ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ

LÂM MINH LONG

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT ĐIỆN VÀ NHẠY KHÍ CỦA VẬT LIỆU NANÔ COMPOSITE GRAPHENE

Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện nanô
Mã số: Chuyên ngành đào tạo thí điểm

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANÔ

Hà Nội – 2017

Công trình được hoàn thành tại:

Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

Hướng dẫn 1: GS. TS. NGUYỄN NĂNG ĐỊNH

Hướng dẫn 2: PGS.TS. TRẦN QUANG TRUNG

Phản biện:.....

.....

Phản biện:.....

.....

Phản biện:.....

.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia chấm luận án tiến sĩ họp tại .....

vào hồi giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Trong những năm gần đây, sự phát triển của khoa học và công nghệ nano đã nhận được sự chú ý ngày càng tăng vì các tính chất của vật liệu nano có nhiều ưu điểm nổi trội. Các vật liệu như kim loại (vàng, bạc…), carbon đã được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau thành các vật liệu nano cơ sở, đó là các hạt nano ôxit [97,41], các ống nano [42,63] và dây nano [107,96,43]. Những vật liệu có cấu trúc nano này hứa hẹn cho những ứng dụng tiềm năng, bao gồm các thiết bị cảm biến nano quang và điện, hóa và sinh học. Vật liệu nano còn được sử dụng trong lĩnh vực xét nghiệm sinh học và đạt được nhiều tiến bộ [98]. Với mục đích nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu tổ hợp nano, đồng thời nghiên cứu các tính chất đặc thù, phù hợp nhằm ứng dụng cho các linh kiện cảm biến môi trường như sensor khí, ga hoá lỏng (LPG)…, tập thể giáo viên hướng dẫn và nghiên cứu sinh đã chọn đề tài: ***"Nghiên cứu cấu trúc, tính chất điện và nhạy khí của vật liệu nano composite graphene"*** để tập trung nghiên cứu và giải quyết một số vấn đề liên quan đến công nghệ vật liệu, tính chất nhạy ẩm, nhạy khí NH_3, điện và nhiệt… của các tổ hợp nano để chế tạo và nâng cao hiệu suất nhạy khí, tính chọn lọc của các cảm biến.

2. Mục tiêu của luận án

- Nghiên cứu chế tạo màng polymer dẫn và màng tổ hợp nano.
- Nghiên cứu đặc điểm hình thái học bề mặt, cấu trúc và chiều dày của các màng tổ hợp nano graphene.
- Nghiên cứu tính chất nhạy khí của các vật liệu chế tạo. Thiết kế, xây dựng hệ đo nhạy khí nhằm tìm hiểu khả năng nhạy khí, tính chọn lọc… làm tăng cường hiệu suất trong các mẫu tổ hợp nano so với các mẫu tổ hợp nano khác, kể cả các mẫu thuần khiết. Nghiên cứu sự phụ thuộc của tính chất điện, nhiệt, thậm chí quang vào thành phần của tổ hợp và điều kiện chế tạo.
- Chế tạo các cảm biến nhạy khí từ các vật liệu tổ hợp có cấu trúc nano nói trên. Nghiên cứu tính chất nhạy khí của linh kiện nhằm tìm ra các thông số tối ưu cho từng loại linh kiện.
- Xây dựng hoàn chỉnh hệ đo nhạy khí để phục vụ quá trình nghiên cứu.

3. Phương pháp nghiên cứu

Kết hợp chặt chẽ giữa nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm. Các nghiên cứu thực nghiệm dựa trên các kỹ thuật, phương pháp thực hiện trên các thiết bị hiện đại. Các màng mỏng tổ hợp nano graphene được chế tạo bằng phương pháp quay phủ li tâm (spin-coating), phương pháp phủ trải trên bề mặt, màng kim loại bạc (dùng làm điện cực trong cảm biến) được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt và phún xạ. Cấu trúc hình thái

học bề mặt, cấu trúc pha, đặc điểm liên kết được khảo sát thông qua các phép đo như chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét trường (FESEM), chụp ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kính hiển vi lực nguyên tử (AFM), phổ hồng ngoại (FTIR)... Tính chất nhạy khí của các màng tổ hợp nano graphene thu được thông tin từ những phép đo phổ hồng ngoại, đặc trưng I-V, nồng độ khí (ppm), lưu lượng khí đưa vào (sccm)… Tính chất điện của các cảm biến được chế tạo từ các màng polymer tổ hợp cấu trúc nano với graphene cũng được khảo sát thông qua phép đo đặc trưng I-V của linh kiện.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án:

