



Original Article

Preparation and Characterization of Epoxy-Based Composite Materials Reinforced with Graphene Oxide

Phan Thi Tuyet Mai¹, Huynh Thi Minh Ly¹, Chu Ngoc Chau¹,
Nguyen Thi Dung¹, Isabelle Martin², Pascal Carriere², Nguyen Xuan Hoan^{1,*}

¹VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam

²Université de Toulon, CS 60584 - 83041 Toulon Cedex 9, France

Received 18th April 2024

Revised 23rd August 2024; Accepted 07th September 2024

Abstract: In this study, modified graphene oxide (GO) with γ -APS silane coupling agent before being dispersed into an epoxy/4,4'-diamino diphenyl methane matrix to prepare a composite material using the bar-coating technique. The modified GO materials with the γ -APS silane (GOS) were characterized by infrared spectrum, Zeta potential, and TG/DSC thermal analysis. The amount of silane grafted on the GO is ~ 3.3 wt.%; the Zeta potential value shifted from the negative to the positive region was observed on the surface potential distribution diagram. Scanning electron microscopy, DSC thermal analysis, and dielectric constant were used to characterize the obtained composite epoxy/GO material properties. The results show that graphene oxide, after modification with γ -APS silane agent, has good dispersion ability in the epoxy resin matrix. Composite material epoxy/GOS presented a high dielectric constant value ($\epsilon_{\text{average}} = 6.19$, at 1 kHz), increasing thermal stability, which is a suitable material promising for future applications.

Keywords: Graphene oxide, epoxy, composite, dielectric constant.

* Corresponding author.

E-mail address: hoannx@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5668>

Chế tạo và đặc trưng tính chất vật liệu composite trên cơ sở nền epoxy phân tán graphene oxit

Phan Thị Tuyết Mai¹, Huỳnh Thị Minh Lý¹, Chu Ngọc Châu¹, Nguyễn Thị Dung¹, Isabelle Martin², Pascal Carriere², Nguyễn Xuân Hoàn^{1,*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

²Đại học Toulon, CS 60584 - 83041 Toulon Cedex 9, France

Nhận ngày 18 tháng 4 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 23 tháng 8 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 07 tháng 9 năm 2024

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, graphene oxit (GO) được biến tính với silan γ -APS trước khi phân tán vào nền epoxy/4,4'-diamino diphenyl metan (DDM) để tạo vật liệu composite bằng kỹ thuật bar-coating. Vật liệu GO trước và sau khi biến tính silan được xác định đặc trưng các tính chất: phổ hồng ngoại, phân bố điện thế Zeta, phân tích nhiệt TG/DSC. Hàm lượng silan ghép trên vật liệu GO thu được $\sim 3,3\%$ tương ứng với sự dịch chuyển giá trị thế Zeta trên giản đồ phân bố điện thế bề mặt hạt GO. Sử dụng kỹ thuật chụp ảnh hiển vi điện tử quét, phân tích DSC, và xác định tính chất điện môi để đặc trưng các tính chất của vật liệu composite đã được chế tạo. Kết quả đặc trưng tính chất cho thấy, graphene oxit sau khi biến tính với tác nhân silan cho khả năng phân tán tốt trong nền nhựa epoxy khi sử dụng chất đóng rắn DDM. Vật liệu composite sử dụng GO biến tính silan có giá trị hằng số điện môi lớn ($\epsilon_{\text{trung bình}} = 6,19$ tại 1 kHz), tăng độ bền nhiệt, và hứa hẹn là vật liệu phù hợp cho một số ứng dụng định hướng trong tương lai.

Từ khóa: Graphene oxit, epoxy, composite, hằng số điện môi.

1. Mở đầu

Vật liệu graphene oxit (GO), hiện được nhiều nghiên cứu quan tâm trong những năm gần đây do có những đặc tính quan trọng như: diện tích bề mặt riêng lớn, hằng số điện môi cao, tính ổn định [1-3]. Chính vì thế, graphene oxit có thể được sử dụng cho các ứng dụng tiềm năng: vật liệu hấp phụ, xúc tác quang hóa, cảm biến áp suất, hấp thụ sóng điện từ, vật liệu tích trữ và chuyển hóa năng lượng [4-7], hoặc tổ hợp với các BaTiO₃ phân tán trong nền polyme để tạo vật liệu composite nhằm cải thiện tính chất điện môi [8-10],... Từ đó, vật liệu có thể sử dụng cho một số ứng dụng: chế tạo cảm biến, linh kiện điện tử trên đế dẻo [5, 11], hoặc làm cảm biến theo dõi lão hóa polyme nền [12].

