.2.1.4. Khảo sát tính năng tụ điện của màng composite rGO/PVA

Màng composite rGO/PVA được khảo sát tính chất tụ trong dung dịch H_2SO_4 1 M bằng phương pháp CV, khoảng điện thế từ -0,2 V đến +0,8 V, tốc độ quét thế thay đổi từ 10 đến 150 mV/s. Kết quả trình bày trên hình 3.17.



Hình 3.17. Đường CV của màng composite rGO/PVA trong dung dịch H_2SO_4 1M, tốc độ quét thế từ 10 đến 150 mV/s

Đường CV của màng composite rGO/PVA có dạng hình chữ nhật bị biến dạng, là đặc trưng của tụ điện lớp kép của vật liệu có điện trở khá cao [96]. Từ kết quả này có thể xác định được điện dung riêng của vật liệu và trình bày trên bảng 3.2.

Bảng 3.2. 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

Từ kết quả trên bảng 3.3 ta thấy điện dung riêng của composite rGO/PVA khá thấp và giảm dần khi tốc độ quét thế tăng. Ở tốc độ quét thế 10 mV/s, C_s đạt 92 F/g và giảm xuống 65 F/g tại tốc độ quét thế 150 mV/s.

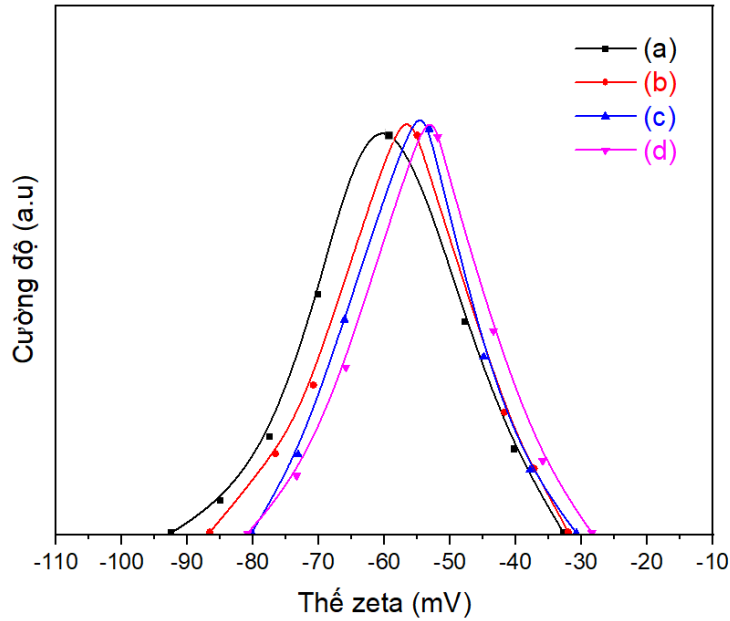
3.2.2. Chế tạo composite rGO/polyacrylic acid sử dụng tác nhân khử UV

Phần này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo composite rGO với polyacrylic acid (PAA) bằng kỹ thuật in 3D từ mực in hỗn hợp GO và acrylic acid (AA), sử dụng bức xạ UV để khử GO đồng thời trùng hợp PAA. Composite rGO/PAA được khảo sát khả năng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện.

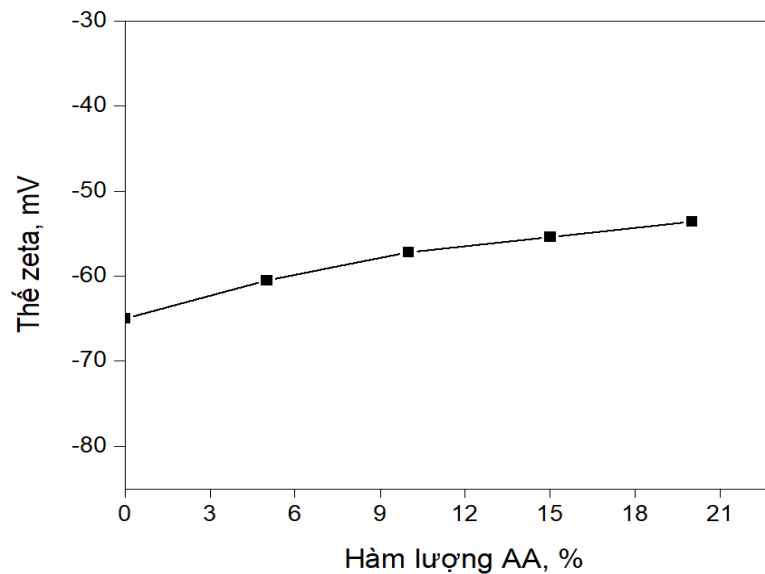
3.2.2.1. Khảo sát thế zeta của hệ GO/AA

Trong luận án này, mực in được chế tạo từ hỗn hợp GO/AA và chất khơi mào

quang benzophenone (BP) (1% kl. so với GO). Hàm lượng AA được thay đổi từ 0 đến 20% kl. để khảo sát thể zeta, kết quả được thể hiện trên hình 3.18.



Hình 3.18. Thể zeta của GO/AA với hàm lượng AA: 5% (a), 10% (b), 15% (c), 20% (d)
Sự phụ thuộc của thể zeta vào hàm lượng AA trong mực in được trình bày trên hình 3.19.

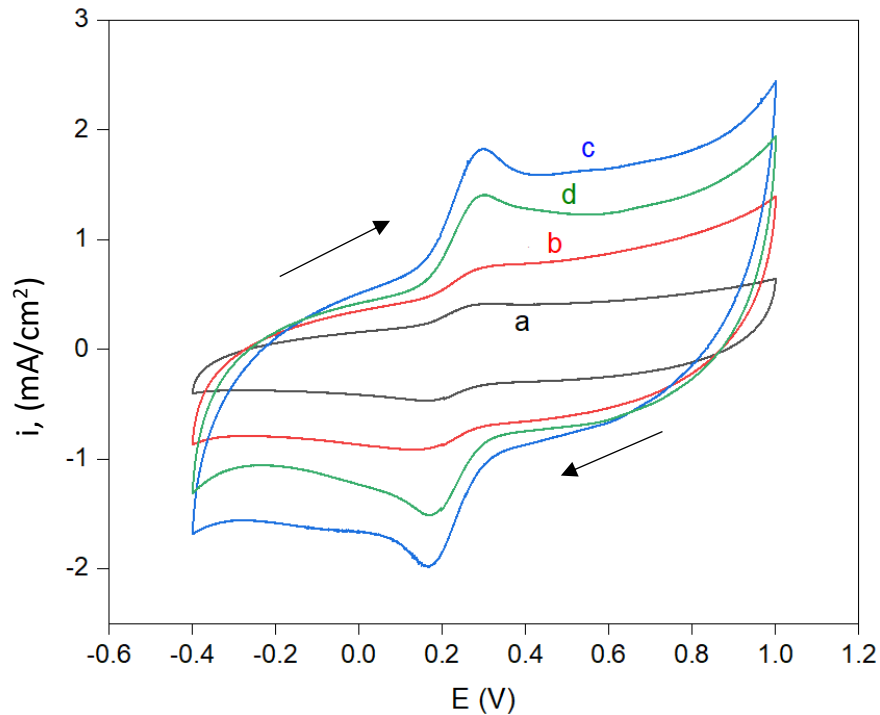


Hình 3.19. Sự phụ thuộc của thể zeta vào hàm lượng AA

Kết quả xác định thể zeta cho thấy AA có xu hướng làm giảm giá trị tuyệt đối của thể zeta của GO. Với hàm lượng AA là 5% kl. thể zeta đạt -60,5 mV, đây vẫn là một giá trị khá cao, đảm bảo tính ổn định tốt cho mực in. Tỷ lệ AA 5% được lựa chọn để chế tạo màng composite.

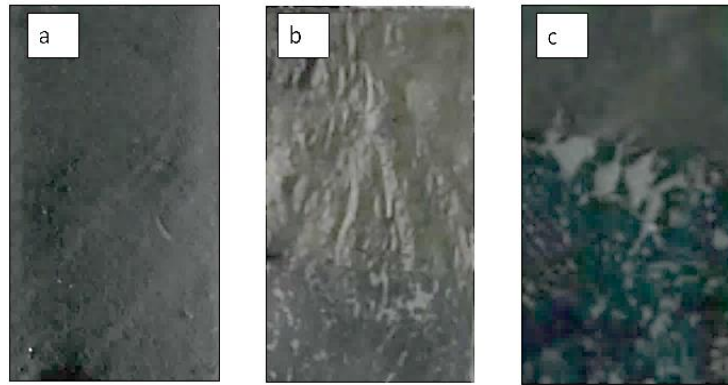
3.2.2.2. Khảo sát thời gian chiếu bức xạ UV

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: 1,2; 3,6 và 6 giây. Dưới tác dụng của bức xạ UV, GO sẽ khử thành rGO và AA sẽ trùng hợp quang hóa thành polymer. Hiệu quả của quá trình này được đánh giá gián tiếp thông qua phép đo phổ CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, tốc độ quét 50 mV/s. Hình 3.20 trình bày kết quả CV của màng composite GO/AA với thời gian chiếu UV khác nhau.



Hình 3.20. Các đường CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM của GO/AA sau khi chiếu UV với thời gian: 0 (a); 1,2 (b); 3,6 (c) và 6 giây (d)

Màng GO/AA khi chưa chiếu UV pic oxy hóa-khử có cường độ yếu và không rõ ràng (đường a). Sau khi chiếu UV, GO khử thành rGO dẫn điện tốt hơn, cặp pic oxy hóa-khử thể hiện rõ nét và cường độ dòng tăng theo thời gian chiếu. Tuy nhiên, trường hợp chiếu UV trong 6 giây (đường d) cường độ dòng điện lại giảm thấp hơn so với trường hợp 3,6 giây (đường c). Lý do là chiếu UV lâu khiến màng composite đã bị rộp, bong ra khỏi lớp nền. Trên hình 3.21 có thể quan sát thấy màng composite sau khi chiếu UV 3,6 vẫn phẳng, bám dính tốt, nhưng khi chiếu 6 giây đã bị phồng rộp. Màng GO thuần cũng được khảo sát để đối chứng, chỉ sau 3,6 giây chiếu đã bị phồng rộp và bong khỏi đế. Như vậy acrylic acid dưới tác dụng của UV và với sự có mặt của chất nhạy quang benzophenone đã trùng hợp thành PAA có tác dụng cải thiện tính bám dính của rGO.



Hình 3.21. Hình ảnh màng composite GO/AA sau khi chiếu UV 3,6 giây (a), 6 giây (b) và màng đối chứng GO sau khi chiếu 3,6 giây (c)

Từ kết quả đo CV trên hình 3.20 có thể được xác định được cường độ dòng pic anot (I_{pa}), pic catot (I_{pc}) và khoảng thế giữa đỉnh pic anot và đỉnh pic catot (ΔE_p). Bảng 3.3 trình bày các giá trị I_{pa} , I_{pc} , ΔE_p xác định được trong các trường hợp chiếu bức xạ UV khác nhau.

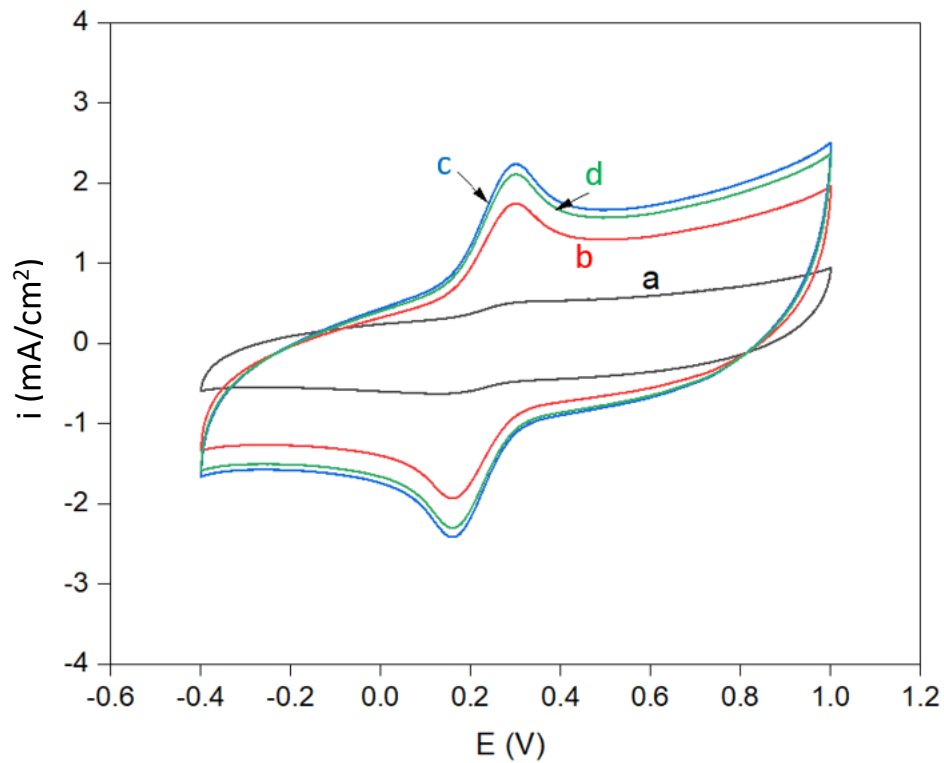
Bảng 3.3. Giá trị I_{pa} , I_{pc} , ΔE_p với thời gian chiếu bức xạ UV từ 0 đến 6 giây

Thời gian chiếu UV (giây)	I_{pa} (mA)	I_{pc} (mA)	ΔE_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

Nhận thấy sau khi chiếu UV giá trị ΔE_p giảm mạnh chứng tỏ hoạt tính điện hóa của vật liệu tăng mạnh. Trường hợp chiếu 3,6 giây, ΔE_p đạt 0,12 V là giá trị khá nhỏ, nhỏ hơn nhiều so với trường hợp khử GO bằng ascorbic acid ($\Delta E_p = 0,21$ V, bảng 3.1). Như vậy, việc dùng phương pháp khử GO bằng bức xạ UV ở đây hiệu quả hơn khử bằng ascorbic acid.

Khảo sát hàm lượng AA

Màng composite GO/AA (AA chiếm 5, 10, 15% kl. so với GO) được chiếu bức xạ UV 3,6 giây. Hoạt tính điện hóa của màng composite rGO/PAA được khảo sát bằng phương pháp CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, tốc độ quét 50 mV/s, kết quả được trình bày trên hình 3.22.



Hình 3.22. Kết quả CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM của màng composite rGO/PAA với hàm lượng AA: 0% (a), 5% (b), 10% (c), 15% (d)

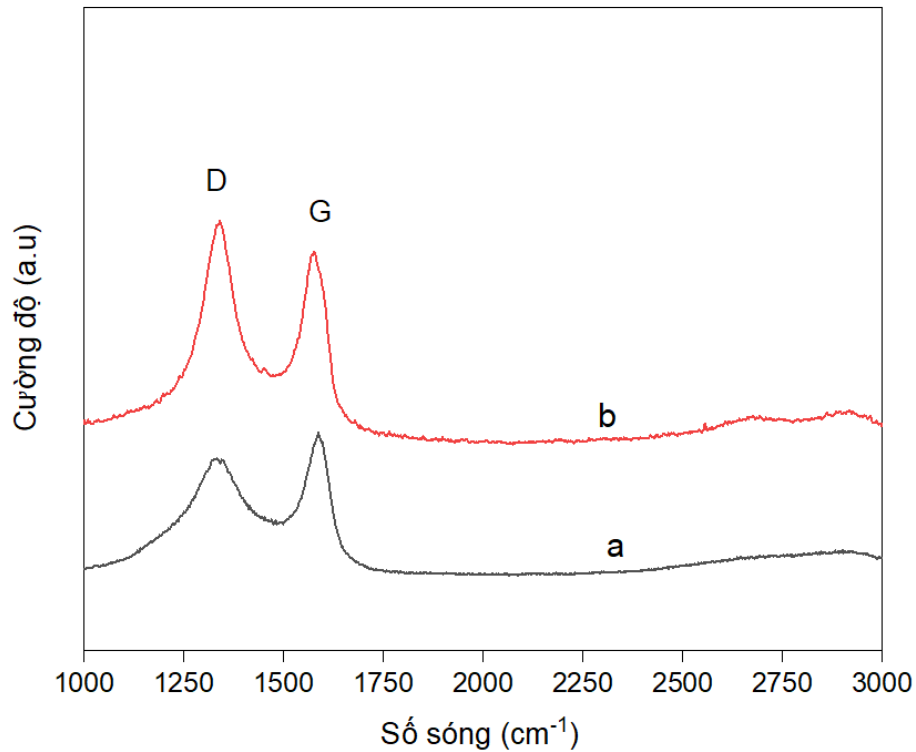
Quan sát hình 3.22 cho thấy trong trường hợp không có AA (đường a), cặp pic oxy hóa khử có cường độ yếu, màng dẫn điện kém. Với sự có mặt của AA chiếm 10% kl., đường cong CV thu được thể hiện cặp pic oxy hóa-khử rõ nét, cường độ dòng điện tăng mạnh. Tương tự như trường hợp composite rGO/PVA, ở đây PAA cũng có vai trò như chất kết dính (binder), gia tăng tính chất cơ cũng như hoạt tính điện của màng rGO. Trường hợp quá nhiều chất kết dính, AA chiếm 15% kl., cường độ dòng điện suy giảm nhẹ do thành phần PAA không dẫn điện. Hàm lượng AA 10% kl. được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.3. Đặc trưng tính chất màng composite rGO/PAA

Màng composite rGO/PAA được chế tạo sử dụng kỹ thuật in 3D, thời gian chiếu bức xạ UV 3,6 giây, hàm lượng AA 10% kl. (so với GO).

3.2.3.1. Phổ tán xạ Raman

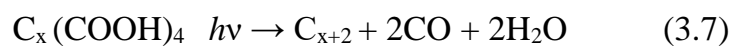
Cấu trúc của màng composite rGO/PAA được phân tích bằng phổ tán xạ Raman. Mẫu GO/AA cũng được phân tích đồng thời để đối chứng, kết quả được trình bày trên hình 3.23.



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

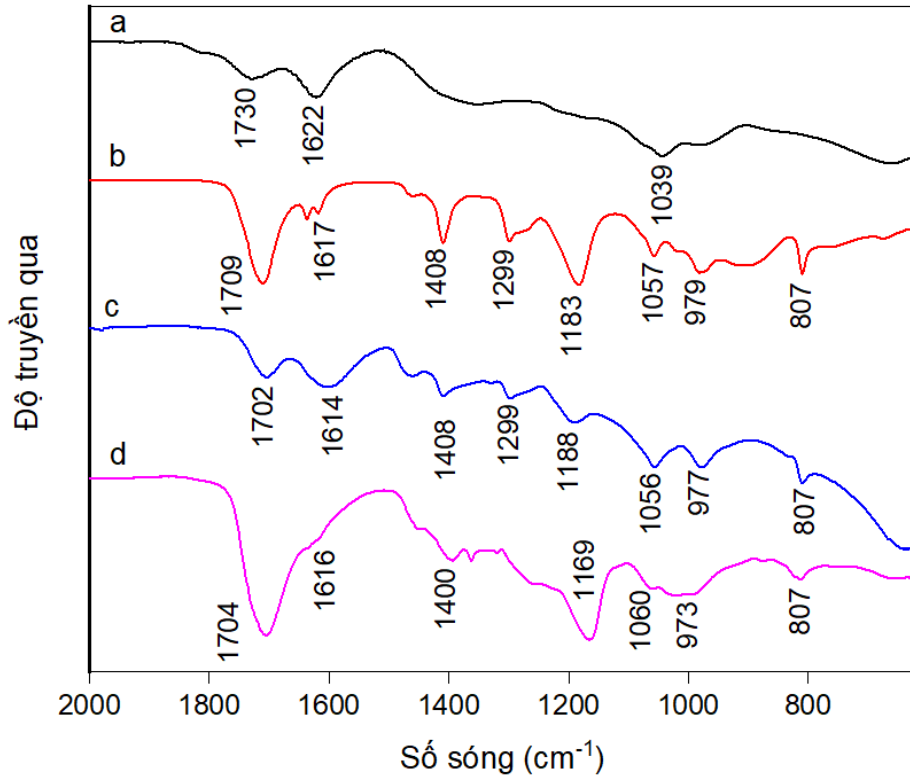
Quan sát trên hình 3.23 nhận thấy xuất hiện các đỉnh đặc trưng của graphene, đỉnh D ở 1348 cm^{-1} , đỉnh G ở 1590 cm^{-1} . Tỷ lệ cường độ tương đối của đỉnh D và đỉnh G (I_D/I_G) của GO/AA là 0,86 (đường a) thấp hơn so với rGO/PAA là 1,18 (đường b) chứng tỏ GO đã được khử thành rGO. Phổ Raman không thể hiện pic của PAA tương tự như trường hợp composite rGO/PVA.

