

RESEARCH AND SYNTHESIS OF CONDUCTIVE PPy/CNC POLYMER FOR FLEXIBLE ELECTRONICS APPLICATIONS

Dao Duc Tung, Tran Duc Dong, Le Duc, Vu Thi Thao, Nguyen Ngoc An*, Bui Dinh Tu

VNU - University of Engineering and Technology

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	22/6/2023	A conductive polymer is a compound with the ability to conduct electricity and exhibit elasticity, with numerous applications in the research and fabrication of flexible sensors and soft robots. To synthesize a conductive polymer, it is necessary to combine conductive polymer materials with other suitable materials to provide durability and elasticity. In this study, we have combined conductive polymer polypyrrole (PPy), utilizing crystalline nanocellulose (CNC) as the substrate material, successfully creating a conductive and elastic composite material in the form of a hydrogel. Several experiments were conducted to verify the synthesis process and the material's conductive properties. The creation of CNC was confirmed by using the dynamic light scattering method and an electron microscope with the CNC's particle diameter ranging from 50-650 nm. The electrical property of the hydrogel was verified in the form of a flexible strain sensor. The hydrogel material demonstrates the potential for applications in the fabrication of strain sensors, force sensors, flexible electronic applications, etc.
Revised:	28/7/2023	
Published:	28/7/2023	
KEYWORDS		
Conductive polymer		
Polypyrrole		
Hydrogel		
Nanocellulose crystal		
Flexible sensors		

NGHIÊN CỨU VÀ TỔNG HỢP POLYMER PPy/CNC DẪN ĐIỆN CHO CÁC ỨNG DỤNG ĐIỆN TỬ LINH HOẠT

Đào Đức Tùng, Trần Đức Đông, Lê Đức, Vũ Thị Thao, Nguyễn Ngọc An*, Bùi Đình Tú

Trường Đại học Công nghệ - ĐH Quốc gia Hà Nội

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	22/6/2023	Polymer dẫn điện là hợp chất có khả năng dẫn điện và đàn hồi, với nhiều ứng dụng trong nghiên cứu và chế tạo các thiết bị cảm biến mềm, rô bốt mềm. Để chế tạo polymer dẫn, cần sử dụng polymer dẫn điện kết hợp với vật liệu nền và dạng thức kết hợp vật liệu phù hợp. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã kết hợp polymer dẫn polypyrrole (PPy) với vật liệu nền là nanocellulose tinh thể (CNC) và chế tạo thành công vật liệu composite ở dạng hydrogel có khả năng dẫn điện, đàn hồi. Thí nghiệm kiểm tra được tiến hành để giám sát quá trình tổng hợp và xác nhận đặc tính của vật liệu. Sự tạo thành của CNC đã được kiểm chứng bằng cách sử dụng phương pháp tán xạ ánh sáng động, và kính hiển vi điện tử. Đường kính hạt CNC thu được nằm trong khoảng 50-650 nm. Tính chất dẫn điện của hydrogel được minh chứng thông qua việc chế tạo và khảo sát một cảm biến đo biến dạng. Thí nghiệm đồng thời cho thấy vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong chế tạo cảm biến đo biến dạng, cảm biến lực và các ứng dụng điện tử đàn hồi, v.v.
Ngày hoàn thiện:	28/7/2023	
Ngày đăng:	28/7/2023	
TỪ KHÓA		
Polymer dẫn điện		
Polypyrrole		
Hydrogel		
Nanocellulose tinh thể		
Cảm biến linh hoạt		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.8188>

* Corresponding author. Email: ngocan@vnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Những năm gần đây, polymer dẫn điện là một hướng nghiên cứu được nhiều nhà khoa học quan tâm nhờ tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như rô bốt mềm, thiết bị lưu trữ năng lượng, thiết bị mặc được và các thiết bị theo dõi sức khỏe gắn trên cơ thể [1]. Để có thể ứng dụng được, vật liệu polymer dẫn cần có sự ổn định về cấu trúc vật liệu, tính dẫn điện và tính đàn hồi cao.