Tính chất của vật liệu tổ hợp, hay polyme composite phụ thuộc vào khả năng phân tán, độ bền của graphene oxit trong nền polyme, và từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất điện môi của vật liệu được chế tạo [13, 14]. Để tăng cường khả năng tương hợp giữa các hạt nano và nền polyme, cần phải dùng các tác nhân xử lý bề mặt, ví dụ như sử dụng các tác nhân ghép nối “*coupling agent*” để chức hóa các hạt trước khi phân tán vào nền polyme. Có nhiều loại tác nhân tạo liên kết đã được sử dụng để biến tính bề mặt hạt nano, trong đó các hợp chất silan được sử dụng phổ biến nhất như: γ -aminopropyl trimetoxo silan (γ -APS) [12], γ -aminopropyl trietoxo silan [10, 11, 15], 3- mercaptopropyl trimetoxo silan, 2-(3,4-epoxy cyclohexyl)ethyl trimetoxo silan [16], 3-glycidoxypropyl metoxo silan [17, 18]. Với mục tiêu khảo sát tính chất điện môi, cũng như đánh giá khả năng phân tán của hạt vật liệu GO trong quá trình tạo mạng lưới composite với nền

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hoannx@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5668>

nhựa epoxy; trong nghiên cứu này, đã chế tạo vật liệu composite trên cơ sở nền epoxy/DDM được phân tán graphene oxit trước và sau biến tính silan γ -APS. Vật liệu composite sau chế tạo được sử dụng để nghiên cứu các tính chất: độ bền nhiệt, tính chất điện môi, và sẽ được thảo luận chi tiết trong nghiên cứu này.

2. Thục nghiệm

Hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu gồm: γ -aminopropyl trimetoxo silan (γ -APS, 98%, Aldrich), nhựa epoxy Epikote 828, (DGEBA, Hexion Specialty Chemicals, Mỹ, khối lượng phân tử trung bình: $M_n = 385$ g/mol), Chất đóng rắn 4,4'-diamino diphenyl metan (DDM, 97%, Aldrich, Fluka.Co, khối lượng phân tử trung bình: $M_n = 198,27$ g/mol), đế thủy tinh (glass lamellar substrate), ethanol (Merck). Graphene oxit (GO) chế tạo trực tiếp trong phòng thí nghiệm theo phương pháp Hummers cải tiến [19, 20], sử dụng các hóa chất tinh khiết gồm: graphit bột, H_2SO_4 , H_3PO_4 , $KMnO_4$ và H_2O_2 . Vật liệu GO chế tạo có dải phân bố kích thước hạt trong khoảng từ 1 μm đến 50 μm ; tương ứng tại: 10%D = 4,15, 50%D = 13,08 và 90%D = 49,46 μm .

2.1. Biến tính bề mặt graphene oxit với tác nhân ghép nối silan

Quá trình ghép nối silan γ -APS trên bề mặt hạt GO được tiến hành theo quy trình tóm tắt sau: Silan γ -APS (2 mL) được phân tán trong dung dịch ethanol/nước theo tỷ lệ thể tích 95/5. Tiếp đến thêm từ từ GO, khuấy đều trong 5 phút, kết hợp siêu âm 20 phút. Sau đó, hỗn hợp được giữ ổn định trong điều kiện nhiệt độ 60 °C/60 phút trên máy khuấy từ để tạo liên kết. Sản phẩm sau ghép nối (kí hiệu GOS) được rửa sạch bằng ethanol, sấy và bảo quản trong bình hút ẩm.

2.2. Chế tạo polyme composite nền nhựa epoxy/DDM chứa hạt GO

Hạt graphene oxit (chiếm 0,5% khối lượng, biến tính và không biến tính silan γ -APS) được phân tán trong dung môi ethanol trước khi trộn vào nhựa epoxy, khuấy liên tục và kết hợp rung

siêu âm. Sau đó, cho tiếp DDM vào hỗn hợp sau khi đã loại bỏ hoàn toàn dung môi. Khuấy liên tục ở 110 °C cho đến khi tạo thành hỗn hợp đồng nhất. Mẫu composite được tạo thành dạng màng trên đế thủy tinh (25,4×76,2 mm) bằng phương pháp bar-coating và đóng rắn theo chu trình nhiệt độ/thời gian: 50 °C/30 phút, 110 °C/30 phút, 180 °C/180 phút. Mẫu sau khi đã đóng rắn được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng và được bảo quản trong bình hút ẩm 1 tuần trước khi đo các tính chất.