Bề mặt GO tồn tại các nhóm chức chứa oxy như hydroxyl (OH) và epoxy (C_2O) có thể bị loại bỏ bởi bức xạ UV [97]:



3.2.3.2. Phổ FTIR-ATR

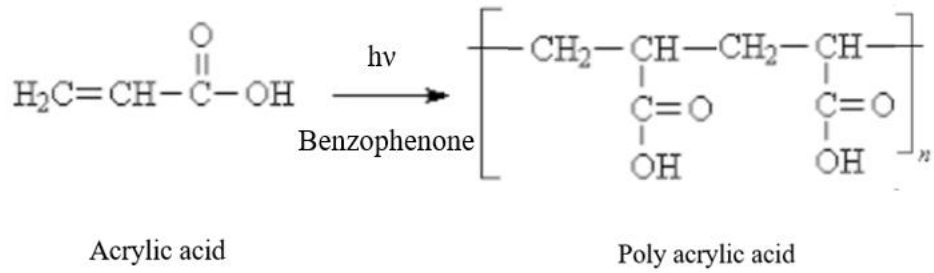
Cấu trúc hóa học của màng composite rGO/PAA được phân tích bằng phổ hồng ngoại ATR. Mẫu GO, AA, GO/AA cũng được phân tích đồng thời để đối chứng, kết quả được trình bày trên hình 3.24.



Hình 3.24. Phổ hồng ngoại của: GO (a), AA (b), màng in composite GO/AA (c) và rGO/PAA (d)

Có thể quan sát thấy trên phổ FTIR-ATR của màng in composite GO/AA xuất hiện các pic hấp thụ đặc trưng của AA: pic tại số sóng 1702 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=O, pic tại 1614 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C, pic ở số sóng 1408 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-O, pic tại 1299 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết O-H ngoài mặt phẳng, pic ở số sóng 1188 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-C, pic ở 1056 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết $-\text{CH}_2$ ngoài mặt phẳng. Ngoài ra, còn quan sát thấy pic ở 977 và 807 cm^{-1} đặc trưng tương ứng cho dao động biến dạng của liên kết $=\text{CH}_2$ và liên kết C-H [98,99].

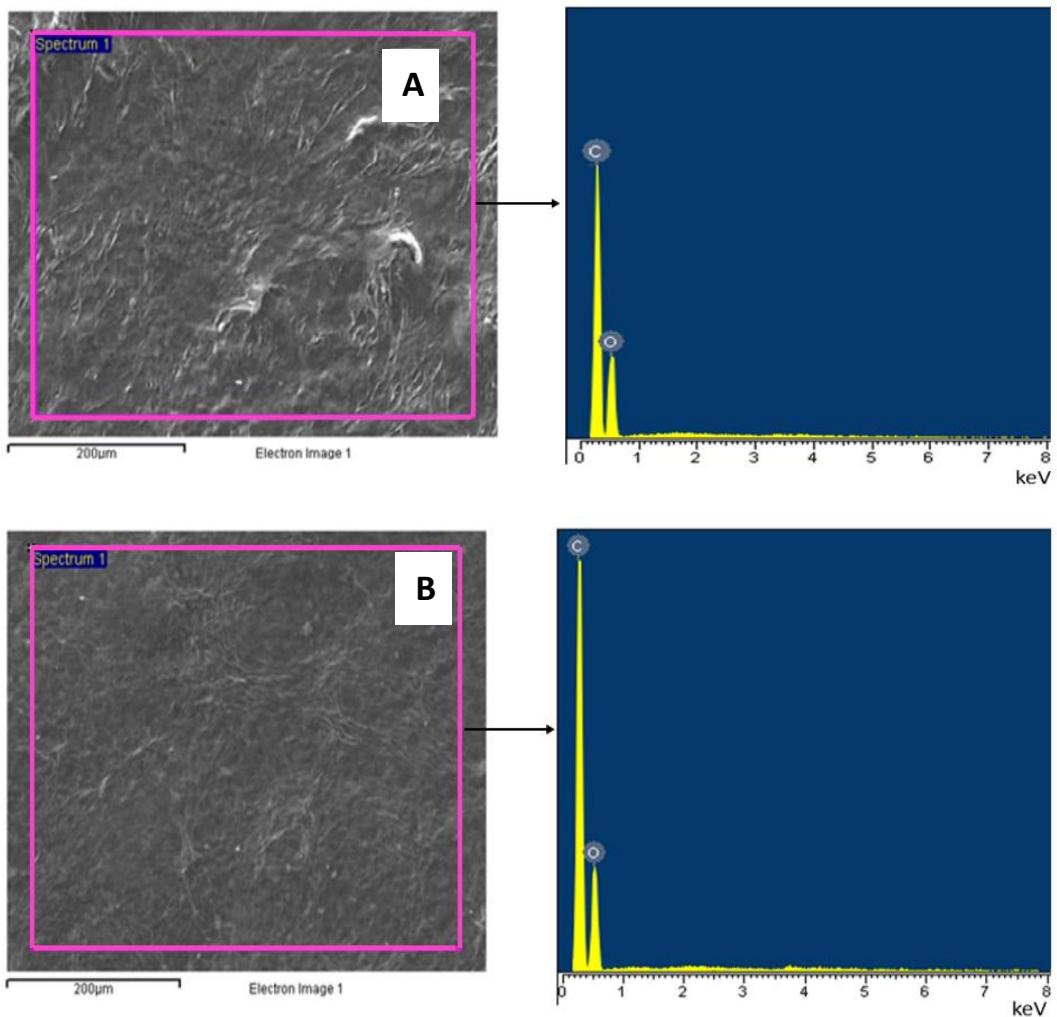
Trên phổ FTIR-ATR của composite rGO/PAA (đường d) quan sát thấy pic hấp thụ tại số sóng 1614 của liên kết C=C trong monomer AA đã dịch chuyển tới số sóng 1616 cm^{-1} và cường độ giảm đi rất nhiều. Pic tại 1188 cm^{-1} của AA đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-C dịch chuyển tới số sóng 1169 cm^{-1} và tăng mạnh về cường độ. Các kết quả này chứng tỏ AA đã trùng hợp quang hóa tạo thành PAA theo sơ đồ biểu diễn trên hình 3.25.



Hình 3.25. Sơ đồ trùng hợp quang hóa PAA

3.2.3.3. Phổ EDX

Thành phần nguyên tố và hình ảnh bề mặt màng composite rGO/PAA được phân tích bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Mẫu composite GO/AA cũng được phân tích để đối chứng, kết quả thể hiện trên hình 3.26.



Hình 3.26. Phổ EDX của composite GO/AA (A) và rGO/PAA (B)

Phổ EDX chỉ ra sự có mặt của C và O với các pic lần lượt xuất hiện tại 0,27 và 0,52 keV. Tỷ lệ phần trăm khối lượng và nguyên tử của các nguyên tố cũng được tính trung bình từ 5 điểm khác nhau và trình bày trên bảng 3.4.

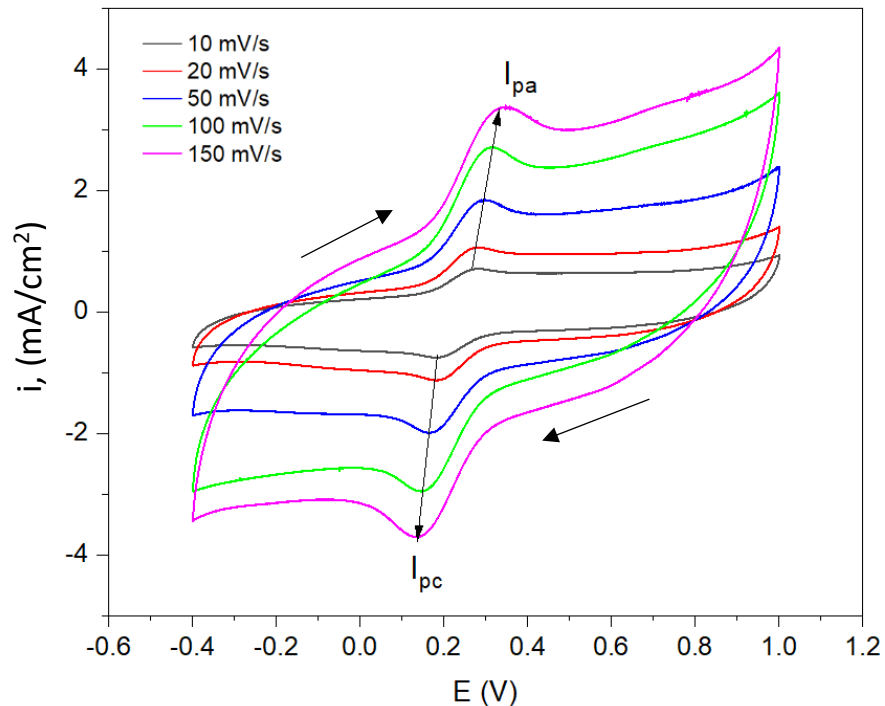
Bảng 3.4. Thành phần nguyên tố của màng in composite GO/AA và rGO/PAA

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 trên bảng 3.4 cho thấy sau khi chiếu UV tỷ lệ nguyên tố O giảm từ 41,86 % xuống 30,1%, chứng tỏ quá trình khử GO đã diễn ra thành công.

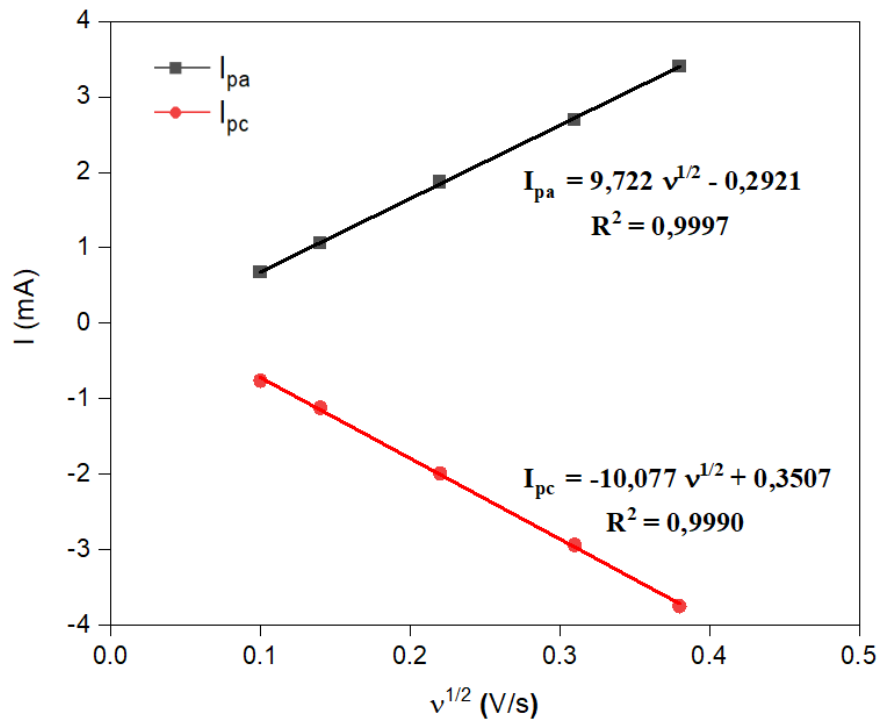
3.2.3.4. Hoạt tính điện hóa

Ảnh hưởng của tốc độ quét thế đến cường độ của pic oxi hóa-khử của hệ $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ trên màng composite rGO/PAA được nghiên cứu và trình bày trên hình 3.27.



Hình 3.27. Kết quả đo CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM của màng composite rGO/PAA với tốc độ quét thay đổi từ 10 đến 150 mV/s

Từ kết quả đo CV, xác định giá trị dòng đỉnh pic I_{pa} , I_{pc} và vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của chúng với căn bậc hai của tốc độ quét, kết quả được trình bày trong hình 3.28.



Hình 3.28. Sự phụ thuộc của I_{pa} và I_{pc} với căn bậc hai của tốc độ quét thể ghi trên màng composite rGO/PAA

Kết quả trên hình 3.28 cho thấy I_{pa} , I_{pc} có quan hệ tuyến tính với căn bậc hai của tốc độ quét, điều này cho thấy quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực là thuận nghịch.

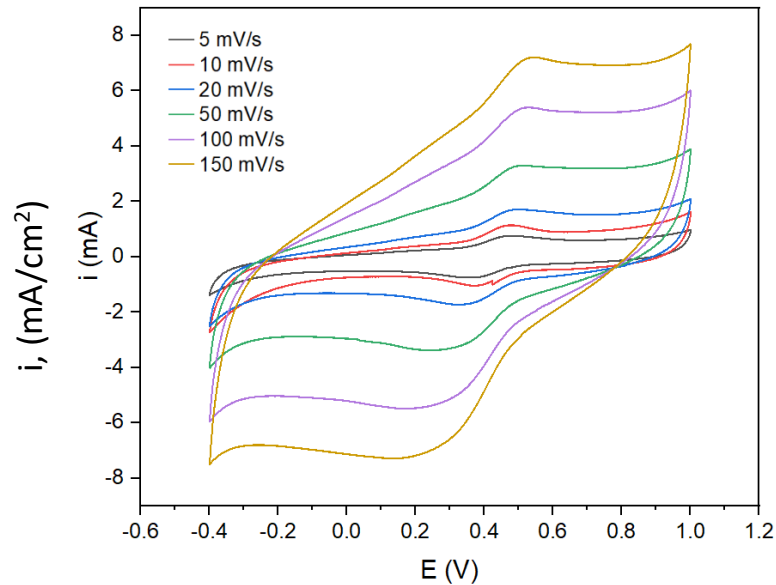
Diện tích hiệu dụng của màng in composite rGO/PAA được xác định theo phương trình Randles-Sevcik như sau:

$$S = \frac{9,72 \times 10^{-3}}{(2,69 \times 10^5) \times 1^{3/2} \times (7,6 \times 10^{-6})^{1/2} \times 10 \times 10^{-6}} = 1,30 \text{ cm}^2 \quad (3.8)$$

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, chứng tỏ điện cực có độ xốp cao. Giá trị cao hơn rất nhiều so với màng rGO/PVA. Bức xạ UV khử GO rất hiệu quả đồng thời tăng độ xốp cho bề mặt vật liệu.

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

Màng composite rGO/PAA được khảo sát tính chất tụ trong dung dịch H_2SO_4 1 M bằng phương pháp CV, khoảng điện thế từ -0,4 đến +1,0 V, tốc độ quét thế thay đổi từ 10 đến 150 mV/s. Kết quả trình bày trên hình 3.29.



Hình 3.29. Kết quả đo CV trong dung dịch H_2SO_4 1 M của điện cực composite rGO/PAA, tốc độ quét từ 10 đến 150 mV/s

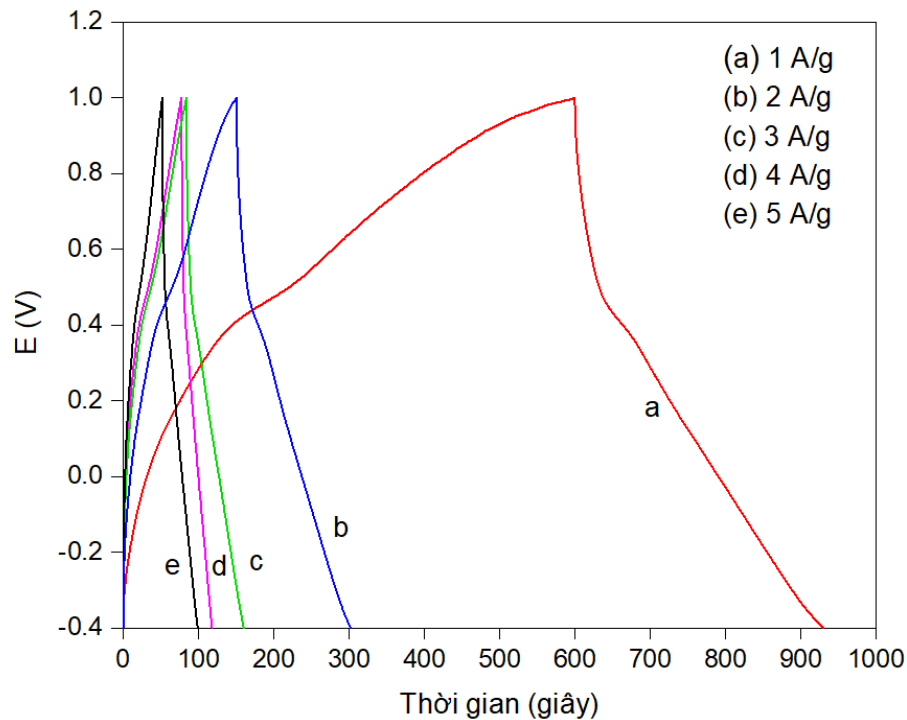
Đường cong CV thu được có dạng đặc trưng cho tụ điện vừa là tụ điện lớp kép vừa giả điện dung. Đường CV vẫn giữ được dạng hình chữ nhật ở tốc độ quét thế cao 150 mV/s. Khi bắt đầu quét thế theo chiều âm từ +1,0 V đến -0,4 V, ion H^+ di chuyển đến bề mặt điện cực, hấp phụ trên bề mặt điện cực và khuếch tán vào các mao quản bên trong vật liệu, hình thành lớp điện kép. Khi quét theo chiều ngược lại, từ -0,4 V đến +1,0 V, ion H^+ được giải hấp và khuếch tán ra khỏi các mao quản. Trên đường CV, quan sát thấy cặp pic oxy hóa khử xuất hiện khoảng +0,5V/+0,3 V (theo SCE) đặc trưng cho phản ứng giả điện dung của nhóm chức cacboxylic trong thành phần của PAA [100]. Điện dung riêng của vật liệu được xác định từ đường CV và thể hiện trên bảng 3.5.

Bảng 3.5. Giá trị C_s của điện cực composite rGO/PAA theo tốc độ quét thế.

Tốc độ quét thế (mV/s)	5	10	20	50	100	150
Điện dung riêng (F/g)	230	205	192	189	175	150

Từ kết quả trên bảng 3.5 có thể nhận thấy điện dung riêng của composite rGO/PAA giảm dần khi tăng tốc độ quét thế. Ở tốc độ quét 5 mV/s, điện dung riêng của vật liệu đạt 230 F/g và giảm còn 150 F/g ở tốc độ quét 150 mV/s. 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.

Kết quả đo nạp-phóng dòng tĩnh của điện cực rGO/PAA theo mật độ dòng từ 1 đến 5 A/g được thể hiện trên hình 3.30.



Hình 3.30. Đường nạp-phóng của điện cực rGO/PAA trong dung dịch H_2SO_4 1 M ở mật độ dòng từ 1 đến 5 A/g

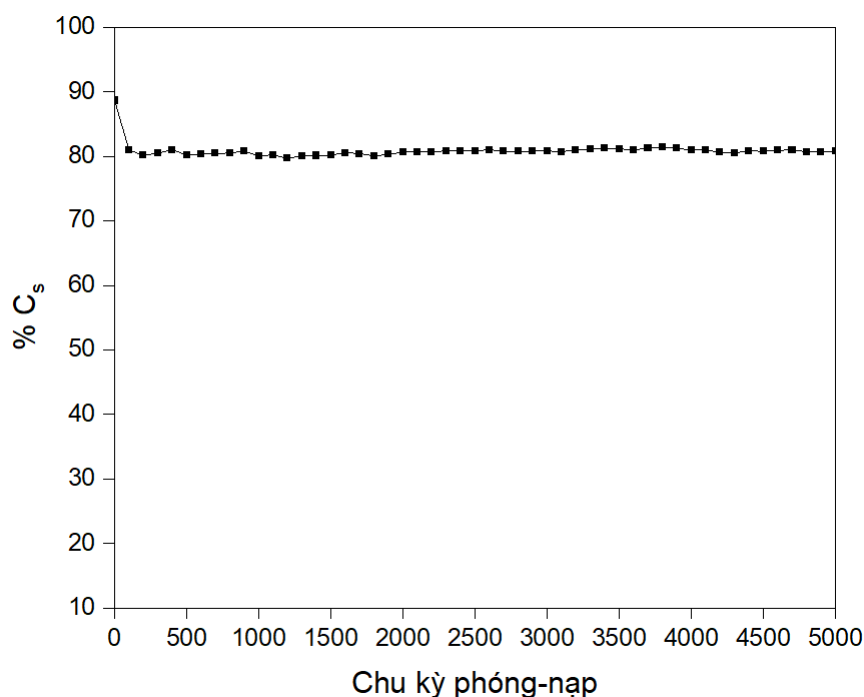
Quan sát trên hình 3.30 nhận thấy đường nạp-phóng của điện cực composite rGO/PAA có dạng đặc trưng của tụ điện lớp kép và một phần của giả tụ điện. Đoạn thẳng tuyến tính đặc trưng cho tụ điện lớp kép, đoạn không tuyến tính đặc trưng cho phản ứng giả điện dung. Điện dung riêng của điện cực composite rGO/PAA ở các mật độ dòng khác nhau được xác định và trình bày trên bảng 3.6.

Bảng 3.6. Giá trị C_s của điện cực composite 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

Ở mật độ dòng thấp 1 A/g, điện dung riêng của điện cực composite rGO/PAA đạt 321 F/g và giảm còn 175 F/g ở mật độ dòng 5 A/g. Khi tăng mật độ dòng, điện dung riêng của điện cực composite giảm. Ở mật độ dòng lớn, các ion chỉ kịp khuếch tán vào lớp mỏng bề mặt ngoài điện cực, không đủ thời gian để khuếch tán vào bên trong vật liệu, điện dung riêng giảm. Mật độ dòng lớn còn làm cho các ion không kịp khuếch tán ra khỏi vật liệu để đi vào dung dịch, có thể gây ra sự tắc nghẽn bên trong cấu trúc vật liệu.

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 thể hiện trên hình 3.31 cho thấy C_s giảm nhanh trong 100 chu kỳ đầu, sau đó giữ ổn định, sau 5.000 chu kỳ phóng-nạp điện cực composite rGO/PAA vẫn duy trì được 82% giá trị C_s ban đầu. Mạng composite rGO/PAA tổng hợp bằng phương pháp in 3D kết hợp chiếu bức xạ UV có tiềm năng ứng dụng chế tạo điện cực cho siêu tụ.



