

# Tổng hợp và nghiên cứu tính chất điện hóa của màng nanocomposit Graphen/poly(1,8-diaminonaphthalen)

Synthesis and Electrochemical Characterization of Graphene/Poly(1,8-diaminonaphthalene) Nanocomposite Films

Vũ Văn Trọng<sup>1</sup>, Trương Thị Hồng Ngọc<sup>1</sup>, Lê Quân<sup>1</sup>, Vũ Văn Huy<sup>1</sup>, Bùi Thanh Duy<sup>1</sup>, Nguyễn Lê Huy<sup>1,\*</sup>, Nguyễn Văn Anh<sup>1</sup>, Nguyễn Tuấn Dung<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn: 23-12-2017; chấp nhận đăng: 28-9-2018

## Tóm tắt

Graphen (Gr) là vật liệu có tiềm năng lớn cho rất nhiều các ứng dụng do khả năng tăng cường tính chất điện của chúng. Do đó, việc kết hợp Gr với vật liệu polyme dẫn điện được kỳ vọng sẽ hình thành vật liệu tổ hợp có những đặc tính vượt trội. Trong nghiên cứu này, vật liệu composit graphen/poly(1,8-diaminonaphthalen) được chế tạo trên điện cực than thủy tinh bằng phương pháp điện hóa. Các nghiên cứu khảo sát hành vi điện hóa thông qua kỹ thuật von-ampe vòng và phổ tổng trở điện hóa cho thấy màng composit có hoạt tính điện hóa và độ ổn định cao hơn nhiều so với màng poly(1,8-diaminonaphthalen) thuần. Từ các kết quả thí nghiệm thu được, có thể nghiên cứu phát triển cảm biến điện hóa không sử dụng chất đánh dấu trên cơ sở vật liệu graphen/poly(1,8-diaminonaphthalen) dựa vào sự tăng cường tính chất điện hóa nội tại của vật liệu composit này.

Từ khóa: graphen, poly (1,8-diaminonaphthalen), polyme dẫn điện.

## Abstract

Graphene (Gr) was introduced as a great promise for various applications due to its enhanced electrical properties. Therefore, Gr would be a potential functional component to prepare conducting polymer composites with superior material properties. This study reports the preparation of a graphene/poly(1,8-diaminonaphthalene) composite material on a glassy carbon electrode by electrochemical technique. The electrochemical behaviours recorded by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy techniques clearly indicated that the synthesized composite films were much more electroactive and more stable than the pure poly(1,8-diaminonaphthalene) film. From the experimental data in this work, the label-free electrochemical sensors based on graphene/poly(1,8-diaminonaphthalene) could be developed by enhancing the intrinsic electrical properties of the composite material.

Keywords: graphene, poly (1, 8-diaminonaphthalene), conductive polymer

## 1. Mở đầu

Vật liệu graphen được mô tả là một tấm phẳng gồm các nguyên tử cacbon liên kết với nhau theo lai hóa sp<sup>2</sup>, sắp xếp thành mạng lục giác hai chiều có chiều dày là một nguyên tử cacbon [1]. Trong hướng nghiên cứu về vật liệu polyme dẫn điện, sự kết hợp với graphen nhanh chóng trở thành một trong những trọng tâm thu hút được sự quan tâm của đông đảo các nhà khoa học ngay sau khi vật liệu graphen được phát minh [2]. Kỳ vọng về sự cải thiện mạnh mẽ các tính chất quang, điện khi hình thành vật liệu tổ hợp graphen và polyme dẫn điện là nội dung được nhiều nghiên cứu trong lĩnh vực hóa-lý hướng tới. Phương pháp tổng hợp hóa học và tổng hợp điện hóa là hai