2.3. Phân tích các tính chất của vật liệu

Phổ hồng ngoại được sử dụng để đặc trưng vật liệu GO và GOS trên thiết bị Jasco FT/IR-6300 (dải quét 4000 ÷ 400 cm^{-1} , kỹ thuật ép viên KBr). Thế bề mặt của vật liệu graphene oxit trước và sau biến tính silan được khảo sát trên thiết bị Zeta Phoremeter IV (CAD Instrumentation), trên cơ sở phương pháp điện di, tại điện thế 100 V; sử dụng gầu đúng theo phương trình Smoluchowski để tính giá trị điện thế bề mặt hạt (hay thế Zeta). Xác định hàm lượng silan ghép trên bề mặt graphene oxit và độ bền nhiệt của vật liệu composite trên thiết bị phân tích nhiệt lượng quét vi sai TG/DSC (Q600-TA Instruments), 30-800 °C, 10 °C/phút, khí quyển không khí hoặc nitơ. Sự phân tán của GO trong nền vật liệu composite được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét phân giải cao NOVA NanoSEM và kính hiển vi phân cực Olympus BH2-UMA. Phân tích nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC), được thực hiện trên thiết bị TA instruments Q-100 (với chương trình nhiệt tăng từ nhiệt độ phòng đến 240 °C dưới dòng khí nitơ, tốc độ dòng khí 50 mL/phút, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, chén đựng mẫu Pt). Tính chất điện môi của vật liệu composite chế tạo (hằng số điện môi, ϵ) đo trên thiết bị RCL Master tại điện thế 1 V, khoảng tần số từ 0,6 đến 100 kHz tại nhiệt độ phòng; mẫu được gá vào hệ đo sử dụng hai bản điện cực Au để xác định giá trị C. Mỗi mẫu được đo lặp lại 3 lần, mỗi loại mẫu được đo trên 3-5 mẫu khác nhau. Từ đó, giá trị hằng số điện môi (ϵ) của mẫu được tính theo biểu thức [21]:

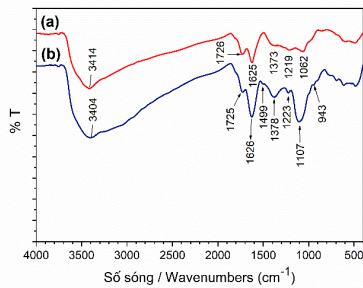
$$\epsilon = C.d / \epsilon_0.S$$

Trong đó : C là điện dung của mẫu, d là chiều dày mẫu, S là diện tích điện cực đo, ϵ_0 là hằng số điện môi của môi trường chân không ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m).

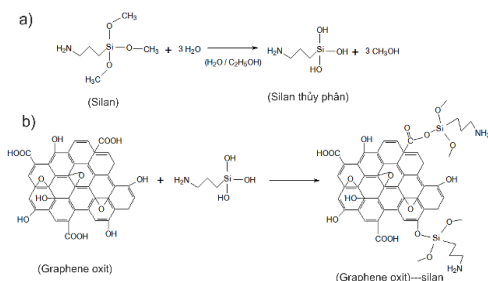
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Các đặc trưng của vật liệu graphene oxit trước và sau khi biến tính silan

Hình 1 là kết quả đo phổ FTIR của mẫu graphene oxit (GO) trước và sau khi biến tính silan γ -APS. Trên phổ hồng ngoại của GO xuất hiện các pic đặc trưng tại 3414 cm^{-1} , 1726 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} , 1219 cm^{-1} và 1062 cm^{-1} đặc trưng của các liên kết O-H (dao động hóa trị, ν), C=O (ν), C=C (ν), C-OH (dao động biến dạng, δ), C-O (ν) [6, 7, 21, 22]. Với mẫu GO sau khi biến tính silan γ -APS, ngoài các pic đặc trưng của GO, quan sát thấy pic tại 1223 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} , 943 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-N (ν), Si-O-C (δ) và Si-O-Si (ν) (quá trình thủy phân silan [12, 15]). Chứng tỏ đã có sự liên kết giữa silan và graphene oxit như đã minh họa theo Sơ đồ 1.

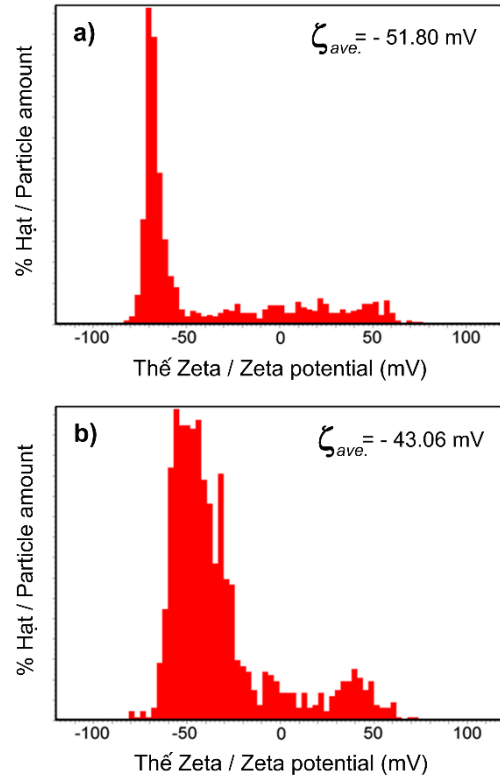


Hình 1. Phổ hồng ngoại của (a) - graphene oxit (GO) và (b) - GO sau khi biến tính silan.



Sơ đồ 1. Phản ứng thủy phân silan (a) và phản ứng ghép GO với silan (b).

Các phân tử silan sau phản ứng thủy phân đã tương tác với các nhóm hydroxyl, hay -COOH trên bề mặt GO để tạo liên kết. Bên cạnh đó, sự tăng cường độ pic tại 1626 cm^{-1} , lí giải do sự hình thành của -C-NH-C- bởi tương tác của nhóm amin ($-\text{NH}_2$) trong phân tử silan với nhóm (C-O-C) trên bề mặt của GO [15].