Chế tạo thành công màng mỏng polymer dẫn và tổ hợp cấu trúc nano sử dụng cho cảm biến nhạy ẩm và nhạy khí NH_3. Nghiên cứu tính chất nhạy khí, làm sáng tỏ bản chất của các vật liệu polymer, quá trình di chuyển của các hạt điện tích và phản ứng với các phân tử khí qua các tiếp xúc polymer / graphene cùng với các vật liệu khác trong các màng tổ hợp. Qua đó phân tích các cơ chế chủ yếu làm tăng hiệu suất nhạy khí của các cảm biến nhạy khí lai giữa hữu cơ và vô cơ, mà điển hình là cảm biến nhạy ẩm và cảm biến nhạy khí NH_3. Các kết quả nhận được của luận án là cơ sở cho các nghiên cứu tiếp theo về polymer dẫn và tổ hợp cấu trúc nano của graphene, các ứng dụng của chúng trong thực tiễn, góp phần hoàn thiện công nghệ chế tạo và triển khai sản xuất các loại vật liệu tổ hợp nano graphene trong kỹ thuật chế tạo các cảm biến nhạy khí độ nhạy, độ đáp ứng cao, có tính chọn lọc tốt, ít chịu tác động từ môi trường… nhằm ứng dụng trong một số lĩnh vực cấp thiết hiện nay như y tế, an toàn thực phẩm, vệ sinh môi trường, an ninh, quốc phòng.

5. Các kết quả mới của luận án đạt được:

Bằng các phương pháp hóa học khác nhau, chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo các chấm lượng tử graphene (Graphene quantum dots), sau đó kết hợp chúng với PEDOT:PSS vốn rất thông dụng trong lĩnh vực cảm biến nhạy khí, pin mặt trời… chúng tôi đã chế tạo màng hút ẩm có khả năng tiêu diệt vi khuẩn, bào tử nấm mốc, các loại cảm biến nhạy ẩm với hiệu suất, độ nhạy cao. Cơ chế hoạt động của cảm biến nhạy ẩm dựa trên cơ sở vật liệu nano như PEDOT:PSS, Graphene quantum dots và các vật liệu hỗ trợ khác cũng được làm sáng tỏ trong phạm vi luận án này. Bằng phương pháp tổng hợp Graphene Oxide đã khử và các loại vật liệu tăng cường độ dẫn với các mật độ khác nhau, chúng tôi đã biến tính thành công vật liệu polymer P3HT vốn rất hay được sử dụng để chế tạo pin mặt trời, OLED… để trở thành vật liệu tổ hợp nano nhạy khí NH_3 với độ nhạy cao, khả năng chọn lọc và độ ổn định tốt.

6. Bố cục của luận án

Nội dung của luận án gồm có 4 chương như sau:

Chương 1: Tổng quan

Trong chương này, vật liệu polymer dẫn điện nói chung và polymer dẫn điện tổ hợp cấu trúc nano, các linh kiện cảm biến có cấu trúc tổ hợp được trình bày, bao gồm: các khái niệm, tính chất của polymer dẫn điện khi kết hợp với vật liệu graphene, các hiệu ứng kết hợp, truyền điện tích và truyền năng lượng trong các mẫu polymer tổ hợp cấu trúc nano được trình bày làm cơ sở để giải thích tính chất nhạy khí của vật liệu tổ hợp nano graphene. Đặc điểm cấu trúc và tính chất điện của hai loại cảm biến tổ hợp nhạy ẩm và nhạy khí NH_3 cũng được giới thiệu.

Chương 2: Chế tạo mẫu và phương pháp nghiên cứu

Chương này trình bày các phương pháp chế tạo mẫu cảm biến nhạy khí sử dụng vật liệu tổ hợp nano dựa trên cơ sở polymer PEDOT:PSS và P3HT, đặc biệt là tập trung vào việc chế tạo màng tổ hợp nhạy khí (bao gồm nhạy ẩm và nhạy khí NH_3). Cấu trúc điện cực của cảm biến, quy trình chế tạo cảm biến, xử lý nhiệt và cấu tạo cũng được giới thiệu trong chương này. Giới thiệu phương pháp phủ trải và quay phủ li tâm (spin-coating), đây là 2 phương pháp đơn giản trong việc chế tạo màng nhạy khí từ các dung dịch tổ hợp nano trên cơ sở polymer khác nhau. Ngoài ra cũng trình bày phương pháp bốc bay nhiệt để chế tạo điện cực bạc và quy trình chế tạo cảm biến nhạy khí. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc, đặc trưng hình thái bề mặt của các màng mỏng (SEM, TEM, AFM, XRD, phổ hồng ngoại FTIR…), các phương pháp khảo sát tính chất điện và nhạy khí và điện (đặc trưng I-V) của các cảm biến nhạy khí cũng được trình bày trong chương này. Ngoài ra, luận án cũng trình bày rõ ràng cách thiết kế, nguyên lý hoạt động của hệ đo nhạy khí nhằm phục vụ cho quá trình thực nghiệm được tốt hơn.

