

# Nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposite polyaniline ứng dụng cho cảm biến sinh học

Chu Văn Tuấn<sup>1\*</sup>, Nguyễn Trọng Nghĩa<sup>1</sup>, Hoàng Văn Hán<sup>1</sup>,  
Chu Thị Thu Hiền<sup>1</sup>, Nguyễn Khắc Thông<sup>2</sup>, Hoàng Thị Hiền<sup>1</sup>, Trần Trung<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

<sup>2</sup>Vụ Khoa học Công nghệ và Môi trường, Bộ Giáo dục và Đào tạo

Ngày nhận bài 21/5/2018; ngày chuyển phản biện 23/5/2018; ngày nhận phản biện 29/6/2018; ngày chấp nhận đăng 6/7/2018

## **Tóm tắt:**

Vật liệu nanocomposite gồm 3 thành phần polyaniline (PANI), ống carbon nanotubes (MWCNTs) và  $\text{MnO}_2$  đã được tổng hợp trực tiếp trên vi điện cực Pt được chế tạo bằng phương pháp điện hóa. Kết quả phân tích cấu trúc bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) cho thấy đã có sự lấp đầy của  $\text{MnO}_2$ . Cấu trúc thành phần hóa học, các đặc trưng liên kết của vật liệu nanocomposite được nghiên cứu bằng phổ hấp thụ hồng ngoại truyền qua (FT-IR), phổ hấp thụ tử ngoại (UV-Vis). Các kết quả thu được cho thấy, vật liệu nanocomposite PANi/MWCNTs/ $\text{MnO}_2$  có độ dẫn cao hơn khi không có  $\text{MnO}_2$ , phù hợp cho ứng dụng trong cảm biến sinh học.

**Từ khóa:** cảm biến sinh học, điện hóa, nanocomposite, polyaniline.

**Chỉ số phân loại:** 2.9

## **Đặt vấn đề**

Các vật liệu chức năng được cấu tạo bởi các thành phần cấu trúc nano có đặc tính nhạy rất cao đối với tác nhân mục tiêu. Đặc biệt dựa trên sự tương hợp ăn khớp giữa tác nhân thăm dò và tác nhân mục tiêu, hầu hết các cảm biến sinh học biểu lộ tính chọn lọc rất cao. Đó chính là điều mà các nhà nghiên cứu mong muốn khi chế tạo cảm biến. Sự tồn tại của các dạng mang điện khác nhau, và số lượng tương quan giữa chúng, cũng như của các nhóm chức đã tạo thành tương tác của chúng với các tâm hoạt động của chất nền. Hơn nữa, sự thay đổi số lượng tương đối giữa các dạng mang điện đã bộc lộ sự chuyển dịch của một số dạng mang điện này sang dạng khác. Điều này cũng cho thấy rõ điều kiện có thể không chế dạng mang điện mong muốn. Tuy nhiên, để nâng cao được hiệu suất của cảm biến sinh học thì các nhóm chức năng hoặc các tác nhân sẽ được gắn trên bề mặt làm việc hoặc cài vào trong mạng cấu trúc của vật liệu [1]. Các tác nhân có thể khuếch tán vào, ra tùy theo điều kiện hoạt động. Cách tạo nhóm chức như vậy luôn được thực hiện đối với cảm biến sinh học. Nhưng các tác nhân sẽ hoạt động như là cầu nối giữa điện cực nền cấu trúc nano với tác nhân sinh học thăm dò. Sự tương tác giữa tác nhân sinh học thăm dò với tác nhân sinh học mục tiêu (tác nhân hướng đích) sẽ tạo ra tín hiệu xác nhận sự tồn tại của tác nhân hướng đích trong môi trường nghiên cứu [2].