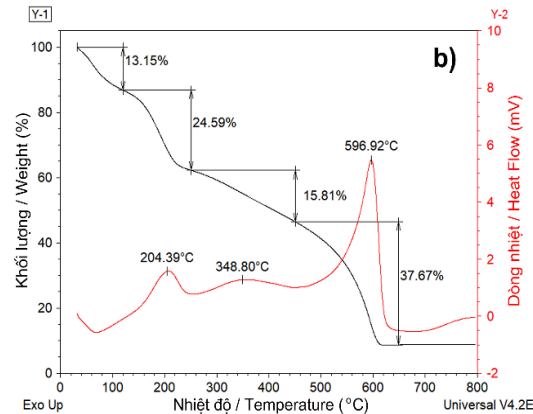
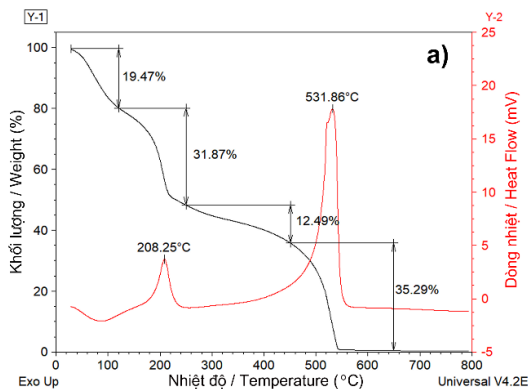
Hình 2. Phân bố điện thế bề mặt của mẫu graphene oxit trước (a) và sau khi ghép nối silan γ -APS (b).

Sử dụng phép đo thế Zeta để đánh giá hiệu quả của phản ứng ghép silan trên bề mặt các hạt GO. Hình 2 trình bày giản đồ phân bố về điện thế bề mặt hạt GO trước và sau khi ghép nối với silan γ -APS. Các hạt graphene oxit có thế Zeta âm ($-51,80 \text{ mV}$) do trên bề mặt có các nhóm chức như hydroxyl, C-O-C, -COOH [20]. Nhóm chức hydroxyl hay -COOH đính trên bề mặt các hạt GO tạo thuận lợi để biến tính các hạt này với tác nhân ghép nối silan γ -APS. Dựa vào kết quả đo thế Zeta, có thể thấy rằng giá trị thế Zeta của các hạt GO đã ghép silan chuyển dịch về phía dương hơn ($-43,06 \text{ mV}$), so với các hạt GO chưa ghép silan. Nguyên nhân do nhóm

hydroxyl hoặc $-COOH$ đã phản ứng với silan để tạo liên kết $Si-O-GO$.

Để tính toán hàm lượng silan γ -APS được ghép nối trên bề mặt hạt graphene oxit, giản đồ phân tích nhiệt lượng quét vi sai (TG/DSC) của GO và GO biến tính silan trình bày trên Hình 3. Từ giản đồ phân tích nhiệt của GO (Hình 3a), có thể thấy quá trình phân hủy mẫu được chia thành các giai đoạn sau: dưới $100^\circ C$ là quá trình loại nước hấp phụ (tương ứng sự mất khối lượng 19,47%), kèm theo pic thu nhiệt trên tín hiệu dòng nhiệt (Heat flow). Trong khoảng nhiệt độ từ $100^\circ C$ đến $250^\circ C$, kèm theo pic tỏa nhiệt tại $208,3^\circ C$, tương ứng giảm khối lượng 31,87%, là quá trình phân hủy các nhóm chức dính trên bề mặt GO [23]; hay sự tách nước liên phân tử giữa các nhóm chức hydroxyl, hoặc cacboxylic tạo các nhóm chức bền nhiệt hơn như lacton, anhydrid, ete và cacbonyl [24]; hoặc quá trình bóc tách tiếp tục của các lớp graphene oxit như đã thảo luận trong nghiên cứu [25] (sụt giảm 30% khối lượng trên mẫu). Cuối cùng, khoảng nhiệt độ trên $250^\circ C$ là quá trình oxi hóa/ đốt cháy hoàn toàn GO [23-25], kèm theo pic tỏa nhiệt với cường độ lớn tại $531,9^\circ C$, tương ứng sự mất khối lượng khoảng 47,8%.

Với mẫu hạt GO đã ghép silan, bên cạnh các tín hiệu đặc trưng quá trình phân hủy GO, trên tín hiệu dòng nhiệt quan sát rõ nét trong khoảng nhiệt độ từ $250^\circ C$ đến $450^\circ C$; pic tỏa nhiệt tại $348,8^\circ C$, ứng với sự phân hủy của các phân tử silan đồng thời cùng các nhóm chức trên bề mặt GO, kèm theo sự mất khối lượng 15,8%.