Để tạo ra tính dẫn điện, polymer thường được pha tạp với các hạt kim loại, chất bán dẫn, axit hay các chất hoạt động bề mặt [2]. Trong đó, PPy là một polymer đặc trưng bởi diện tích bề mặt cao và độ dẫn điện tốt, quá trình tổng hợp đa dạng và đơn giản [3]... Khi kết hợp chất dẫn điện polypyrrole (PPy) trên nền cellulose sẽ tạo ra hỗn hợp polymer dẫn có tính hòa trộn cao, mềm dẻo và linh hoạt [4].

Bản thân các polymer dẫn thường bị hạn chế do dễ bị hòa tan, tính ổn định về cấu trúc thấp [5]. Để tạo ra sự ổn định về cấu trúc và tính đàn hồi cho polymer dẫn, người ta thường kết hợp thêm một số chất nền với polymer dẫn để tạo thành dạng composite, giúp tăng tính mềm dẻo, đàn hồi của vật liệu [6]. Trong số các vật liệu nền, nhóm các vật liệu nanocellulose (NC) có nguồn gốc tự nhiên với độ bền cao, diện tích bề mặt lớn và bề mặt hóa học dễ dàng thay đổi [7], dễ dàng tương tác tốt với polymer dẫn kích thước nano, nhất là nanocellulose tinh thể (CNC).

Bản chất tích điện của nanocellulose cùng với sự khó khăn trong việc tổng hợp chúng trong các dung môi kỵ nước đã khiến cho việc phân tán NC trong các polymer dẫn trở nên khó khăn [8]. Các phương pháp kết hợp polymer dẫn với NC như phủ dung dịch, phủ phun xạ và quá trình lắng đọng hơi không thích hợp để phân tán đều NC trong polymer dẫn. Để tạo được cấu trúc mạng đồng nhất và độ bền cơ học, người ta thường sử dụng phương pháp trùng hợp và pha trộn [9].

Bên cạnh đó, hình thái của vật liệu composite tạo thành cũng có ảnh hưởng đến tính dẻo, đàn hồi và dẫn điện. Vật liệu composite giữa nanocellulose và polymer dẫn đã được tổng hợp thành công dưới dạng màng [10], dạng viên nén [11] hay dạng aerogel và hydrogel [12]. Trong đó, NC thể hiện đặc tính chất nền tốt với dạng hydrogel [13], do các mạng ba chiều hình thành liên kết chéo về mặt vật lý và hóa học, có khả năng ngâm nước cao tạo nên sự đa dạng về cấu trúc, thúc đẩy khả năng phân tán của chất độn trong ma trận ưa nước [12]. Một số nghiên cứu đi trước đã tổng hợp composite của polymer dẫn và nanocellulose ở dạng hydrogel có cơ tính tốt và tính dẫn điện cao dựa trên PPy/CNF/PAM và CNF/PPy/Fe₃O₄ [14], [15].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp một loại vật liệu polymer dẫn điện kiểu hydrogel trên cơ sở kết hợp polymer dẫn PPy trên nền CNC, sử dụng phương pháp trùng hợp, pha trộn. Vật liệu được tạo ra có khả năng dẫn điện và có cơ tính phục hồi sau biến dạng. Đặc tính dẫn điện được kiểm nghiệm và minh chứng tiềm năng ứng dụng trong chế tạo cảm biến đo biến dạng, cảm biến lực,...