Chương 3: Đặc trưng tính chất của vật liệu tổ hợp polymer và hạt nano vô cơ

Chương này trình bày các tính chất của vật liệu tổ hợp polymer cấu trúc nano (polymer – chấm lượng tử Graphene, CNT…) được chế tạo bằng phương pháp pha trộn cơ học GQD, CNT, AgNW… vào trong polymer PEDOT:PSS hoặc P3HT. Các lớp màng polymer tổ hợp nano này được sử dụng làm lớp màng tổ hợp tiếp nhận các hạt điện tích từ các phân tử khí cung cấp đến và truyền điện tích trong lớp màng cảm biến nhạy khí. Các đặc trưng hình thái học bề mặt và liên kết của các mẫu được thể hiện qua ảnh FESEM, TEM, AFM, XRD và phổ hồng ngoại FTIR.

Chương 4: Khảo sát các thông số độ ẩm và hàm lượng khí của cảm biến chế tạo từ vật liệu tổ hợp nano

Chương này trình bày, so sánh các kết quả nhạy khí của các cảm biến được chế tạo bằng cách phủ màng tổ hợp nano graphene trên cơ sở polymer PEDOT:PSS và P3HT. Các tính chất nhạy khí, khả năng chọn lọc, sự ảnh hưởng nhiệt độ… của cảm biến nhạy khí NH_3 cũng đã được nghiên cứu nhằm nâng cao hiệu suất hoạt động và độ bền của các cảm biến.

So sánh đặc điểm cấu trúc, đặc trưng I-V… của các cảm biến nhạy khí thuộc các nhóm linh kiện tổ hợp với Graphene Oxide đã khử (rGO) và chấm lượng tử Graphene

(GQD) cũng được trình bày một cách chi tiết. Trên cơ sở đó, các linh kiện có đặc điểm cấu trúc tối ưu đã được lựa chọn. Trong chương này, ảnh hưởng của sự pha tạp, nhiệt độ làm việc, thời gian hấp phụ và giải hấp, tính chất điện… của các linh kiện cảm biến cũng được khảo sát.

Phần kết luận và kiến nghị: Trong phần này, chúng tôi tóm tắt ngắn gọn toàn bộ các kết quả thu được của luận án. Những kết luận có tính khoa học, cũng như các vấn đề mới cần phải giải quyết, nghiên cứu và phát triển hơn nữa trong tương lai cũng được trình bày.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu chung về polymer dẫn điện

Heeger, MacDiarmid và Shirakawa phát hiện ra tính dẫn điện của polymer có cấu trúc π liên hợp vào năm 1977. Kể từ thời điểm đó, một số lượng lớn các bài báo cáo về sự tổng hợp, tính chất và ứng dụng của chúng trong các lĩnh vực khác nhau. Có thể kể ra một vài loại polymer dẫn như sau: Polyacetylene, polyaniline, polypyrrole, polythiophene… Các tính chất hấp dẫn nhất của polymer dẫn là khả năng dẫn bên trong của chúng [88,12]. Polymer dẫn cho thấy hầu như không có độ dẫn điện ở trạng thái trung tính (không tích điện). Kết quả dẫn nội tại của chúng từ sự hình thành của các hạt mang điện khi oxy hóa (pha tạp loại p) hoặc khử (pha tạp loại n) vào trục liên hợp của chúng.

1.5.2. Các loại polymer và vật liệu dùng cho cảm biến nhạy khí

a). Polymer kết hợp PEDOT:PSS

PEDOT:PSS hay poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) là loại polymer được pha trộn bởi 2 ionomer. Một phần trong đó là sodium polystyrene sulfonate, nó chính là polystyrene có gắn nhóm acid. Trong cấu trúc này, nhóm sulfonyl bị mất H^+ và tạo ra điện tích âm. Phần còn lại poly(3,4-ethylenedioxythiophene) hay PEDOT là polymer liên hợp và mang điện tích dương dựa trên polythiophene. Các phần kết hợp với nhau tạo thành chuỗi các phân tử muối.