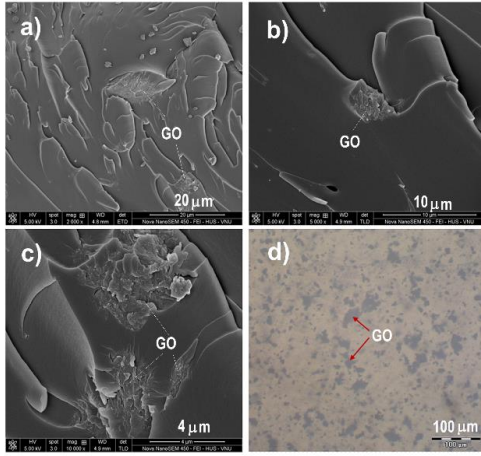


Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt TG/DSC của mẫu GO (a) và GO biến tính silan (b).

Kết quả phân tích nhiệt TG/DSC một lần nữa đã minh chứng rằng GO đã ghép nối được với các phân tử silan γ -APS qua cầu $Si-O-GO$, và hàm lượng silan ghép trên bề mặt các hạt GO ước lượng xấp xỉ 3,3% về khối lượng. Tiếp đến, các đỉnh pic trên đường cong DSC ở nhiệt độ cao từ trên $450^\circ C$ kèm theo sự mất khối lượng mẫu lớn là do sự đốt cháy GO trong môi trường phân tích (khí quyển không khí).

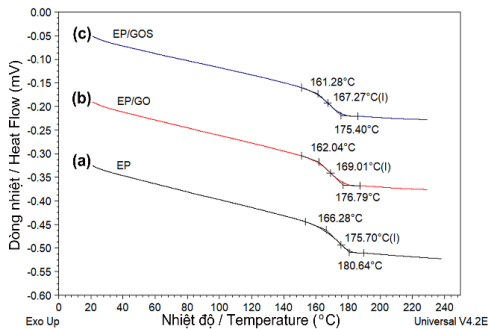
3.2. Các đặc trưng của vật liệu composite nền epoxy/DDM phân tán graphene oxit

Hình 4 là kết quả chụp ảnh SEM (mặt cắt ngang) của mẫu vật liệu composite epoxy/graphene oxit biến tính silan (EP/GOS) ở các độ phóng đại khác nhau. Sự phân tán của các hạt GO trong nền epoxy của vật liệu composite quan sát khó hơn trên ảnh chụp SEM do đặc tính nền epoxy và GO cùng chứa chủ yếu nguyên tử C trong thành phần. Ở độ phân giải cao cho phép phân lập và tìm thấy rõ nét các đám GO phân tán trong vật liệu nền epoxy (liên tục). Sử dụng kỹ thuật chụp kính hiển vi phân cực ánh sáng, có thể quan sát rõ nét các đám màu đen mờ với nhiều kích thước trên nền vàng sáng của epoxy. Các đám vật sẫm màu này đặc trưng cho hình dạng và kích thước phân tán của GO tương đối đồng đều trong mạng lưới nền epoxy/DDM của vật liệu composite khi quan sát lớp dưới bề mặt mẫu (Hình 4d).



Hình 4. Ảnh chụp SEM (theo mặt cắt ngang) của mẫu composite EP/GOS (a, b, c) và ảnh chụp dưới kính hiển vi phân cực (d).

Kết quả phân tích nhiệt lượng quét vi sai của các mẫu polyme composite nền epoxy (EP) chứa các hạt GO (EP/GO) và GO biến tính silan γ -APS (EP/GOS) giới thiệu trên Hình 5.



Hình 5. Đường phân tích nhiệt DSC xác định nhiệt độ T_g của các mẫu EP (a), EP/GO (b), EP/GOS (c).

Ta thấy rằng, vật liệu polyme composite chứa hạt GO có nhiệt độ T_g thấp hơn so với nhựa nền epoxy (175,7 °C). Đồng thời nhiệt độ thủy tinh hóa của vật liệu polyme composite chứa các hạt GO đã giảm từ 169,0 đến 167,3 °C sau khi biến tính GO với tác nhân silan, khẳng định sự có mặt của hạt GO và sự biến tính bề mặt hạt GO bằng γ -APS đã làm giảm nhiệt độ T_g của vật liệu polyme composite so với nhựa nền EP. Giá trị T_g của các mẫu composite chứa hạt GO cao hơn các mẫu composite chứa các hạt GO đã biến tính với silan, có thể giải thích: i) Các chuỗi phân tử ghép nối trên bề mặt hạt

GO khi phân tán vào mạng lưới composite đã làm tăng tính linh động trong cấu trúc mạng lưới của composite, là nguyên nhân sụt giảm giá trị T_g của các vật liệu composite sử dụng hạt phân tán GO biến tính silan so với các composite chứa hạt phân tán GO không được biến tính bề mặt; và ii) Các phân tử ghép nối trên bề mặt biến tính của GO có sẵn các nhóm chức amin của silan đã tham gia phản ứng với nhóm epoxy trong nhựa nền tạo mạng lưới composite (tương tự DDM), là nguyên nhân làm thiếu hụt các nhóm epoxy trong nhựa nền DGEBA.

