

## CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT MÀNG TỔ HỢP DẠNG ĐA LỚP GRAPHEN/POLY(1,5-DIAMINONAPHTHALEN)

Nguyễn Tuấn Dung<sup>1,\*</sup>, Vũ Hoàng Duy<sup>1</sup>, Đặng Thị Thu Huyền<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Tú<sup>2</sup>,  
Nguyễn Văn Chúc<sup>2</sup>, Nguyễn Hải Bình<sup>2</sup>, Trần Đại Lâm<sup>2</sup>, Nguyễn Xuân Phúc<sup>2</sup>,  
Thái Hoàng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện HLKHCNVN. 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Khoa học vật liệu, Viện HLKHCNVN. 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

\*Email: [ndung@itt.vast.vn](mailto:ndung@itt.vast.vn)

Đến Tòa soạn: 11/12/2013; Chấp nhận đăng: 20/1/2014

### TÓM TẮT

Graphen là vật liệu 2-D mới, có các tính chất cơ, điện, quang vô cùng lí thú và là vật liệu lí tưởng trong lĩnh vực điện hóa. Ngay từ sau khi phát minh, graphen (Gr) đã được nghiên cứu lai hóa với polyme dẫn điện (CPs), vật liệu lai Gr/CPs được kì vọng có đặc tính vượt trội nhờ kết hợp các ưu điểm của cả hai vật liệu thành phần. Trong bài báo này, màng Gr được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng pha hơi (CVD), sau đó phủ lên vi điện cực tích hợp Pt. Điện cực Pt/Gr tiếp tục biến tính với poly(1,5-diaminonaphthalen) bằng phương pháp trùng hợp điện hóa. Các kết quả đo von-ampe vòng (CV) cho thấy, quá trình tổng hợp poly(1,5-DAN) cho tín hiệu điện hóa tốt hơn rất nhiều so với trường hợp không có Gr. Các kết quả phân tích phổ tán xạ Raman đã chứng tỏ quá trình chế tạo màng tổ hợp đa lớp Gr/poly(1,5-DAN) diễn ra thành công. Phổ CV khảo sát hành vi điện hóa cho thấy màng tổ hợp Gr/poly(1,5-DAN) ổn định và có hoạt tính điện hóa cao hơn gấp nhiều lần so với màng poly(1,5-DAN) thuần.

*Từ khóa:* graphen, poly(1,5-diaminonaphthalen), màng tổ hợp đa lớp, vi điện cực, hoạt tính điện hóa.

### 1. MỞ ĐẦU

Graphen là vật liệu 2-D mới, có chiều dày bằng một lớp nguyên tử của các nguyên tử cacbon với liên kết  $sp^2$  tạo thành dàn tinh thể hình tổ ong. Kể từ năm 2004, khi A.K. Geim và các cộng sự lần đầu tiên tách thành công đơn lớp graphen từ vật liệu khối graphite [1], đông đảo các nhà khoa học bắt đầu quan tâm nghiên cứu và đã tạo ra sự bùng nổ về công bố khoa học trên thế giới. Nhờ cấu trúc đặc biệt, graphen đã tạo ra các tính chất điện và quang vô cùng lí thú, là vật liệu lí tưởng trong lĩnh vực điện hóa [2]. Trong các hướng nghiên cứu, hướng chế tạo vật liệu lai hóa graphen (Gr) với polyme dẫn điện (CPs-conducting polymers) tỏ ra đặc biệt hấp dẫn và nhanh chóng được quan tâm ngay sau khi phát minh ra graphen. Vật liệu lai CPs/Gr được kì vọng có 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, độ bền cơ học, độ ổn định và khả năng gia công [3].

Vật liệu lai CPs/Gr có thể chế tạo bằng kỹ thuật trộn hợp trong dung dịch [4], nhưng con đường này rất khó khăn do tính khó tan của CPs. Giải pháp tổng hợp nhờ phản ứng trùng hợp *in-situ* bằng phương pháp hóa học tỏ ra khá thích hợp [5], tuy nhiên với sản phẩm dạng bột, việc tạo màng mỏng sau đó trở nên phức tạp. Trùng hợp điện hóa là phương pháp thuận lợi nhất để chế tạo màng mỏng. Màng composit Gr/CPs có thể tổng hợp bằng cách phân tán Gr trong dung dịch có monome tương ứng, sau đó kết tủa điện hóa trên bề mặt điện cực [6]. Tuy nhiên, việc trùng hợp điện hóa CPs trực tiếp trên bề mặt Gr có vẻ là một phương pháp chế tạo vật liệu lai Gr/CPs dạng màng đa lớp (layer-by-layer) hiệu quả nhất [7]. Đây chính là cơ hội để thiết kế các điện cực chức năng mới ứng dụng trong lĩnh vực điện hóa, ví dụ để chế tạo các loại sensor đặc hiệu.