phương pháp cơ bản nhất trong chế tạo vật liệu nanocomposit. Kỹ thuật trộn hợp dung dịch và tổng hợp hóa học nhờ sự có mặt của chất oxy hóa mạnh được coi là giải pháp hiệu quả khi muốn thu sản phẩm lượng lớn ở dạng bột [3]. Tuy nhiên, việc chuyển dạng bột sang dạng màng mỏng lại tỏ ra khá khó khăn đòi hỏi việc lựa chọn dung môi và kỹ thuật phủ phức tạp. Với mục tiêu hình thành màng mỏng composit trên điện cực ứng dụng trong các quá trình điện hóa, phương pháp tổng hợp điện hóa là giải pháp tốt hơn cả. Một số nghiên cứu đã chế tạo màng composite graphen/polyme dẫn điện bằng cách phân tán graphen trong dung dịch monome và tiến hành trùng hợp polyme trong hệ huyền phù tương ứng [4]; hoặc tiến hành khử điện hóa graphen oxit cùng với quá trình trùng hợp polyme [5]; hoặc chế tạo graphen trực tiếp trên bề mặt điện cực và sau đó trùng hợp polyme lên trên điện cực biến tính [6]. Các nghiên

\* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 904.371.218

Email: huy.nguyenle@hust.edu.vn

cứu này đều cho thấy sự cải thiện về hoạt tính điện hóa, độ dẫn điện riêng, độ bền và độ ổn định của màng composit so với polyme thuần. Kết quả này là tiền đề quan trọng trong ứng dụng làm các loại cảm biến điện hóa, vật liệu tích trữ năng lượng và vật liệu tàng hình.

Trong nội dung bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về tổng hợp và đặc trưng điện hóa của màng composit graphen/poly (1,8-diaminonaphthanlen) [Gr/P(1,8DAN)]. Trong đó, poly (1,8-diaminonaphthanlen) [P(1,8DAN)] với hai nhóm amin trong phân tử monome là một polyme dẫn điện nhiều triển vọng trong lĩnh vực cảm biến nhờ khả năng cố định các phân tử sinh học và tạo phức với các cation kim loại [7, 8]

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

Monome 1,8-diaminonaphthalen (1,8DAN), HClO<sub>4</sub>, dung dịch đệm photphat (PBS, pH = 7,4) được chuẩn bị từ Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,1M, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 M và KCl 0,1 M. Các hóa chất này được mua từ hãng Sigma-Aldrich. Bột graphen đơn lớp (ACS Material, kích thước 1-5 μm, chiều dày 0,8-1,2 nm) có khả năng phân tán tốt trong môi trường nước với sự hỗ trợ của sóng siêu âm.

Quá trình tổng hợp vật liệu và nghiên cứu tính chất điện hóa sử dụng máy điện hoá đa năng PalmSen<sup>3</sup> điều khiển bằng phần mềm PSTrace 5.3 với hệ ba điện cực gồm điện cực làm việc là điện cực than thủy tinh (GC) có đường kính 3mm, điện cực đối là điện cực thanh bạch kim (Pt) và điện cực so sánh là điện cực calomen bão hoà KCl (SCE). Phổ Raman được đo trên hệ Raman phân giải cao (Jobin-Yvon LABRAM HR 800) sử dụng nguồn sáng là laser He-Ne (bước sóng kích thích 633nm)

### 2.2. Tổng hợp điện hóa tạo màng Gr/P(1,8DAN)

Điện cực GC được mài bóng, rửa sạch bằng nước cất và thổi khô trong dòng khí trơ. Sau đó 5 μL hệ phân tán graphen trong nước, nồng độ 0,01 mg/L được nhỏ lên trên điện cực GC và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Điện cực thu được được ký hiệu là GC/Gr. Tiến hành trùng hợp điện hóa tạo màng P(1,8DAN) trên điện cực GC/Gr bằng kỹ thuật von-ampe vòng (CV) trong dung dịch HClO<sub>4</sub> 1 M chứa monome 1,8DAN 1 mM và LiClO<sub>4</sub> 0,1 M. Khoảng thế quét từ -0,15 V tới +0,95 V, tốc độ quét 50 mV/s trong 15 vòng. Quá trình trùng hợp màng P(1,8DAN) thuần trên điện cực GC cũng được tiến hành trong các điều kiện tương tự để so sánh.