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu và hoá chất sử dụng

Bảng 1. Danh mục hóa chất sử dụng

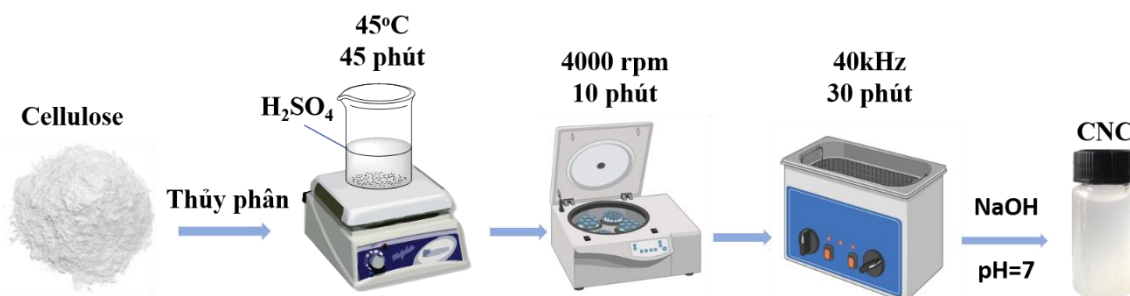
Tên	Nhà sản xuất
Pyrrole (C ₄ H ₅ N) (Độ tinh khiết 99%)	Shanghai Macklin Co. Ltd Trung Quốc
Cellulose powdered (Độ tinh khiết 97%)	Himedia Laboratories Pvt. Ltd, Ấn Độ
Axit sunfuric (H ₂ SO ₄ nồng độ 98%)	
Sodium hydroxide (NaOH, 98%)	
Iron chloride hexahydrate (FeCl ₃ .6H ₂ O)	Xilong Chemical Co. Ltd, Trung Quốc
Sodium tetraborate decahydrate (Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O)	
Polyvinyl alcohol (PVA)	
Nước cất 99% (Thiết bị FST-UV)	PTN Khoa VLKT&CNHN, Trường Đại học Công Nghệ, ĐHQGHN.

Thông tin về nồng độ và nguồn gốc của hóa chất được sử dụng trong thí nghiệm được liệt kê ở Bảng 1. Trong đó, các hóa chất Pyrrole, Cellulose powdered, Axit sunfuric, Sodium hydroxide,... là sản phẩm thương mại sẵn có trên thị trường. Nước cất được sản xuất từ máy lọc nước cất FST-UV tại phòng thí nghiệm Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu

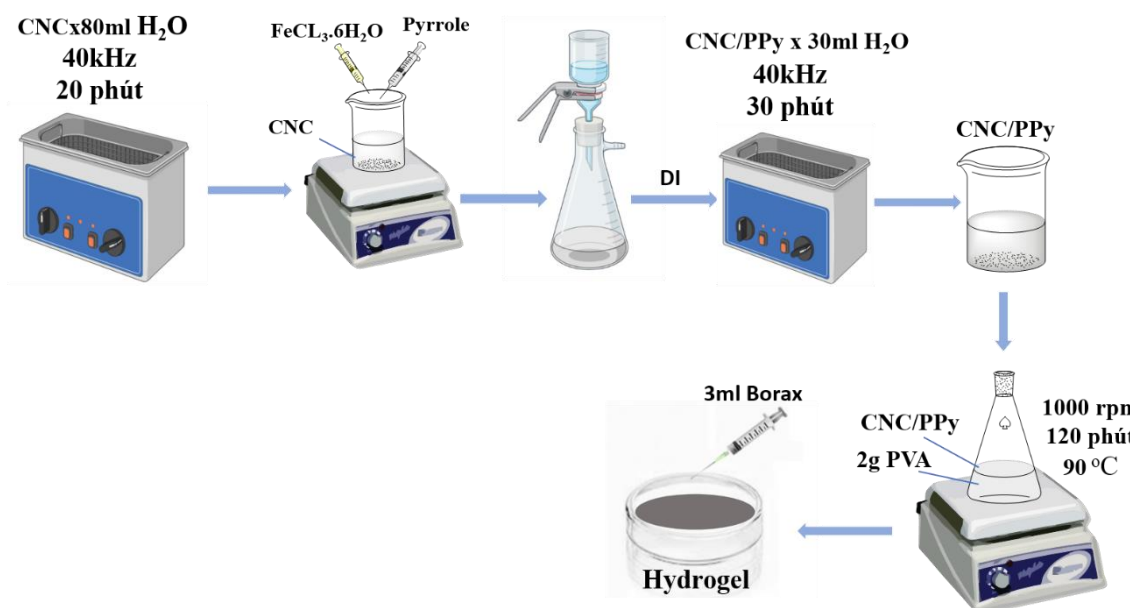
2.2.1. Tổng hợp nanocellulose tinh thể từ cellulose powdered