Trong bài báo này chúng tôi sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo màng lai hóa graphen/poly(1,5-diaminonaphthalen), trong đó, Gr chế tạo bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD), poly(1,5-DAN) tổng hợp phủ lên trên bằng phương pháp trùng hợp điện hóa. Màng mỏng đa lớp tạo thành được phân tích cấu trúc hóa học và nghiên cứu hoạt tính điện hóa.

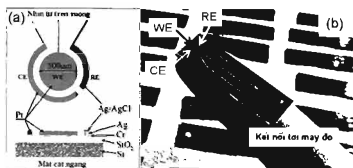
## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp màng tổ hợp dạng đa lớp Gr/poly(1,5-DAN)

Trong nghiên cứu này, tấm graphen được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN:

Đầu tiên, graphen được chế tạo trên tape Cu với độ dày trên dưới 5 nm (khoảng 10 lớp graphen) ở nhiệt độ 1000 °C trong thời gian 30 phút.

Tách graphen chuyển lên vi điện cực Pt (hình 1) theo các bước sau: i) phủ một lớp mỏng polyme (PMMA) lên bề mặt Gr/Cu, ở nhiệt độ 180° trong 2 phút; ii) ngâm mẫu PMMA/Gr/Cu trong dung dịch Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> để ăn mòn để Cu; iii) chuyển màng PMMA/Gr phủ lên điện cực Pt, xử lý điện cực PMMA/Gr/Pt trong axeton để làm sạch lớp PMMA phủ bên ngoài.



Hình 1. (a) Mô hình và (b) ảnh chụp vi điện cực tích hợp Pt.

Màng poly(1,5-DAN) được trùng hợp điện hóa trên vi điện cực Pt/Gr bằng phương pháp phân cực vòng đa chu kỳ (CV) trong dung dịch nước có chứa HClO<sub>4</sub> 1 M và monome 1,5-DAN 5 mM. Khoảng thế quét từ -0,02 V tới +0,95 V theo điện cực calomen, tốc độ quét 50 mV/s. Thiết bị điện hóa sử dụng là máy đa năng PGSTAT30 Autolab (Hà Lan) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCNVN. Hệ điện hóa bao gồm ba điện cực: Điện cực làm việc là vi điện cực Pt

phủ màng graphen (CVD); *điện cực so sánh* là điện cực calomen bão hòa (SCE); *điện cực đối* là lưới Pt.

## 2.2. Nghiên cứu tính chất của màng tổ hợp

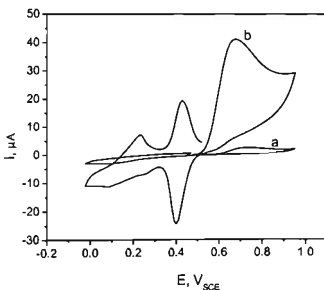
Cấu trúc hóa học của màng tổ hợp Gr/poly(1,5-DAN) được phân tích bằng phổ tán xạ Raman sử dụng thiết bị Labram-HR 800 của Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN. Nguồn kích thích là laser He-Ne bước sóng 632,8 nm, công suất 6 mW.

Tính chất điện hóa vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp phân cực vòng đa chu kì (CV) sử dụng thiết bị Autolab PGSTAT30.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Trùng hợp điện hóa poly(1,5-diaminonaphthalen) trên vi điện cực Pt/Gr

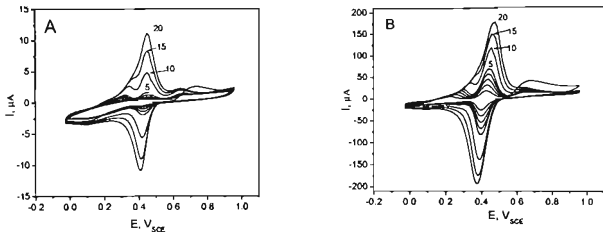
Vi điện cực tích hợp Pt sau khi phủ tấm graphen (chế tạo bằng phương pháp CVD) tiếp tục được phân cực vòng đa chu kì (CV) trong dung dịch nước có chứa  $\text{HClO}_4$  1 M và monome 1,5-DAN 5 mM, khoảng quét điện thế từ -0,02 V đến + 0,95 V (theo điện cực calomen), tốc độ quét là 50 mV/s. Quá trình tổng hợp poly(1,5-DAN) trên điện cực Pt không phủ graphen cũng được tiến hành đồng thời để so sánh. Đường CV thu được ở vòng quét thế đầu tiên được trình bày trên hình 2.