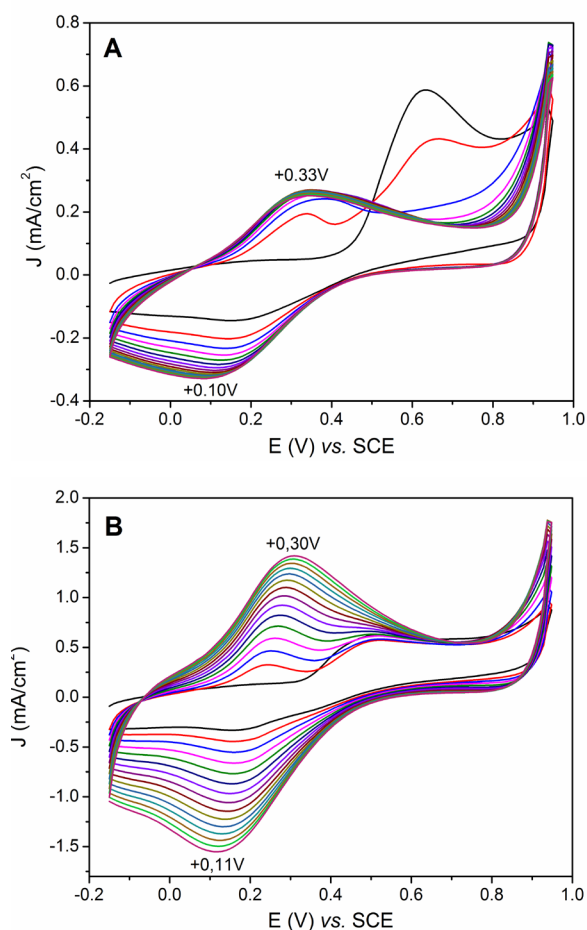
### 2.3. Nghiên cứu các tính chất điện hóa của màng Gr/P(1,8DAN)

Các nghiên cứu hành vi điện hóa của điện cực được thực hiện bằng kỹ thuật von-ampe vòng (CV) và phổ tổng trở điện hóa (EIS). Đường quét CV được tiến hành trong nền điện ly HClO<sub>4</sub> 0,1 M và đệm PBS (pH = 7,4) ở khoảng thế từ -0,4 V đến 0,7 V, tốc độ quét 50 mV/s. Phổ EIS được đánh giá thông qua giản đồ Nyquist tại điện thế mạch hở (E<sub>ocp</sub>) trong dung dịch đệm PBS (pH=7,4) có chứa K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 5 mM với tần số từ 50 kHz tới 0,01 Hz. Dữ liệu thu được sau khi đo được mô phỏng mạch tương đương bằng phần mềm đi cùng thiết bị để xác định thành phần điện trở trao đổi điện tích R<sub>ct</sub>.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Quá trình tổng hợp điện hóa

Đường cong phân cực quá trình trùng hợp điện hóa tạo màng P(1,8DAN) trên điện cực GC và GC/Gr được trình bày tại hình 1.



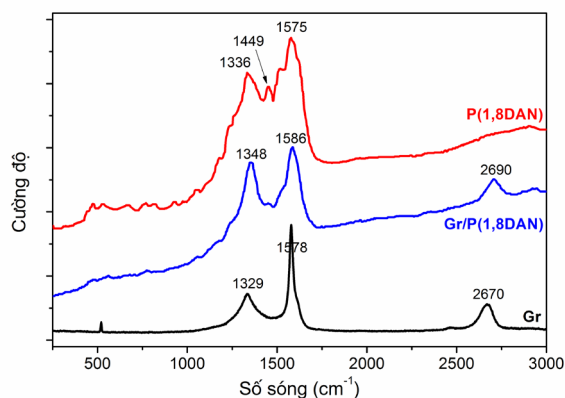
**Hình 1.** Đường CV quá trình trùng hợp màng P(1,8DAN) trên điện cực (A) GC và (B) GC/Gr. Tốc độ quét 50mV/s

