

CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP GRAPHENE – ỐNG NANO CÁC BÓN – HẠT NANO VÀNG

Phan Văn Cường¹, Phan Nguyễn Đức Dược^{1,3}, Cao Thị Thanh², Nguyễn Khánh Như⁴,
Lê Thị Quỳnh Xuân², Phạm Văn Trình², Đào Nguyên Thuận², Bùi Thị Phương Thảo⁴,
Phạm Đức Thắng³, Nguyễn Văn Chúc^{2,5*}

¹ Trường Đại học Nha Trang, 2 Nguyễn Đình Chiểu, Nha Trang, Khánh Hòa, Việt Nam

² Viện Khoa học Vật liệu, Viện HLKH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³ Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, 44 Xuân thủy, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

⁴ Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, Lâm Thao, Phú Thọ, Việt Nam

⁵ Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện HLKH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Văn Chúc <chucnv@ims.vast.vn>

(Ngày nhận bài: 16-04-2021; Ngày chấp nhận đăng: 06-09-2021)

Tóm tắt. Trong công trình này, màng tổ hợp của vật liệu graphene (Gr) – ống nano cacbon hai tường (DWCNT) và hạt nano kim loại vàng (AuNPs) (DWCNT-AuNPs-Gr) đã được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng pha hơi nhiệt hóa học (CVD). Hình thái học bề mặt và các tính chất điện, điện hóa của vật liệu tổ hợp đã được khảo sát thông qua kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường, phổ Raman, điện trở bốn mũi dò và kỹ thuật quét thế vòng (CV). Với nồng độ DWCNTs 0,3 g/L và tốc độ quay phủ 4000 vòng/phút, vật liệu DWCNTs-AuNPs-Gr có điện trở bề mặt giảm 2,3 lần so với màng Gr và đạt khoảng 549 Ω/sq; dòng đỉnh đáp ứng trong dung dịch 2 mM K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] trong 0,1 M PBS đạt 15,79 μA tại 50 mV/s, cao gấp 1,48 lần so với điện cực biến tính màng Gr và gấp 2,57 lần so với điện cực trần. Vật liệu DWCNTs-AuNPs-Gr có tiềm năng ứng dụng trong cảm biến điện hóa để phát hiện các phân tử sinh học khác nhau.

Từ khóa: màng tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr, CVD, cảm biến điện hóa

Graphene-carbon nanotubes-gold nanoparticles composites: Synthesis and characterization

Phan Van Cuong¹, Phan Nguyen Duc Duoc^{1,3}, Cao Thi Thanh², Nguyen Khanh Nhu⁴, Le Thi Quynh Xuan², Pham Van Trinh², Dao Nguyen Thuan², Bui Thi Phuong Thao⁴, Pham Duc Thang³, Nguyen Van Chuc^{2,5*}

¹ Nha Trang University, 2 Nguyen Dinh Chieu St., Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam

² Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet St., Hanoi, Vietnam

³ VNU-University of Engineering and Technology, 144 Xuan Thuy St., Cau Giay, Hanoi, Vietnam

⁴ Viet Tri University of Industry, Lam Thao, Phu Tho, Vietnam

⁵ Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet St., Cau Giay, Hanoi, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Van Chuc <chucnv@ims.vast.vn>

(Received: 16 April 2021; Accepted: 06 September 2021)

Abstract. In this work, a composite nanomaterial consisting of graphene (Gr), double-wall carbon nanotube (DWCNTs) and gold nanoparticles (AuNPs), designated as DWCNTs-AuNPs-Gr was synthesized via the thermal chemical vapour deposition technique. The morphology and electrical and electrochemical properties of the material were characterized by using field emission scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, four-probe sheet resistance measurement, and cyclic voltammetry (CV). The average sheet resistance value of DWCNTs-AuNPs-Gr is 549 Ω /sq, 2.3 times lower than that of graphene. The current response of a DWCNTs-AuNPs-Gr-modified electrode in a 2 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ solution with 0.1 M PBS is 15.79 μ A, 1.48 times higher than that of a graphene-modified electrode and 2.57 times higher than that of a bare electrode. The DWCNTs-AuNPs-Gr material can be used for electrochemical biosensors to detect various bioelements.