Hình 3.31. Sự suy giảm C_s của điện cực rGO/PAA ở mật độ dòng 5 A/g theo chu kỳ nạp-phóng

Tóm tắt kết quả phần 3.2:

Màng composite rGO/PVA được chế tạo bằng kỹ thuật in 3D sử dụng mực in GO/PVA với chất khử ascorbic acid. Các kết quả phân tích FTIR-ATR, Raman, ảnh FE-SEM đã cho thấy GO được khử thành rGO. Hoạt tính điện hóa của màng composite rGO/PVA được khảo sát bằng phương pháp CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM, kết quả đã chỉ ra rằng với tỉ lệ thành phần GO:ascorbic acid:PVA = 100:10:15 màng composite có hoạt tính điện hóa tốt nhất. Tuy nhiên vật liệu có diện tích bề mặt hiệu dụng thấp (32%), tính năng tụ điện không cao, điện dung riêng trong dung dịch H_2SO_4 1 M chỉ đạt 92 F/g ở mật độ dòng 1 A/g.

Màng composite rGO/PAA được chế tạo bằng kỹ thuật in 3D sử dụng mực in GO/AA sử dụng tác nhân khử là bức xạ UV. Các kết quả phân tích phổ Raman, EDX, FTIR-ATR đã chứng tỏ sau khi chiếu UV, GO đã khử thành rGO và AA trùng hợp thành PAA. Kết quả đo CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ cho thấy với tỉ lệ AA 10% kl., thời gian chiếu UV 3,6 giây màng composite có hoạt tính điện hóa cao nhất, diện tích hiệu 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 ở mật độ dòng 5 A/g.

3.3. Chế tạo màng in composite của graphene oxide dạng khử với polymer dẫn điện

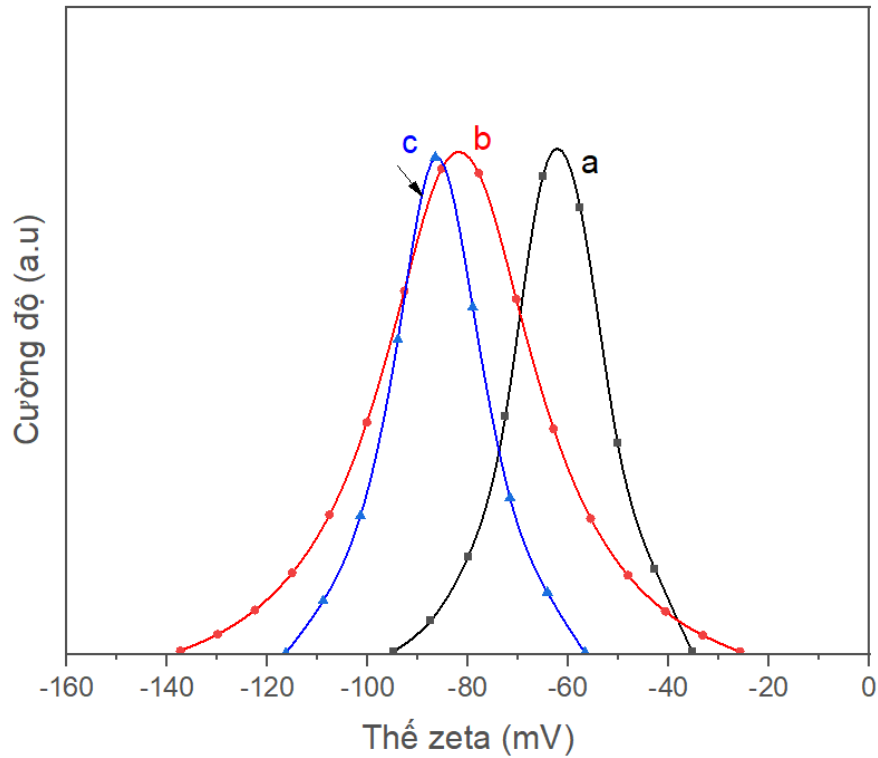
Phần này sẽ trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo composite của rGO với hai loại polymer dẫn điện: polyaniline (PANi) và poly(1,8-diaminonaphthalene) (P(1,8-DAN)). Với lợi thế có thể trùng hợp điện hóa của polymer dẫn điện, ở đây vật liệu composite được chế tạo từ mực in hỗn hợp của GO và monomer, sau đó áp dụng kỹ thuật điện hóa để đồng thời khử GO và trùng hợp tạo polymer. rGO/PANi và rGO/P(1,8-DAN) được nghiên cứu ứng dụng làm điện cực trong siêu tụ điện và cảm biến điện hóa. Để tăng tính năng tụ và tính nhạy của cảm biến, vật liệu được biến tính tương ứng với nano MnO_2 và nano Ag.

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

Phần này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo màng composite 3 thành phần rGO/PANi/ MnO_2 bằng kỹ thuật in 3D từ mực in hỗn hợp GO và ANi kết hợp với lắng đọng điện hóa nano MnO_2 . Composite rGO/PANi/ MnO_2 được đặc trưng tính chất và khảo sát khả năng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện.

3.3.1.1. Khảo sát tính chất của mực in GO/ANi

Aniline (ANi) được thêm vào GO tạo thành mực in GO/ANi. Trong luận án này, độ ổn định của mực in GO/ANi được đánh giá thông qua giá trị thế zeta trên thiết bị phân tích kích thước hạt DLS 9500, kết quả thể hiện trên hình 3.32.



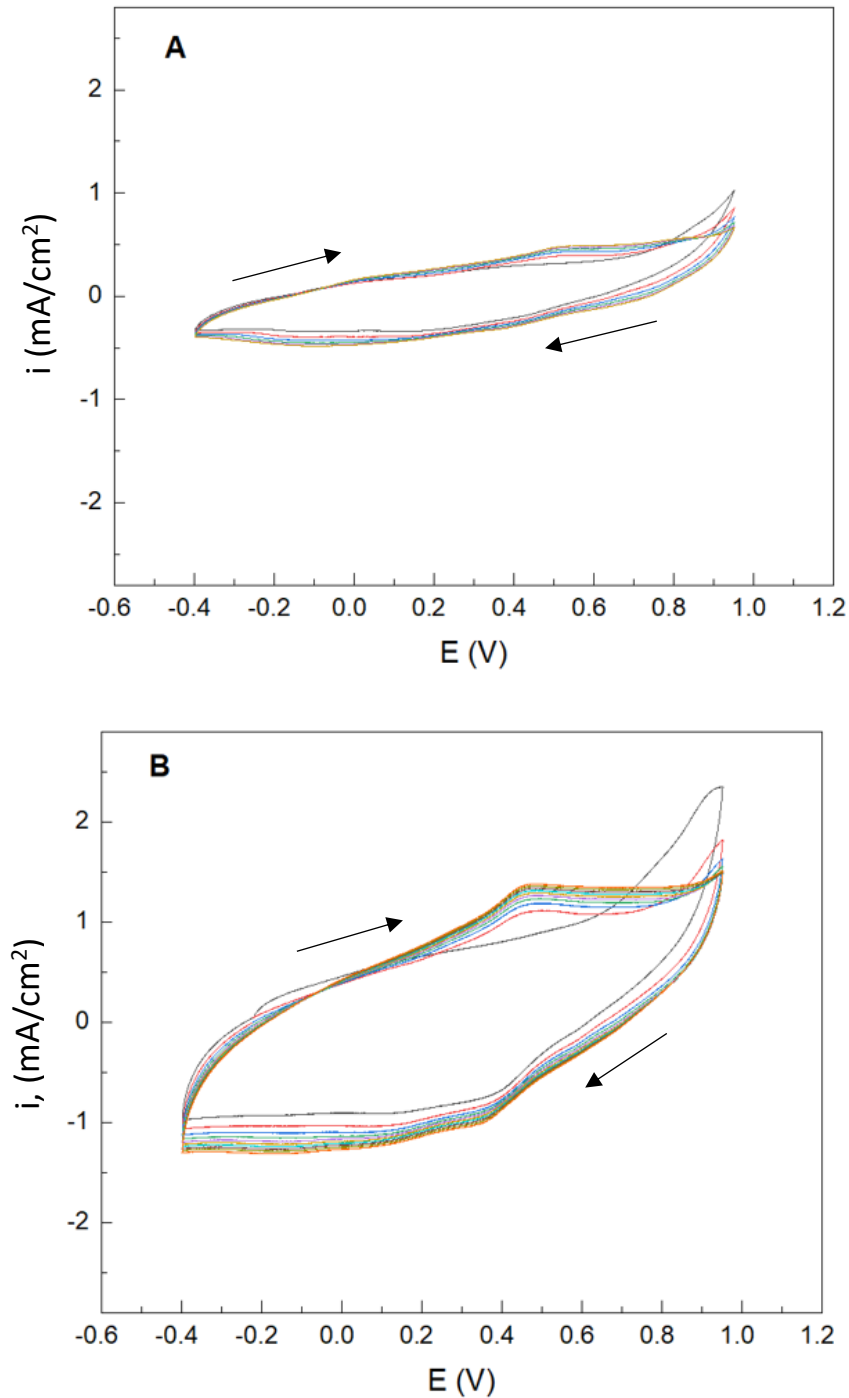
Hình 3.32. Thế zeta của GO (a) và hỗn hợp GO/ANi với tỷ lệ GO:ANi = 2:1 (b) và 1:1 (c)

Kết quả trên hình 3.32 cho thấy khi có mặt ANi thế zeta dịch chuyển về hướng âm hơn, đạt -80,9 mV và -86,1 mV với tỷ lệ GO:ANi tương ứng là 2:1 và 1:1. Giá trị này đảm bảo độ ổn định cao cho mực in composite.

3.3.1.2. Tổng hợp màng in composite rGO/PANi biến tính nano MnO₂

Tổng hợp màng in rGO/PANi

Màng composite rGO/PANi được in sử dụng mực in hỗn hợp GO và ANi (tỷ lệ GO:ANi = 1:1) như mô tả ở mục 2.2.4, sau đó được xử lý điện hóa trong dung dịch H₂SO₄ 0,1 M theo hai bước: (i) áp điện thế -0,8 V (theo SCE) để khử GO thành rGO; (ii) quét thế vòng đa chu kỳ trong khoảng từ -0,4 đến +0,95 V để trùng hợp PANi. Hình 3.33 trình bày phổ CV ghi được trên điện cực in GO/ANi trong cả hai trường hợp: có áp thế (trong 30 giây) và không áp thế -0,8V (khử GO) trước khi trùng hợp PANi.



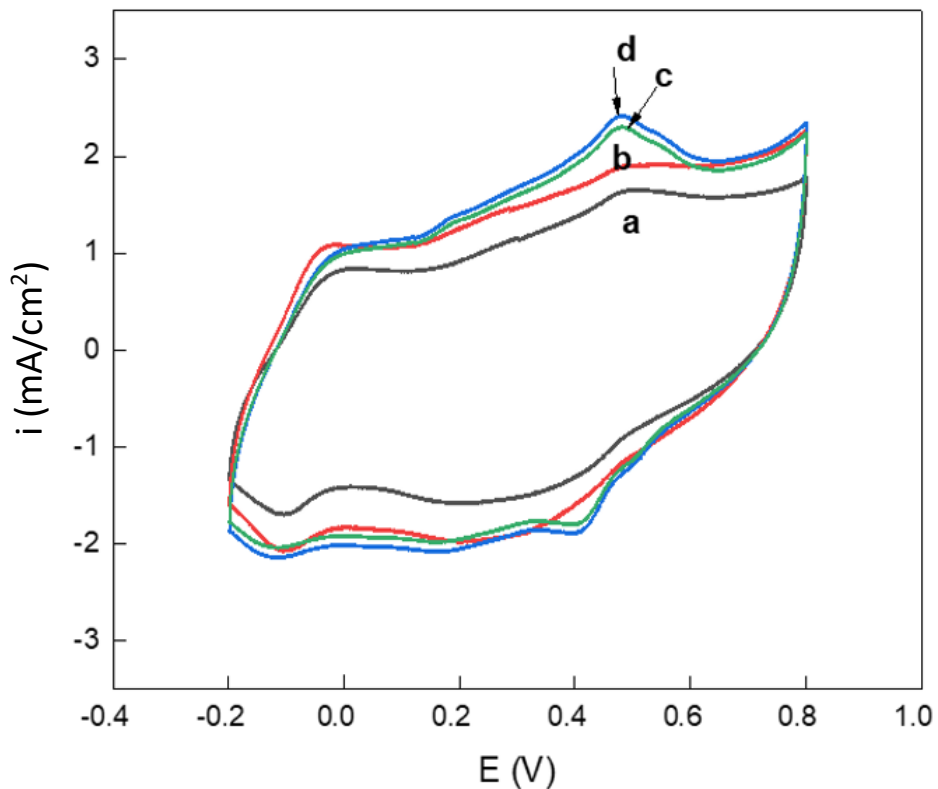
Hình 3.33. Phổ CV ghi trên điện cực composite GO/ANi trong dung dịch H₂SO₄ 0,1 M, tốc độ quét thế 50 mV/s: A) không khử GO, B) khử GO.

Quan sát hình 3.33A, trường hợp không khử GO trước khi trùng hợp PANi, ta thấy cường độ dòng điện tăng rất yếu. Quá trình trùng hợp PANi trong màng in composite được thể hiện rõ hơn nhiều trong trường hợp tiến hành áp thế -0,8 V (theo SCE) trước khi quét CV (hình 3.33B), với sự xuất hiện oxi hóa ANi bắt đầu từ +0,62 V (theo SCE) ở vòng quét thứ nhất và sự tăng lên liên tục của dòng oxi hóa-khử trong

các vòng quét tiếp theo, chứng tỏ việc áp thế ở $-0,8\text{ V}$ (theo SCE) có tác dụng khử GO về dạng rGO dẫn điện tốt hơn, phản ứng trùng hợp điện hóa PANi diễn ra thuận lợi hơn.

Khảo sát thời gian áp thế khử GO

Thời gian khử GO được khảo sát trong khoảng từ 10 đến 40 giây, các màng composite rGO/PANi sau khi tổng hợp được khảo sát đánh giá hoạt tính điện hóa bằng phương pháp CV trong dung dịch H_2SO_4 1 M, tốc độ quét thế 50 mV/s , khoảng quét thế lựa chọn là $-0,2\text{ V}$ đến $+0,8\text{ V}$ để PANi giữ được tính chất điện hóa ổn định, kết quả thể hiện trên hình 3.34.

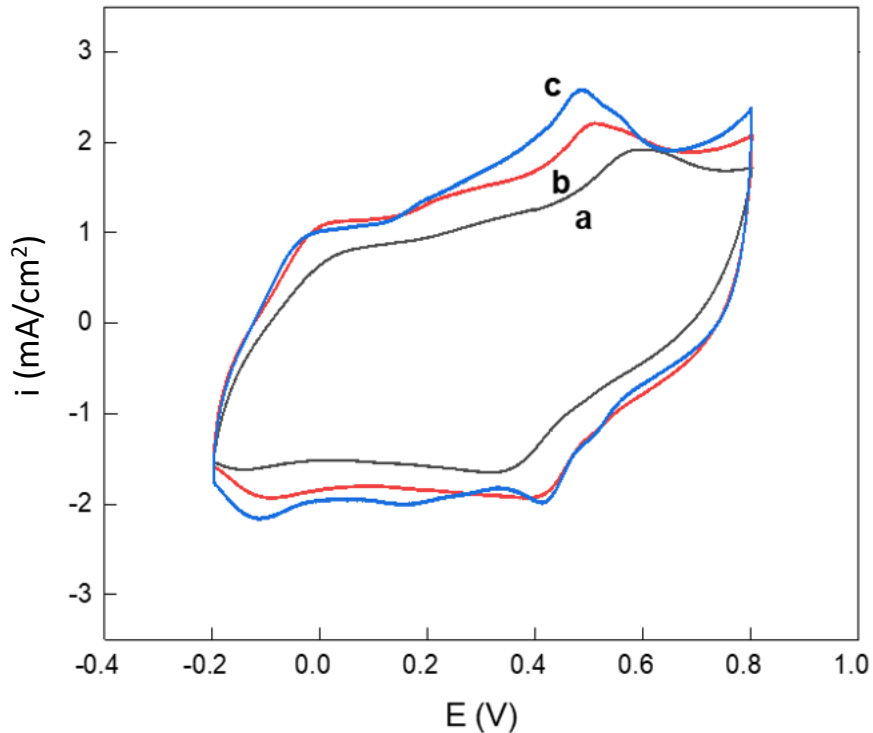


Hình 3.34. Đường CV trong dung dịch H_2SO_4 1 M của điện cực composite rGO/PANi tổng hợp với thời gian khử GO thay đổi: 10 (a), 20 (b), 30 (c), 40 giây (d)

Đường CV thu được thể hiện đặc trưng oxy hóa-khử của PANi với các cặp pic tại vị trí $-0,02/-0,12\text{ V}$ và $+0,48/+0,41\text{ V}$ (theo SCE) [101], ta cũng thấy hoạt tính điện hóa của màng composite tăng khi thời gian áp thế $-0,8\text{ V}$ tăng từ 10 đến 40 giây. Tuy nhiên, trong trường hợp 40 giây cường độ dòng oxy hóa-khử tăng rất ít, nên điều kiện áp thế $-0,8\text{ V}$ trong 30 giây được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.

Khảo sát tỷ lệ GO:ANi

Vai trò của thành phần PANi trong composite rGO/PANi cũng được nghiên cứu với tỷ lệ GO:ANi thay đổi: 2:1; 1:1; 1:2. Hoạt tính điện hóa được khảo sát bằng phương pháp đo CV trong dung dịch H_2SO_4 1 M và trình bày trên hình 3.35.



Hình 3.35. Đường CV trong dung dịch H_2SO_4 1 M, tốc độ quét 50 mV/s của màng composite rGO/PANi với tỉ lệ ANi: 2:1 (a), 1:1 (b), 1:2 (c)

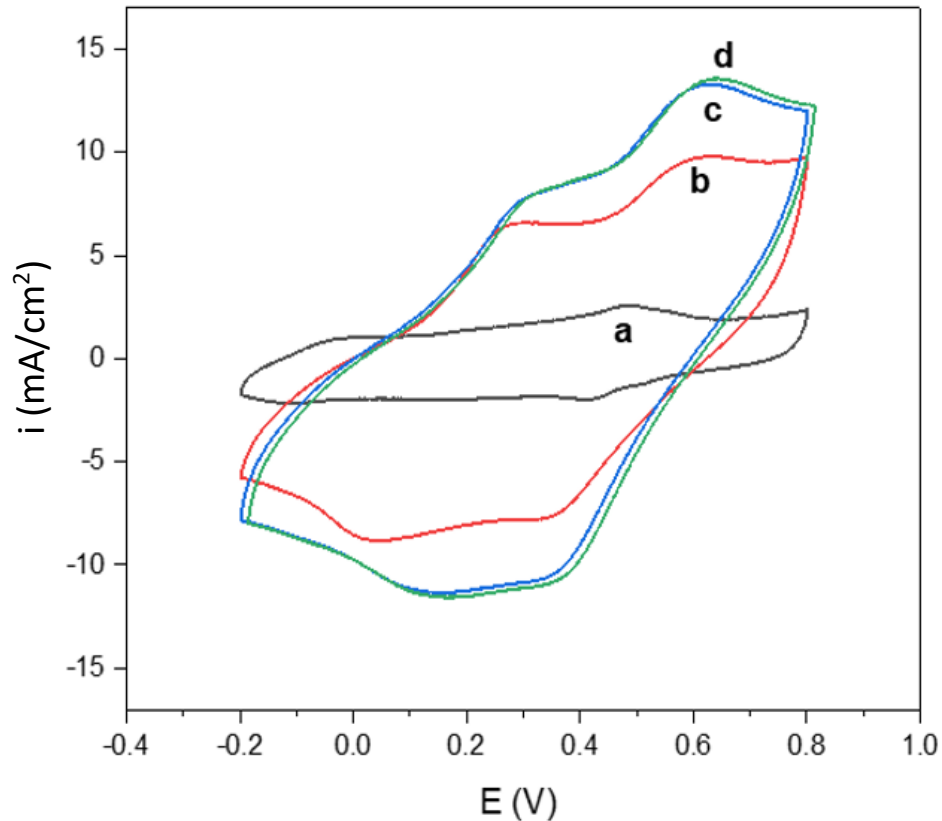
Kết quả khảo sát đường CV chứng tỏ rõ rệt vai trò của PANi trong thành phần composite, lượng ANi tăng thì cường độ dòng oxi hóa khử cũng tăng. Tuy nhiên theo các tài liệu đã công bố tính chất điện hóa của PANi có độ ổn định không cao [102], mặt khác khi hàm lượng ANi lớn hơn tỷ lệ 50%, mực in GO/ANi có hiện tượng kết tụ. Do đó tỷ lệ GO:ANi = 1:1 được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Biến tính màng rGO/PANi với nano MnO_2

Quá trình lắng đọng phủ nano MnO_2 lên màng rGO/PANi được thực hiện bằng phương pháp áp thế ở +0,6 V trong dung dịch chứa MnSO_4 50 mM và hỗn hợp chất điện ly H_2SO_4 0,2 M + KCl 0,5 M, thời gian áp thế được khảo sát là 100, 200 và 300 giây. Quá trình oxi hóa điện hóa Mn^{2+} tạo thành tinh thể MnO_2 trên bề mặt màng rGO/PANi được giả thiết diễn ra như sau [103]:



Các màng rGO/PANi/MnO₂ tạo thành với thời gian áp thế khác nhau được đánh giá hoạt tính điện hóa trong dung dịch H₂SO₄ 1 M, tốc độ quét 50 mV/s, kết quả thể hiện trên hình 3.36.