Trong cả hai hình 1A và 1B, tại đường quét đầu tiên, mật độ dòng của đường CV tăng mạnh từ khoảng thế +0,4V cho thấy quá trình oxy hóa

monome 1,8DAN hình thành nên các gốc tự do hoạt động, [9] là tiền đề cho sự phát triển mạch polyme sau này. Đáng chú ý là trên điện cực có Gr, đỉnh pic oxy hóa monome xuất hiện sớm hơn (+0,4 V) so với điện cực GC (+0,65 V) cho thấy vai trò của Gr với các điện tử trong liên kết  $\pi$  rất linh động giúp cho khả năng trao đổi điện tử trên bề mặt điện ra dễ dàng hơn. Tại các đường CV tiếp theo, xuất hiện các cặp pic tại +0,3/+0,1V là đặc trưng cho hoạt tính điện hóa của P(1,8DAN) trong môi trường axit chứng tỏ màng polyme P(1,8DAN) đã hình thành. Sự tăng cường độ dòng sau mỗi vòng quét của quá trình trùng hợp là chỉ dấu chứng tỏ quá trình phát triển màng polyme trên bề mặt điện cực. Ở đây có một điểm đáng chú ý, khi trùng hợp P(1,8DAN) trên điện cực GC (hình 1A), chỉ sau khoảng 5 vòng quét, cường độ dòng đã hầu như không tăng hoặc tăng rất nhỏ chứng tỏ màng polyme hình thành cản trở sự trao đổi điện tích giữa điện cực và dung dịch [10]. Trong khi đó, với sự có mặt của Gr trên điện cực, quá trình trùng hợp điện hóa P(1,8DAN) diễn ra mạnh mẽ hơn nhiều (hình 1B). Không chỉ mật độ dòng cao hơn khoảng 5 lần so với điện cực GC mà còn có sự tăng cường độ dòng đều đặn sau 15 vòng quét. Kết quả này cho thấy Gr với độ linh động điện tử cao, bề mặt riêng vượt trội đã cải thiện mạnh mẽ hoạt tính điện hóa và độ dẫn điện của màng P(1,8DAN).

**3.2. Đặc trưng qua phổ Raman**

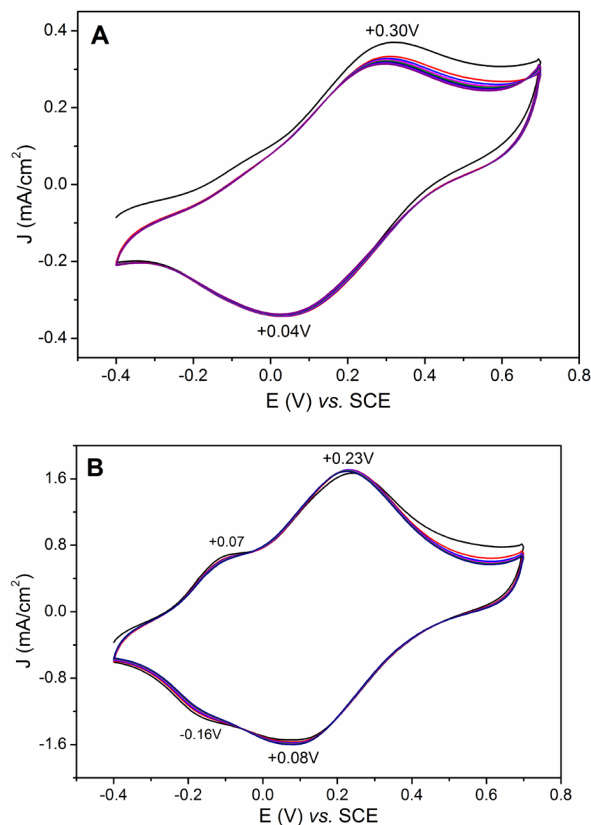
Màng composit sau khi tổng hợp được phân tích bằng phổ Raman. Kết quả trình bày tại hình 2 cho thấy màng Gr/P(1,8DAN) thể hiện rõ ràng các dải đặc trưng của cả Gr và P(1,8DAN). Các pic raman cường độ mạnh tại ~1586 và 1449  $\text{cm}^{-1}$  thể hiện dao động khung của nhân naphthalen, pic có cường độ yếu hơn ở ~1358  $\text{cm}^{-1}$  chính là dao động của liên kết C-N [10]. Thêm vào đó, pic tại 2690  $\text{cm}^{-1}$  (dải 2D) là đặc trưng cho cấu trúc của Gr [3].