Keywords: DWCNTs-AuNPs-Gr, cyclic voltammetry, electrochemical biosensor

1 Đặt vấn đề

Các vật liệu nano cacbon như graphene (Gr), ống nano cacbon (CNTs) có các tính chất lý hóa rất đặc biệt nên có nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như cảm biến [1], tụ điện [2], transistor [3] và vật liệu gia cường chống ăn mòn điện hóa [4]. Graphene là màng mỏng hai chiều với độ dẫn điện rất cao, độ bền cơ học cao và độ linh động điện tử lớn [5]. Ống nano cacbon là vật liệu một chiều dẫn điện rất tốt dọc theo thành ống với độ dẫn và độ bền cơ học cao [6]. Mặc dù các vật liệu trên có các chất lý hóa rất tốt, nhưng chúng cũng gặp một số hạn chế đòi hỏi khả năng truyền dẫn điện tử theo cấu trúc ba chiều, do đó việc tổng hợp vật liệu tổ hợp giữa Gr và CNTs ngày càng được quan tâm nghiên cứu. Có nhiều phương pháp để chế tạo vật liệu tổ hợp Gr-CNTs như phương pháp lắp ghép [7], phương pháp ủ nhiệt [8] hay phương pháp lắng đọng pha hơi nhiệt hóa học (CVD) [9]. Trong đó, phương pháp CVD thường được sử dụng do khả năng tạo màng ổn định, độ đồng đều và chất lượng màng cao. Ống nano cacbon thường có thể được tổng hợp theo ba dạng khác nhau là ống nano cacbon đơn tường (SWCNTs), ống nano cacbon hai tường (DWCNTs) và ống nano cacbon đa tường (MWCNTs). DWCNTs có nhiều ưu điểm nổi trội hơn so với MWCNTs và SWCNTs như: các sợi DWCNTs thường có tính dẫn điện cao gần bằng với SWCNTs nhưng có độ bền cơ học cao hơn; bề mặt bên ngoài của các sợi DWCNTs có thể được chức năng hóa để gắn các nhóm chức như

-OH và -COOH, trong khi tính dẫn điện của các sợi DWCNTs vẫn đảm bảo do các sai hỏng thường chỉ xảy ra đối với lớp vỏ bên ngoài mà không gây ảnh hưởng đến các tính chất lý hóa bên trong của DWCNTs; điều này khắc phục hạn chế khi sử dụng SWCNTs [10]. Các hạt nano kim loại như vàng (AuNPs) và bạc (AgNPs) có nhiều tính chất lượng tử quan trọng, cho thấy có nhiều tiềm năng ứng dụng lớn nhờ một số tính chất được phát hiện như điện tích bề mặt lớn, hiệu ứng điện tử bề mặt và hiệu ứng plasmon [11, 12]. Các hạt AuNPs và AgNPs có nhiều tính chất quang điện tử rất thú vị, tùy thuộc vào kích thước và hình dạng của chúng [13]. Tỉ số điện tích bề mặt so với thể tích lớn, độ dẫn cao, khả năng xúc tác tốt, tính tương thích sinh học cao và độ độc hại thấp khiến hạt nano kim loại quý trở thành một nhân tố quan trọng trong lĩnh vực công nghệ nano sinh học và cảm biến sinh học điện hóa [14, 15].

Trong nghiên cứu này, vật liệu màng mỏng tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr được chế tạo trên đế đồng bằng phương pháp CVD nhiệt. Sau khi ăn mòn hóa học, các màng mỏng vật liệu tổ hợp đã được chuyển từ đế đồng sang các đế silic và điện cực của cảm biến. Hình thái học bề mặt và các tính chất điện, điện hóa của vật liệu tổ hợp đã được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), phổ Raman, điện trở bốn mũi dò và kỹ thuật quét thế vòng.

2 Thực nghiệm

2.1 Vật liệu

Để đồng đa tinh thể (bề dày 25 μm) được mua từ công ty Alfa-Aesar (Mỹ) và dung dịch đệm phốt-phát (PBS, pH 7,42) được mua từ công ty Sigma-Aldrich. Điện cực in ba chân (SPAuE) có điện cực làm việc bằng vàng với đường kính 1,6 mm được mua từ DropSens (Tây Ban Nha), điện cực đối cũng là điện cực vàng, điện cực tham khảo là Ag/AgCl. Hệ đo điện hóa là thiết bị điện hóa cầm tay Dropsens $\mu\text{stat -i400}$.

2.2 Phương pháp

Để đồng có bề dày 25 μm với độ tinh khiết 99%. Trong quá trình lưu trữ và sử dụng, đế đồng có thể bị oxy hóa hoặc bề mặt vẫn còn gồ ghề, do đó chúng tôi tiến hành đánh bóng điện hóa để làm nhẵn bề mặt đế đồng. Hệ đánh bóng gồm một nguồn điện với điện thế khoảng 1–1,5 V đặt giữa hai điện cực, trong đó điện cực dương là đế đồng cần đánh bóng và điện cực âm là một đế đồng khác. Hai điện cực được nhúng trong dung dịch H_3PO_4 đặc. Với điện áp không đổi 1,2 V, quá trình ăn mòn diễn ra với dòng điện qua mạch lúc đầu được đo là 0,643 A và giảm nhanh trong năm phút đầu tiên, sau đó giảm chậm và đạt giá trị cuối vào khoảng 0,096 A (Bảng 1). Lúc này, đế đồng đã rất phẳng. Ngay sau đó, đế đồng được lấy ra và rửa bằng nước cất với dòng nước chảy tốc độ cao để loại bỏ hết lượng muối và axit bám vào bề mặt đế đồng, mẫu sau đó được sấy khô bằng khí nitơ và lưu trữ để tạo màng tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr.