Gần đây, việc kết hợp giữa polyme dẫn và các ô xít

kim loại bán dẫn (MOS) hứa hẹn sẽ cải thiện khả năng ứng dụng của chúng do kết hợp được các đặc tính ưu việt của polyme dẫn và MOS. Để làm tăng độ dẫn điện của polyme dẫn thông thường, một cách đơn giản và hiệu quả nhất hiện nay là phương pháp đưa các phân tử có kích thước nanomet của kim loại hay ô xít kim loại vào mạng polyme dẫn để tạo ra vật liệu mới có độ dẫn điện vượt trội. Các hạt nano được đưa vào trong mạng polyme thường là kim loại chuyển tiếp hoặc ô xít kim loại chuyển tiếp, nó có chức năng như những cầu nối để dẫn điện từ từ chuỗi polyme này sang chuỗi polyme khác. Trong thực tế, người ta đã biến tính rất nhiều hạt nano vào mạng polyme như nanocluster của Niken vào mạng polyaniline, hoặc tạo ra vật liệu composite PANi/Au, composite PANi/ $\text{WO}_3$ , composite PANi/ $\text{MnO}_2$ , PANi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [3]. Trong bài báo này, chúng tôi mô tả tổng hợp vật liệu nanocomposite PANi/MWCNTs/ $\text{MnO}_2$  được tổng hợp trực tiếp trên vi điện cực Pt được chế tạo bằng phương pháp điện hóa với mục đích là ứng dụng cho các loại cảm biến sinh học phát hiện nhanh vi rút gây bệnh.

## **Vật liệu và phương pháp nghiên cứu**

Trước mỗi quá trình điện hóa, vi điện cực được xử lý bề mặt trong  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$  (bảo hòa), sau đó được hoạt hóa điện hóa trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M ở điện áp từ -1,5 đến +2,2 V, tốc độ quét là 25 mV/s. Để tổng hợp được vật liệu nanocomposite PANi/MWCNTs/ $\text{MnO}_2$ , trước hết tổng hợp MWCNTs/ $\text{MnO}_2$  bằng cách cho một lượng xác định

\*Tác giả liên hệ: Email: chuantuan@utehy.edu.vn

# Synthesis of polyaniline nanocomposites for biosensor applications

Van Tuan Chu<sup>1\*</sup>, Trong Nghia Nguyen<sup>1</sup>,  
Van Han Hoang<sup>1</sup>, Thi Thu Hien Chu<sup>1</sup>,  
Khac Thong Nguyen<sup>2</sup>, Thi Hien Hoang<sup>1</sup>, Trung Tran<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Hung Yen University of Technology and Education

<sup>2</sup>Department of Science Technology and Environment,  
Ministry of Education and Training

Received 21 May 2018; accepted 6 July 2018

## Abstract:

The paper provides the research results of in-situ synthesis of PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub> nanocomposites on platinum microelectrodes by the electrochemical polymerization method. The polyaniline nanocomposite samples were tested by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier-transform infrared (FT-IR), Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy for identifying the composition of modified multi-walled carbon nanotubes and manganese dioxide (MWCNTs/MnO<sub>2</sub>) available on the surface of polyaniline composites. This work shows the potential use of PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub> nanocomposites is very suitable for applications in biosensors.

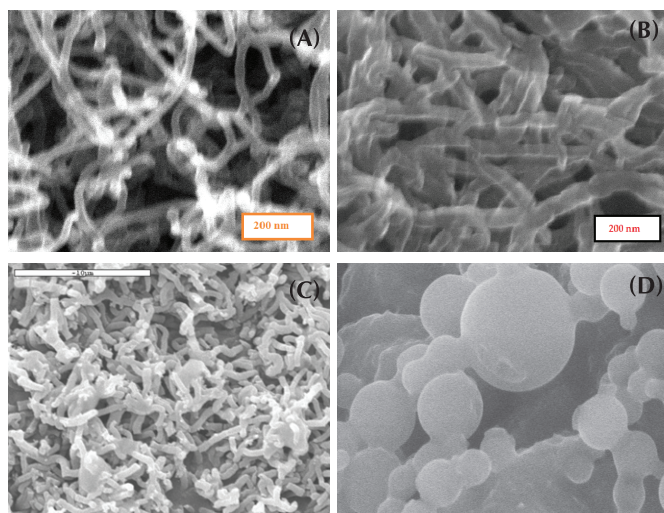
**Keywords:** biosensor, electrochemical, nanocomposite, polyaniline.