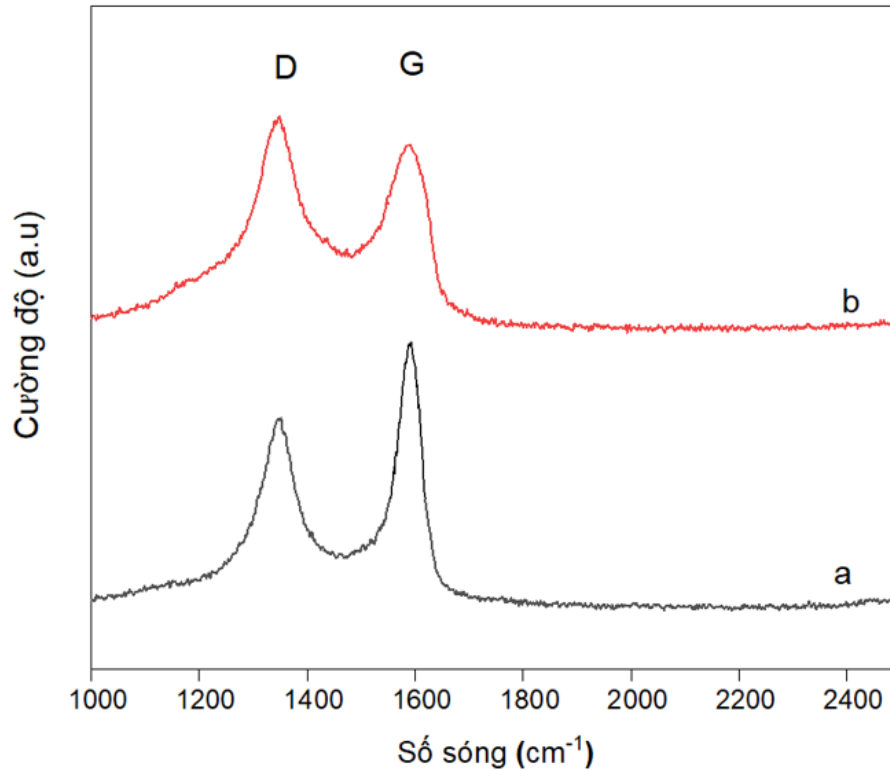
Hình 3.36. Đường CV trong dung dịch H₂SO₄ 1 M, của điện cực rGO/PANi (a) và rGO/PANi/MnO₂ với thời gian áp thế thay đổi: 100 (b); 200 (c) và 300 giây (d)

Các kết quả đo CV đã chứng tỏ hoạt tính điện hóa của màng rGO/PANi được cải thiện rõ rệt khi biến tính với nano MnO₂, cường độ dòng oxy hóa khử đã tăng lên đáng kể. Điều này được giải thích do chất bán dẫn MnO₂ có hoạt tính oxi hóa khử mạnh đã gia tăng hành vi giả tụ điện của PANi [104]. Quan sát hình 3.36 ta cũng thấy với thời gian lắng đọng MnO₂ (thời gian áp thế +0,6 V) tăng lên, cường độ dòng oxi hóa cũng tăng lên. So sánh hai trường hợp: áp thế 200 và 300 giây, hoạt tính điện hóa của composite tăng không đáng kể. Do đó, thời gian áp thế 200 giây được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3.1.3. Đặc trưng tính chất màng composite rGO/PANi/MnO₂

Phổ tán xạ Raman

Cấu trúc của màng composite rGO/PANi/MnO₂ được phân tích bằng phổ tán xạ Raman, mẫu GO/PANi cũng được phân tích đồng thời để đối chứng. Kết quả được trình bày trên hình 3.37.

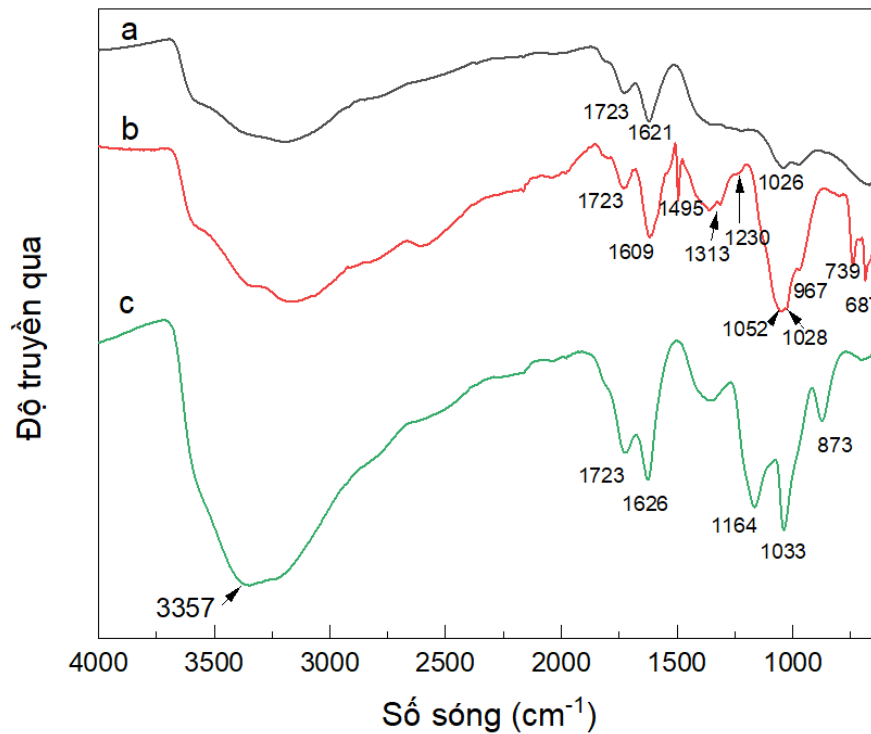


Hình 3.37. Phổ tán xạ Raman của màng composite GO/PANi (a) và rGO/PANi/MnO₂ (b)

Quan sát trên hình 3.37 nhận thấy xuất hiện các đỉnh đặc trưng của graphene, đỉnh D ở 1344 cm⁻¹, đỉnh G ở 1588 cm⁻¹. Tỷ lệ cường độ tương đối của đỉnh D và đỉnh G (I_D/I_G) của GO/PANi là 0,86 (đường a), với rGO/PANi/MnO₂ là 1,20 (đường b), chứng tỏ GO đã được khử thành rGO.

Phổ FTIR-ATR

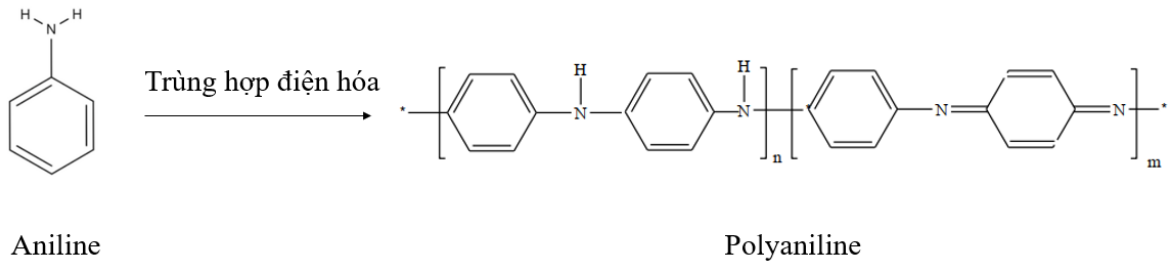
Cấu trúc hóa học của màng composite rGO/PANi/MnO₂ được phân tích bằng phổ hồng ngoại phản xạ ATR trên thiết bị FT-IR Nicolet iS10, kết quả trình bày trên hình 3.38. Mẫu GO và màng GO/PANi cũng được phân tích đồng thời để đối chứng.



Hình 3.38. Phổ FT-IR của màng GO (a), GO/ANi (b), rGO/PANi/MnO₂ (c)

Với phổ FT-IR của màng composite GO/ANi (đường b) quan sát thấy sự xuất hiện hai pic của GO ở số sóng 1723 cm⁻¹ và 1621 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=O và C=C. Tuy nhiên, trong trường hợp này, pic ở 1609 cm⁻¹ có cường độ mạnh hơn, có thể là do hấp thụ cộng hưởng của vòng thơm. Đồng thời, dễ dàng quan sát được các pic hấp thụ đặc trưng của ANi ở 1495 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị của nhóm C-C, pic ở số sóng 1230 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-N. Pic ở 1313 cm⁻¹, 1052 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-H trên mặt phẳng và pic ở 967, 739, 687 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết C-H biến dạng ngoài mặt phẳng.

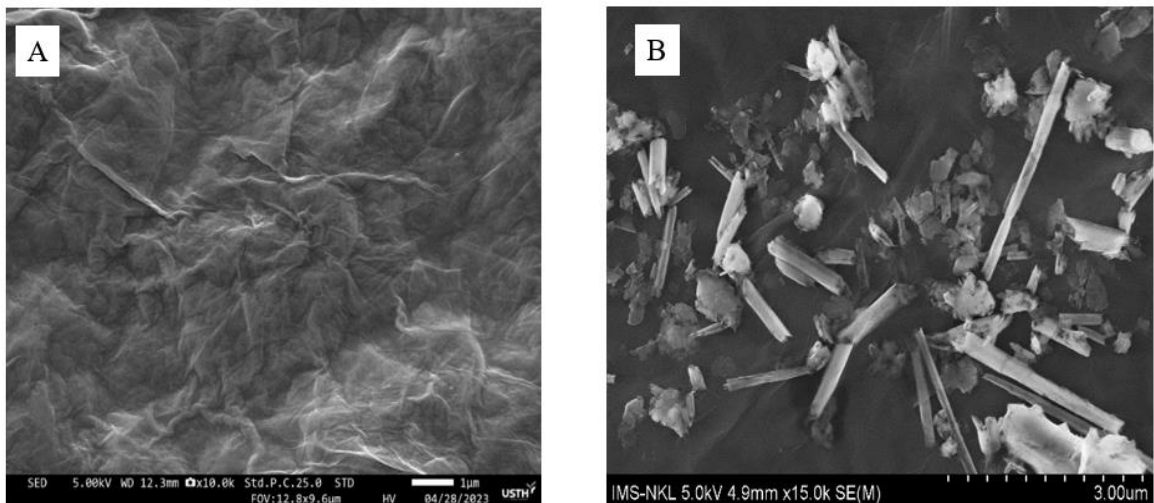
Quan sát phổ FT-IR của màng composite rGO/PANi/MnO₂ (đường c) có thể thấy các pic hấp thụ đặc trưng của PANi: pic hấp thụ ở 1609 cm⁻¹ đã chuyển sang 1626 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động khung của vòng quinoid (N=Q=N). Pic xuất hiện ở 3357 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết N-H. Có thể quan sát thấy các pic với cường độ mạnh ở 1164 cm⁻¹ và 873 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-H ở trên và ngoài mặt phẳng [106]. Kết quả phân tích phổ FT-IR đã chứng tỏ PANi đã được trùng hợp điện hóa thành công theo sơ đồ trên hình 3.39. Phổ FT-IR không thể hiện pic của MnO₂, có thể do hàm lượng MnO₂ quá nhỏ.



Hình 3.39. Sơ đồ trùng hợp điện hóa PANi

Ảnh FE-SEM

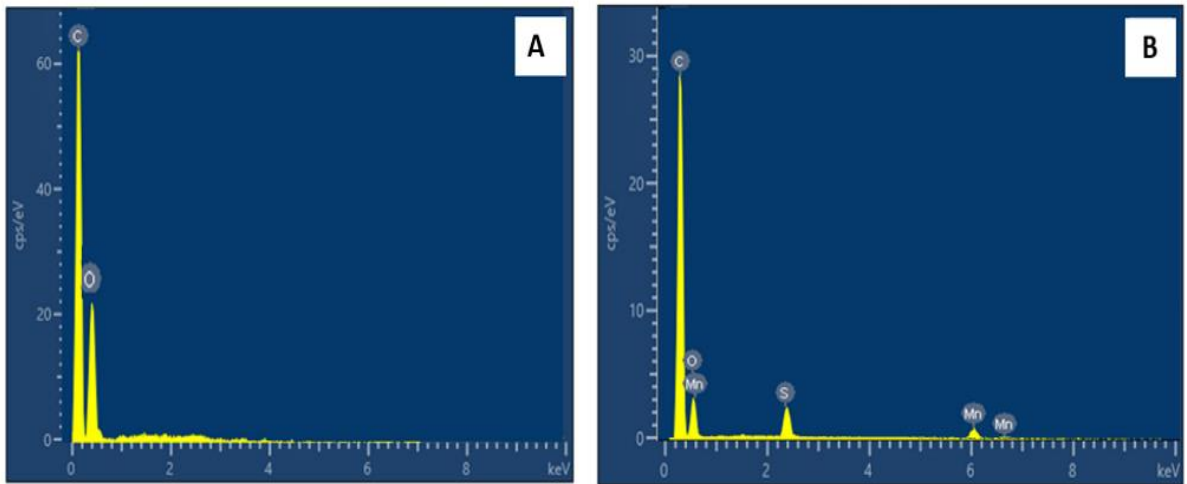
Phổ FTIR-ATR không cho phép phát hiện được sự có mặt của nano MnO_2 , tuy nhiên phương pháp phân tích FE-SEM đã cho kết quả chứng tỏ MnO_2 hình thành và lắng đọng trên bề mặt màng rGO/PANi. Các tinh thể MnO_2 chủ yếu có dạng thanh, đường kính từ $50 \div 80 \text{ nm}$ (hình 3.40)



Hình 3.40. Ảnh FE-SEM của màng rGO/PANi (A) và rGO/PANi/ MnO_2 (B)

Phổ EDX

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được sử dụng để xác định thành phần các nguyên tố của vật liệu tổng hợp rGO/PANi/ MnO_2 , mẫu rGO/PANi cũng được sử dụng để đối chứng. Kết quả thể hiện trên hình 3.41 đã chứng tỏ rõ ràng sự có mặt của nguyên tố Mn trên bề mặt màng biến tính, với sự xuất hiện 2 pic mới tại 5,9 eV và 6,5 keV.



Hình 3.41. Phổ EDX của màng composite rGO/PANi (A), rGO/PANi/MnO₂ (B)

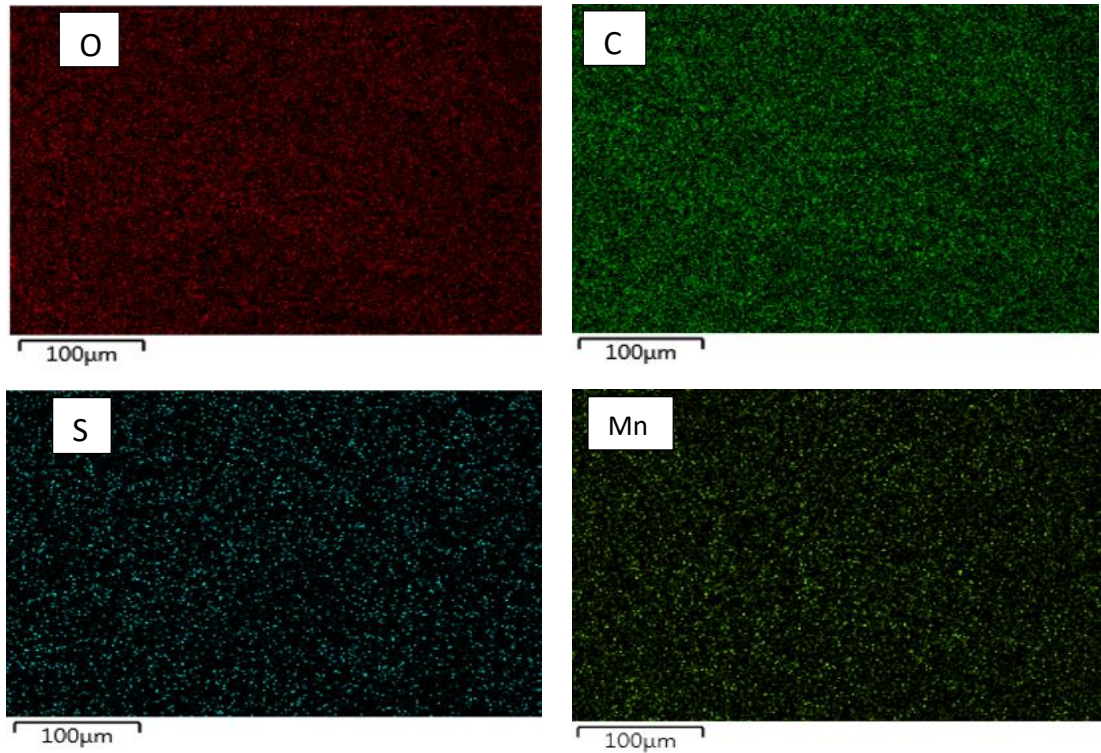
Tỷ lệ phần trăm về khối lượng và nguyên tử của các nguyên tố cũng được xác định và tính trung bình từ năm điểm khác nhau, kết quả trình bày trên bảng 3.7.

Bảng 3.7. Thành phần nguyên tố của màng composite rGO/PANi và rGO/PANi/MnO₂

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

Kết quả trên bảng 3.7 cho thấy các màng composite rGO/PANi có thành phần chủ yếu là C (~ 79%) và O (~ 21%), không quan sát thấy sự xuất hiện của N, có thể vì hàm lượng N quá nhỏ. Màng composite rGO/PANi/MnO₂ có 2 % Mn và một lượng nhỏ S (1,7%), vết S xuất hiện do màng composite được tổng hợp trong dung dịch H₂SO₄. Như vậy ion Mn²⁺ trong dung dịch đã bị oxi hóa tạo thành tinh thể MnO₂ lắng đọng trên bề mặt màng rGO/PANi.

Sự phân bố của các nguyên tố O, C, S, Mn trong màng composite rGO/PANi/MnO₂ được xác định bằng phổ EDX mapping. Kết quả thể hiện trên hình 3.42.

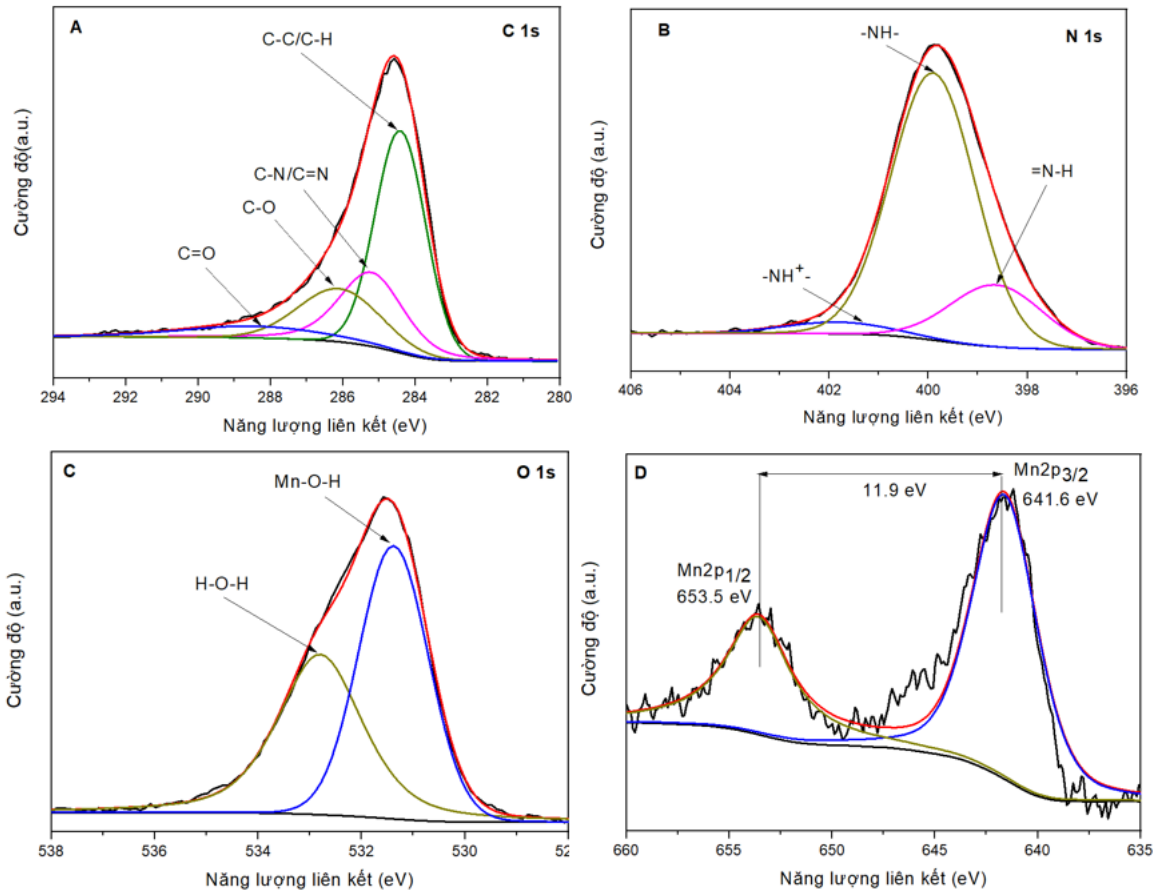


Hình 3.42. Phổ EDX mapping của rGO/PANi/MnO₂

Kết quả thể hiện trên hình 3.42 cho thấy các nguyên tố O, C, S, Mn phân bố đồng đều trên bề mặt màng composite.