**Hình 2.** Phổ Raman của Gr, P(1,8DAN) và Gr/P(1,8DAN)

**3.3. Nghiên cứu tính chất điện hóa của màng Gr/P(1,8DAN)**

Tính chất điện hóa của điện cực màng tổ hợp Gr/P(1,8DAN) trên điện cực GC được nghiên cứu bằng kỹ thuật CV trong dung dịch  $\text{HClO}_4$  0,1 M. Điện cực màng P(1,8DAN) trên điện cực GC không phủ Gr cũng được đo đồng thời để so sánh. Kết quả thu được trình bày trên hình 3.

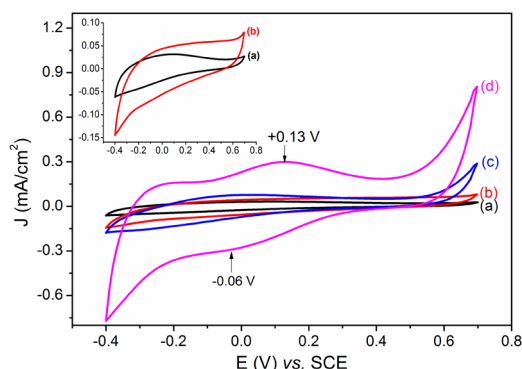


**Hình 3.** Đường CV của điện cực (A) GC/P(1,8DAN) và (B) GC/Gr/P(1,8DAN) trong  $\text{HClO}_4$  0,1 M. Tốc độ quét 50 mV/s

Có thể thấy, hoạt tính điện hóa của màng tổ hợp Gr/P(1,8DAN), hình 3B, mạnh hơn nhiều (mật độ dòng cao hơn khoảng 5 lần) so với màng P(1,8DAN) thuần, hình 3A, trong môi trường  $\text{HClO}_4$  0,1 M. Các cặp pic oxy hóa khử tại +0,07/-0,16V và +0,23/+0,08V là đặc trưng cho khả năng hoạt động điện hóa của P(1,8DAN), do các ion đổi di chuyển vào và ra khỏi màng polyme [9, 10], xuất hiện khá rõ khi có mặt Gr. Khoảng cách đỉnh điện thế ( $\Delta E_p$ ) của điện cực GC/Gr/P(1,8DAN) là 0,15 V và  $\Delta E_p$  của điện cực GC/P(1,8DAN) là 0,26 V. Như vậy, khoảng cách pic được thu hẹp lại, đồng nghĩa với sự trao đổi điện tử của điện cực có Gr là nhanh hơn chứng tỏ, Gr với đặc tính linh động điện tử cao, khi được pha tạp vào màng polyme đã tăng mạnh khả năng trao đổi điện tử giữa bề mặt điện cực biến tính và dung dịch

điện ly. Thêm vào đó, nếu như màng P(1,8DAN) thuần mật độ dòng điện bị suy giảm ngay sau vòng quét đầu tiên thì với màng Gr/P(1,8DAN) mật độ dòng ổn định ngay và hầu như không bị suy giảm sau hơn 20 chu kỳ quét.