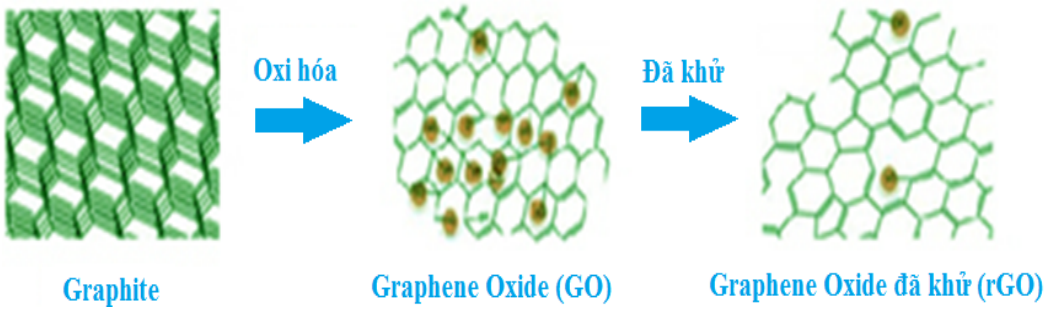
b). Nhóm graphene

Graphene là một lớp đơn sp^2-hybridized nguyên tử carbon được sắp xếp trong một lưới tổ ong được phát hiện bởi Geim và Novoselov vào năm 2004. Graphene cho thấy sự ổn định cơ học tuyệt vời và tính chất điện độc đáo của nó.

Graphene, graphene oxide và graphene oxide đã khử cũng là các dạng cấu trúc phổ biến, do graphene là một đơn lớp phẳng bao gồm các nguyên tử carbon kết nối bằng liên kết sp^2 vào một lưới tổ ong hai chiều (2D), đó là các khối xây dựng bằng các vật liệu graphitic, được gọi là graphene. Graphene oxide là sản phẩm thu được từ quá trình oxi hoá graphite bởi các chất oxi hoá và các axit mạnh, theo các phương pháp Brodie, Staudenmaier và Hummers.

Chấm lượng tử graphene (GQD) là những mảnh vụn có kích cỡ hàng nanomet của một hoặc một vài lớp graphene, bao gồm một lưới lục giác đều của các cạnh nguyên tử carbon sp^2 với các nhóm chức dị nguyên tử. Trong khi graphene là một chất bán dẫn có khoảng cách dải là zero, tùy thuộc vào kích thước của chúng, trạng thái hình dạng và cạnh, do một trong hai lượng tử bị giam giữ, sự phát sinh của hạt tải điện... Kết quả là GQD được ứng dụng trong việc chế tạo vật liệu quang hoạt trong cả hai lĩnh vực ảnh hóa sinh học và quang điện tử, và hiện nay có hàng chục các ứng dụng có liên quan trong các thử nghiệm ban đầu. Một phương pháp đã đóng một vai trò rất quan trọng trong việc chế tạo GQD là phương pháp Hummer, đây là một phương pháp thường hay được sử dụng để tạo graphene oxide từ graphite, tiếp theo là khử sự dư thừa trong quá trình oxy hóa của carbon.

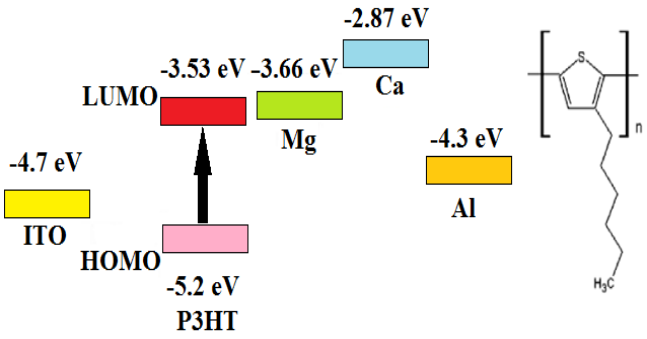
Khi phân tán vào trong dung môi phân cực, lực đẩy tĩnh điện giữa các nhóm chức có chứa ôxi trên bề mặt của các đơn lớp trong graphite oxide sẽ làm cho vật liệu này được tách lớp hoàn toàn, phân tán tạo nên các đơn lớp graphene oxide (GO) trong dung môi như DMF đã được chúng tôi sử dụng trong quá trình chế tạo vật liệu tổ hợp dùng cho các loại cảm biến nhạy khí (hình 1.8).