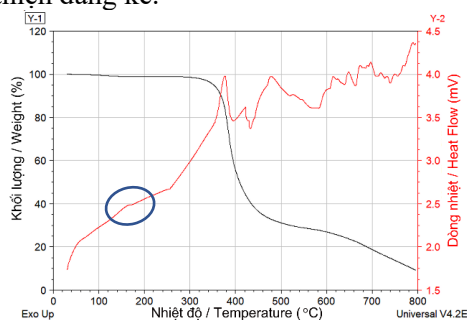
Bảng 1 trình bày kết quả phân tích độ bền nhiệt của mẫu nền epoxy (EP) và mẫu composite epoxy phân tán GO trước và sau khi biến tính silan.

Bảng 1. Bảng tổng hợp kết quả phân tích nhiệt TG/DSC của các mẫu epoxy và composite epoxy chứa các hạt GO, GOS

| Mẫu | Mất khối lượng (%), Vùng nhiệt độ | | Nhiệt độ phân hủy mẫu (°C) | | |
|--------|--------------------------------------|-----------|-------------------------------|------------|--------------|
| | 30-200°C | 200-800°C | T_{onset1} | T_{max1} | T_{onset2} |
| EP | 1,009 | 89,59 | 363,41 | 382,81 | 629,22 |
| EP/GO | 0,970 | 83,61 | 362,86 | 381,48 | 642,42 |
| EP/GOS | 1,148 | 81,61 | 365,18 | 383,49 | 631,95 |

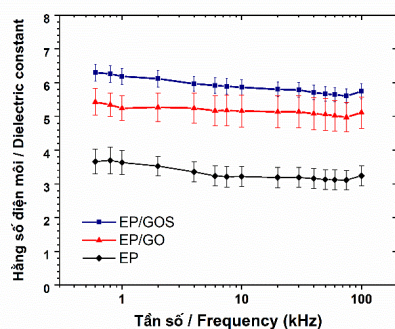
Hình 6 trình bày đại diện kết quả phân tích độ bền nhiệt trên mẫu EP/GOS. Trên đường phân tích nhiệt khối lượng của mẫu chia chủ yếu thành 3 phân đoạn chính: i) Phân đoạn nhiệt độ từ 25 °C đến khoảng 200 °C kèm theo sự sụt giảm khối lượng mẫu nhỏ (~1% về khối lượng), được giải thích tương ứng với quá trình loại các tác nhân liên quan đến sự hấp phụ hoặc một số quá trình vật lý khác; ii) Bên cạnh đó khi quan sát trên đường cong DSC có thể nhận thấy khoảng nhiệt độ từ 150 - 200 °C ứng với nhiệt độ T_g của mẫu (đã phân tích chính xác hơn từ kết quả phân tích DSC); và iii) Trong khoảng vùng nhiệt độ còn lại từ 200 - 800 °C tương ứng với quá trình phân hủy dưới tác dụng dòng khí nitơ, kèm theo sự hao hụt khối lượng của mẫu và phân chia chủ yếu thành 2 bước

giảm khối lượng. Tuy nhiên, trên đường cong tín hiệu dòng nhiệt (Heat flow) tại khoảng nhiệt độ này được quan sát với nhiều tín hiệu tỏa nhiệt khác nhau, quá trình phân hủy ở nhiệt độ cao của mẫu trong khí quyển nitơ là khá phức tạp. Có thể nhận thấy, với các mẫu composite chứa các hạt GO phân tán đã ghép với silan có nhiệt độ phân hủy nhiệt cao hơn so với nền epoxy và composite epoxy/GO, cho thấy khả năng bền nhiệt độ của mẫu composite đã được cải thiện đáng kể.



Hình 6. Kết quả phân tích nhiệt của vật liệu composite EP/GOS trong khí quyển nitơ, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

Hằng số điện môi (ϵ) của composite nền epoxy chứa GO trước (EP/GO) và sau khi biến tính silan (EP/GOS) đo trong khoảng tần số từ 0,6 - 100 kHz được trình bày trên Hình 7. Có thể nhận thấy rằng, các giá trị hằng số điện môi của GO có xu hướng giảm khi tần số tăng từ 0,6 đến 100 kHz, được giải thích bởi sự định hướng và thay đổi momen lưỡng cực của các nhóm chức tại bề mặt ranh giới pha của GO [1, 13, 21].



Hình 7. Đồ thị sự phụ thuộc của hằng số điện môi theo tần số của vật liệu composite nền epoxy/DDM phân tán GO và GO biến tính silan.