Các đế đồng sau khi đánh bóng điện hóa được cắt theo diện tích $1 \times 1 \text{ cm}^2$ đưa vào đèn chiếu tia tử ngoại (UV) với bước sóng 254 nm và công suất cực đại 5 W. Sau khi được chiếu UV trong khoảng thời gian hai giờ, đế đồng được ion hóa bề mặt và dễ dàng khuếch tán dung dịch DWCNTs trên bề mặt [16].

Bảng 1. Thay đổi dòng điện trong đánh bóng đế đồng

Thời gian (phút)	Dòng điện (A)	Điện áp (V)
0	0,643	1,2
1	0,318	1,2
2	0,222	1,2
3	0,182	1,2
5	0,142	1,2
10	0,106	1,2
15	0,097	1,2
16	0,096	1,2

Vật liệu DWCNTs được chúng tôi tổng hợp bằng phương pháp CVD như trong công trình đã công bố trước đây [17] được biến tính và phân tán trong nước với nồng độ 0,3 g/L. Một lượng dung dịch trên (50 μL) được quay phủ với các tốc độ 1000, 2000, 4000 và 6000 rpm lên đế đồng ngay sau khi chiếu UV. Mẫu sau đó được sấy khô trong môi trường Ar ở 60 $^\circ\text{C}$ với lượng khí 100 sccm trong một giờ và lưu trữ sạch để tiến hành CVD.

Hạt nano vàng được chế tạo từ dung dịch tiền chất HAuCl_4 (10 mL, nồng độ 0,1 mM) bằng phương pháp plasma jet. Hệ phát plasma jet có cấu tạo gồm: (1) nguồn cao áp tần số cao, (2) đầu phát plasma bằng ống thạch anh, (3) hệ thống cung cấp khí Ar. Nguồn cao áp tần số cao tạo ra điện áp xoay chiều có giá trị 2–6 kV được đặt vào hai điểm của đầu phát plasma. Hệ thống cung cấp khí Ar thổi với tốc độ 1000 sccm cho phép tạo ra chùm tia plasma jet có chiều dài từ 1,5 đến 1,8 cm. Sau khoảng thời gian tổng hợp 5 phút bằng tia plasma, các hạt nano vàng dạng cầu với kích thước 15–25 nm hình thành [18]. Một lượng AuNPs (0,2 mM) được phân tán vào dung dịch DWCNTs 3 g/L trong nước khử ion tạo thành hỗn hợp DWCNTs-AuNPs theo tỷ lệ 1:1. Dung dịch hỗn hợp cũng được quay phủ với tốc độ 4000 rpm với lượng 50 μL lên đế

đồng và được sấy khô theo cách trên. Sau đó, mẫu được lưu trữ để tiến hành CVD.

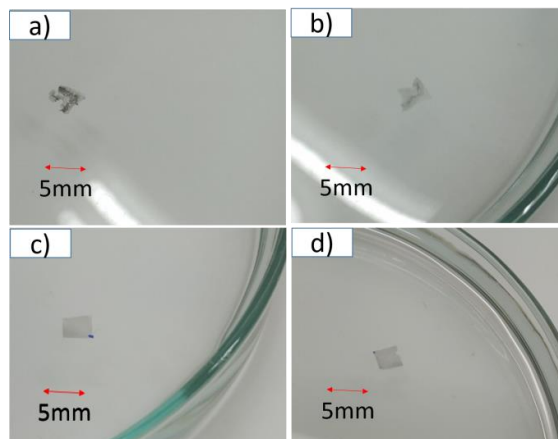
Các đế DWCNTs-AuNPs/Cu khô được đưa vào lò nhiệt CVD để tạo màng tổ hợp. Mẫu được đặt trong thuyền thạch anh và đưa vào tại chính giữa lò nhiệt. Một lượng khí Ar và H₂ được đưa vào theo tỷ lệ 30:30 sccm nhằm loại bỏ không khí tạo môi trường trơ, sau đó một lượng khí H₂ 30 sccm được thổi qua mẫu khí ở 1000 °C nhằm khử hoàn toàn oxit bề mặt. Trong giai đoạn tiếp theo, một lượng khí H₂ và CH₄ theo tỷ lệ 30:0,3 sccm được đưa vào với vai trò là khí mang (H₂) và khí nguồn (CH₄) để phát triển màng tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr.