Hình 2. Đường CV vòng quét đầu tiên ghi trên điện cực (a) Pt và (b) Pt/Gr trong dung dịch  $\text{HClO}_4$  1 M và monome 1,5-DAN 5 mM.

Trong cả hai trường hợp, ta đều thấy đây chính là đường CV đặc trưng của quá trình trùng hợp 1,5-DAN [8]. Điều hết sức thú vị là cường độ dòng điện thu được trên điện cực có phủ graphen lớn hơn rất nhiều (gấp gần 20 lần) so với điện cực Pt trần. Với sự có mặt của graphen, quá trình trùng hợp điện hóa poly(1,5-DAN) diễn ra mạnh mẽ hơn nhiều.

Hình 3 trình bày phổ CV tổng hợp poly(1,5-DAN) với 20 chu kì quét thế.

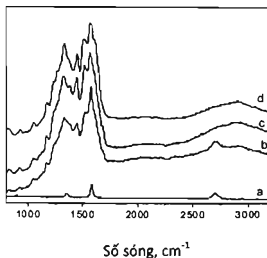


Hình 3. Phổ CV tổng hợp màng poly(1,5-DAN) trên điện cực (a) Pt và (b) Pt/Gr.

So sánh hình 3a và hình 3b ta thấy, phổ CV tổng hợp poly(1,5-DAN) trên đế Pt và đế Pt/Gr tương tự nhau, chỉ khác cường độ dòng lớn hơn nhiều trong trường hợp Pt/Gr. Cụ thể ở vòng quét thứ 20 cường độ dòng oxy hóa là 11  $\mu\text{A}$  trong trường hợp đế Pt, trường hợp đế Pt/Gr cường độ dòng đạt 178  $\mu\text{A}$ . Như vậy, graphene với độ linh động điện tử cao và diện tích bề mặt riêng lớn đã làm tăng tín hiệu điện hóa hay độ dẫn điện của màng poly(1,5-DAN).

### 3.2. Phân tích phổ tán xạ Raman

Các điện cực Pt phủ màng mỏng graphene và tổ hợp Gr/poly(1,5-DAN) trùng hợp với số chu kỳ quét thể khác nhau (nghĩa là chiều dày màng polyme khác nhau) được phân tích bằng phổ tán xạ Raman. Màng poly(1,5-DAN) thuần trên điện cực Pt cũng được phân tích đồng thời để đối chứng. Các kết quả thu được trình bày trên hình 4.



Hình 4. Phổ tán xạ Raman của Gr (đường a), poly(1,5-DAN) (đường d) và các màng tổ hợp Gr/poly(1,5-DAN) tổng hợp với 5 chu kỳ (đường b) và 20 chu kỳ quét thể (đường c).

Vị trí các đỉnh tán xạ Raman trên hình 4 tương ứng với các dao động của liên kết được trình bày trên bảng 1.

*Bảng 1.* Các đỉnh tán xạ Raman của màng mỏng graphen, poly(1,5-DAN) và tổ hợp Gr/poly(1,5-DAN).

Graphen	Gr/poly(1,5-DAN) 5 chu kì	Gr/Poly(1,5-DAN) 20 chu kì	Poly(1,5-DAN)
1353 cm <sup>-1</sup> D-band	1335,5 cm <sup>-1</sup>	1331,5 cm <sup>-1</sup>	1335,4 cm <sup>-1</sup> liên kết C-N
	1448,5 cm <sup>-1</sup>	1449 cm <sup>-1</sup>	1454,5 cm <sup>-1</sup> dao động khung
	1522 cm <sup>-1</sup>	1519 cm <sup>-1</sup>	1515,6 cm <sup>-1</sup> dao động khung
1582 cm <sup>-1</sup> G-band	1580,6 cm <sup>-1</sup>	1577 cm <sup>-1</sup>	1579 cm <sup>-1</sup> dao động khung
2699,8 cm <sup>-1</sup> 2D-band	2697 cm <sup>-1</sup>		