Phổ XPS

Đặc trưng cấu trúc hóa học của màng composite rGO/PANi/MnO₂ được nghiên cứu bằng phương pháp phổ XPS, hình 3.43 trình bày các phổ C 1s, N 1s, O 1s và Mn 2p sau khi “fitting” theo phương pháp Gaussian.

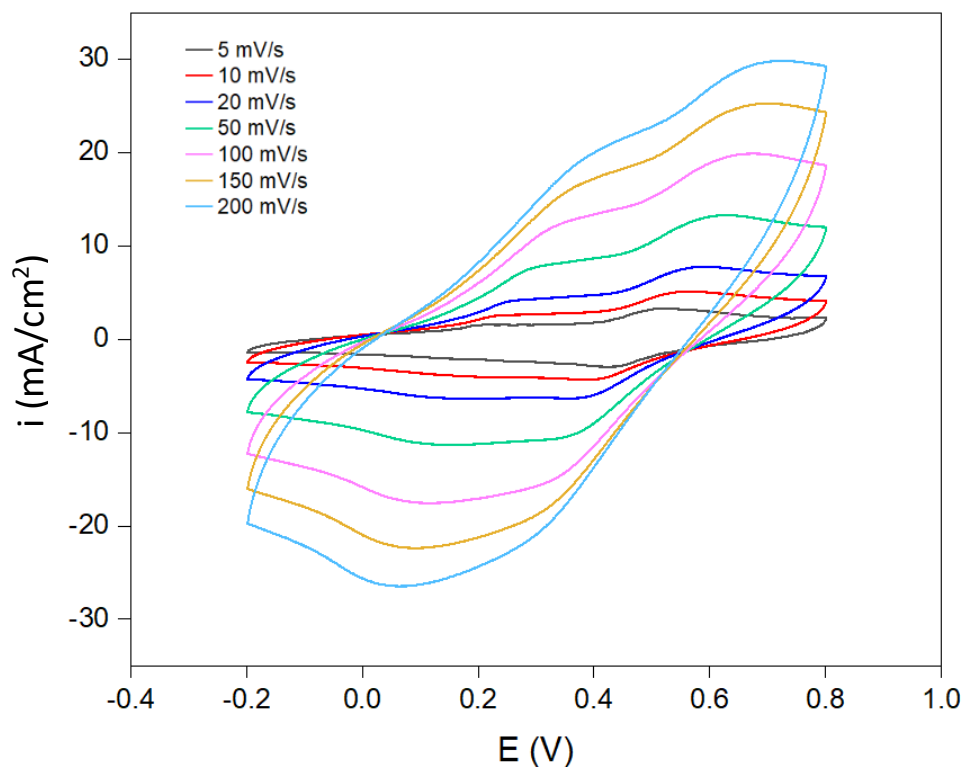


Hình 3.43. Phổ XPS của C 1s (A), N 1s (B), O 1s (C), Mn 2p (D)

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 [107]. 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 vài pic quan sát được ở mức năng lượng liên kết cao hơn, 401,7 eV đặc trưng cho -NH⁺, chứng tỏ một số nguyên tử N đã proton hóa thành N⁺, PANi đã được trùng hợp điện hóa thành công từ ANi [107]. 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 3.43D trình bày phổ XPS Mn 2p bao gồm hai pic tại mức năng lượng 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 (MnO₂) trong composite [108,109].

3.3.1.4. Khảo sát tính năng tụ điện của màng composite rGO/PANi/MnO₂

Màng composite rGO/PANi/MnO₂ được khảo sát đặc tính điện hóa trong dung dịch H₂SO₄ 1 M bằng phương pháp CV với tốc độ quét thay đổi từ 5÷200 mV/s, khoảng thế từ -0,2 V đến +0,8 V, kết quả được trình bày trên hình 3.44.



Hình 3.44. Đường CV ghi trong dung dịch H₂SO₄ 1 M của điện cực composite rGO/PANi/MnO₂ tốc độ quét từ 5 đến 200 mV/s

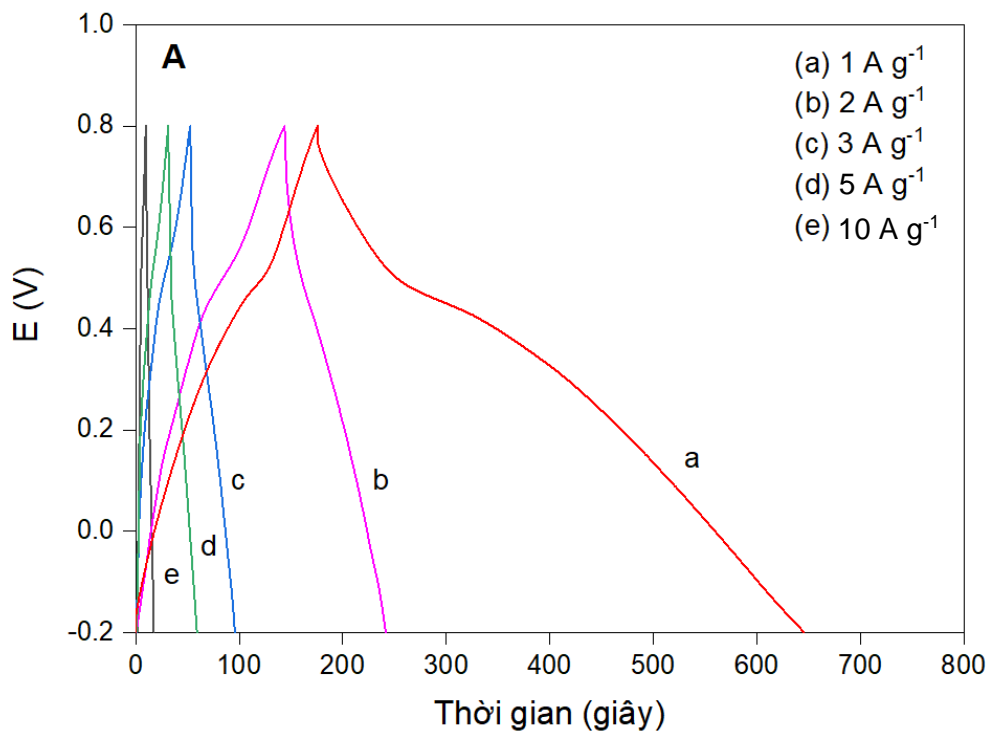
Quan sát thấy các đường CV có dạng đặc trưng của tụ điện lớp kép và giả tụ điện. Từ đường CV, tính được điện dung riêng của điện cực composite rGO/PANi/MnO₂ theo phương trình 2.2 (mục 2.3.9), kết quả thể hiện trên bảng 3.8.

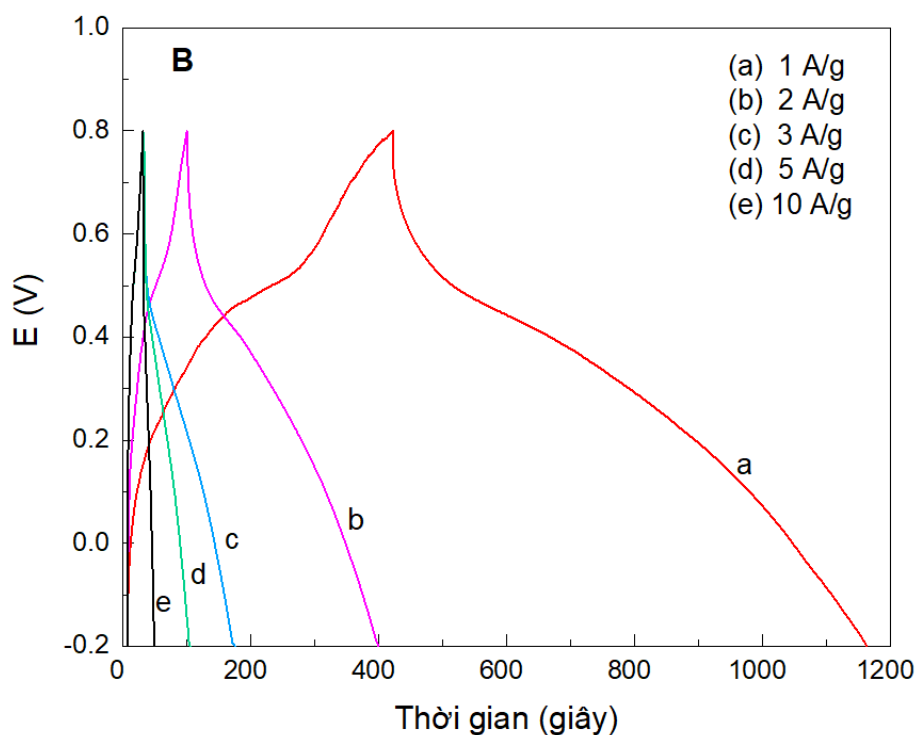
Bảng 3.8. Giá trị C_s của điện cực composite rGO/PANi/MnO₂ với tốc độ quét thế thay đổi từ 5÷200 mV/s

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

Tương tự như trường hợp composite rGO/PVA và rGO/PAA, khi tốc độ quét thế tăng, điện dung riêng của điện cực giảm. Điện dung riêng của điện cực composite rGO/PANi/MnO₂ đạt 680 F/g ở tốc độ quét thế 5 mV/s, cao hơn hẳn so với composite rGO/PVA (92 F/g) và rGO/PAA (230 F/g). Ở tốc độ quét thế 200 mV/s, điện cực composite rGO/PANi/MnO₂ có $C_s = 325$ F/g là một giá trị khá cao, chứng tỏ vật liệu có khả năng đáp ứng được chế độ làm việc nhanh, tức thì của siêu tụ điện.

Hình 3.45 trình bày kết quả đo nạp-phóng dòng tĩnh với mật độ dòng biến đổi từ 1 đến 10 A/g của điện cực rGO/PANi và rGO/PANi/MnO₂.





Hình 3.45. Đường nạp-phóng dòng tĩnh của điện cực composite rGO/PANi (A) và rGO/PANi/MnO₂ (B) ở mật độ dòng từ 1 ÷ 10 A/g

Quan sát hình 3.45 ta thấy đường nạp-phóng tĩnh điện của điện cực composite rGO/PANi và rGO/PANi/MnO₂ đều có dạng đặc trưng của cả tụ điện lớp kép và giả điện dung, do có sự đóng góp của phản ứng oxi hóa khử của PANi và chất bán dẫn MnO₂.

Điện dung riêng của vật liệu được tính từ đường nạp-phóng và trình bày trên bảng 3.9.

Bảng 3.9. Giá trị C_s (F/g) của điện cực rGO/PANi và rGO/PANi/MnO₂ ở mật độ dòng từ 1 đến 10 A/g

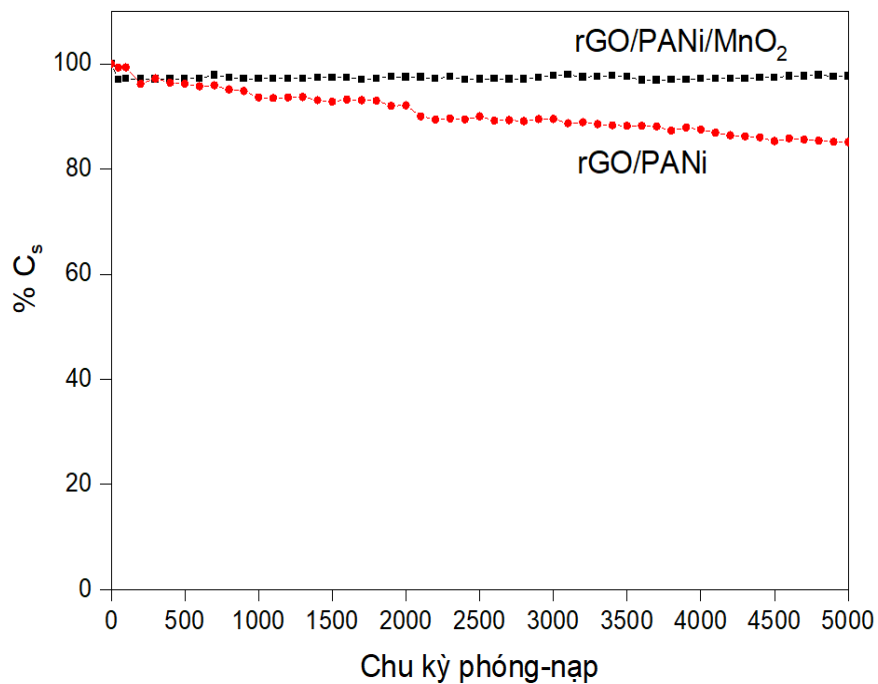
Mật độ dòng (A/g)	1	2	3	5	10
rGO/PANi	450	390	320	295	270
rGO/PANi/MnO ₂	740	680	600	495	420

Trong cả hai trường hợp giá trị C_s đều giảm khi mật độ dòng nạp-phóng tăng, nhưng C_s của rGO/PANi/MnO₂ cao hơn hẳn so với rGO/PANi. Ở mật độ dòng 1 A/g, C_s của điện cực rGO/PANi/MnO₂ đạt 740 F/g còn của rGO/PANi là 450 F/g. Ở mật

độ dòng 10 A/g giá trị C_s giảm tương ứng còn 420 và 270 F/g. Với một lượng MnO_2 nhỏ nhưng giá trị C_s đã tăng lên 64% (ở mật độ dòng 1 A/g), như vậy hoạt tính oxy hóa khử của MnO_2 đã thúc đẩy hành vi giả tụ điện của PANi, từ đó gia tăng điện dung của màng composite rGO/PANi [60].

Khi nạp-phóng ở mật độ dòng thấp, ion trong dung dịch điện ly khuếch tán sâu vào bên trong các mao quản, dẫn đến các phản ứng giả điện dung xảy ra thuận lợi và đóng góp một lượng lớn điện dung. Trong khi đó ở mật độ dòng cao, điện dung được đóng góp chủ yếu do sự tích điện lớp kép [110].

Độ bền của điện cực composite được khảo sát thông qua sự suy giảm giá trị C_s theo chu kỳ nạp-phóng ở mật độ dòng 15 A/g, kết quả thể hiện trên hình 3.46. Sau 5000 chu kỳ điện cực composite ba thành phần rGO/PANi/ MnO_2 vẫn duy trì được 97% giá trị C_s ban đầu, trong khi điện cực rGO/PANi chỉ còn 85%. Như vậy nano MnO_2 ngoài vai trò tăng giá trị C_s còn có tác dụng tăng độ ổn định cho vật liệu rGO/PAN, kể cả khi làm việc với dòng nạp-phóng cao.



Hình 3.46. Sự suy giảm C_s theo chu kỳ nạp-phóng ở mật độ dòng 15 A/g của điện cực rGO/PANi/ MnO_2 và rGO/PANi

Các kết quả của luận án được so sánh với các nghiên cứu trước đó và trình bày trên bảng 3.10.

Bảng 3.10. So sánh giá trị C_s và độ bền của điện cực rGO/PANi/MnO₂ với một số kết quả nghiên cứu khác

Vật liệu	C_s (F/g)	Độ bền	Tài liệu tham khảo
GO/PANi/MnO ₂	512 (tại 0,25 A/g)	97% sau 5000 chu kỳ (tại 4 A/g)	[111]
rGO/MnO ₂ /PANi	875 (tại 0,2 A/g)	90% sau 1000 chu kỳ (tại 4 A/g)	[59]
rGO/PANi/MnO ₂	943 (tại 1 A/g)	88% sau 5000 chu kỳ (tại 10 A/g)	[60]
rGO/PANi/MnO ₂	740 (tại 1 A/g)	97% sau 5000 chu kỳ (tại 15 A/g)	Nghiên cứu này

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

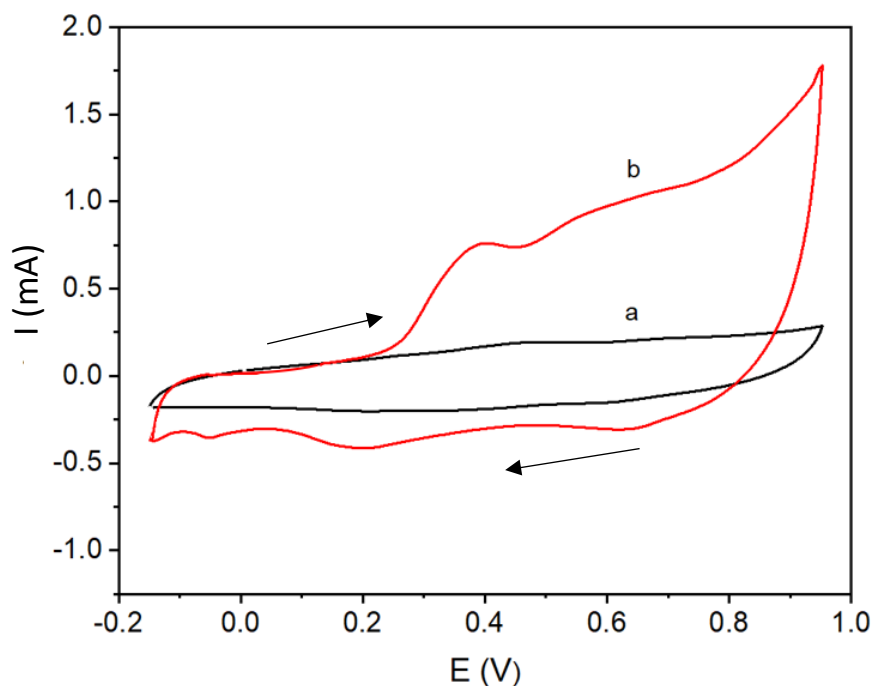
Trong lĩnh vực chế tạo vật liệu cảm biến điện hóa, poly(1,8-diaminonaphthalen) tuy có độ dẫn điện không so sánh được với PANi nhưng được đặc biệt quan tâm do có chứa nhiều nhóm chức $-NH_2$ tự do trong phân tử [82]. Để khắc phục yếu điểm dẫn điện kém, P(1,8-DAN) được tổng hợp lai hóa với graphene và nano kim loại. Phần này của luận án sẽ trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo màng composite đa lớp rGO/P(1,8-DAN) biến tính nano Ag bằng kỹ thuật in 3D kết hợp với lắng đọng điện hóa, vật liệu được khảo sát khả năng ứng dụng làm cảm biến điện hóa.

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

Tổng hợp màng in đa lớp rGO/P(1,8-DAN)

Trong luận án này, mực in GO và 1,8-DAN được sử dụng để tạo màng composite dạng đa lớp GO/1,8-DAN như mô tả trong mục 2.2.5, sau đó được xử lý điện hóa trong dung dịch hỗn hợp chất điện ly HClO₄ 1 M và LiClO₄ 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 3.47 trình bày đường CV ở vòng quét thế đầu tiên của màng in

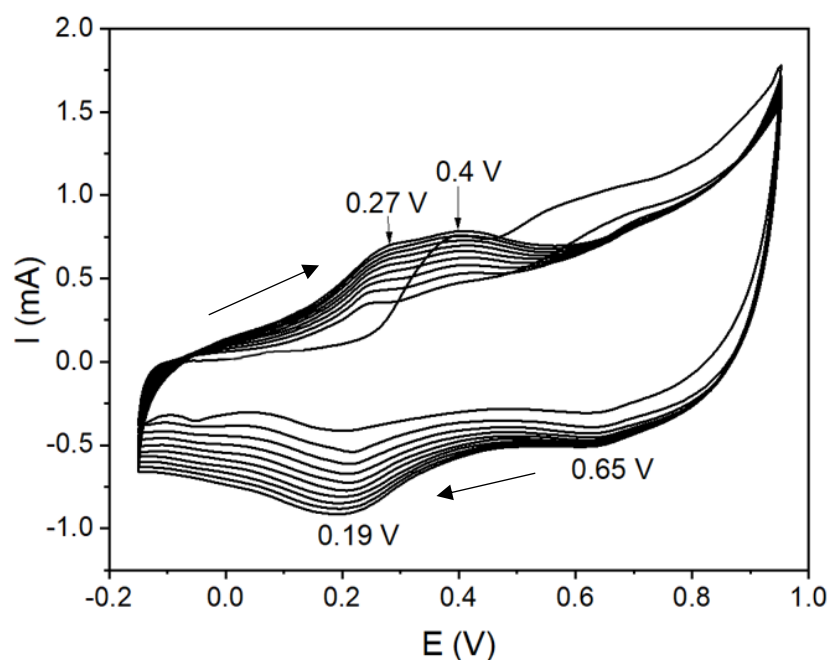
GO/1,8-DAN, mẫu không có monomer 1,8-DAN cũng được thử nghiệm để so sánh.