Nanocellulose được tạo ra từ cellulose powdered bằng phương pháp thủy phân axit dựa trên nghiên cứu trước đó của Xue et al. [16] và Patchiya et al. [17]. Trong đó, cellulose được thủy phân bằng axit pha loãng với nồng độ H_2SO_4 là 60% với tỷ lệ 1:9 g/ml. Hỗn hợp được khuấy với tốc độ 1000 rpm đồng thời gia nhiệt bằng máy khuấy từ Daihan SMHS-3 ở 45°C trong 45 phút. Phản ứng được ngưng bằng cách thêm nước cất vào hỗn hợp. Sau đó, hỗn hợp được quay ly tâm bằng máy LC-04R CENTRIFUGE 800B ở tốc độ 4000 rpm trong 10 phút, để loại bỏ phần nước trên bề mặt, thu được bột CNC. Sử dụng máy rung siêu âm (DR-MS40 tần số 40kHz) phân tán đều CNC trong 30 phút. Dung dịch NaOH 2M được sử dụng để trung hòa mẫu, đến khi đạt $\text{pH}=7$. Nanocellulose tinh thể thu được dưới dạng huyền phù (Hình 1).



Hình 1. Quy trình chiết xuất nanocellulose bằng phương pháp thủy phân axit

2.2.2. Chế tạo vật liệu polymer dạng hydrogel dẫn trên nền CNC



Hình 2. Chế tạo polymer dẫn trên nền cellulose

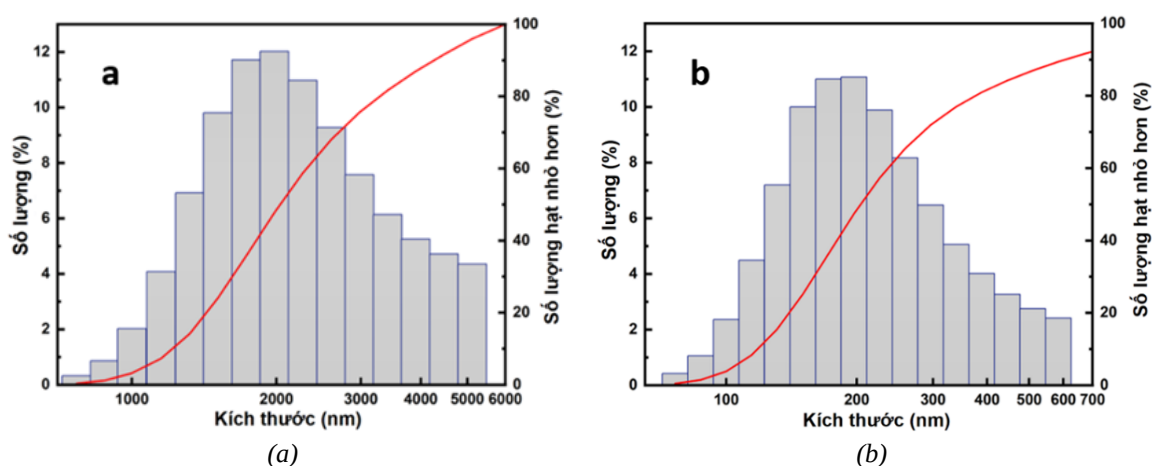
Quá trình tổng hợp hydrogel của PPy/CNC được mô tả theo sơ đồ Hình 2. Đầu tiên, 10 ml huyền phù CNC (20% wt CNC) được thêm 80 ml nước cất và phân tán bằng bể rung siêu âm trong 20 phút. Thêm đồng thời 0,3 ml Pyrrole và 10 ml $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào hỗn hợp và khuấy liên tục trong 90 phút để hình thành Ppy [18]. Hỗn hợp PPy/CNC được lọc qua màng mixed cellulose ester kích thước lỗ 0,22 mm. Trong quá trình lọc, hỗn hợp được rửa sạch nhiều lần bằng nước khử ion (DI) để loại bỏ các muối và tạp chất, thu được bột PPy/CNC ngâm nước trên giấy lọc. Bột PPy/CNC được phân tán trong 30 ml nước khử ion. 2 g PVA được thêm từ từ vào hỗn hợp và khuấy liên tục trong 60 phút ở nhiệt độ phòng để PVA trương nở hoàn toàn, sau đó hỗn hợp được gia nhiệt đến 90°C và khuấy trong 2 giờ. Sau phản ứng, PVA tan hoàn toàn, 3 ml $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ được thêm từ từ vào hỗn hợp và khuấy đều để thu được sản phẩm dưới dạng hydrogel.