**Classification number:** 2.9

MWCNTs vào dung dịch MnSO<sub>4</sub>, siêu âm cho MWCNTs khuếch tán đều trong dung dịch, lọc bỏ hết nước, sau đó nhỏ từ từ KMnO<sub>4</sub> tổng hợp ở nhiệt độ 60°C trong điều kiện siêu âm trong thời gian 2 giờ rồi rửa kết tủa loại sạch SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> và sấy khô ở 110°C để được hỗn hợp MWCNTs/MnO<sub>2</sub>. Sau đó tiến hành tổng hợp vật liệu nanocomposite PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub> bằng cách điện hóa trong dung dịch LiClO<sub>4</sub> 0,1M; pH=3; aniline 0,1M; tốc độ quét 0,1 mV/s; khoảng quét 0,00÷0,65 V; số vòng quét: 02 vòng. Sau quá trình điện hóa, vi điện cực được làm sạch bằng nước khử ion và được sấy khô ở nhiệt độ 80°C. Để xác định được thành phần cấu trúc, đặc trưng liên kết, hình thái bề mặt vật liệu tổng hợp được, chúng tôi sử dụng các phương pháp phân tích sau: phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), phổ hồng ngoại FT-IR, phổ tử ngoại UV-Vis.

## Kết quả và thảo luận

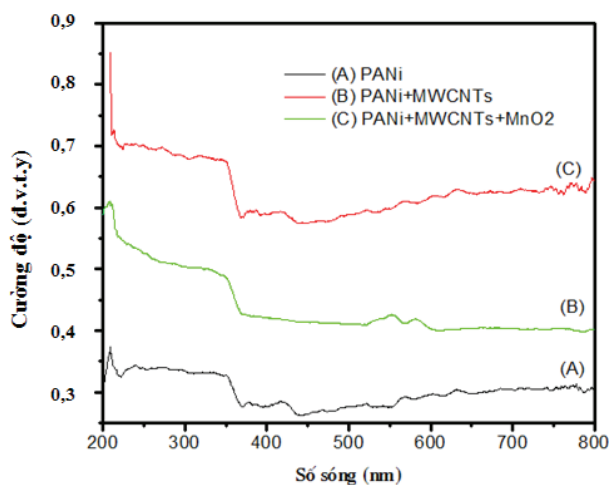
Hình 1 là kết quả phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét và sự phân bố của ống MWCNTs, các sợi PANi, sợi PANi/MWCNTs và PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub> sau khi được phủ trên bề mặt điện cực Pt. Các ống MWCNTs thu được (hình 1A) có hình dạng rất đồng đều, với đường kính từ 5 đến 50 nm. Hình 1B là kết quả phân tích màng vật liệu PANi nhận được bằng phương pháp quét thể vòng. Màng là tập hợp các sợi PANi có cấu trúc một chiều với đường kính sợi từ 50 đến 100 nm. Các sợi MWCNTs (hình 1C) thu được khá đồng đều phân tán trong các khối PANi. Hình 1D là kết quả phân tích vật liệu nanocomposite PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub> nhận được bằng phương pháp quét thể vòng. Kết quả cho thấy rõ các đám MnO<sub>2</sub> kết tủa màu trắng, cũng cho thấy được tinh thể hình cầu của MnO<sub>2</sub> với các đốt cầu khác nhau được nối với nhau phủ lên trên màng PANi/MWCNTs. Cấu trúc kiểu này cho một bề mặt riêng rất lớn. Với cấu trúc vô định hình,



Hình 1. Ảnh hiển vi điện tử quét FE-SEM của (A) MWCNTs, (B) PANi, (C) PANi/MWCNTs, (D) PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub>.

sự sắp xếp và liên kết giữa các phân tử và mạch đại phân tử không chặt chẽ. Điều này làm tăng khả năng hấp phụ/giải hấp phụ với tác nhân sinh học thẩm dò ở những điều kiện đẳng nhiệt nhất định. Khả năng hấp phụ/giải hấp phụ, tính nhạy với thành phần sinh học cũng phụ thuộc vào thành phần chất pha tạp, yếu tố làm thay đổi cấu trúc bề mặt của vật liệu. Trong bài báo này, chúng tôi dùng PANi pha tạp thêm MWCNTs/MnO<sub>2</sub> vào thành phần của PANi khi tổng hợp. Kết quả phân tích kính hiển vi điện tử quét cho thấy, ống MWCNTs có kích thước nhỏ hơn phân tán xen kẽ trong khối PANi bám lên vi điện cực, các khối cầu MnO<sub>2</sub> được bao phủ lên khối PANi. Bản thân polyme không tan nhưng các ion Cl<sup>-</sup> trong dung dịch muối LiClO<sub>4</sub> tạo ra các cầu liên kết với PANi làm tăng khả năng phân cực khiến quá trình phân tán MWCNTs vào mạng các dây PANi được tốt hơn. Mạng nhận được khi MWCNTs bám trên thành dây PANi có cấu trúc xếp đặc biệt, đều đặn, có chiều sâu. Cấu trúc này đang được quan tâm nghiên cứu và rất thích hợp trong ứng dụng phát triển các cảm biến sinh học.