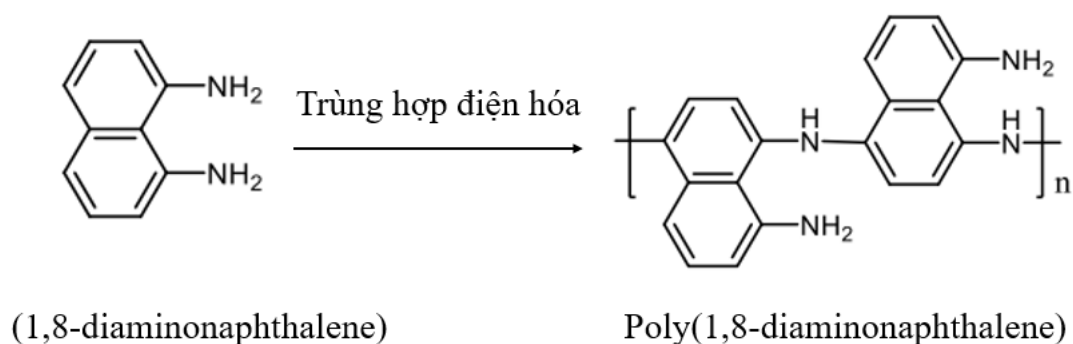
Hình 3.47. Đường CV của màng in GO (a) và rGO/1,8-DAN (b) trong dung dịch HClO_4 1 M + LiClO_4 0,1 M

Trên hình 3.47, ngay từ vòng quét đầu tiên quan sát thấy trường hợp có monomer 1,8-DAN (đường b) khác hẳn với trường hợp màng GO (đường a). Cường độ dòng điện tăng mạnh bắt đầu tăng từ giá trị thế +0,27 V (theo SCE) với sự xuất hiện của pic anot tại điện thế +0,4 V (theo SCE) tương ứng với quá trình oxy hóa monomer 1,8-DAN. Như vậy, 1,8-DAN đã bị oxy hóa trên bề mặt điện cực.

Tiếp tục quét thế vòng đa chu kỳ trong môi trường HClO_4 1 M + LiClO_4 0,1 M trong khoảng thế từ -0,15 đến +0,95 V, tốc độ quét thế 50 mV/s, thu được các đường CV trùng hợp P(1,8-DAN) trình bày trên hình 3.48. Có thể quan sát thấy từ vòng quét thứ hai xuất hiện thêm cặp cặp pic oxy hóa khử tại +0,27/+0,19 V (theo SCE), với cường độ dòng điện tăng theo chiều tăng của chu kỳ quét thế chứng tỏ màng P(1,8-DAN) được phát triển và có sự kết dính tốt với lớp rGO. Từ vòng quét thứ 9, cường độ dòng oxy hóa khử gần như tăng rất ít, chứng tỏ mạch P(1,8-DAN) hầu như không phát triển thêm nữa. P(1,8-DAN) đã được trùng hợp thành công theo sơ đồ như trên hình 3.49.



Hình 3.48. Phổ CV ghi trên điện cực rGO/P(1,8-DAN) trong dung dịch HClO_4 1 M + LiClO_4 0,1 M

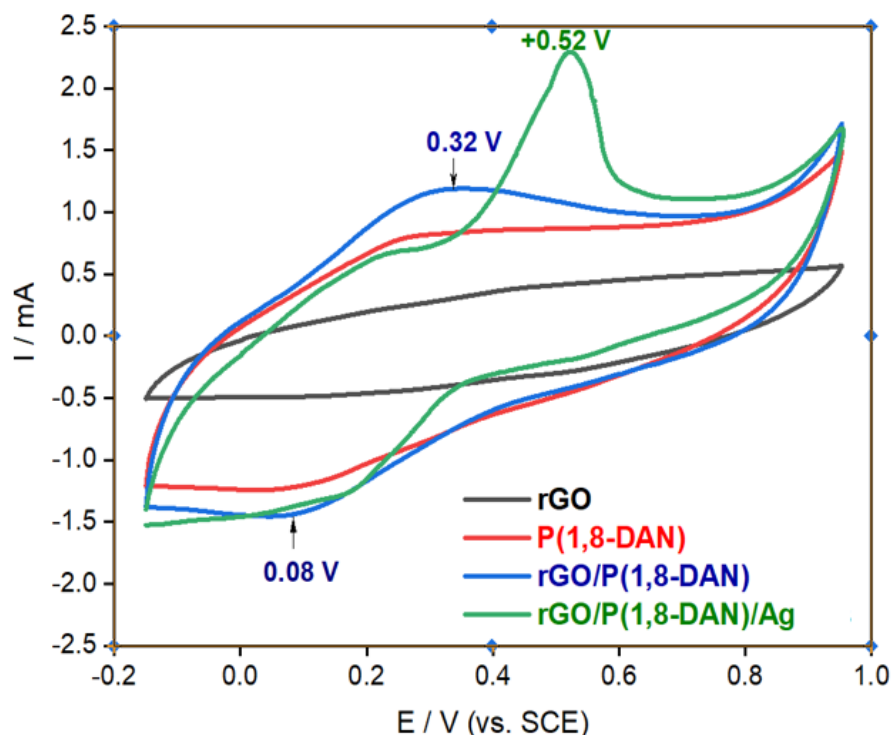


Hình 3.49. Sơ đồ trùng hợp điện hóa P(1,8-DAN)

Biến tính màng in rGO/P(1,8-DAN) với nano Ag

Màng rGO/P(1,8-DAN) được ngâm trong dung dịch AgNO_3 0,01 M trong 30 phút trong bóng tối, ion Ag^+ sẽ hấp phụ/tạo phức với P(1,8-DAN). Sau đó điện cực được rửa sạch và đưa vào dung dịch HClO_4 0,1 M, áp thế -0,3 V trong 30 giây để khử ion Ag^+ thành kim loại Ag^0 .

Sự có mặt của Ag^0 trên màng composite rGO/P(1,8-DAN) được khảo sát bằng phương pháp CV thực hiện trong dung dịch HClO_4 0,1 M, khoảng thế từ -0,15 đến +0,95 V, tốc độ quét 50 mV/s. Mẫu composite rGO/P(1,8-DAN), P(1,8-DAN) và rGO cũng được khảo sát để đối chứng. Kết quả được trình bày trên hình 3.50.



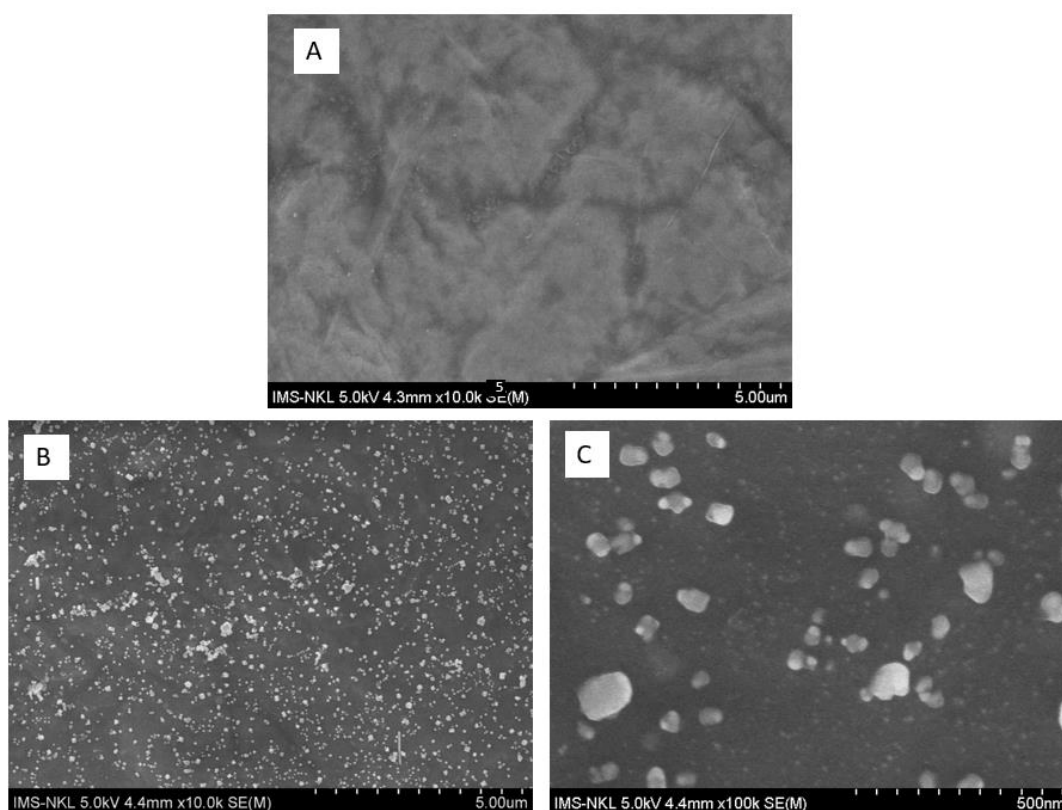
Hình 3.50. Đường CV trong HClO_4 0,1 M của màng: rGO (a), P(1,8-DAN) (b), rGO/P(1,8-DAN) (c) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag (d)

Trên hình 3.50 có thể quan sát thấy cặp pic oxy hóa khử đặc trưng của P(1,8-DAN) trên đường CV của điện cực rGO/P(1,8-DAN) (đường c) tại +0,32/0,08 V (theo SCE) [112]. Tín hiệu điện hóa của điện cực composite rGO/P(1,8-DAN) cao hơn hẳn so với điện cực rGO và P(1,8-DAN) riêng rẽ. Sau khi phủ nano Ag trên đường CV xuất hiện pic anốt tại điện thế +0,52 V (theo SCE) với cường độ mạnh ứng với phản ứng oxy hóa Ag^0 (đường d). Như vậy ion Ag^+ đã hấp phụ/tạo phức với P(1,8-DAN) bị khử về Ag^0 khi áp điện thế -0,3 V trong 30 giây.

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

Ảnh FE-SEM

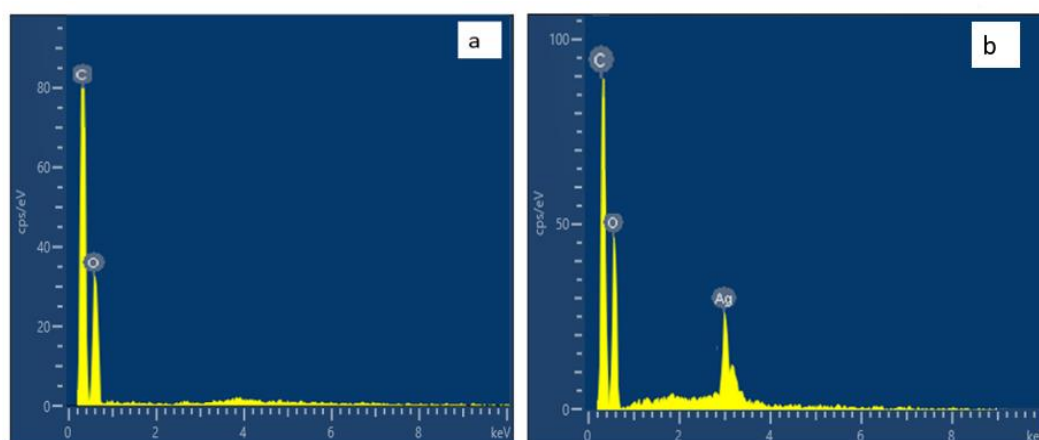
Hình thái cấu trúc của màng composite rGO/P(1,8-DAN)/Ag được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM). Màng composite rGO/P(1,8-DAN) cũng được phân tích đồng thời để đối chứng. Kết quả trình bày trên hình 3.51 đã chứng tỏ rõ rệt sự hình thành hạt nano Ag phân bố đồng đều trên bề mặt màng rGO/P(1,8-DAN). Kích thước hạt Ag trong khoảng 30-50 nm phân bố đồng đều trên bề mặt màng composite rGO/P(1,8-DAN).



Hình 3.51. Ảnh FE-SEM bề mặt của màng composite rGO/P(1,8-DAN) (A) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag với độ phóng đại 10.000 (B) và 100.000 lần (C)

Phổ EDX

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được sử dụng để xác định các thành phần các nguyên tố của màng composite rGO/P(1,8-DAN) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag. Tỷ lệ phần trăm về khối lượng và nguyên tử được tính trung bình từ năm điểm khác nhau. Kết quả thể hiện trên hình 3.52 và bảng 3.11.



Hình 3.52. Phổ EDX của màng composite rGO/P(1,8-DAN) (a) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag (b)

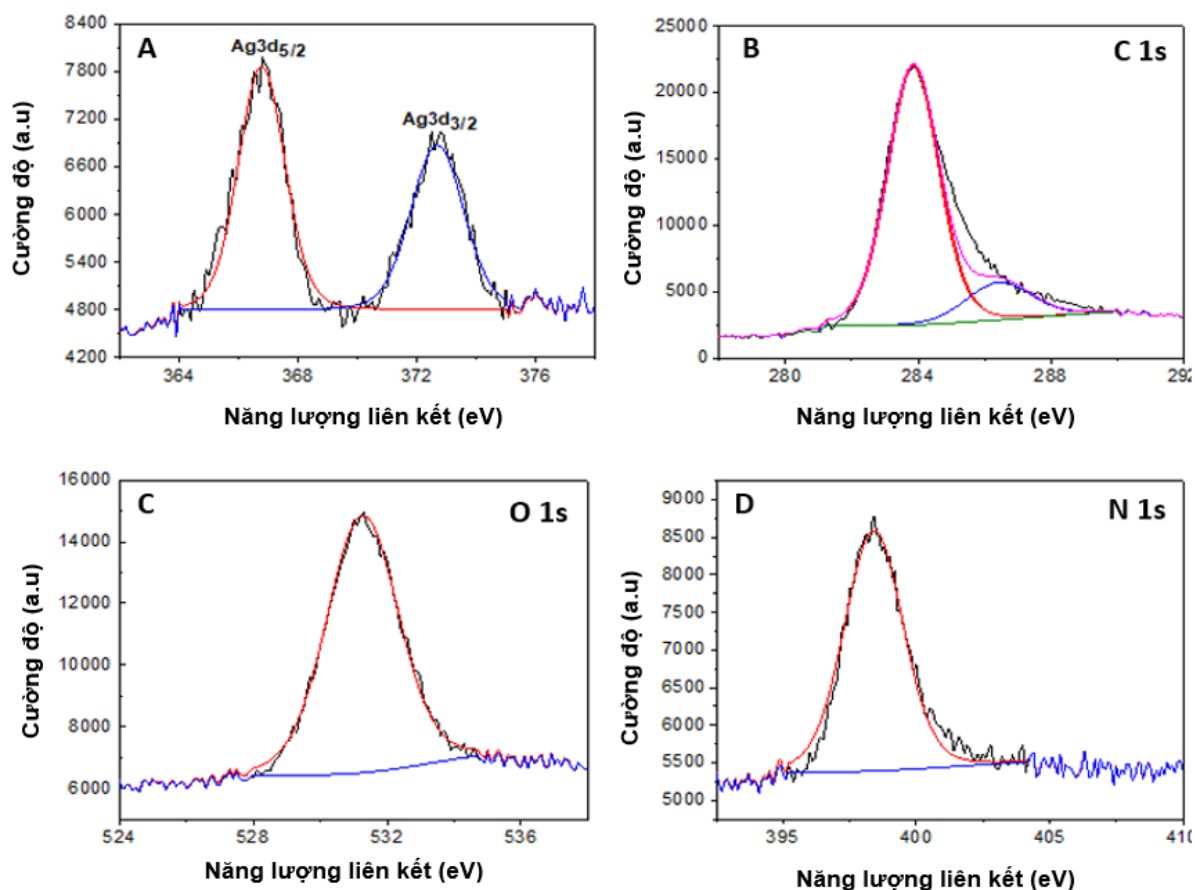
Bảng 3.11. Thành phần các nguyên tố của màng composite rGO/P(1,8-DAN) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag

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

Trên phổ EDX của màng rGO/P(1,8-DAN)/Ag có xuất hiện pic tại 3,1 keV, chứng tỏ sự có mặt của Ag trong thành phần màng composite, với tỷ lệ 6,33% kl. Như vậy quá trình lắng đọng nano Ag trên bề mặt màng rGO/P(1,8-DAN) đã diễn ra thành công.

Phổ XPS

Phương pháp phân tích phổ XPS được áp dụng để đặc trưng các nguyên tố trên màng composite rGO/P(1,8-DAN)/Ag. Các phổ Ag 3d, C 1s, O 1s và N 1s sau khi hiệu chỉnh (fitting) bằng phương pháp Gaussian được thể hiện trên hình 3.53.

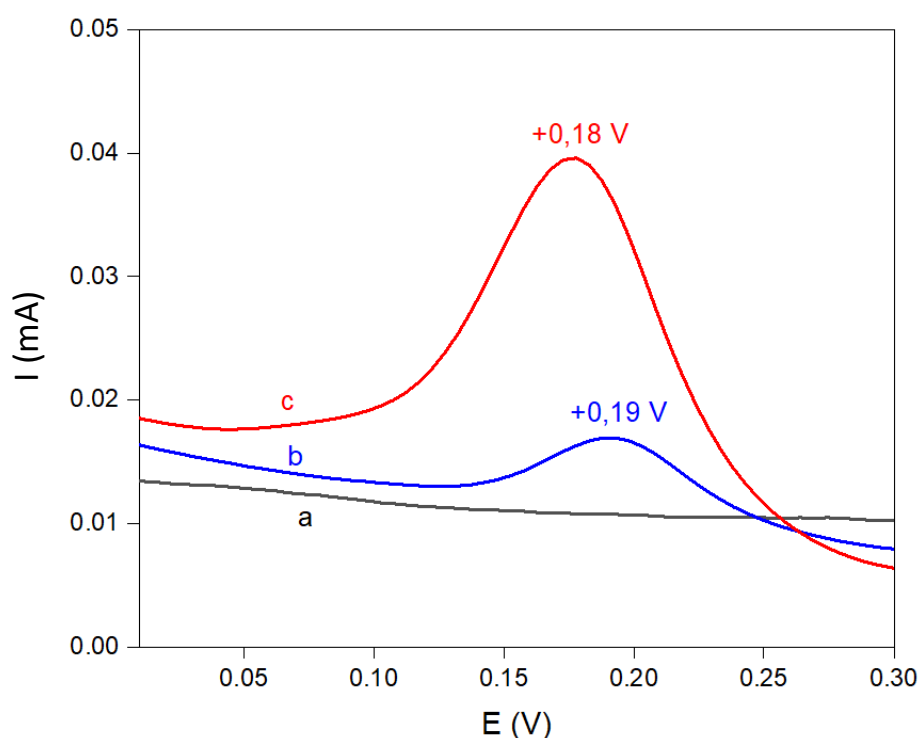


Hình 3.53. Phổ XPS của Ag 3d (A), C 1s (B), O 1s (C) và N 1s (D)

Quan sát trên hình 3.53A 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) [113, 114]. So với năng lượng liên kết 3d của kim loại Ag điển hình ở 368,1 eV và 374,1 eV, sự dịch chuyển năng lượng liên kết của Ag 3d_{5/2} và Ag 3d_{3/2} sang mức năng lượng thấp hơn có thể do sự chuyển đổi điện tử giữa nano Ag và P(1,8-DAN). Hình 3.53B thể hiện phổ XPS của C 1s với hai mức năng lượng tại 284,0 eV đặc trưng cho liên kết của 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 3.53C) tương ứng với liên kết Ag-O và liên kết của các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt rGO [115]. Pic có năng lượng liên kết 398,4 eV được xác định là của N sp² (hình 3.53D) tương ứng với các nhóm amin của P(1,8-DAN) [116].

3.3.2.3. Khảo sát khả năng ứng dụng màng rGO/P(1,8-DAN)/Ag làm cảm biến điện hóa phân tích cefepime

Tính nhạy của màng in composite rGO/P(1,8-DAN)/Ag đối với cefepime được khảo sát trong dung dịch đệm PBS (pH 7,4) sử dụng kỹ thuật von-ampe xung vi phân (DPV). Đường đáp ứng DPV ghi trên điện cực rGO/P(1,8-DAN) và rGO/P(1,8-DAN)/Ag trong trường hợp có (nồng độ 2 μM) và không có cefepime được thể hiện trên hình 3.54.

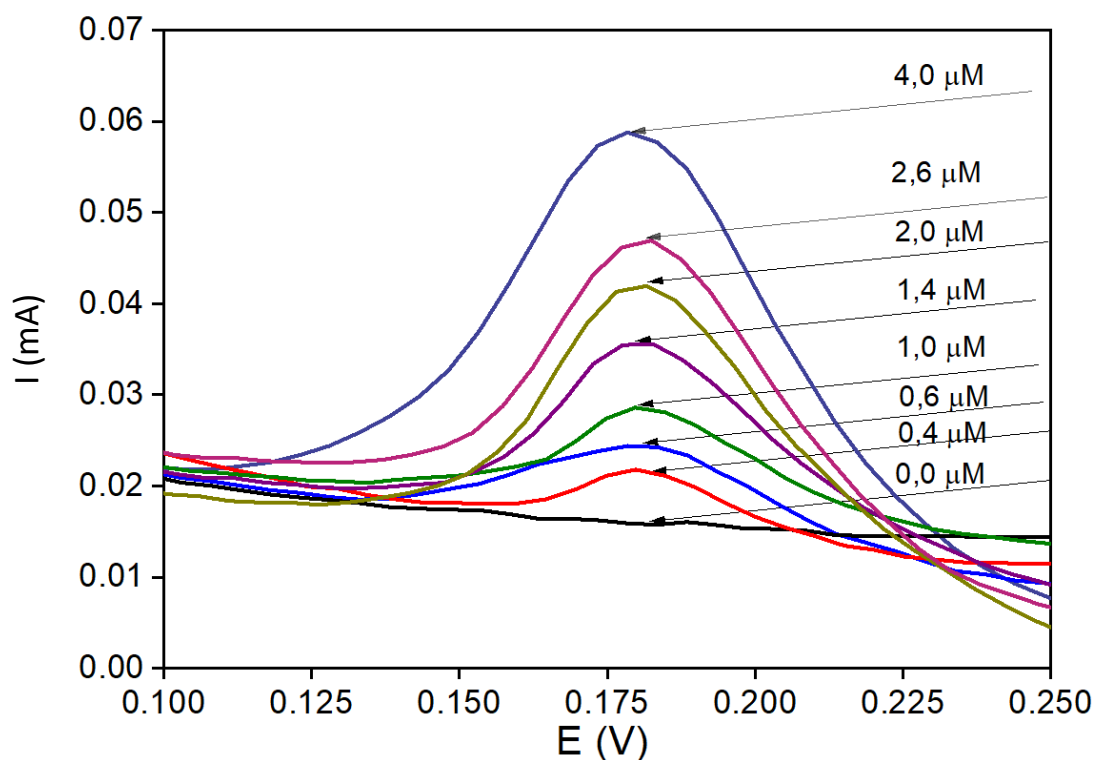


Hình 3.54. Đường DPV ghi trong dung dịch PBS của điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag (a) và trong dung dịch PBS chứa cefepime 2 μM của điện cực rGO/P(1,8-DAN) (b), rGO/P(1,8-DAN)/Ag (c)

Kết quả trên hình 3.54 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). Như vậy các phân tử cefepime bị khử và lắng đọng trên bề mặt P(1,8-DAN) ở giai đoạn làm giàu (áp thế -0,1 V trong 10 giây) đã bị oxy hóa ở điện thế +0,19 V khi quét DPV [117]. Trường hợp có mặt nano Ag, cường độ pic oxy hóa lớn hơn rõ rệt, tăng gấp hơn 2 lần so với trường hợp không biến tính. Sự có mặt của nano Ag không những tăng lượng cefepime làm giàu trên bề mặt màng

composite, mà còn dịch chuyển thế oxy hóa cefepime về giá trị thấp hơn 0,01 V.