Sau khi CVD, mẫu DWCNTs-Gr/Cu và DWCNTs-AuNPs-Gr/Cu được ăn mòn bằng muối (NH₄)₂S₂O₈ 0,5 M nhằm loại bỏ đế đồng. Sau 30 phút, đế đồng bị ăn mòn chỉ còn lại màng tổ hợp DWCNTs-Gr và DWCNTs-AuNPs-Gr nổi trên bề mặt dung dịch muối. Các màng mỏng này sau đó được chuyển sang các cốc đựng nước cất để rửa nhiều lần. Màng mỏng sau cùng được phủ lên điện cực làm việc của hệ điện cực in ba chân SPAuE. Các điện cực biến tính sau đó được khảo sát tính chất điện hóa bằng kỹ thuật quét thế vòng.

3 Kết quả, thảo luận

3.1 Ảnh hưởng của nồng độ DWCNTs

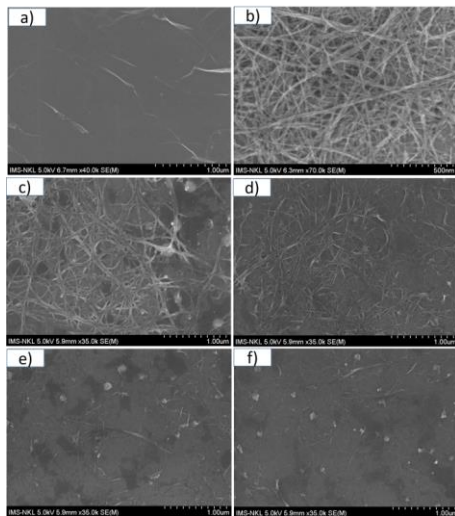
Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát tốc độ quay phủ DWCNTs để tìm điều kiện tối ưu cho màng tổ hợp DWCNTs-Gr và DWCNTs-AuNPs-Gr. Hình 1 là ảnh quang học của màng mỏng DWCNTs-Gr với các tốc độ quay khác nhau của DWCNTs thu được trên mặt nước sau khi ăn mòn đế đồng bằng dung dịch (NH₄)₂S₂O₈. Hình 1a tương ứng với tốc độ quay 1000 rpm (DWCNTs1-Gr); màng tổ hợp thu được co lại và không liên tục. Hình 1b tương ứng với tốc độ quay 2000 rpm (DWCNTs2-Gr); màng tổ hợp thu được vẫn còn biến dạng và co cụm lại, bề mặt vẫn không đều. Với



Hình 1. Màng tổ hợp DWCNTs-Gr trên mặt nước tương ứng với các tốc độ quay khác nhau của DWCNTs: a) 1000 rpm, b) 2000 rpm, c) 4000 rpm, d) 6000 rpm

tốc độ quay 4000 rpm (DWCNTs4-Gr), màng mỏng đã thu được thành công, không bị biến dạng (Hình 1c). Hình 1d tương ứng với tốc độ 6000 rpm (DWCNTs6-Gr); màng tổ hợp thu được có sai hỏng về hình dạng rất nhỏ.

Để hiểu rõ về mặt định lượng nguyên nhân gây ra sai hỏng của màng tổ hợp, chúng tôi đã phân tích ảnh SEM để quan sát cấu trúc bề mặt của màng vật liệu tổ hợp tương ứng với các tốc độ quay phủ DWCNTs khác nhau. Hình 2a là màng mỏng Gr đã được tổng hợp bằng phương pháp CVD nhiệt ở áp suất thấp. Bề mặt của màng tương đối đồng đều, xuất hiện một số vết gấp do quá trình chuyển màng gây ra. Hình 2b mô tả ảnh SEM của DWCNTs được phủ lên trên bề mặt đế SiO₂. Các sợi DWCNTs sạch và có chiều dài lên tới hàng chục μm được phủ trên bề mặt của đế SiO₂. Đường kính trung bình của các sợi DWCNTs khoảng 2 nm [20]. Hình 2c và 2d là ảnh SEM của màng tổ hợp DWCNTs1-Gr và DWCNTs2-Gr. Mật độ CNTs khá cao và phân bố không đều; chỉ một vài vị trí hình thành được màng graphene (2c) và gần như không thể tạo màng graphene (2d). Điều này cho thấy một lượng DWCNTs lớn đã làm cản trở sự hình thành màng tổ hợp, do đó màng mỏng thu được không có tính liên tục và dễ biến dạng, phù hợp với các quan sát đã được chỉ ra trong Hình 1a, b. Hình 2e mô tả