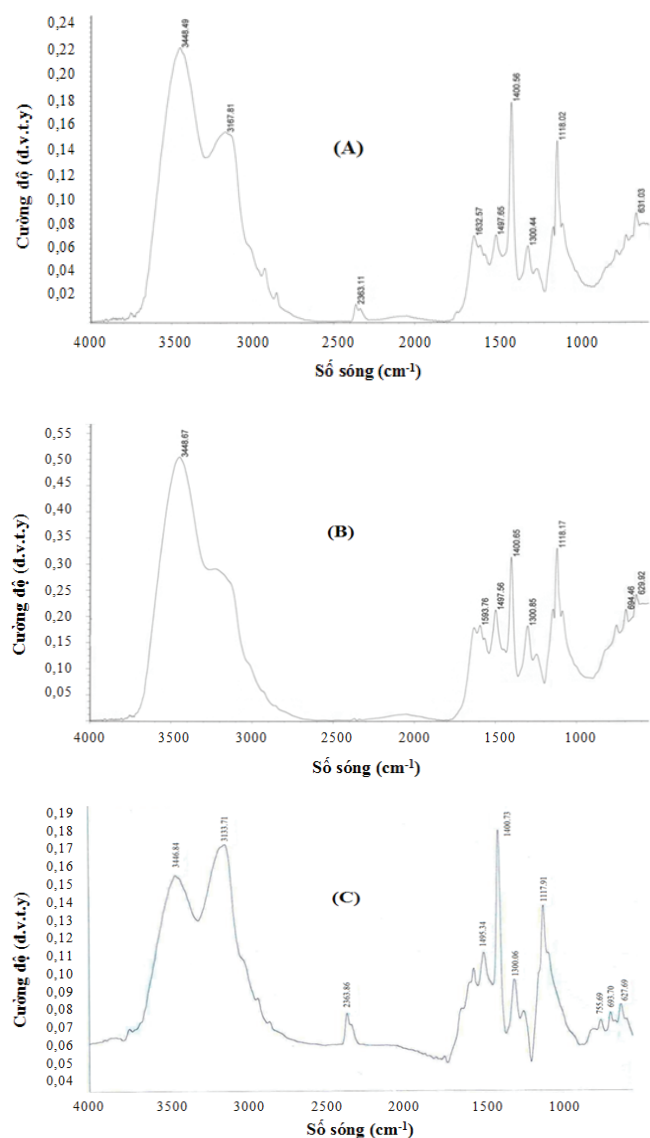
Để khẳng định có sự tồn tại của PANi, PANi/MWCNTs và PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub>, phổ tử ngoại UV-Vis được quan sát trong vùng từ 200÷800 nm (hình 2). Quan hệ cường độ hấp thụ trong phổ thu được khác nhau thể hiện ở độ mạnh yếu của pic được hấp thụ. Dải hấp thụ quang học tại 200-360 nm là đặc tính của sự chuyển tiếp  $\pi-\pi^*$  trong cấu trúc vòng benzoid/quinoid phù hợp với dạng muối emeraldine của PANi đã thu được trong [4, 5]. Ở PANi xuất hiện hai pic từ rõ rệt tại 269 nm và 319 nm, ở PANi/MWCNTs xuất hiện ba pic từ trung bình tại 319 nm, 345 nm, 256 nm và pic hấp thụ dạng bipolaron có độ dịch chuyển bước sóng tăng dần, ở PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub> xuất hiện ba pic từ yếu tại 285, 685, 765 nm. Đặc biệt, ta thấy được pic hấp thụ trạng thái



Hình 2. Phổ UV-Vis của (A) PANi, (B) PANi/MWCNTs, (C) PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub>.

bipolaron dịch chuyển về phía có bước sóng dài hơn theo chiều từ PANi → PANi/MWCNTs → PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub>, do đó năng lượng giảm dần theo thứ tự đó, độ linh động bipolaron tăng dần và do đó độ dẫn điện của chất thu được cũng tăng dần theo thứ tự đó.