Hình 1. 8: Quy trình tạo thành sản phẩm GO và rGO từ vật liệu graphite.

c). Polymer P3HT

Poly(3-hexylthiophene) hay P3HT là vật liệu polymer dẫn dựa trên khung sườn là các vòng thiophene, có các liên kết liên hợp. Nhóm hexyl (C_6H_{13}) được đính kèm vào nhằm tăng khả năng hòa tan của polythiophene trong dung môi nhưng vẫn giữ được tính chất dẫn điện của khung sườn thiophene. Ở trạng thái rắn, P3HT được biết tới như một vật liệu truyền lỗ trống với độ linh động



Hình 1. 11: Cấu trúc vùng năng lượng và cấu trúc phân tử của P3HT.

lỗ trống tương đối cao so với các loại polymer dẫn khác ($\mu_{hole} \approx 0.1$ cm^2/Vs). Độ rộng vùng cấm [66] tương hợp với các điện cực phổ biến như ITO (hình 1.12).

Kết luận Chương 1.

Như trên đây, chúng tôi vừa trình bày phân tích tài liệu tổng quan về vật liệu polymer dẫn điện và linh kiện cảm biến tổ hợp polymer, phân loại cấu trúc, vật liệu sử dụng làm cảm biến nhạy khí, các đặc tính cơ bản của cảm biến khí tổ hợp nano.

- ❖ Phân tích đặc thù hai chất polymer dẫn là PEDOT:PSS và P3HT với bản chất dẫn lỗ trống các polymer này được sử dụng làm chất truyền lỗ trống (HTL) trong OLED và lớp hoạt quang trong pin mặt trời cấu trúc dị thể (OSC). Tuy nhiên với đặc điểm dễ chế tạo dạng màng và dễ pha trộn các thành phần nano vô cơ, hai polymer này hoàn toàn có thể ứng dụng làm chất nền cho vật liệu tổ hợp màng mỏng trong cảm biến khí dạng độ dẫn (hay điện trở).
- ❖ Đã phân tích các đặc tính của vật liệu graphene và các dạng liên kết của chúng như rGO và GQD, đặc biệt là các đặc tính có ảnh hưởng đến khả năng nhạy khí của loại vật liệu này như tỷ lệ diện tích bề mặt / thể tích vật liệu rất lớn, độ linh động hạt tải cao.
- ❖ Sự kết hợp polymer dẫn điện và các phần tử nano vô cơ như rGO, GQD và các phụ trợ khác như CNT hay AgNW sẽ là giải pháp mới, nhưng có hiệu quả để chế tạo cảm biến độ dẫn bằng kỹ thuật spin-coating. Qua đó nghiên cứu các tính chất đặc trưng của vật liệu và thông số kỹ thuật của cảm biến, nhằm tận dụng các đặc tính ưu việt của cảm biến nhạy khí.

Vật liệu nano composite graphene đã bắt đầu thu hút sự quan tâm nhiều nhà nghiên cứu do có ưu điểm về chi phí thấp, dễ dàng chế tạo với số lượng lớn… tuy nhiên phạm vi ứng dụng trong lĩnh vực chế tạo linh kiện cảm biến thì còn rất mới mẽ, chưa phổ biến rộng rãi bằng các linh kiện cảm biến được chế tạo từ các loại vật liệu bán dẫn hay ôxit kim loại (SnO_2, WO_3, TiO_2, vv…).

Ở chương tiếp theo, chúng tôi trình bày chi tiết về công nghệ chế tạo vật liệu tổ hợp và linh kiện cảm biến, các phương pháp khảo sát và nghiên cứu tính chất của chúng. Qua đó tìm ra các quy trình chế tạo mẫu và các phương pháp nghiên cứu phù hợp với các điều kiện ở các phòng thí nghiệm của hai cơ sở là Trường Đại học Công nghệ (ĐHQGHN) và Trường ĐH Khoa học tự nhiên (ĐHQG Tp. Hồ Chí Minh).

CHƯƠNG 2. CHẾ TẠO MẪU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Chế tạo mẫu vật liệu tổ hợp

2.1.1. Chế tạo vật liệu Graphene:

a). Chế tạo graphene oxide đã khử (rGO)

Quá trình chế tạo graphene gồm:

Trước tiên chúng ta thực hiện việc tách lớp graphite. Cần chuẩn bị lượng hóa chất bao gồm 0.4 ml HNO_3; 0,2g graphite flake, 0,2g $KMnO_4$ với tỷ lệ trộn vào là 2:1:1. Hỗn hợp được trộn đều trong chén sứ trong 2 phút. Sau đó hỗn hợp được đặt trong lò vi sóng công suất 700W và hoạt động trong 1 phút và hỗn hợp thu được đã trương nở ra với thể tích lớn hơn rất nhiều so với thể tích graphite ban đầu, đó chính là graphite đã tách lớp.