Sự đáp ứng của tín hiệu DPV theo nồng độ cefepime trong khoảng từ 0-4 μM được khảo sát và trình bày trên hình 3.55.



Hình 3.55. Đường DPV của điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag trong dung dịch đệm PBS với nồng độ cefepime thay đổi từ 0-4 μM

Từ đường DPV xác định cường độ dòng đỉnh pic oxy hóa cefepime (ΔI_p) và trình bày trên bảng 3.12. Kết quả thu được cho thấy tín hiệu ΔI_p tăng khi nồng độ cefepime tăng.

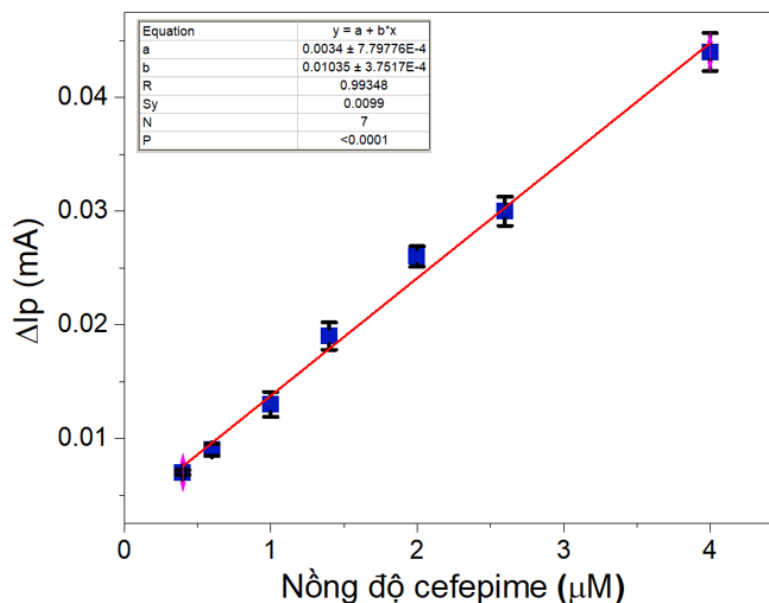
Bảng 3.12. Sự phụ thuộc của cường độ đỉnh DPV (ΔI_p) vào nồng độ cefepime

[Cefepime] μM	0,400	0,600	1,000	1,400	2,000	2,600	4,000
ΔI_p (mA)	0,007	0,009	0,013	0,019	0,026	0,03	0,044

Hình 3.56 trình bày đường chuẩn được thiết lập bởi sự phụ thuộc giữa tín hiệu ΔI_p với nồng độ cefepime trong dung dịch đệm PBS. Kết quả cho thấy mối quan hệ giữa ΔI_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:

$$\Delta I_p \text{ (mA)} = 0,0104 \times C_{\text{cefepime}} \text{ (}\mu\text{M)} + 0,0034 \quad (3.12)$$

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



Hình 3.56. Đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc giữa ΔI_p với nồng độ cefepime

Giới hạn phát hiện (LOD) được tính theo công thức:

$$\text{LOD} = \frac{3,3 \times \text{Độ lệch chuẩn}}{\text{Độ dốc của đường chuẩn}} = \frac{3,3 \times 0,0099}{0,0034} = 0,08 \mu\text{M} \quad (3.13)$$

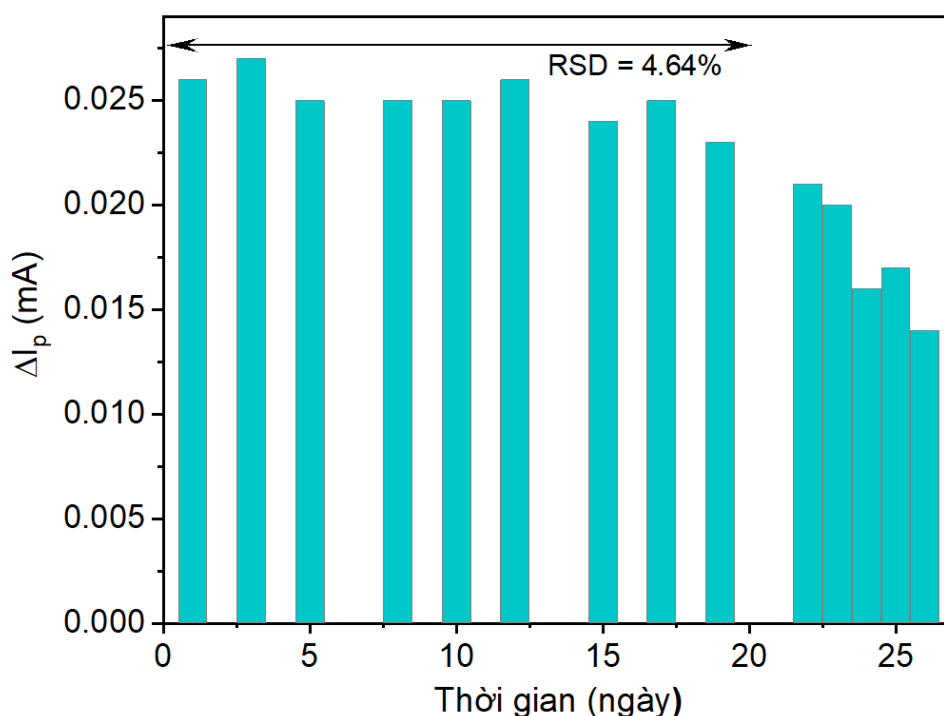
Giá trị LOD và khoảng tuyến tính của điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag được so sánh với các nghiên cứu trước và chỉ ra ở bảng 3.13.

Bảng 3.13. So sánh LOD và khoảng tuyến tính phân tích cefepime với một số nghiên cứu khác

Điện cực	Khoảng tuyến tính	LOD	Tài liệu tham khảo
Hg	1 - 100 μM	0,9 μM	[118]
PtNPs/GNS-CNS	0,008 - 6 μM	0,0012 μM	[119]
Pt	25 - 150 μM	15 μM	[120]
Carbon paste	0,08 - 10 μM	0,00373 μM	[121]
Bo/Kim cương	0,04 - 10 μM	0,00158 μM	[122]
rGO/P(1,8-DAN)/Ag	0,4 - 4 μM	0,08 μM	Nghiên cứu này

Độ lặp lại của điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag được đánh giá dựa trên kết quả 6 lần đo DPV trong dung dịch đệm PBS chứa cefepime 2 μM . Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) theo tính toán là 2,20%. Giá trị RSD cho thấy điện cực composite rGO/P(1,8-DAN)/Ag thích hợp để làm cảm biến.

Độ bền của điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag được xác định bằng cách đo DPV trong dung dịch PBS + cefepime 2 μM trong vòng 26 ngày. Kết quả thể hiện trên hình 3.57.



Hình 3.57. Chiều cao dòng đỉnh peak DPV ghi trong dung dịch PBS + cefepime 2 μM trong vòng 26 ngày

Kết quả trên hình 3.57 cho thấy sau 19 ngày tín hiệu ΔI_p vẫn duy trì được 91% giá trị ban đầu với độ lệch chuẩn $RSD \leq 4,7\%$. 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

Điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag được sử dụng để phân tích hàm lượng cefepime trong lọ bột tiêm thương mại Verapime hàm lượng 1 g, Cefeme hàm lượng 0,5 và 1 g. Các mẫu bột được hòa tan hoàn toàn trong dung dịch đệm PBS (pH 7,4) và phân tích DPV, nồng độ cefepime được xác định từ phương trình hồi quy. Kết quả phân tích được lặp lại 3 lần và trình bày trong bảng 3.14.

Bảng 3.14. Kết quả xác định cefepime trong mẫu dược phẩm 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 1 g	0,948	94,8	1,62

Độ thu hồi đạt được từ 94,8 đến 112 % với RSD từ 1,09 đến 5,29 %. Kết quả này cho thấy điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag có thể được sử dụng làm cảm biến điện hóa hiệu quả đối với kháng sinh cefepime.

Tóm tắt kết quả phần 3.3:

Màng composite của rGO với polymer dẫn điện: PANi và P(1,8-DAN) được chế tạo bằng kỹ thuật in 3D định hướng ứng dụng làm vật liệu điện cực tương ứng cho siêu tụ điện và cảm biến điện hóa. Để tăng cường các tính năng của điện cực, composite rGO/PANi được biến tính với nano MnO₂, và rGO/P(1,8-DAN) biến tính với nano Ag. Các kết quả nghiên cứu cho thấy:

- Màng composite 3 thành phần rGO/PANi/MnO₂ có hoạt tính điện hóa tốt nhất được tổng hợp với với điều kiện: tỉ lệ thành phần mực in GO:ANi = 1:1; màng in GO/ANi được xử lý điện hóa trong dung dịch H₂SO₄ 0,1 M: (i) áp thế -0,8 V trong 30 giây để khử GO; (ii) quét CV trong khoảng -0,4 ÷ +0,95 V để trùng hợp PANi. Nano MnO₂ được phủ lên bề mặt màng rGO/PANi bằng cách áp thế +0,6 V trong dung dịch 50 mM MnSO₄ + 0,2 M H₂SO₄ + 0,5 M KCl trong 200 giây. Các kết quả phân tích phổ Raman, FT-IR, FE-SEM, EDX, XPS đã chứng tỏ màng composite rGO/PANi/MnO₂ tổng hợp thành công, với hàm lượng nano MnO₂ là 2% kl. Kết quả khảo sát tính chất điện hóa trong dung dịch H₂SO₄ 1 M đã chứng tỏ rõ rệt nano MnO₂ có vai trò gia tăng C_s và độ bền của vật liệu: giá trị C_s của rGO/PANi/MnO₂ đạt 740 F/g ở mật độ dòng 1 A/g và duy trì được 97% sau 5000 chu kỳ nạp-phóng.

- Màng in đa lớp rGO/(P(1,8-DAN)/Ag được tổng hợp thành công theo các bước như sau: in màng GO/1,8-DAN sau đó xử lý điện hóa trong dung dịch HClO₄ 1 M + LiClO₄ 0,1 M: (i) áp điện thế -0,8 V trong 30 giây và (ii) quét CV trong khoảng -0,15

÷ +0,95 V để trùng hợp P(1,8-DAN); nano Ag được phủ lên bề mặt màng rGO/P(1,8-DAN) bằng cách ngâm màng trong dung dịch AgNO_3 0,01 M trong 30 phút, áp thế -0,3 V trong dung dịch HClO_4 0,1 M trong 30 giây. Các kết quả phân tích ảnh FE-SEM, phổ EDX, XPS đã chứng tỏ quá trình biến tính Ag diễn ra thành công với hàm lượng Ag là 6,33% kl. Kết quả thử nghiệm dựng đường chuẩn phân tích cefepime bằng phương pháp xung vi phân (DPV) đã chỉ ra rằng điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag cho tín hiệu tuyến tính với nồng độ cefepime trong khoảng từ 0,4 đến 4 μM , giới hạn phát hiện là 0,08 μM , 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 Verapime 1 g, Cefeme 0,5 g và Cefeme 1 g cho thấy điện cực có độ thu hồi và độ lệch chuẩn đáp ứng tốt, có thể phát triển thành cảm biến ứng dụng trong thực tế.

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp graphene oxide (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 polyvinyl ancol (PVA) sử dụng chất khử ascorbic acid, với tỉ lệ GO:ascorbic acid:PVA = 100:10:15 màng composite có hoạt tính điện hóa tốt hơn cả nhưng diện tích hiệu dụng chỉ chiếm 32%, điện dung riêng (C_s) trong dung dịch H_2SO_4 1 M đạt 92 F/g ở mật độ dòng 1 A/g.

3. Đã nghiên cứu chế tạo màng in 3D composite rGO với polyacrylic acid (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 tỉ lệ AA 10% kl., thời gian chiếu 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 và 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. Sự có mặt của nano MnO_2 với hàm lượng 2% kl. đã gia tăng đáng kể tính năng tụ điện của màng in rGO/PANi: C_s đạt 740 F/g ở mật độ dòng 1 A/g, và duy trì được 97% 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 đã chứng tỏ sự có mặt của nano Ag trên màng rGO/P(1,8-DAN) với tỷ lệ 6,33% kl. Kết quả xây dựng đường chuẩn phân tích cefepime đã chỉ ra điện cực rGO/P(1,8-DAN)/Ag cho tín hiệu tuyến tính trong khoảng từ 0,4 đến 4 μ M cefepime, giới hạn phát hiện là 0,08 μ 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 cho kết quả độ thu hồi và độ lệch chuẩn đáp ứng tốt yêu cầu.

Các kết quả nghiên cứu của luận án đã chứng tỏ rõ rệt hiệu quả của việc áp dụng kỹ thuật in 3D vẽ mực trực tiếp để chế tạo vật liệu điện cực hiệu năng cao từ mực in composite graphene oxide và các monomer khác nhau.

ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Luận án đã ứng dụng kỹ thuật in 3D chế tạo màng composite graphene/polymerr 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/MnO₂, 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 μM , giới hạn phát hiện 0,08 μM , độ lệch chuẩn tương đối là 2,2%.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

1. **Thuy Thi Do**, Hung Van Giap, Mai Tuyen Thi Nguyen, Dung Tran Hoang, Huy Le Nguyen, Lu Trong Le, Lam Dai Tran, Dzong 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 Polymerr Science*, 2023, 301, 1029-1038 (SCIE, Q2, IF = 2,434).
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, Lê Trọng Lưu, 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.
4. **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.
5. Trong V. Vu, Mai. T.T. Nguyen, **Thuy T. Do**, Huy L. Nguyen, Vân-Anh Nguyen, Dzong 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).
6. **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.
7. 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Farooq A., Muhammad Z., Huma J., Muhammad A.K., Shahid A., 2023, Advances in graphene-based electrode materials for high-performance supercapacitors: A review, *Journal of Energy Storage*, 72, 108731.
2. Stephen R.B., Eli J.M.R.J., 2022, Graphene-Based electrochemical sensors for detection of environmental pollutants, *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 29, 100381.
3. Xia J., Chen F., Li J., Tao N., 2009, Measurement of the quantum capacitance of graphene, *Nature Nanotechnology*, 4, pp 505–509.
4. Chenyuhu Y., 2021, Review of Graphene Supercapacitors and Different Modified Graphene Electrodes, *Smart Grid and Renewable Energy*, 12, pp 1-15.
5. Jinhong D., Hui M.C., 2012, The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213 (10-11), pp 1060-1077.
6. Suhail M., Duraisami D., Hun S.B., 2023, Recent advances in 3D printed electrode materials for electrochemical energy storage devices, *Journal of Energy Chemistry*, 81, pp 272–312.
7. Joan H., 2014, *A Brief History of 3D Printing*, Mastering 3D printing, 1, Chapter 1.
8. Shahrubudina N., Leea T.C., Ramlan R., 2019, An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications, *Procedia Manufacturing*, 35, pp 1286-1296.
9. Adriano A. and Martin P., 2016, 3D-printing technologies for electrochemical applications, *Chem. Soc. Rev*, 45, pp 2740-2755.
10. Benedikt F.W., Stefanie H., Robert B., Gerold A.S., Kaline P.F., 2021, Direct writing of colloidal suspensions onto inclined surfaces: Optimizing dispense volume for homogeneous structures, *Journal of Colloid and Interface Science*, 597, pp 137–148.
11. Hanumanth R.C., Kothuru A., Sanket G., Varaprasad B.K.S.V.L., 2022, A Review on Printed Electronics with Digital 3D Printing: Fabrication

- Techniques, Materials, Challenges and Future Opportunities, *Journal of Electronic Materials*, 51, pp 2747-2765.
12. Lee H.H., Chou K.S., Huang K.C, 2005, Inkjet printing of nanosized silver colloids, *Nanotechnology*, 16 (10), pp 2436-2441.
 13. Bacalzo N.P., Go L.P., Querebillo C.J., Hildebrandt P., Limpoco F.T., Enriquez E.P., 2018, Controlled Microwave-Hydrolyzed Starch as a Stabilizer for Green Formulation of Aqueous Gold Nanoparticle Ink for Flexible Printed Electronics, *ACS Applied Nano Materials*, 1, 3, pp 1247–1256.
 14. Arivasari A. and Anand K., 2017, Layering of Copper-ink using 3D Printing & Characterization, *Wseas transaction on Enviroment and development*, 13, pp 394-400.
 15. Torrisi F., Tawfique H., Weiping W., Zhipei S., Antonio L., Tero S. K., Gen-W. H., Sungjune J., Francesco B., Philip J. P., Daping C., and Andrea C. F., 2012, Inkjet-printed graphene electronics, *ACS Nano*, 6 (4), pp 2992-3006.
 16. Zhaoyang L., Zhong S. W., Sheng Y., Renhao D., Xinliang F., Klaus M., 2016, Ultraflexible In-Plane Micro-Supercapacitors by Direct Printing of Solution-Processable Electrochemically Exfoliated Graphene, *Advanced Materials*, 28, pp 2217-22.
 17. Vineet D.D., Sumedh P.S., Srikanth A., Srikanth R.A., Sujit J., Kyle E. R., Sungjin P.Dr., Rodney S.R.P.Dr., Sanjeev K.M.P.Dr, 2010, All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, pp 2154 -2157.
 18. Stempien Z., Khalid M., Kozicki M., Varela H., Filipczak P., Pawlak R., Korzeniewska R., Sasiadek E., 2019, In-situ deposition of reduced graphene oxide layers on textile surfaces by the reactive inkjet printing technique and their use in supercapacitor applications, *Synthesis Metal*, 256, 116144.
 19. Geim A.K., Novoselov K., The rise of graphene, 2007, *Nature Materials*, 6, pp 183 - 191.
 20. Virendra S., Daeha J., Lei Z., Soumen D., Saiful I. K., Sudipta S., 2011, Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, 56 (8), pp1178-1271.

21. Wonbong C., *Graphene: Synthesis and Applications*, CRC Press, 2011.
22. Caterina S., Mahmood A., Dujardin E., 2010, Production, properties and potential of graphene, *Carbon*, 48, pp 2127 –2150.
23. Yu X.Z., Hwang C.G., Jozwiak C.M., Kohl A., Schmid A.K., Lanzara A., 2011, New synthesis method for the growth of epitaxial graphene, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 184 (3-6), pp 100-106.
24. Park J., Mitchel W.C., Grazulis L., Smith H.E., Eyink K.G., Boeckl J., Hoelscher J., 2010, Epitaxial graphene growth by carbon molecular beam epitaxy (CMBE), *Advanced Materials*, 22 (37), pp 4140 – 4145.
25. Park S. and Ruoff R.S., 2009, Chemical methods for the production of graphenes, *Nature Nanotechnology*, 4 (4), pp 217–224.
26. Miller J.R., Outlaw R.A., Holloway B.C., 2010, Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance, *Science*, 329, pp 1637-1639.
27. Sung M.J., Daniela L.M., Cheng T.L., Hyun Y.J. and Jing K., 2015, Controlled porous structures of graphene aerogels and their effect on supercapacitor performance, *Nanoscales*, 7, pp 4386-4393.
28. Wencheng D., Hongbo G., Yang Y., Xianhong R., Cheng C.L., 2019, Pristine graphene for advanced electrochemical energy applications, *Journal of Power Sources*, 437, 226899.
29. Meryl D.S., Sungjin P., Yanwu Z., Jinho A., and Ruoff R.S., 2008, Graphene-Based Ultracapacitors, *Nano Letters*, 8 (10), pp 3498-3502.
30. Bing Z., Peng L., Yong J., Dengyu P., Haihua T., Jinsong S., Tao F., Weiwen X., 2012, Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide, *Journal of Power Sources*, 198, pp 423-427.
31. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ganesh K.J., Cai W., Ferreira P.J., Pirkle A., Wallace R.M., Cychosz K.A., Thommes M., 2011, Carbon- Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*, 332 (6037), pp 1537- 1541.
32. Hua C.T., Shou C. Z., Xue L. Y., Zhang L.L., Shi B. N., 2016, Systematic investigation of reduced graphene oxide foams for high-performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 190, pp 168-177.
33. Schedin. F, Geim. A.K, Morozov. S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M.