Sau khi tổng hợp được vật liệu nanocomposite PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub> lên vi điện cực Pt, chúng tôi mang đo phân tích phổ hồng ngoại FT-IR (hình 3). Trên hình 3A đặc trưng phổ FT-IR của PANi, kết quả chỉ ra dải hấp thụ tập trung ở khoảng 3448,49 cm<sup>-1</sup> và 3167,81 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dạng NH<sub>2</sub><sup>+</sup> trong PANi, chứng tỏ đã có sự oxy hóa một lượng lớn muối emeraldin đã được tạo ra trên vi điện cực. Đỉnh hấp thụ đối xứng nhau tại 1632,57 cm<sup>-1</sup> và 1497,65 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho sự đồng tồn tại của các dạng benzen và quinoid



Hình 3. Phổ FT-IR của vật liệu nanocomposite (A) PANi, (B) PANi/MWCNTs, (C) PANi/MWCNTs/MnO<sub>2</sub>.

trong mạng polyaniline. Nghĩa là, đặc trưng cho các kiểu dao động co giãn không đối xứng của cấu trúc lục giác vòng benzen tương ứng với 6 nguyên tử cacbon. Đỉnh hấp thụ của nhóm  $\text{R-SO}_3^-$  tại  $1300,44 \text{ cm}^{-1}$  và liên kết C-N tại  $1118,02 \text{ cm}^{-1}$ . Đỉnh xuất hiện tại  $631,03 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho quá trình cặp đôi meta và ortho của nhân benzen, đặc trưng cho các dao động bề cong liên kết C-H theo hướng vào trong và ra ngoài mặt phẳng của benzen và quinoid [6]. Tỷ lệ cường độ dạng benzoid/quinoid đối với PANi là 7,0 (hình 3A), tuy nhiên khi thêm MWCNTs thì tỷ lệ cường độ tăng là 7,3 (hình 3B), điều đó cho thấy khi thêm MWCNTs thì lượng vòng benzoid tăng, dẫn đến độ dẫn điện của màng tăng lên.

Hình 3C tương tự như các trường hợp PANi và PANi/MWCNTs thì dải hấp thụ trong khoảng  $1600 \div 1500 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động kéo giãn vòng không đối xứng  $\text{C}_6$  của dạng quinoid và benzoid của PANi. Tỷ lệ cường độ dạng (benzoid/quinoid) là 12, chứng tỏ với việc thêm các tạp chất vào thì một phần của vòng quinoid đã chuyển thành vòng benzoid làm lượng vòng benzoid tăng và quinoid giảm, làm tăng khả năng dẫn điện của màng. Sự thay đổi mật độ này bao gồm sự chuyển dạng emeraldine và permegraniline thành các dạng muối emeraldine được cặp đôi với quá trình proton hóa. Quá trình này được thúc đẩy bởi sự có mặt của  $\text{MnO}_2$ , thúc đẩy quá trình proton hóa do sự cho proton của  $\text{Mn}^{6+}$ . Quá trình proton hóa được thúc đẩy bởi sự tăng hàm lượng  $\text{H}^+$  trong dung dịch. Tuy nhiên, lượng  $\text{H}^+$  quá lớn cũng sẽ làm giảm dạng muối emeraldine do  $\text{H}^+$  kết hợp lại với ion  $\text{X}^-$  của muối emeraldine làm tái tạo lại dạng vòng quinoid. Sự tăng dải hấp thụ tập trung tại  $3133,71 \text{ cm}^{-1}$  (đặc trưng cho liên kết kéo giãn N-H trong mạng PANi), dải hấp thụ tập trung tại  $2363,86 \text{ cm}^{-1}$  (hình 3C) đặc trưng cho dạng  $\text{NH}_2^+$  trong  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2^+-\text{C}_6\text{H}_4-$  [7], chứng tỏ mức độ quá trình oxy hóa lớn và dẫn đến một lượng lớn muối emeraldine được tạo ra. Hơn nữa, do sự hình thành của nhóm  $\text{NH}_2^+$  làm gây cặp  $\pi$ -electron của nguyên tử N, kết quả tạo thành các vị trí tích điện dương. Điều này có thể làm tăng sự chuyển động của electron đơn lẻ giữa các vị trí polaronic tạo thành mạng polaronic. Các dải dao động co giãn C-N của các dạng amine benzoid thứ sinh cũng được quan sát trong vùng  $1200-1350 \text{ cm}^{-1}$  (hình 3C). Pic dao động tại  $1300,06$  và  $1117,91 \text{ cm}^{-1}$  lần lượt được quy cho là của  $\text{C-N}^+$  kéo giãn dạng amine thứ sinh [8] và  $\text{C-N}^+$  kéo giãn [9], chúng được tạo thành trong suốt quá trình proton hóa chuỗi PANi. Như vậy, khi thêm MWCNTs/ $\text{MnO}_2$  vào màng PANi đã không làm thay đổi hình dạng của màng PANi nhưng thúc đẩy quá trình proton hóa làm chuyển đổi dạng quinoid trong màng thành dạng benzoid, dẫn đến làm tăng tính dẫn điện của màng vật liệu nanocomposite.