Từ kết quả đo đường phân cực CV trong môi trường axit HClO<sub>4</sub> trên, nghiên cứu tiếp tục thực hiện đánh giá tính chất điện hóa của điện cực GC/Gr/P(1,8DAN) trong dung dịch điện ly là đệm PBS (pH = 7,4), đây là môi trường tương thích sinh học được sử dụng phổ biến trong các nghiên cứu ứng dụng cảm biến sinh học. Hình 4 dưới đây đưa ra đường CV của điện cực GC, GC/Gr, GC/P(1,8DAN) và GC/Gr/P(1,8DAN) trong dung dịch đệm PBS.



**Hình 4.** Đường CV của điện cực (a) GC, (b) GC/Gr, (c) GC/P(1,8DAN) và (d) GC/Gr/P(1,8DAN) trong đệm PBS (pH = 7,4), tốc độ quét 50mV/s

Kết quả đo chỉ ra màng tổ hợp Gr/P(1,8DAN) thể hiện rõ rệt hoạt tính điện hóa với pic xuất hiện tại +0,13/-0,06 V trong môi trường đệm PBS (hình 4, đường d). Trong khi đó màng P(1,8DAN) thuần (hình 4, đường c) không cho thấy rõ cặp pic này và mật độ dòng cũng nhỏ hơn nhiều so với màng có mặt Gr. Các đường CV của điện cực GC và GC/Gr cũng không thấy xuất hiện bất kỳ pic nào và điện lượng chuyển qua chất điện phân là rất nhỏ. Mật độ dòng của điện cực GC/Gr cao hơn so với điện cực GC chủ yếu là do sự thay đổi về diện tích bề mặt và/hoặc đặc tính dẫn điện cao của Gr. Như vậy điện cực trên cơ sở màng tổ hợp Gr/P(1,8DAN) có hoạt tính điện hóa khá tốt ngay cả trong môi trường trung tính, đây là tính chất quý báu bởi hầu hết các polyme dẫn điện chỉ có tính chất điện hóa trong môi trường axit. Sự hình thành các pic thể hiện trên đường CV được coi là các chỉ dấu điện hóa nội, nghĩa là có thể sử dụng các pic đặc trưng của vật liệu điện cực này để nhận biết sự tương tác giữa phân tử sinh học dò và đích (như sự lai hóa giữa các chuỗi ADN, hay sự hình thành phức hợp kháng nguyên-kháng thể...) trong chế tạo cảm biến sinh học không sử dụng chất đánh dấu (label-free).

Diện tích bề mặt hiệu dụng của điện cực GC/Gr/P(1,8DAN) được xác định bằng kỹ thuật CV

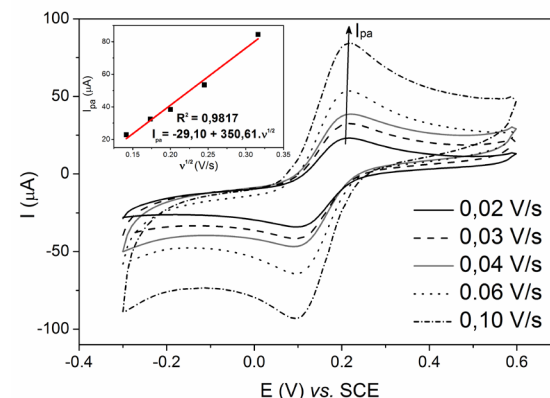
trong dung dịch K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 4 mM pha trong KNO<sub>3</sub> 1M thông qua phương trình Randles-Sevcik [11, 12]:

$$I_{pa} = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot A \cdot \nu^{1/2}$$

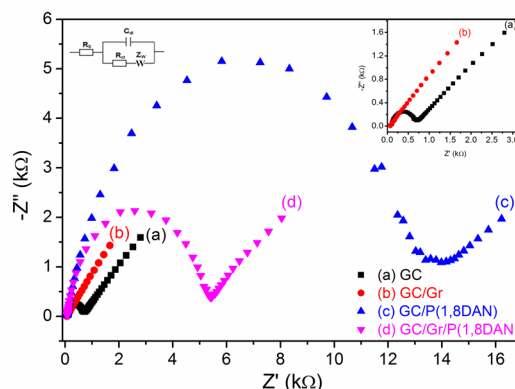
trong đó,  $I_{pa}$  là cường độ dòng tại vị trí pic (A);  $n$  là số điện tử trao đổi trong phản ứng oxy hóa khử ( $n=1$ );  $D$  là hệ số khuếch tán của chất điện ly K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] trong dung dịch ( $D=7,6 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ );  $C$  là nồng độ mol/cm<sup>3</sup> của K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>];  $A$  là diện tích bề mặt hiệu dụng (cm<sup>2</sup>) và  $\nu$  là tốc độ quét thế vòng (V/s).