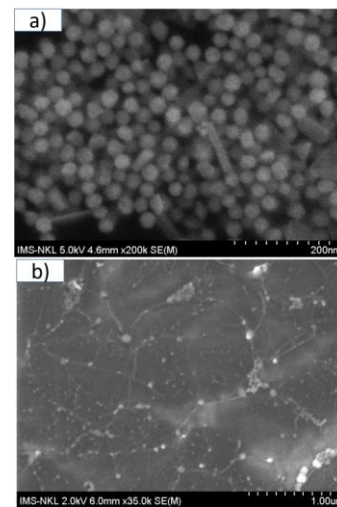
Hình 3. Ảnh SEM của a) màng Gr, b) DWCNTs, c) DWCNTs1-Gr, d) DWCNTs2-Gr, e) DWCNTs4-Gr, f) DWCNTs6-Gr

màng tổ hợp DWCNTs4-Gr. Màng Gr cũng được tạo thành và chõng phủ tốt với ống nano cacbon. Sự phân bố DWCNTs khá đồng đều phù hợp với quan sát ở Hình 1c. Hình 2f mô tả màng tổ hợp DWCNTs6-Gr. Màng graphene đã được tạo thành và chõng phủ lên ống nano cacbon để tạo ra màng tổ hợp. Mật độ DWCNTs thấp và phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt phù hợp với ảnh quang học trên Hình 1d. Tuy nhiên, việc quay với tốc độ cao (từ 6000 rpm) đòi hỏi lực hút chân không phía dưới để lớn. Để đồng rất mỏng nên dễ biến dạng và điều này ảnh hưởng đến chất lượng màng tổ hợp. Như vậy, tốc độ quay phủ DWCNTs phù hợp để tổng hợp vật liệu tổ hợp là 4000 rpm. Chúng tôi sử dụng tốc độ 4000 rpm trong tất cả các thí nghiệm tiếp theo của nghiên cứu này.

3.2 Hình thái học bề mặt

Hạt nano vàng và màng tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr sau khi chuyển sang đế SiO₂ đã được phân tích hình thái học bề mặt bằng phép đo hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, Hitachi S-4800).

Hình 3a là ảnh FE-SEM của hạt nano vàng với kích thước trung bình vào khoảng 15–25 nm. Hình 3b mô tả ảnh FE-SEM của màng tổ hợp

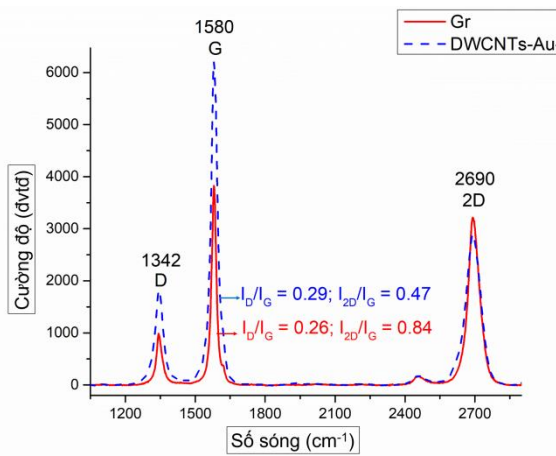


Hình 2. Ảnh SEM của a) hạt nano vàng dạng cầu; b) màng tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr

DWCNTs-AuNPs-Gr. Màng mỏng đã được tạo thành. Trong cấu trúc này, điều đặc biệt là các hạt nano vàng chạy dọc theo sợi DWCNTs và do đó gia tăng khả năng truyền dẫn điện tử của màng tổ hợp và gia tăng khả năng truyền tải điện tử, có tiềm năng ứng dụng lớn trong cảm biến điện hóa.

3.3 Cấu trúc vật liệu tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr

Cấu trúc và sai hỏng của màng tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr được đánh giá bằng phổ Raman. Hình 4 chỉ ra các đỉnh đặc trưng của vật liệu graphene và vật liệu tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr. Đỉnh D với số sóng khoảng 1342 cm⁻¹ mô tả cấu trúc mất trật tự của vật liệu. Đối với Gr, tỉ lệ I_D/I_G là 0,26, trong khi đối với DWCNTs-AuNPs-Gr, tỉ lệ này là 0,29. Điều này chứng tỏ rằng màng tổ hợp có sự sai hỏng trong cấu trúc cao hơn so với Gr. Có thể sự tham gia của DWCNTs và Au đã cản trở sự hình thành màng Gr, như được phân tích trong Hình 2. Đỉnh G với số sóng khoảng 1580 cm⁻¹ đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu graphit với lai hóa sp². Vật liệu graphene và DWCNTs-AuNPs-Gr đều có cấu trúc chung của graphit nên cường độ đỉnh tương đối cao. Đỉnh 2D mô tả sự dao động mode của hai phonon bậc hai và phụ thuộc mạnh vào tần