Bước kế tiếp, chúng ta cần thực hiện quá trình ôxi hóa các mảng graphite tách lớp. Để làm được như vậy, chúng ta cần chuẩn bị lượng hóa chất như sau: 9,6 ml H_2SO_4 (98%); 0,2g EG; 0,2g $NaNO_3$; 1,2g $KMnO_4$; 30 ml nước cất 2 lần và 10 ml H_2O_2 (30%). Quá trình oxy hóa graphite tách lớp như sau:

Cho trước 0,2g EG vào cốc thủy tinh, sau đó cho 0,2g $NaNO_3$ vào, tiếp theo cho 9,6 ml H_2SO_4 được cho vào hỗn hợp, cuối cùng cho vào hỗn hợp trên 1,2g $KMnO_4$. Trộn hỗn hợp ở nhiệt độ ổn định từ 0-5^oC trong 90 phút và cho khuấy từ liên tục nhằm làm cho các chất hóa học xen kẽ vào cấu trúc của graphite mà không có phản ứng hóa học xảy ra.

Trộn đều hỗn hợp liên tục trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng để các đơn lớp của graphite được tách dần ra.

Thêm 8 ml nước cất 2 lần vào hỗn hợp trên nhằm tạo điều kiện cho quá trình phản ứng diễn ra hoàn toàn để tách hẳn các đơn lớp của graphite, kế tiếp lại pha loãng hỗn hợp trên bằng 20 ml nước cất hai lần, cuối cùng cho 10 ml H_2O_2 vào để hòa tan MnO_4^- và MnO_2 màu đen thành ion Mn^+ hòa tan trong dung dịch tạo thành dung dịch có màu vàng, đó chính là graphite oxide.

Hỗn hợp thu được sau khi oxi hóa được lưu trữ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ nhằm mục đích lắng đọng, sau đó thu lấy phần graphite oxide nằm dưới đáy cốc.

Lọc sơ graphite chưa phản ứng (hạt màu đen), sau đó pha loãng dung dịch bằng nước cất 2 lần và đem quay li tâm khoảng 7 lần ở tốc độ quay 7000 vòng/phút trong 2 phút để tạo ra 1 dạng hỗn hợp trung tính.

Hút graphite oxide (hay còn gọi là graphene oxide vì tính đơn lớp của chúng) sau khi quay li tâm và pha loãng bằng dung môi DMF (dimethylformamide - $HCON(CH_3)_2$), sau đó đánh siêu âm hỗn hợp trên trong vòng 10 phút để tăng độ tan, sau đó để lắng trong 24 giờ. Sau cùng, ta cho hút phần graphite đã phản ứng ở phía trên để sử dụng.

Chế tạo dung dịch chứa rGO:

Trộn đều dung dịch GO và dung dịch hydrazine theo tỉ lệ V_{GO}:V_{N2H4} = 0,375 ml: 0,16 ml trong lọ thủy tinh kín. Sau đó thêm 2 ml nước cất vào hỗn hợp trên, lắc mạnh hỗn hợp cho đến khi sủi bọt.

b). Chế tạo chấm lượng tử graphene (GQD)

Các bước chế tạo chấm lượng tử GQD bằng phương pháp Hummer cải tiến:

1. Cần chuẩn bị lượng hóa chất như sau: 0,2g $NaNO_3$ + 0,2g GF + 0,2g $KMnO_4$ và 1,2g $KMnO_4$, dùng đũa thủy tinh trộn 0,2g GF + 0,2g $KMnO_4$ lại với nhau trong chén sứ, tiếp theo cho 0,4 ml HNO_3 vào để thành một hỗn hợp màu tím. Sau đó đặt vào lò vi sóng, chỉnh công tắc ở vị trí trung bình (medium) với thời gian vận hành là 1 phút.
2. Đem sản phẩm thu được cho vào cốc thủy tinh. Sau đó trộn 0,2g $NaNO_3$ với 9,6 ml H_2SO_4 (axit 98%). Tiếp tục cho 1,2g $KMnO_4$ vào từ từ. Lấy đũa thủy tinh trộn hỗn hợp đó cho đều (có hiện tượng bốc khói trong giai đoạn này). Đem cốc thủy tinh đặt vào trong hộp nhựa chứa nước đá lạnh và đem khuấy từ 3 giờ, sau đó tắt nguồn và để yên 24 giờ trong điều kiện bình thường ở nhiệt độ phòng.
3. Tiếp theo, để loại bỏ axit, ta thêm 8 ml nước cất vào hỗn hợp và khuấy đều, tiếp theo sau đó lại pha loãng hỗn hợp 20 ml nước cất 2 lần và cuối cùng cho 10 ml H_2O_2 để cho ra dung dịch màu vàng sậm. Rút nước dung dịch ra cho vào ống nghiệm (6 ống để quay li tâm 7000 vòng/phút) trong vòng 5 phút. Sau khi quay li tâm xong, lấy ống nghiệm ra, đổ bỏ nước ở phía bên trên và chừa GO nằm lắng dưới đáy. Bơm nước cất 2 lần vào ống nghiệm. Sau đó tiếp tục quay li tâm (quá trình này lặp lại 7 lần nhằm loại bỏ hoàn toàn tính axit trong GO).
4. Trộn 10 ml GO + 10 ml DI + 5 ml NH_3 trong lọ thủy tinh, dùng màng nilon bịt chặt đầu lại và tạo lỗ nhỏ để thoát hơi khi đun nóng. Đem khuấy từ và nung nhiệt ở nhiệt độ là 100^oC.

Hình 2.10. Quy trình chế tạo mẫu cảm biến từ vật liệu tổ hợp nanô.

Sau khi nung khoảng 5 giờ để dung dịch phân tán một cách đồng nhất, để nguội, sau đó đổ dung dịch vào trong túi lọc Dyalysis và treo qua nắp thủy tinh cho chìm 1 phần vào dung dịch nước cất nhằm để các hạt GQD dưới 2000 Da đi xuyên qua các lỗ nhỏ li ti của túi lọc và lan đều

trong nước cất. Sau 24 giờ ta kiểm tra dung dịch bằng cách chiếu đèn laser tím vào, nếu tia sáng laser đổi sang màu xanh ngọc sau khi đi qua dung dịch.

2.4. Chế tạo hoàn chỉnh linh kiện cảm biến trên cơ sở vật liệu tổ hợp

Các điều kiện để chế tạo điện cực cho cảm biến nhạy khí như sau:

- Sử dụng phương pháp bốc bay kim loại Ag để tạo điện cực lên bề mặt màng.
- Điều kiện áp suất buồng chân không là $1,3\times10^{-5}$ Torr.
- Khoảng cách giữa hai điện cực Ag là 6 mm, bề rộng mỗi điện cực là 2 mm.
- Dùng keo Ag hai thành phần để kết dính dây dẫn kim loại đồng lên hai điện cực Ag và để kết nối với thiết bị đo nhạy khí.

Kết luận Chương 2.

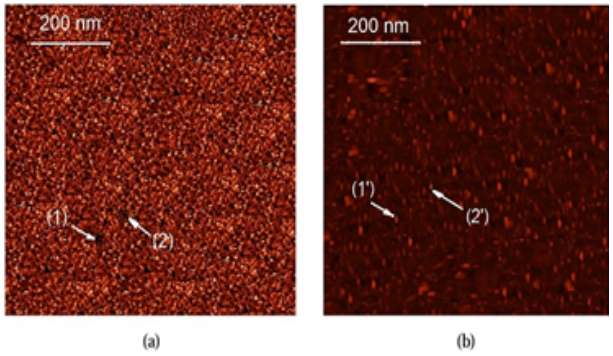
- ❖ Xây dựng và tối ưu hóa quy trình chế tạo vật liệu cảm biến nhạy khí sử dụng màng tổ hợp polymer dẫn PEDOT:PSS và P3HT kết hợp các thành phần nano vô cơ rGO, GQD, AgNW.
- ❖ Đã chế tạo các mẫu màng tổ hợp và linh kiện cảm biến độ ẩm và khí NH_3 trên cơ sở PEDOT:PSS như: PEDOT:PSS+AgNW, PEDOT:PSS+nc-TiO_2, PEDOT:PSS+GQD, PEDOT:PSS+GQD+CNT, PEDOT:PSS+GQD+AgNW.
- ❖ Đã chế tạo các mẫu màng tổ hợp và linh kiện cảm biến tổ hợp dựa trên polymer nền P3HT như: P3HT+CNT, P3HT+rGO, P3HT+rGO+CNT và P3HT+rGO+AgNW nhạy khí NH_3.
- ❖ Trình bày nguyên lý và hình ảnh về các phương pháp khảo sát hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể (xác định kích thước nano).
- ❖ Để phục vụ tốt cho quá trình khảo sát các đặc tính của cảm biến nhạy khí, chúng tôi đã tự xây dựng một hệ đo điều hành bằng giao diện Window xác định nồng độ khí với độ chính xác và ổn định cao.