Hình 5 đưa ra đường cong CV ở các tốc độ quét thế khác nhau trên điện cực GC/Gr/P(1,8DAN) và đồ thị mô tả mối quan hệ tuyến tính của giữa cường độ dòng tại pic anot ( $I_{pa}$ ) và  $\nu^{1/2}$ . Hệ số góc  $k$  của phương trình hồi quy giữa  $I_{pa}$  và  $\nu^{1/2}$  được dùng để ước tính diện tích bề mặt hiệu dụng  $A$ .

$$A = k / [(2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C] = 0,18 \text{cm}^2$$



**Hình 5.** Đường phân cực CV của điện cực GC/Gr/P(1,8DAN) trong K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 4mM tại các tốc độ quét thế (0,02; 0,03; 0,04; 0,06; 0,10 V/s). Hình chèn: Đường hồi quy sự phụ thuộc cường độ pic anot  $I_{pa}$  vào tốc độ quét thế  $\nu^{1/2}$



**Hình 6.** Phổ Nyquist của điện cực GC, GC/Gr, GC/P(1,8DAN) và GC/Gr/P(1,8DAN) trong dung dịch đệm PBS có chứa K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 5mM đo tại điện thế mạch hở

### 3.3. Phổ tổng trở điện hóa

Phổ tổng trở điện hóa biểu diễn qua giản đồ Nyquits của điện cực GC, GC/Gr, GC/P(1,8DAN) và GC/Gr/P(1,8DAN) trong dung dịch đệm PBS có chứa  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  5mM được đưa ra tại hình 6.

Như có thể thấy tại hình 6, đường kính phần bán cung trên phổ Nyquist tại vùng tần số cao là thước đo giá trị điện trở trao đổi điện tích  $R_{ct}$ . Giá trị  $R_{ct}$  này được xác định bằng cách mô phỏng mạch tương đương Randles như trong sơ đồ mạch điện được chèn trong hình 6. Nếu như  $R_{ct}$  của điện cực GC có một bán cung rất nhỏ với giá trị bằng 544,2  $\Omega$  thì sau khi biến tính bằng Gr giá trị  $R_{ct}$  giảm mạnh xuống 63,9 $\Omega$ . Kết quả này cho thấy sự linh động điện tử cao của Gr đã cải thiện độ dẫn điện trên bề mặt điện cực làm cho quá trình chuyển điện tử dễ dàng hơn. Sau quá trình trùng hợp điện hóa hình thành màng P(1,8DAN) trên điện cực GC/Gr,  $R_{ct}$  thu được là 4.700 $\Omega$ , giá trị này nhỏ hơn so với  $R_{ct}$  của điện cực P(1,8DAN) thuần khoảng 3 lần ( $R_{ct}$  của điện cực GC/P(1,8DAN) là 13.900 $\Omega$ ). Kết quả này cho thấy vai trò của Gr trong màng composit, cải thiện hoạt tính điện hóa của màng polyme dẫn điện P(1,8DAN). Như vậy, tính chất dẫn điện của màng composite trên cơ sở P(1,8DAN) đã có sự cải thiện đáng kể mang lại tiềm năng ứng dụng của vật liệu này trong chế tạo cảm biến sinh học đo theo nguyên lý trở kháng điện hóa hoặc trên linh kiện vi cân tinh thể thạch anh (QCM).