3. Kết quả và bàn luận

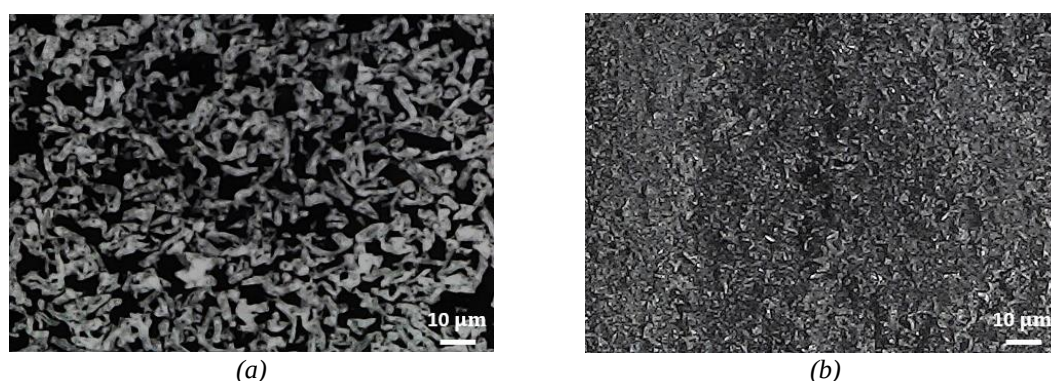
3.1. Tổng hợp vật liệu

3.1.1. Tổng hợp nanocellulose tinh thể

Quá trình tổng hợp nanocellulose crystal (CNC) thu được kết quả dạng huyền phù, có sự đồng nhất và ít sự lắng đọng. Kích thước hạt được khảo sát bằng phương pháp tán xạ ánh sáng động DLS (HORIBA LB-550) so sánh giữa mẫu cellulose và nanocellulose trong Hình 3.



Hình 3. Đồ thị DLS của mẫu (a): cellulose và mẫu, (b): nanocellulose



Hình 4. Hình ảnh chụp mẫu bằng kính hiển vi điện tử

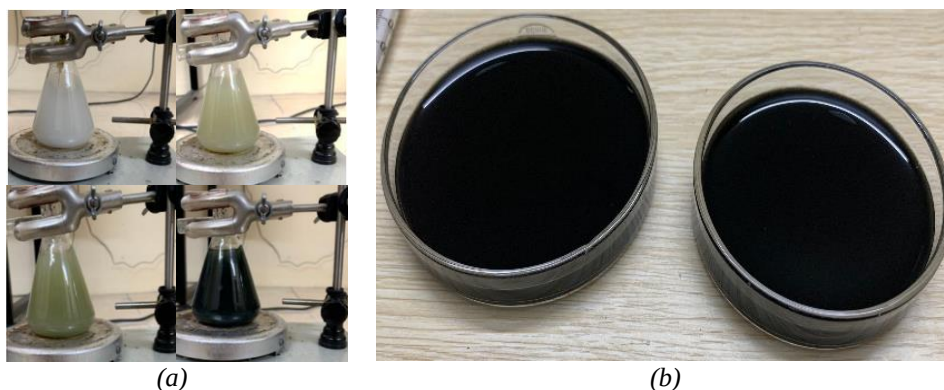
(a): Mẫu cellulose powdered chưa thủy phân, (b): Mẫu cellulose powdered đã thủy phân