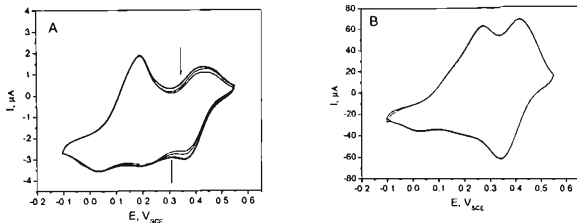
Kết quả thu được trên hình 4 cho thấy, đường (a) biểu thị phổ tán xạ Raman đặc trưng của graphen, với đỉnh D ở 1353 cm<sup>-1</sup>, đỉnh G ở 1582 cm<sup>-1</sup> và đỉnh 2D ở 2699,8 cm<sup>-1</sup> [9]. Trong nghiên cứu này, đỉnh D đặc trưng cho mức độ sai hỏng của lớp màng graphen có cường độ thấp (so với đỉnh G), pic 2D đặc trưng cho graphen có cường độ khá cao, chứng tỏ màng graphen chế tạo được có chất lượng tốt.

Phổ tán xạ Raman của màng poly(1,5-DAN) thuần biểu diễn trên đường (d) đã thể hiện rõ rệt cấu trúc đặc trưng của poly(1,5-DAN) phù hợp với các tài liệu đã công bố. Đỉnh Raman cường độ mạnh tại 1579; 1515,6 và 1454,5 cm<sup>-1</sup> đặc trưng các dao động khung của nhân naphthalen, đỉnh có cường độ yếu hơn ở 1335,4 cm<sup>-1</sup> chính là dao động liên kết C-N [10].

Phổ tán xạ Raman của màng tổ hợp Gr/poly(1,5-DAN) tổng hợp với 5 chu kì quét thể (đường b) thể hiện rõ rệt cấu trúc của cả 2 thành phần: ngoài các đỉnh tại 1335,5; 1448,5 và 1522 cm<sup>-1</sup> đặc trưng các liên kết hóa học của poly(1,5-DAN), còn xuất hiện thêm đỉnh 2D của graphen tại 2697 cm<sup>-1</sup>. Đỉnh tại 1580,6 cm<sup>-1</sup> đặc trưng dao động khung của nhân naphthalen có cường độ tương đối cao hơn nhiều so với trường hợp poly(1,5-DAN) thuần, chứng tỏ có sự kết hợp với đỉnh G cường độ mạnh của graphen tại 1582 cm<sup>-1</sup>. Tuy nhiên, trong trường hợp tổng hợp màng tổ hợp với 20 vòng chu kì quét thể, màng poly(1,5-DAN) dày hơn và ta chỉ quan sát thấy cấu trúc của poly(1,5-DAN) thuần trên phổ Raman (đường c).

### 3.3. Nghiên cứu tính chất điện hóa

Tính chất điện hóa của vi điện cực Pt biến tính bằng màng tổ hợp Gr/poly(1,5-DAN) được nghiên cứu bằng phương pháp quét thế vòng đa chu kì (CV) trong dung dịch HClO<sub>4</sub> 0,1 M. Điện cực Pt phủ màng poly(1,5-DAN) thuần cũng được khảo sát trong cùng điều kiện để so sánh. Các kết quả thu được trình bày trên hình 5.



Hình 5. Đường CV ghi trong dung dịch HClO<sub>4</sub> 0,1 M của các điện cực: a) Pt/1,5-DAN và b) Pt/Gr/poly(1,5-DAN).

Kết quả thu được cho thấy, màng poly(1,5-DAN) tổng hợp trên graphene có hoạt tính điện hóa cao hơn rất nhiều so với trường hợp tổng hợp trực tiếp lên bề mặt Pt. Ngoài ra, trong trường hợp Pt/poly(1,5-DAN), cường độ dòng điện suy giảm liên tục ngay từ vòng quét đầu tiên. Màng tổ hợp Gr/poly(1,5-DAN) ổn định hơn rất nhiều, sau khi quét 20 chu kỳ dòng điện giảm rất ít, hầu như không đáng kể (hình 5b).

#### 4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo màng graphene (Gr) trên vi điện cực tích hợp Pt bằng phương pháp lắng đọng pha hơi (CVD), sau đó tổng hợp màng poly(1,5-diaminonaphthalen) bằng phương pháp quét thế vòng đa chu kỳ (CV). Kết quả cho thấy, quá trình tổng hợp poly(1,5-DAN) trên bề mặt Gr cho tín hiệu điện hóa tốt hơn rất nhiều, có thể do độ dẫn cao và/hoặc diện tích bề mặt riêng cao của Gr. Các kết quả phân tích phổ tán xạ Raman đã chứng tỏ quá trình chế tạo màng tổ hợp đa lớp Gr/poly(1,5-DAN) diễn ra thành công. Kết quả nghiên cứu hành vi điện hóa cho thấy màng tổ hợp Gr/poly(1,5-DAN) có hoạt tính điện hóa và độ ổn định cao hơn rất nhiều so với màng poly(1,5-DAN) thuần.