Hình 4. Phổ Raman của màng graphene và màng tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr

số của năng lượng laser kích thích. Thông qua tỉ số I_{2D}/I_G , có thể xác định số lớp của màng graphene và tổ hợp. Đối với graphene, tỉ số trên là 0,84 và cho thấy màng graphene là màng đa lớp (2–4 lớp) [19]. Trong khi đó, tỉ số cường độ giữa đỉnh 2D và đỉnh G của vật liệu tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr là 0,47, cho thấy bề dày màng tổ hợp tương đối lớn là do kích thước lớn của hạt nano vàng gây ra. Ở đây, năng lượng kích thích có bước sóng 632 nm. Ngoài ra, một điểm đặc biệt có thể quan sát thấy là cường độ tín hiệu Raman tại đỉnh G và đỉnh D của màng tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr tăng cao hơn hẳn so với màng Gr. Điều này cho thấy vai trò của hạt nano vàng trong việc tăng cường quá trình tán xạ và tăng cường độ tín hiệu [20].

3.4 Tính chất dẫn điện

Độ dẫn điện của các màng Gr, DWCNTs-Gr và màng tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr được đánh giá thông qua điện trở của bề mặt vật liệu (Bảng 2). Năm điểm ngẫu nhiên trên bề mặt vật liệu có điện trở bề mặt của màng Gr từ 726 Ω /sq đến 1106 Ω /sq với giá trị trung bình vào khoảng 913 Ω /sq. Các giá trị này phù hợp với Gr đa lớp [21]. Điện trở bề mặt của màng tổ hợp DWCNTs-Gr nằm trong khoảng 650–821 Ω /sq với giá trị trung bình 766 Ω /sq. Điện trở bề mặt giảm đi khoảng 1,2 lần là do sự tham gia

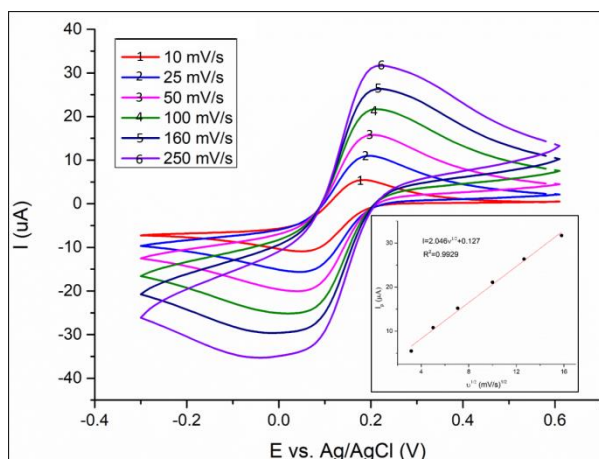
Bảng 2. Điện trở (Ω /sq) của các màng Gr, DWCNTs-Gr và DWCNTs-AuNPs-Gr tại các điểm đo khác nhau

Tên mẫu	Đ1	Đ2	Đ3	Đ4	Đ5	TB
Gr	920	1045	726	1106	770	913
DWCN Ts-Gr	803	821	801	650	757	766
DWCN Ts-AuNPs-Gr	850	150	749	650	346	549

dẫn điện của DWCNTs. Với khả năng dẫn điện cao, DWCNTs tham gia vào màng tổ hợp với vai trò như các cầu nối cũng như một khung đỡ vừa tăng độ dẫn vừa tăng độ bền cơ học của màng tổ hợp. Khi có sự tham gia của các hạt AuNPs, điện trở của màng tổ hợp giảm xuống còn 549 Ω /sq. Kết quả này cho thấy với độ dẫn điện cao của hạt nano vàng, màng tổ hợp đã thay đổi điện trở rất đáng kể, giảm đi 1,66 lần so với màng Gr.