- I., Novoselov K.S., 2007, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *National Material*, 6, pp 652–655.
34. Pearce R., Iakimov T., Andersson M., Hultman L., Lloyd Spetz A., Yakimova R., 2011, Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO₂ detection, *Sensors and Actuators B Chemical*, 155 (2), pp 451-455.
35. Yaping D., Ye L., Nicholas J. K., Zhengtang L., and Johnson A.T.C., 2009, Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors, *Nano Letters*, 9 (4), pp 1472-1475.
36. Ping W., Qian S., Yaojuan H., Juan J., Yajing Y., Zhang H., Chenxi C., 2010, Direct electrochemistry of glucose oxidase assembled on graphene and application to glucose detection, *Electrochimy Acta*, 55, pp 8606–8614.
37. Huang K. J., DeJun N., JunYong S., CongHui H., Zhi W. W., Yan L.L., Xiao Q. X., 2011, Novel electrochemical sensor based on functionalized graphene for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA, *Colloids Surface B*, 82, pp 543–549.
38. Huang Y., Dong X., Yuxin L., Jong L.L, Peng C., 2011, Graphene-based biosensors for detection of bacteria and their metabolic activities, *Journal Material Chemistry*, 21, pp 12358–12362.
39. Chapman T.M., Perry C.M., 2003, Cefepime: a review of its use in the management of hospitalized patients with pneumonia, *AmJ Respir Med*, 2 (1), pp 75–107.
40. Reddy T.M., Sreedhar M., Jayarama R.S., 2003, Voltammetric behavior of Cefxime and Cefpodoxime Proxetil and determination in pharmaceutical formulations and urine, *J Pharm Biomed Anal*, 31, pp 811–818.
41. Palacios F.J.J., Mochon M.C., Sanchez J.C.J., Carranza J.H., 2000, Electrochemical reduction of cefepime at the mercury electrode, *Electroanalysis*, 12, pp 296–300.
42. Barbosa A.M.J., Araujo D.T.A., Trindade M.A.G., Ferreira V.S., 2012, Direct cefepime determination in human milk using solid mercury amalgam electrode manufactured with silver nanoparticles, *J Electroanal Chem*, 681, pp127–132.

43. Shahrokhian S., Hosseini N.N., Ghalkhani M., 2014, Construction of Pt nanoparticle decorated graphene nanosheets and carbon nanospheres nanocomposite-modified electrodes: application to ultrasensitive electrochemical determination of cefepime, *RSC Advances*, 4, pp 7786–7794
44. Enrico C., Federico S., Giuseppe P., Dario C., Roland K., Antonis G., Thomas G., Davide T., 2022, Crystallization kinetics of melt-mixed 3D hierarchical graphene/polypropylene nanocomposites at processing-relevant cooling rates, *Composites Part B*, 247, 110287.
45. Sławomir W., Katarzyna S., Jolanta T., Krzysztof L., 2020, Structure and properties of poly(vinyl chloride)/graphene nanocomposites, *Polymer Testing*, 81, 106282.
46. Zhang H.B., Zheng W.G., Qing Y., Yong Y., Wang J.W., Zhao H.L., Guo Y.J., Zhong Z.Y., 2010, Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding, *Polymer*, 51, pp 1191–1196.
47. Emanuele L., Peter S.T., Giammarino P., Vittorio P., and Francesco B., 2016, Solution blending preparation of polycarbonate/graphene composite: Boosting the mechanical and electrical properties, *RSC Advances*, 6, pp 97931–97940.
48. Huating H., Xianbao W., Jingchao W., Li W., Fangming L., Zheng H., Rong C., Chunhui X., 2010, Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization, *Chemical Physics Letters*, 484, pp 247–253.
49. Zhang K., Zhang L.L., Zhao X.S., and Jishan W., 2010, Graphene/Polyaniline Nanofib Composites as Supercapacitor Electrodes, *Chemistry of Materials*, 22 (4), p1392-1401.
50. Wang J.Y., Yang S.Y., Huang Y.L., Tien H.W., Wei K.C., Chen C.M.M., 2011, Preparation and properties of graphene oxide/polyimide composite films with low dielectric constant and ultrahigh strength via in situ polymerization, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 13569.
51. Xiaojia.Z., Yang L., Jinhui W., Zhaofei O., Jingfeng L., Gang W., Zhiqiang S., 2014, The interactive oxidation reduction reaction for the in- situ synthesis

of graphene-phenol formaldehyde composites with enhanced properties, *ACS Appl Mater Interfaces* 6, pp 4254-4263.

52. Liang H., Chun L. and Gaoquan S., 2014, High-performance and flexible electrochemical capacitors based on graphene/polymer composite films, *Journal Material Chemistry A*, 2, pp 968–974.
53. Theophile N., Jeong H.K., 2017, Electrochemical Properties of Poly(vinyl alcohol) and Graphene Oxide Composite for Supercapacitor Applications, *Chemical Physics Letters*, 669, pp125-129.
54. Zhang J., Chen P., Bernice O.H.L., Chan P., Mary B., 2013, High capacitive performance of flexible and binder-free graphene–polypyrrole composite membrane based on in situ reduction of graphene oxide and self-assembly, *Nanoscale*, 5(20), pp 9860–9866.
55. Melo J.P., Schulz E.N., Morales V.C., Horswell S.L., Camarada M.B., 2017, Synthesis and Characterization of Graphene/Polythiophene (GR/PT) Nanocomposites: Evaluation as High-Performance Supercapacitor Electrodes, *International Journal Electrochemical Science*, 12, pp 2933 – 2948.
56. Tang W., Peng L., Yuan C., Wang J., Shenbin M., Chunyan Z., Youhai Y., Yonggang M., Epstein A.J., 2015, Facile synthesis of 3D reduced graphene oxide and its polyaniline composite for super capacitor application, *Synthetic Metals*, 202, pp140–146.
57. Moussa M., Maher F. E. K., Azeim S. A., Richard B. K., Peter M., Jun M., 2018, Compact, flexible conducting polymer/grapheme nanocomposites for high volumetric supercapacitors, *Composites Science and Technology*, 160, pp 50-59.
58. Shabani N.M., Zahedi F., 2017, Electrochemical reduced graphene oxide-polyaniline as effective nanocomposite film for high-performance supercapacitor applications, *Electrochimica Acta*, 245, pp 575–586.
59. Pan C., Gu H., Dong L., 2016, Synthesis and electrochemical performance of polyaniline @MnO₂/graphene ternary composites for electrochemical supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 303, pp 175-181.
60. Xu A., Yu Y., Li W., Zhang Y., Ye S., Zhao Z., Qin Y., 2022, Sequential

electrodeposition fabrication of graphene/polyaniline/MnO₂ ternary supercapacitor electrodes with high rate capability and cyclic stability, *Electrochimica Acta*, 435, 141378.

61. Lei W., Wu Q., Si W., Gu Z., Zhang Y., Deng J., Hao Q., 2013, Electrochemical determination of imidacloprid using poly(carbazole)/chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 183, pp 102-109.
62. Rahman H.A., Rafi M., Putra B.R, Wahyuni W.T., 2023, Electrochemical Sensors Based on a Composite of Electrochemically Reduced Graphene Oxide and PEDOT:PSS for Hydrazine Detection, *ACS Omega*, 8 (3), pp 3258–3269.
63. Rong R., Zhao H., Gan X., Chen.S, and Quan X., 2017, An Electrochemical Sensor Based on Graphene-Polypyrrole Nanocomposite for the Specific Detection of Pb (II), *World Scientific*, 12 (1), 175008.
64. Ling S., Na W., Wei L., Yang G., Wang Z., 2021, Electrochemical Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid at Polyaniline-Graphene Nanocomposites Modified Electrode, *International Journal Electrochemistry Science*, 16, 210556.
65. Dung N.T., Huyen D.T.T., Hoang T., Huy L.N., Lam D.T., Piro B., Chau M. P., 2016, One-step Electrosynthesis of Poly(1,5-diaminonaphthalene)/Graphene Nanocomposite a Platform for Lead Detection in Water, *Electroanalysis*, 28 (8), pp1907-1913.
66. Wei X., Li D., Jiang W., Gu Z., Wang X., Zhang Z.& Sun Z., 2015, 3D Printable Graphene Composite, *Scientific Report*, 5, 11181.
67. Zhang D., Chi B., Li B., Gao Z., Du Y., Guo J., Wei J., 2016, Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing, *Synthetic Metals*, 217, pp 79–86.
68. Walleser T.N., Lazar I.M., Fabritius M., Tolle F.J., Xia Q., Bruchmann B., Venkataraman S. S., Matthias G. S., and Mulhaupt R., 2014, 3D Micro-Extrusion of Graphene-based Active Electrodes: Towards High-Rate AC Line Filtering Performance Electrochemical Capacitors, *Advance Function Materials*, 24, pp 4706–4716.

69. Sun G., An J., Chua C.K., Pang H., Zhang J., Chen P., 2015, Layer-by-layer printing of laminated graphene-based interdigitated microelectrodes for flexible planar micro-supercapacitors, *Electrochemistry Communications*, 51, 33–36.
70. Diao J., Yuan J., Ding A., Zheng J., and Lu Z., 2018, Flexible supercapacitor Based on inkjetprinted graphene@polyaniline nanocomposites with ultrahigh capacitance, *Material Engineer*, 303, 1800092.
71. Chi K. Z., Xi Z., Liu Y., 2014, Freestanding Graphene Paper Supported Three-Dimensional Porous Graphene–Polyaniline Nanocomposite Synthesized by Inkjet Printing and in Flexible All-Solid-State Supercapacitor, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (18), pp 16312–16319.
72. Sang T.T, Balu R., Mata J., Dutta N.K., 2023, Choudhury N.R., 3D printed graphene aerogels using conductive nanofibrillar network formulation, *Nano Trends*, 2, 100011.
73. Dzung H. T., Dzung N.T., Dung T.Q., Tung D.T, Yen N.T, Tam L.T.T, Thu T.V, Hong N.P, Lu T.L, 2018, Fabrication and characterization of supercapacitor electrode by 3D printing, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 56 (5), pp 574-581.
74. Tung T.D., Tam T.T.L., Dung H.T., Dzung T.N., Ha T.H., Dzung T.N., Hoang T., Lam D.T., Thu V.T., Chien T.D., Hong N.P., Minh N.P., Quynh V.N. & Lu T.L, 2020, Direct ink writing of graphene–cobalt ferrite hybrid nanomaterial for supercapacitor electrodes, *Journal of Electronic Materials*, 49, pp 4671-4679.
75. Marcano D.C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., and Tour J. M., 2010, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 4, pp 4806–4814.
76. Wu T., Wang L., Sun X., 2011, Production of Reduced Graphene Oxide by UV Irradiation, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11 (11), pp10078–10081.
77. Tretinnikov O.N., Pilipenko V.V., Prikhodchenko L.K., 2012, Benzophenone initiated grafting photopolymerization of acrylic acid on the surface of

polyethylene from the monomer aqueous solution without its deaeration, *Polymer Science*, 54 (9-10), pp 427–433.

78. Ramesha G.K., Sampath S., 2009, Electrochemical Reduction of Oriented Graphene Oxide Films: An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (19), pp 7985–7989.
79. Camalet J.L., Lacroix J.C., Dzung T.N., Aeiyaich S., Pham M.C., Petitjean J., Lacaze P.C., 2000, Aniline electropolymerization on platine and mild steel from neutral aqueous media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 485 (1), pp 13-20.
80. Tung T.D., Nguyet M.H., Dzung T.N., Dzung T.H., Yen T.N., Thanh B.N., Hong N.P., Hoi N.P., Quynh N.N., Minh N.P. & Lu L.T., 2021, Pulse electrodeposition of polyaniline/Mn-Fe binary metal hydroxide composite cathode material for a Zn-ion hybrid supercapacitor, *Journal of Electronic Materials*, 50 (8), pp 4407-4414.
81. T. H. Le, Thang N.T, Huy L.N, Binh H.N., Anh V.N., Lam D.T., and Dzung T.N., 2013, Electrosynthesis of polyaniline-multiwalled carbon nanotube nanocomposite films in the presence of sodium dodecyl sulfate for glucose biosensing, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4 (2), 025014.
82. Dzung T. N., Lam D.T., Huy L.N., Binh H.N., Hieu V.N., 2011, Modified interdigitated arrays by novel poly(1,8-diamino naphthalene)/carbon nanotubes composite for selective detection of mercury(II), *Talanta*, 85 (5), pp 2445–2450.
83. Hoang V.T., Nghia D.N., Chinh T.Q.T., Luyen T.T., Thu D.L., Huyen T.T. T., Piro B., Chinh D.H., Thinh N.N., Nga T.T.N, Hue T.M.D., Huy L.N., Lam D.T., Nghia T.P., 2020, Silver nanoparticles-decorated reduced graphene oxide: A novel peroxidase-like activity nanomaterial for development of a colorimetric glucose biosensor, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (7), pp 6084-6091.
84. Veerapandian M., Lee M.H., Krishnamoorthy K., Yun K., 2012, Synthesis, characterization and electrochemical properties of functionalized graphene oxide, *Carbon*, 50, pp 4228 - 4238.

85. Bard A.J., Faulkner L.R., 2001, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, second ed, Wiley, New York.
86. Conway B.E., 1999, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer-Plenum, New York.
87. Bindumadhavan K., Srivastava S., Srivastava I., 2013, Green Synthesis of Graphene, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13 (6), pp 4320-4324.
88. Mustafa L., Yenny H., Paul K. J., Ronan S. J., 2009, Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, *Journal American Chemical Society*, 131, pp 3611-3620.
89. Bleu Y., Bourquard F., Loir A.S., Barnier V., Garelie F., Donnet C., 2019, Raman study of the substrate influence on graphene synthesis using a solid carbon source via rapid thermal annealing, *Journal of Raman Spectroscopy*, 50 (7), pp 1630-1641.
90. Siburian R., Sihotang H., Raja S.L., Supeno M., Simanjuntak C., 2018, New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets, *Oriental Journal Of Chemistry*, 34 (1), pp 182-187.
91. Sang T.T., Dutta N.K., Choudhury N.R., 2018, Graphene inks for printed flexible electronics: Graphene dispersions, ink formulations, printing techniques and applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, 261, pp 41-61.
92. Kashyap S., Mishra S., and Behera S.K., 2014, Aqueous Colloidal Stability of Graphene Oxide and Chemically Converted Graphene, *Journal of Nanoparticles*, pp 1-6.
93. Azizighannad S. & Mitra S., 2018, Stepwise Reduction of Graphene Oxide (GO) and Its Effects on Chemical and Colloidal Properties, *Scientific Reports*, 8, 10083.
94. Kanishka H.D.S.K., Huang H.H, Yoshimura M., 2018, Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid, *Applied Surface Science*, 447, pp 338-346.
95. Wang T., Li Y., Geng S., Zhou C., Jia X., Yang F., Zhang L., Ren X., Yang H., 2015, Preparation of Flexible Reduced Graphene Oxide/ Poly (vinyl alcohol) Film with Superior Microwave Absorption Property, *RCS Advances*,

- 5 (108), pp 88958-88964.
96. Frackowiak E., Beguin F., 2001, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39 (6), pp 937-950.
97. Ji T., Hua Y., Sun M., Ma N., 2013, The mechanism of the reaction of graphite oxide to reduced graphene oxide under ultraviolet irradiation, *Carbon*, 54, pp 412–418.
98. Fearheller W.R., Katon J.E., 1967, The vibrational spectra of acrylic acid and sodium acrylate, *Spectrochimica Acta*, 23, pp 2225–2232.
99. Liew C.W., Numan A. and Ramesh S., 2016, Poly(acrylic acid)–Based Hybrid Inorganic–Organic Electrolytes Membrane for Electrical Double Layer Capacitors Application, *Polymers*, 8 (5), pp 179-196.
100. R. Sadhna, Rabina B., Prasad S.B., 2018, Electrochemical Analysis of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide for Super Capacitor Applications, *Institute of Electrochemical and Electronic Engineer*, pp 489–492.
101. Chuc N.V., Binh N.H., Thanh C.T., Tu N.V., Huy N.L., Dzung N.T., Minh P.N., Thu V.T., Lam T.D., 2016, Electrochemical Immunosensor for Detection of Atrazine Based on Polyaniline/Graphene, *Journal of Materials Science & Technology*, 32 (6), pp 539-544.
102. Xu A., Yu Y., Li W., Zhang Y., Ye S., Zhao Z., Qin Y., 2022, Sequential electrodeposition fabrication of graphene/polyaniline/MnO₂ ternary supercapacitor electrodes with high rate capability and cyclic stability, *Electrochimica Acta*, 435, 141378.
103. Perrin G.P., Malenfant P.R.L., Bock C., Macdougall B., 2012, Electrodeposition and dissolution of MnO₂ on a graphene composite electrode for its utilization in an aqueous based hybrid supercapacitor, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (9), pp 1554-1561.
104. Han G., Liu Y., Zhang L., Kan E., Zhang S., Tang J., Tang W., 2014, MnO₂ Nanorods Intercalating Graphene Oxide/Polyaniline Ternary Composites for Robust High-Performance Supercapacitors, *Scientific Reports*, 4(1), 4824.
105. Tounsi A., Habelhames F., Sayah A., Bahloul A., Lamiri L. & Nessark B., 2022, Electrosynthesis of a ternary composite film polyaniline-MnO₂-graphene in a one-step, *Onics*, 28, pp 317–328.

106. Gandara M., Gonçalves E. S., 2020, Electroactive composites: PANI electrochemical synthesis with GO and rGO for structural carbon fiber coating, *Progress in Organic Coatings*, 138, 105399.
107. Kulkarni S.B., Patil U.M., Shackery I., Sohn J.S., Lee S., Park B. and Jun S.C., 2014, High-performance supercapacitor electrode based on a polyaniline nanofibers/3D graphene framework as an efficient charge transporter, *Journal Material Chemistry A*, 2, pp 4989-4998.
108. Hieu T.L, Yang Y., Liu Y., Huang Z.H. & Kang F., 2016, In-situ growth of MnO₂ crystals under nanopore-constraint in carbon nanofibers and their electrochemical performance, *Scientific Reports*, 6, 37368.
109. He S., Chen W., 2014, High performance supercapacitors based on three-dimensional ultralight flexible manganese oxide nanosheets/carbon foam composites, *Journal of Power Sources*, 262, pp 391- 400.
110. Song N., Wu Y., Wang W., Xiao D., Tan H., Zhao Y., 2019, Layer-by-layer in situ growth flexible polyaniline/graphene paper wrapped by MnO₂ nanoflowers for all-solid-state supercapacitor, *Materials Research Bulletin*, 111, pp 267-276.
111. Han G., Liu Y., Zhang L., Kan E., S. Zhang, Tang J. & Tang W., 2014, MnO₂ Nanorods Intercalating Graphene Oxide/Polyaniline Ternary Composites for Robust High-Performance Supercapacitors, *Scientific Reports*, DOI: 10.1038/srep04824.
112. Li X. G., Huang M.R., Li S.X., 2004, Facile synthesis of poly(1,8-diaminonaphthalene) microparticles with a very high silver-ion adsorbability by a chemical oxidative polymerization, *Acta Materialia*, 52 (18), pp 5363–5374.
113. Ambrosi A., Pumera M., 2016, 3D-printing technologies for electrochemical applications, *Chemical Society Reviews*, 45, pp 2740-2755.
114. Silva N.H.A., Dias A.A, Coltro W.K.T., 2022, 3D-printed electrochemical platform with multi-purpose carbon black sensing electrodes, *Microchimica Acta*, 189 (6), 235.
115. Zhou F., Han S., Qian Q., Zhu Y., 2019, 3D printing of free-standing and flexible nitrogen doped graphene/polyaniline electrode for electrochemical energy storage, *Chemical Physics Letters*, 728, pp 6-13.

116. Ozkan O.S.A., Uslu B., Zuman P., 2002, Electrochemical reduction and oxidation of the antibiotic cefepime at a carbon electrode, *Anal Chim Acta*, 457, pp 265–274
117. Yun E.K., Prince A.J., McMillin J.E., Welch L.E., 1998, High-performance liquid chromatographic separation and electrochemical detection of cephalosporins, *J Chromatogr B Biomed Sci Appl*, 712, pp 145–152.
118. Palacios F.J.J., Mochon M.C., Sanchez J.C.J., Carranza J.H., 2000, Electrochemical Reduction of Cefepime at the Mercury Electrode, *Electroanalysis*, 12, pp 296-300.
119. Shahrokhian S., Hosseini-Nassab N., Ghalkhani M., 2014, Construction of Pt nanoparticle-decorated graphene nanosheets and carbon nanospheres nanocomposite-modified electrodes: application to ultrasensitive electrochemical determination of cefepime, *RSC Advances*, 4, pp 7786-7794.
120. Quan D.P., Thao B.T.P., Trang N.V., Huy N.L., Dung N.Q., Ahmed M.U., Lam T.D., 2021, The role of copper nanoparticles decorating polydopamine/graphene film as catalyst in the enhancement of uric acid sensing, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 893, 115322.
121. Nigam P., Joshi H.C., 2010, On-chip electrochemical determination of cefepime, *Instrumentation Science & Technology*, 38, pp 376-383.
122. Yi. Q., Najafikhoshnoo S., Das P., Noh S., Hoang E., Kim T., Esfandyarpour R., 2022, All-3D-Printed, Flexible, and Hybrid Wearable Bioelectronic Tactile Sensors Using Biocompatible Nanocomposites for Health Monitoring, *Advanced Materials Technologies*, 7, 2101034.