Từ giản đồ ta thấy, các giá trị hằng số điện môi (ϵ) của mẫu epoxy/GO biến tính silan có giá trị gần như ổn định hơn so giá trị hằng số điện môi của mẫu epoxy/GO ($\epsilon_{\text{trung bình}} = 5,25$ tại tần số 1 kHz), và cao hơn hẳn so với giá trị hằng số điện môi đo được trên mẫu nền epoxy/DDM ($\epsilon_{\text{trung bình}} = 3,63$ tại 1 kHz), hoặc giá trị hằng số điện môi trên mẫu composite khi phân tán 1% GO trong nền polyvinyl butyral ($\epsilon = 4,70$ tại 1 kHz) [10]. Kết quả cho thấy, khi biến tính với silan, mẫu composite EP/GOS thu được giá trị hằng số điện môi được cải thiện đáng kể, tăng khoảng 1,7 lần so với EP và 1,2 lần so với mẫu EP/GO.

4. Kết luận

Vật liệu graphene oxit đã được biến tính với γ -APS do tạo liên kết giữa phân tử silan với GO, trước khi đưa vào phân tán trong nền nhựa epoxy/DDM. Hàm lượng silan γ -APS ghép trên bề mặt các hạt GO ước lượng xấp xỉ 3,3% về khối lượng. Quá trình tạo liên kết với tác nhân ghép nối silan đã hỗ trợ quá trình phân tán của GO trong nền composite. Kết quả đặc trưng phân tích nhiệt TG/DSC cho thấy sự tăng độ bền nhiệt trên vật liệu composite epoxy/GOS chế tạo. Vật liệu composite khi phân tán GO biến tính silan cải thiện giá trị hằng số điện môi 1,7 lần so với vật liệu nền epoxy/DDM, với giá trị hằng số điện môi lớn, $\epsilon = 6,19$ tại 1 kHz. Vật liệu composite epoxy/GO chế tạo trong nghiên cứu này có thể đáp ứng các tiêu chí cho các ứng dụng trong tương lai.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ kinh phí nghiên cứu từ Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED, mã số 104.06-2018.328).

Tài liệu tham khảo

- [1] R. K. Singh, R. Kumar, D. P. Singh, Graphene Oxide: Strategies for Synthesis, Reduction and Frontier Applications, RSC Advances, Vol. 6, No. 69, 2016, pp. 64993-65011, <https://doi.org/10.1039/c6ra07626b>.

- [2] H. N. K. Al Salman, C. Y. Hsu, Z. N. Jawad, Z. H. Mahmoud, F. Mohammed, A. Saud, Z. I. A. Mashhadani, L. S. A. Hadal, E. Kianfar, Graphene Oxide-Based Biosensors for Detection of Lung Cancer: A Review, *Results in Chemistry*, Vol. 7, 2024, pp. 101300, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101300>.
- [3] K. Z. Riahi, N. Sdiri, D. J. Ennigrou, K. H. Naifer, Investigations on Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Graphene Oxide Nanosheets Synthesized from Modified Hummer's Method, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1216, 2020, pp. 128304, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128304>.
- [4] A. D. Sontakke, S. Tiwari, M. K. Purkait, A Comprehensive Review on Graphene Oxide-based Nanocarriers: Synthesis, Functionalization and Biomedical Applications, *FlatChem*, Vol. 38, 2023, pp. 100484, <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2023.100484>.
- [5] S. Wan, H. Bi, Y. Zhou, X. Xie, S. Su, K. Yin, L. Sun, Graphene Oxide as High-performance Dielectric Materials for Capacitive Pressure Sensors, *Carbon*, Vol. 114, 2017, pp. 209-216, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.023>.
- [6] M. Sohail, M. Saleem, S. Ullah, N. Saeed, A. Afridi, M. Khan, M. Arif, Modified and Improved Hummer's Synthesis of Graphene Oxide for Capacitors Applications, *Modern Electronic Materials*, Vol. 3, No. 3, 2017, pp. 110-116, <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.002>.
- [7] Y. Zhao, X. Zhang, J. Liu, C. Wang, J. Li, H. Jin, Graphene Oxide Modified Nano-sized BaTiO₃ as Photocatalyst, *Ceramics International*, Vol. 4, No. 13, 2018, pp. 15929-15934, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.013>.
- [8] A. I. Madbouly, W. S. Hassaniien, M. Morsy, Tailoring the Polyurethane Foam/rGO/BaTiO₃ Pressure Sensor for Human Activities, *Diamond and Related Materials*, Vol. 136, 2023, pp. 109940, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109940>.
- [9] S. Y. Jun, S. Park, N. W. Baek, T. Y. Lee, S. Yoo, D. Jung, J. Y. Kim, Enhancement of Dielectric Performance of Encapsulation in Barium Titanate Oxide using Size-controlled Reduced Graphene Oxide, *RSC Advances*, Vol. 12, No. 26, 2022, pp. 16412-16418, <https://doi.org/10.1039/d2ra01266a>.
- [10] Y. Su, M. Zhou, G. Sui, J. Lan, H. Zhang, X. Yang, Polyvinyl Butyral Composites Containing Halloysite Nanotubes/reduced Graphene Oxide with High Dielectric Constant and Low Loss, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 394, 2020, pp. 124910, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124910>.
- [11] Z. Chen, Y. Liu, L. Fang, P. Jiang, X. Huang, Role of Reduced Graphene Oxide in Dielectric Enhancement of Ferroelectric Polymers Composites, *Applied Surface Science*, Vol. 470, 2019, pp. 348-359, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.150>.
- [12] T. T. M. Phan, N. C. Chu, V. B. Luu, H. Nguyen Xuan, D. T. Pham, I. Martin, P. Carrière, Enhancement of Polarization Property of Silane-Modified BaTiO₃ Nanoparticles and its Effect in Increasing Dielectric Property of Epoxy/BaTiO₃ Nanocomposites, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, Vol. 1, No. 1, 2016, pp. 90-97, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.04.005>.
- [13] T. Kavinkumar, P. Senthilkumar, S. Dhanuskodi, S. Manivannan, Dielectric Transition and Ferroelectric Properties of Graphene Oxide-Barium Titanate Nanocomposites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 37, No. 4, 2017, pp. 1401-1409, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.026>.
- [14] S. Ishaq, F. Kanwal, S. Atiq, S. Noreen, M. Moussa, U. Azhar, D. Losic, Enhancement of Dielectric and Ferroelectric Properties in Flexible Polymer for Energy Storage Applications, *Ceramics International*, Vol. 46, No. 15, 2020, pp. 24649-24660, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.254>.
- [15] X. Zhi, Y. Mao, Z. Yu, S. Wen, Y. Li, L. Zhang, T. W. Chan, L. Liu, γ -Aminopropyl Triethoxysilane Functionalized Graphene Oxide for Composites with High Dielectric Constant and Low Dielectric Loss, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 76, 2015, pp. 194-202, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.015>.
- [16] X. Huang, L. Xie, K. Yang, C. Wu, P. Jiang, S. Li, S. Wu, K. Tatsumi, T. Tanaka, Role of Interface in Highly Filled Epoxy/BaTiO₃ Nanocomposites, Part I-correlation between Nanoparticle Surface Chemistry and Nanocomposite Dielectric Property, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 21, No. 2, 2014, pp. 467-479, <https://doi.org/10.1109/tdei.2013.004165>.