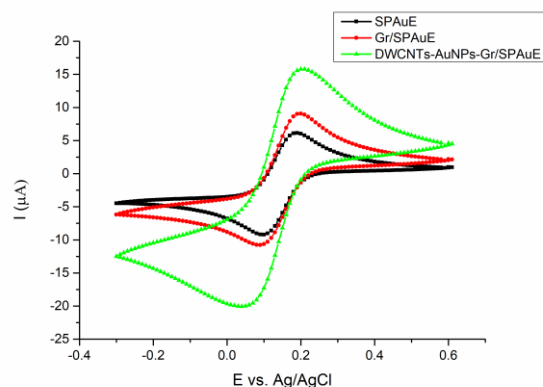
3.5 Đặc trưng điện hóa của điện cực biến tính DWCNTs-AuNPs-Gr

Để đánh giá tính chất động lực học của quá trình truyền điện tử của điện cực biến tính DWCNTs-AuNPs-Gr, chúng tôi khảo sát sự ảnh hưởng của tốc độ quét lên dòng đỉnh oxi hóa khử. Hình 5 mô tả đáp ứng quét thế vòng của điện cực biến tính DWCNTs-AuNPs-Gr đối với dung dịch 0,1 M PBS chứa 2 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Kết quả cho thấy khi tăng dần tốc độ quét thế, dòng đỉnh đáp ứng cũng tăng theo. Đồng thời, dòng đỉnh đáp ứng tỷ lệ tuyến tính với căn bậc hai của tốc độ quét thế theo phương trình $I = 2,046 \times v^{1/2} + 0,127$, $R^2 = 0,9929$ (hình nhỏ). Kết quả thu được cho thấy màng tổ hợp đã bám thành công lên điện cực và quá trình truyền điện tử là quá trình khuếch tán. Với kết quả như vậy, điện cực biến tính DWCNTs-AuNPs-Gr chứng tỏ được khả năng truyền điện tử rất tốt, có tiềm năng ứng dụng trong phân tích các thành phần sinh học.



Hình 5. Phổ quét thế vòng (CV) của điện cực vàng biến tính Gr-DWCNTs-AuNPs đối với dung dịch 2 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ trong 0,1 M PBS

Để thấy rõ ảnh hưởng của DWCNTs và các hạt AuNPs lên tính chất điện hóa của màng tổ hợp, chúng tôi đã so sánh đáp ứng dòng CV của điện cực trần SPAuE, điện cực Gr/SPAuE và điện cực DWCNTs-AuNPs-Gr/SPAuE đối với dung dịch 2 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ trong 0,1 M PBS với cùng tốc độ quét thế 50 mV/s (Hình 6). Kết quả cho thấy dòng đỉnh đáp ứng của các điện cực SPAuE, Gr/SPAuE và DWCNTs-AuNPs-Gr/SPAuE lần lượt có giá trị là 6,15, 9,08 và 15,79 μA . Điều này cho thấy dòng đỉnh đáp ứng của điện cực vàng sau khi biến tính màng Gr tăng lên khoảng 1,48 lần so với điện cực trần. Đặc biệt, khi có sự tham gia của DWCNTs và hạt nano vàng, dòng đỉnh đáp ứng tăng lên 2,57 lần so với điện cực trần. Kết quả này cho thấy vật liệu tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr đã làm tăng diện tích bề mặt điện cực, tăng diện tích hoạt động điện hóa của bề mặt của điện cực và do đó tăng tốc độ truyền điện tử giữa điện cực và dung dịch điện ly. Đồng thời, các hạt AuNPs tham gia vào màng tổ hợp có khả năng tương thích sinh học, dễ dàng tham gia và xúc tác cho các phản ứng trong phân tích các phân tử sinh học [22].



Hình 6. Dòng đáp ứng CV của các điện cực được biến tính bằng các vật liệu khác nhau đối với dung dịch 2 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ trong 0,1 M PBS với tốc độ quét 50 mV/s

4 Kết luận

Vật liệu tổ hợp đa thành phần DWCNTs-AuNPs-Gr đã được chế tạo thành công bằng phương pháp CVD nhiệt. Tốc độ quay phù hợp của DWCNTs thích hợp là 4000 rpm. Cấu trúc, hình thái học và tính chất điện của màng tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr có những thay đổi đáng kể, điện trở bề mặt của DWCNTs-AuNPs-Gr có giá trị 549 Ω/sq , giảm 2,3 lần so với Gr trong cùng điều kiện. Màng tổ hợp sau đó được phủ lên bề mặt điện cực làm việc trong hệ điện cực in ba chân, tính chất điện hóa của điện cực biến tính được kiểm tra với tín hiệu cao hơn so với các điện cực trần 2,57 lần và cao hơn điện cực biến tính Gr 1,7 lần. Các kết quả nghiên cứu mới này hứa hẹn mở ra khả năng sử dụng các màng mỏng vật liệu tổ hợp DWCNTs-AuNPs-Gr trong lĩnh vực cảm biến điện hóa nhằm phát hiện các phân tử sinh học và các ion kim loại nặng với nồng độ thấp.

Thông tin tài trợ

Kết quả nghiên cứu được thực hiện dưới sự tài trợ của Trường Đại học Nha Trang trong đề tài cấp trường, mã số: TR2020-13-20.