*Lời cảm ơn.* Công trình được hoàn thành với sự tài trợ của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (đề tài Hợp tác quốc tế mã số VAST.HTQT.PHAP.02/2012-2013) và nhiệm vụ nghiên cứu khoa học Phòng Thí nghiệm trọng điểm về Vật liệu và linh kiện điện tử (2013), Viện Khoa học vật liệu.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., and Firsov A. A. – Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306** (2004) 666-669.

- Pumera M., Ambrosi A., Bonanni A., Chung E. L. K., Poh H. L. - Graphene for electrochemical sensing and biosensing, *Trend in Analytical Chemistry* **29** (2010) 954-965.
- Chun Li, Gaoquan Shi – Synthesis and electrochemical applications of the composite of conducting polymers and chemically converted graphene, *Electrochimica Acta* **56** (2011) 10737-10743.
- Wu Q., Xu Y., Yao Z., Liu A., and Shi G. – Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films, *ACS Nano* **4** (2010) 1963-1970.
- Wang H., Hao Q. L., Yang X. J., Lu L. D., Wang X. A nanostructured graphene/polyaniline hybrid material for supercapacitors, *Nanoscale* **2** (2010) 2164-2170.
- Bai H., Xu Y. X., Zhao L., Li C., Shi G. Q. – Non-covalent Functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline, *Chemical Communications* **13** (2009) 1667-1669.
- Wang D. W., Li F., Zhao J. P., Ren W. C., Chen Z. G., Tan J., Wu Z. S., Gentle I., Lu G. Q., Cheng H. M. – Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode, *ACS Nano* **3** (2009) 1745-1752.
- Minh-Chau Pham, Mohamed Oulayhne, Malik Mostefai, Mohamed Mehdi Chehimi - Multiple internal reflection FT-IR spectroscopy (MIRFTIRS) study of the electrochemical synthesis and redox process of poly(1,5-diaminonaphthalene), *Synthetic Metals* **93** (1998) 89-96.
- Ferrari A. C., J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim - Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letters* **97** (2006) 187401-187405.
- Jackowska K., Bukowska J., Jamkowski M. - Synthesis, electroactivity and molecular structure of poly(1,5-diaminonaphthalene), *Journal of Electroanalytical Chemistry* **388** (1995) 101-108.

## ABSTRACT

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LAYER-BY-LAYER THIN FILM GRAPHENE/POLY(1,5-DIAMINONAPHTHALENE)

Nguyen Tuan Dung<sup>1,\*</sup>, Vu Hoang Duy<sup>1</sup>, Dang Thi Thu Huyen<sup>1</sup>, Nguyen Van Tu<sup>2</sup>,  
Nguyen Van Chuc<sup>2</sup>, Nguyen Hai Binh<sup>2</sup>, Tran Dai Lam<sup>2</sup>, Thai Hoang<sup>1</sup>, Nguyen Xuaân Phuc<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Tropical Technology, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

<sup>2</sup>*Institute of Materials Science, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

\*Email: [ndung@iit.vast.vn](mailto:ndung@iit.vast.vn)

Graphene (Gr), emerging as a true 2-dimensional material, has received increasing attention due to its extraordinarily high electrical and thermal conductivities, great mechanical strength, large specific surface area. Therefore, Gr would be a potential functional component to prepare conducting polymer composites with superior material properties. This study demonstrates the

preparation of a novel layer-by-layer thin film of hybrid graphene/poly(1,5-diaminonaphthalene) on the platinum integrated microelectrode. Gr layer was synthesized by Chemical Vapor Deposition (CVD) method and poly(1,5-DAN) was electrodeposited above it. The results of Raman analysis showed the combined structure of two components: Gr and poly(1,5-DAN). The electrochemical responses recorded by cyclic voltammetry clearly indicated that hybrid film was much more electroactive and more stable than pure poly(1,5-DAN) film.

*Keywords:* graphene, layer-by-layer thin film, poly(1,5-diaminonaphthalene), conducting polymers, electropolymerisation.