## Kết luận

Đã tổng hợp được vật liệu nanocomposite PANi/

MWCNTs/ $\text{MnO}_2$  có cấu trúc nano bằng phương pháp điện hóa. Tiến hành phân tích cấu trúc bề mặt của PANi/MWCNTs/ $\text{MnO}_2$ , với cấu trúc có độ đồng đều, độ xốp thì khả năng tương thích sinh học cao. Các phân tích phổ từ ngoại UV-Vis, phổ hồng ngoại FT-IR cho thấy khả năng dẫn điện của PANi/MWCNTs/ $\text{MnO}_2$  là tương đối cao. Với những phân tích trên vật liệu nanocomposite PANi/MWCNTs/ $\text{MnO}_2$ , nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công loại vật liệu nanocomposite rất phù hợp cho việc chế tạo cảm biến sinh học, nhằm phát hiện nhanh vi rút gây bệnh.

## LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Bộ KH&CN thông qua đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản Nafosted, mã số 103.02-2017.305 và đề tài mã số B2017-SKH-03.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Apinya Puangjan, Suwan Chaiyasith, Saniporn Wichitpanya, Sirirat Daengduang, Silarin Puttota (2016), "Electrochemical sensor based on PANi/ $\text{MnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanocomposite for selective simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and acetylsalicylic acid", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **782**, pp.192-201.
- [2] Kavita Arora, Nirmal Prabhakar, Subhash Chand, B.D. Malhotra (2007), "Ultrasensitive DNA hybridization biosensor based on polyaniline", *Biosensors and Bioelectronics*, **23**, pp.613-620.
- [3] S. Abdulla, J. Dhakshanamoorthi, V.P. Dinesh and B. Pullithadathil (2015), "Gold Nanoparticles Grafted Polyaniline (Au@PANi) Nanospheres and their Efficient Ammonia Gas Sensing Properties", *Biosensors & Bioelectronics*, **6(2)**, p.1000165.
- [4] C. Barbero, M.C. Miras, B. Schnyder, O. Haas, R. Kotz (1994), "Sulfonated polyaniline films as cation insertion electrodes for battery applications. Part 1-Structural and electrochemical characterization", *Journal of Materials Chemistry*, **4**, pp.1775-1783.
- [5] J.L. Bredas (1993), *Conjugated Polymers and Related Materials*, Oxford University Press, New York, p.195.
- [6] X.B. Yan, Z.J. Han, Y. Yang, B.K. Tay (2007), " $\text{NO}_2$  gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **123**, pp.107-113.
- [7] Leonardo Lizarraga, Estela María Andrade, Fernando Victor Molina (2007), "Anion exchange influence on the electrochemomechanical properties of polyaniline", *Electrochimica Acta.*, **53**, pp.538-548.
- [8] S. Quillard, G. Louarn, J.P. Buisson, M. Boyer, M. Lapkowski, A. Pron, S. Lefrant (1997), "Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline", *Synthetic Metals*, **84**, pp.805-812.
- [9] Anjali A. Athawale, V.V. Chabukswar (2001), "Acrylic acid-doped polyaniline sensitive to ammonia vapor", *Journal of Applied Polymer Science*, **79**, pp.1994-1998.