- [17] U. Sundar, Z. Lao, K. Cook-Chennault, Enhanced Dielectric Permittivity of Optimized Surface Modified of Barium Titanate Nanocomposites, *Polymers*, Vol. 12, No. 4, 2020, pp. 827, <https://doi.org/10.3390/polym12040827>.
- [18] R. K. Mishra, D. Li, I. Chianella, S. Goel, S. Lotfian, H. Yazdani Nezhad, Low Electric Field Induction in BaTiO₃-epoxy Nanocomposites, *Functional Composite Materials*, Vol. 4, No. 1, 2023, pp. 6, <https://doi.org/10.1186/s42252-023-00043-1>.
- [19] L. T. Huyen, D. S. Duc, N. X. Hoan, N. H. Tho, N. X. Viet, Synthesis of Fe₃O₄-reduced Graphene Oxide Modified Tissue-paper and Application in the Treatment of Methylene Blue, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, Vol. 35, No. 3, 2019, pp. 56-63, <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4883>.
- [20] V. T. V. Anh, N. T. Dung, C. N. Chau, P. T. T. Mai, N. X. Hoan, The Isoelectric Point and the Surface Charge of Barium Titanate Nanoparticles/Graphene Oxide Determined using the Electrophoretic Mobility Technique, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, Vol. 37, No. 1, 2021, pp. 28-34, <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5114> (in Vietnamese).
- [21] P. Kumar, S. Penta, S. P. Mahapatra, Dielectric Properties of Graphene Oxide Synthesized by Modified Hummers' Method from Graphite Powder, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 202, No. 1, 2019, pp. 41-51, <https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1674822>.
- [22] F. Baskoro, C. B. Wong, S. R. Kumar, C. W. Chang, C. H. Chen, D. W. Chen, S. J. Lue, Graphene Oxide-cation Interaction: Inter-Layer Spacing and Zeta Potential Changes in Response to Various Salt Solutions, *Journal of Membrane Science*, Vol. 554, 2018, pp. 253-263, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.006>.
- [23] Z. L. Wang, D. Xu, Y. Huang, Z. Wu, L. M. Wang, X. B. Zhang, Facile, Mild and Fast Thermal-Decomposition Reduction of Graphene Oxide in Air and its Application in High-Performance Lithium Batteries, *Chem Commun (Camb)*, Vol. 48, No. 7, 2012, pp. 976-978, <https://doi.org/10.1039/c2cc16239c>.
- [24] Y. Shen, V. Boffa, I. Corazzari, A. Qiao, H. Tao, Y. Yue, Revealing hidden endotherm of Hummers' Graphene Oxide During Low-Temperature Thermal Reduction, *Carbon*, Vol. 138, 2018, pp. 337-347, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.018>.
- [25] O. Jankovský, D. Sedmidubský, M. Lojka, Z. Sofer, Thermal Properties of Graphite Oxide, Thermally Reduced Graphene and Chemically Reduced Graphene, *AIP Conf. Proc.*, 1866, 2017, pp. 030004, <https://doi.org/10.1063/1.4994480>.