Mẫu CNC có kích thước hạt nằm trong khoảng 50–650 nm, nhỏ hơn 10 lần so với trước đó, cho thấy hiệu quả của quá trình tổng hợp bằng phương pháp thủy phân axit. Hình thái của CNC sau khi thủy phân được thể hiện trong Hình 4. Trong quá trình thủy phân, axit sunfuric tác động

vào vùng vô định hình và cả vùng tinh thể, dẫn đến việc phá vỡ các cấu trúc tinh thể lớn và hình thành nên những tinh thể nhỏ hơn, kết quả phù hợp với kết quả đo DLS nêu trên. Tuy nhiên, có thể nhận thấy là kích thước các tinh thể còn chưa đồng đều.

3.1.2. Vật liệu hydrogel PPy/CNC

Hình 5 mô tả quá trình hình thành PPy theo thời gian, màu trắng ban đầu của cellulose chuyển dần sang màu đen do quá trình trùng hợp hình thành PPy trong hỗn hợp. Vật liệu hydrogel PPy/CNC thu được có màu đen, độ nhớt và tính đàn hồi cao, có thể điều chỉnh được. Trong đó, nanocellulose đóng vai trò làm chất nền còn PPy đóng vai trò là tác nhân dẫn điện. Việc bổ sung borax đã tạo các liên kết Borat – Diol Ester [19] giữa các chuỗi PVA và CNC tạo một mạng lưới hydrogel bền vững.



(a) (b)
Hình 5. Hydrogel composite PPy/CNC
(a): Quá trình chuyển đổi PPy/CNC, (b): Hydrogel PPy/CNC

3.2. Khảo sát điện trở vật liệu hydrogel PPy/CNC

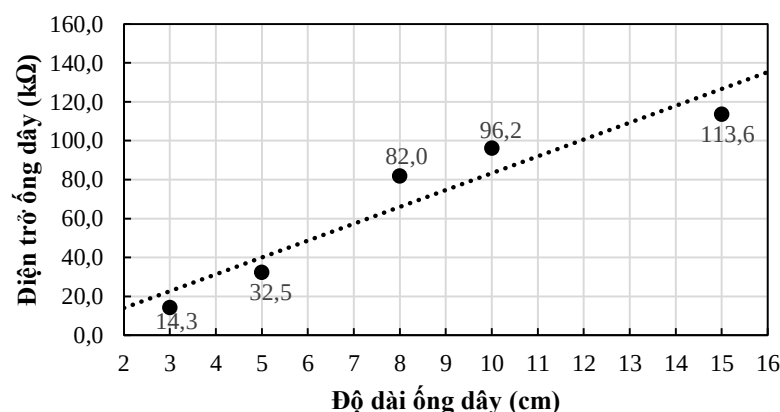
Ống dây silicon có cấu tạo như mô tả trong Hình 6 được sử dụng để khảo sát độ dẫn điện của vật liệu hydrogel PPy/CNC thu được. Điện áp 5V DC được đặt vào 2 đầu dây dẫn của ống. Điện trở được đo bằng đồng hồ vạn năng EXCEL DT9205A. Sự phụ thuộc của điện trở vào chiều dài và tiết diện của ống silicon được khảo sát. Ống silicon được sử dụng có kích thước đường kính trong 2 mm và đường kính ngoài là 4 mm.



Hình 6. Mô hình minh họa ống silicone chứa hydrogel dẫn dùng trong khảo sát

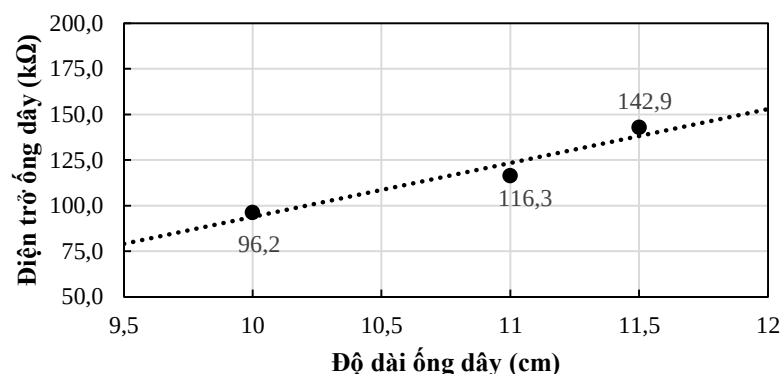
3.2.1. Sự phụ thuộc của điện trở vào độ dài ống dây