Tài liệu tham khảo

1. Thanh CT, Binh NH, Van Tu N, Thu VT, Bayle M, Paillet M, et al. An interdigitated ISFET-type sensor based on LPCVD grown graphene for ultrasensitive detection of carbaryl. *Sensors Actuators B Chem.* 2018;260:78-85.
2. Pan H, Li J, Feng YP. Carbon Nanotubes for Supercapacitor. *Nanoscale Res Lett.* 2010;5(3):654-68.
3. Barone V, Hod O, Scuseria GE. Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons. *Nano Lett.* 2006;6(12):2748-54.
4. Van Hau T, Van Trinh P, Van Tu N, Duoc PND, Phuong MT, Toan NX, et al. Electrodeposited nickel-graphene nanocomposite coating: influence of graphene nanoplatelet size on wear and corrosion resistance. *Appl Nanosci.* 2021;1-10.
5. Novoselov KS. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-).* 2004;306(5696):666-9.
6. Treacy MMJ, Ebbesen TW, Gibson JM. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature.* 1996;381(6584):678-80.
7. Thanh CT, Binh NH, Duoc PND, Thu VT, Trinh P Van, Anh NN, et al. Electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/double-walled carbon nanotubes/octahedral Fe₃O₄/chitosan composite for glyphosate detection. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2021;1-7.
8. Gan X, Lv R, Bai J, Zhang Z, Wei J, Huang Z-H, et al. Efficient photovoltaic conversion of graphene-carbon nanotube hybrid films grown from solid precursors. *2D Mater.* 2015;2(3):034003.
9. Van Chuc N, Thanh CT, Van Tu N, Phuong VTQ, Thang PV, Thanh Tam NT. A Simple Approach to the Fabrication of Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Films on Copper Substrate by Chemical Vapor Deposition. *J Mater Sci Technol.* 2015;31(5):479-83.
10. Green AA, Hersam MC. Properties and Application of Double-Walled Carbon Nanotubes Sorted by Outer-Wall Electronic Type. *ACS Nano.* 2011;5(2):1459-67.
11. Dang VT, Nguyen DD, Cao TT, Le PH, Tran DL, Phan NM, et al. Recent trends in preparation and application of carbon nanotube-graphene hybrid thin films. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol.* 2016;7(3):1-10.
12. Wang C, Nie X-G, Shi Y, Zhou Y, Xu J-J, Xia X-H, et al. Direct Plasmon-Accelerated Electrochemical Reaction on Gold Nanoparticles. *ACS Nano.* 2017;11(6):5897-905.
13. Sau TK, Rogach AL, Jäckel F, Klar TA, Feldmann J. Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles. *Adv Mater.* 2010;22(16):1805-25.
14. Aldewachi H, Chalati T, Woodroffe MN, Bricklebank N, Sharrack B, Gardiner P. Gold nanoparticle-based colorimetric biosensors. *Nanoscale.* 2017;10(1):18-33.
15. Bettazzi F, Ingrosso C, Sfragano PS, Pifferi V, Falciola L, Curri ML, et al. Gold nanoparticles modified graphene platforms for highly sensitive electrochemical detection of vitamin C in infant food and formulae. *Food Chem.* 2021;344:128692.
16. Zalewska A, Krzyminiewski R, Dobosz B, Mrozińska J, Kruczyński Z. The effect of copper ions on interaction of UV radiation with methacrylic matrix - EPR study. *Mater Chem Phys.* 2013;143(1):440-5.
17. Duoc PND, Binh NH, Hau T Van, Thanh CT, Trinh P Van, Tuyen NV, et al. A novel electrochemical sensor based on double-walled carbon nanotubes and graphene hybrid thin film for arsenic(V) detection. *J Hazard Mater.* 2020;400(June 2019):123185.
18. Xuan LTQ, Quan TH, Ha TT, Thuan DN. Removal of Rhodamine B Dye By Plasma Jet Oxidation Process. *Commun Phys.* 2020;31(1):95-102.
19. Calizo I, Bejenari I, Rahman M, Liu G, Balandin AA. Ultraviolet Raman microscopy of single and multilayer graphene. *J Appl Phys.* 2009;106(4):043509.
20. Mondal P, Salam N, Mondal A, Ghosh K, Tuhina K, Islam SM. A highly active recyclable gold-graphene nanocomposite material for oxidative esterification and Suzuki cross-coupling reactions in green pathway. *J Colloid Interface Sci.* 2015;459:97-106.
21. Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv Mater.* 2010;22(35):3906-24.
22. Dou N, Qu J. Rapid synthesis of a hybrid of rGO/AuNPs/MWCNTs for sensitive sensing of 4-aminophenol and acetaminophen simultaneously. *Anal Bioanal Chem.* 2021;413(3):813-20.