### 4. Kết luận

Nghiên cứu trình bày các kết quả ban đầu về quá trình trùng hợp điện hóa tạo màng nanocomposit graphen/poly(1,8-diaminonaphthalen) trong môi trường nước trên điện cực than thủy tinh. Các khảo sát về tính chất điện hóa của màng composit thông qua phổ tổng trở điện hóa và phương pháp von-ampe vòng trong môi trường axit cũng như trung tính đã được thực hiện. Kết quả cho thấy sự có mặt của graphen đã cải thiện rõ rệt hoạt tính điện hóa của điện cực. Đặc biệt, pic xuất hiện trong nền điện ly trung tính được coi là chỉ dấu điện hóa nội hiệu quả cho ứng dụng chế tạo cảm biến sinh học điện hóa không sử dụng chất đánh dấu.

### Tài liệu tham khảo

[1] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chem. Rev.* 110 (2010) 132-145.  
 [2] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown, P. Gunatillake, Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications, *RSC Adv.* 5 (2015) 37553-37567.

[3] N.T. Dung, V.H. Duy, Đ.T.T. Huyền, N.V. Tú, N.V. Chúc, N.H. Bình, T.Đ. Lâm, N.X. Phúc, T. Hoàng, Chế tạo và nghiên cứu tính chất màng tổ hợp dạng đa lớp graphen/poly(1,5-diaminonaphthalen), *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* 52 (2014) 115-122.  
 [4] H.D. Vu, L.H. Nguyen, T.D. Nguyen, H.B. Nguyen, T.L. Nguyen, D.L. Tran, Anodic stripping voltammetric determination of  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  using interpenetrated MWCNT/P1,5-DAN as an enhanced sensing interface, *Ionics* 21 (2015) 571-578.  
 [5] T.D. Nguyen, T.T.H. Dang, H. Thai, L.H. Nguyen, D.L. Tran, B. Piro, M.C. Pham, One-step Electrosynthesis of Poly(1,5-diaminonaphthalene)/Graphene Nanocomposite as Platform for Lead Detection in Water, *Electroanalysis* 28 (2016) 1907-1913.  
 [6] N.V. Chuc, N.H. Binh, C.T. Thanh, N.V. Tu, N.L. Huy, N.T. Dzung, P.N. Minh, V.T. Thu, T.D. Lam, Electrochemical Immunosensor for Detection of Atrazine Based on Polyaniline/Graphene, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 539-544.  
 [7] M. El Rhazi, S. Majid, Electrochemical sensors based on polydiaminonaphthalene and polyphenylenediamine for monitoring metal pollutants, *Trends Environ. Anal. Chem.* 2 (2014) 33-42.  
 [8] V.A. Nguyen, H.L. Nguyen, D.T. Nguyen, Q.P. Do, L.D. Tran, Electrosynthesized poly(1,5-diaminonaphthalene)/polypyrrole nanowires bilayer as an immunosensor platform for breast cancer biomarker CA 15-3, *Curr. Appl. Phys.* 17 (2017) 1422-1429.  
 [9] M. Tagowska, B. Pałys, M. Mazur, M. Skompska, K. Jackowska, In situ deposition of poly(1,8-diaminonaphthalene): from thin films to nanometer-sized structures, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2363-2370.  
 [10] N.T. Dung, P.N. Bách, Đ.L. Anh, T.T.X. Hằng, Tổng hợp điện hóa màng poly(1,8-diaminonaphthalen) trong môi trường nước, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 46 (2008) 97-101.  
 [11] J. Shi, J.C. Claussen, E.S. McLamore, A. ul Haque, D. Jaroch, A.R. Diggs, P. Calvo-Marzal, J.L. Rickus, D.M. Porterfield, A comparative study of enzyme immobilization strategies for multi-walled carbon nanotube glucose biosensors, *Nanotechnol.*, 22 (2011) 355502.  
 [12] M.P. Siswana, K.I. Ozoemena, T. Nyokong, Electrocatalysis of asulam on cobalt phthalocyanine modified multi-walled carbon nanotubes immobilized on a basal plane pyrolytic graphite electrode, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 114-122.