Trong thí nghiệm, các mẫu ống dây silicon bên trong chứa hydrogel PPy/CNC có độ dài tăng dần từ 3, 5, 8, 10 và 15 cm được chế tạo và đo điện trở. Kết quả đo đạc được biểu diễn trong Hình 7 cho thấy điện trở tăng dần khi độ dài dây dẫn tăng dần cho thấy rõ khả năng dẫn điện của vật liệu hydrogel PPy/CNC. Tuy nhiên, sự gia tăng điện trở còn chưa tỷ lệ với sự gia tăng độ dài. Nguyên nhân có thể do vật liệu hydrogel chưa hoàn toàn lấp đầy các khoảng trống trong ống dây hay phân bố không đồng đều trong không gian ống và do sai số trong phép đo.



Hình 7. Đồ thị sự thay đổi điện trở theo chiều dài ống dây

3.2.2. Ảnh hưởng của biến dạng đến điện trở



Hình 8. Đồ thị sự thay đổi điện trở khi kéo dãn ống silicon

Trong thí nghiệm này, một mẫu ống silicon có cấu tạo như mô tả trong Hình 6 với độ dài 10 cm được đo điện trở trong trạng thái bình thường và trạng thái bị kéo dãn thêm 1 cm và 1,5 cm. Kết quả đo đạc được mô tả trong Hình 8. Khi ống dây bị kéo dãn, tiết diện ngang của ống thu hẹp làm tiết diện của dây vật liệu dẫn bị thu hẹp. Đồ thị cho thấy điện trở đo được có xu hướng tăng cùng với sự kéo dãn của ống dây hay sự thu hẹp của tiết diện vật liệu dẫn. Sau khi ngưng tác dụng lực, ống dây trở lại trạng thái ban đầu. Thực nghiệm tái khẳng định khả năng dẫn điện của composite. Đồng thời, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong chế tạo cảm biến đo biến dạng, cảm biến lực,...

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo được vật liệu hydrogel PPy/CNC có khả năng dẫn điện. Vật liệu này là composite dạng hydrogel sử dụng polymer dẫn PPy trên nền CNC, được tổng hợp thành công bằng phương pháp trùng hợp tại chỗ và pha trộn. Nghiên cứu đã xây dựng được quy trình tổng hợp nanocellulose, thu được nanocellulose có dạng tinh thể với kích thước từ 50–650 nm. Vật liệu hydrogel PPy/CNC thu được có khả năng dẫn điện. So với các dạng vật liệu polymer dẫn điện khác sử dụng hạt dẫn là kim loại, hỗn hợp polymer dẫn được tạo ra có tính hòa trộn cao, mềm dẻo và linh hoạt. Khảo sát bước đầu cho thấy điện trở của mẫu vật phụ thuộc rất lớn vào sự biến dạng của vật liệu, cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn trong chế tạo cảm biến đo biến dạng, cảm biến lực, và các ứng dụng điện tử đàn hồi,... Trong tương lai, nhóm nghiên cứu sẽ khảo sát chi tiết hơn các đặc tính cảm biến khác của vật liệu để hoàn thiện và chế tạo thử nghiệm cảm biến.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] G. Lu, S. Fu, and Y. Xu, "Design and Experimental Research of Robot Finger Sliding Tactile Sensor Based on FBG," *Sensors (Basel)*, vol. 22, no. 21, 2022, Art. no. 8390.
- [2] Y. Yan, G. Yang, J. L. Xu, M. Zhang, C. C. Kuo, and S. D. Wang, "Conducting polymer-inorganic nanocomposite-based gas sensors: a review," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 21, no. 1, pp. 768-786, 2020.
- [3] S. A Fraser and W. E van Zyl, "In situ polymerization and electrical conductivity of polypyrrole/cellulose nanocomposites using Schweizer's reagent," *RSC advances*, vol. 12, no. 34, pp. 22031-22043, 2022.
- [4] M. Gniadek, A. Wichowska, M. Antos-Bielska, P. Orlowski, M. Krzyzowska, and M. Donten, "Synthesis and characterization of polypyrrole and its composites coatings on flexible surface and its antibacterial properties," *Synthetic Metals*, vol. 266, 2020, Art. no. 116430.
- [5] Y. Shi, L. Peng, Y. Ding, Y. Zhao, and G. Yu, "Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 19, pp. 6684-6696, 2015.
- [6] T. H. Ngo, T. H. Nguyen, and T. M. H. Do, "Fabrication and survey properties of polyme nanocomposit on the basic of high-density polyethylene (HDPE) with multiwall carbon nano tubes (MWCNT)," (in Vietnamese), *Journal of Science and Technology*, vol. 2, pp. 96-101, 2019.
- [7] S. Mondal, "Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials," *Carbohydrate polymers*, vol. 163, pp. 301-316, 2017.
- [8] H. Youssef, "Key advances in the chemical modification of nanocelluloses," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 5, pp. 1519-1542, 2014.
- [9] N. C. Long, "Fabrication and characterization of graphene/polypyrrole nanocomposites," (in Vietnamese), *Vietnam Journal of Science and Technology*, vol. 24, no 1A, pp. 308-314, 2016.
- [10] H. Xu, L. Cui, X. Pan, Y. An, and X. Jin, "Carboxymethylcellulose-polyaniline/carbon nanotube (CMC-PANI/CNT) film as flexible and highly electrochemical active electrode for supercapacitors," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 219, pp. 1135-1145, 2022.
- [11] X. Wu, J. Tang, Y. Duan, A. Yu, R. M. Berry, and K. C Tam, "Conductive cellulose nanocrystals with high cycling stability for supercapacitor applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 45, pp. 19268-19274, 2014.
- [12] K. J. D. France, T. Hoare, and E. D. Cranston, "Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 11, pp. 4609-4631, 2017.
- [13] N. A. Vu, T. H. H. Vo, and V. H. Le, "Producing adsorbents of cellulose nanocrytals alginate hydrogel beads for efficient removal of dye in water," (in Vietnamese), *Dong Thap University Journal of Science*, vol. 9, no 3, pp. 41-51, 2020.
- [14] J. Tie, H. Chai, Z. Mao, L. Zhang, Y. Zhong, X. Sui, and H. Xu, "Nanocellulose-mediated transparent high strength conductive hydrogel based on in-situ formed polypyrrole nanofibrils as a multimodal sensor," *Carbohydrate Polymers*, vol. 273, 2021, Art. no. 118600.
- [15] K. Liu, L. Chen, L. Huang, Y. Ni, Z. Xu, S. Lin, and H. Wang, "A facile preparation strategy for conductive and magnetic agarose hydrogels with reversible restorability composed of nanofibrillated cellulose, polypyrrole, and Fe₃O₄," *Cellulose*, vol. 25, pp. 4565-4575, 2018.
- [16] S. Beck-Candanedo, M. Roman, and D. G Gray, "Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions," *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 2, pp. 1048-1054, 2005.
- [17] P. Phanthong, G. Guan, Y. Ma, X. Hao, and A. Abudula, "Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 60, pp. 617-622, 2016.
- [18] M. Seike, M. Uda, T. Suzuki, H. Minami, S. Higashimoto, T. Hirai, Y. Nakamura, and S. Fujii, "Synthesis of Polypyrrole and Its Derivatives as a Liquid Marble Stabilizer via a Solvent-Free Chemical Oxidative Polymerization Protocol," *ACS omega*, vol. 7, no. 15, pp. 13010-13021, 2022.
- [19] C. Wang, Z. Shen, P. Hu, T. Wang, X. Zhang, L. Liang, and K. Zhang, "Facile fabrication and characterization of high-performance Borax-PVA hydrogel," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 1, pp. 1-11, 2022.