CHƯƠNG 3. ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP POLYMER VÀ HẠT NANO VÔ CƠ

3.2. Hình thái học và cấu trúc của tổ hợp nền PEDOT:PSS

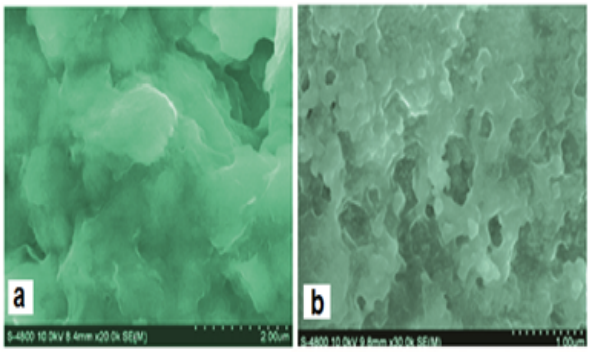
3.2.1. Hình thái học bề mặt của màng tổ hợp PEDOT:PSS chứa các hạt nano vô cơ (TiO_2, Ag, rGO, GQD và CNT)

Cấu trúc bề mặt (hình thái học) của màng tổ hợp nano được khảo sát bằng hiển vi lực nguyên tử - AFM (hình 3.1, hình 3.2 và hình 3.3). Hình này cho thấy các ảnh AFM của PEDOT:PSS thuần khiết và PEDOT:PSS+nc-TiO_2 (với 9,0% lượng nc-TiO_2) có thể hiện khác nhau ở độ mịn và độ xốp. Mẫu PEDOT:PSS tuy mịn nhưng có nhiều lỗ hổng kích cỡ nano, trong khi đó bề mặt mẫu tổ hợp gồ ghề, chứa các hạt nano TiO_2 phân tán khá đồng đều. Hơn nữa, trong màng tổ hợp, các lỗ hổng nano không thấy xuất hiện, mà thay vào đó là các hạt nc-TiO_2 (như trong hình 3.1a, các lỗ hổng "1" và "2" được thay thế bằng các hạt nano "1'" và "2'" (Hình 3.1b)).



Hình 3.1. *Ảnh AFM của PEDOT:PSS thuần* ***(a)*** *và màng tổ hợp PEDOT:PSS+nc-TiO_2 (9,0%)* ***(b)***.

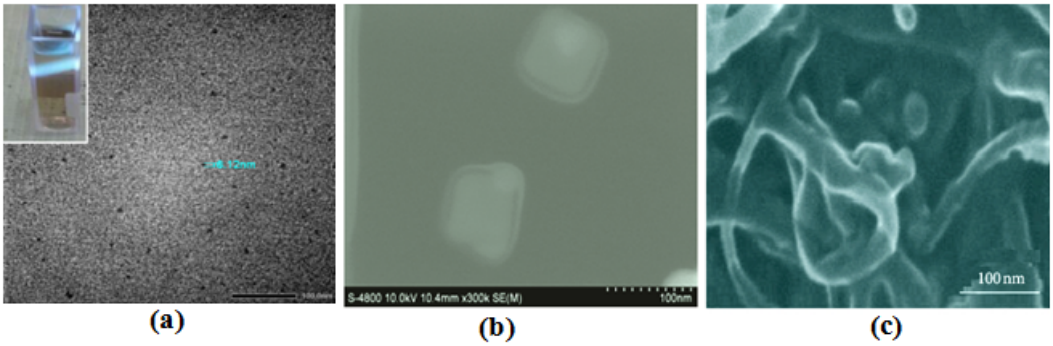
Điều tương tự cũng quan sát thấy trên các màng polymer thuần khiết và tổ hợp PEDOT:PSS+AgNP (ảnh SEM, hình 3.2a) hay tổ hợp PEDOT:PSS+rGO+AgNP (ảnh SEM, hình 3.2b). Đối với màng PEDOT:PSS+AgNP, trên bề mặt mẫu có sự hiện diện của các hạt nano Ag làm bề mặt mẫu gồ ghề, thay vì mịn màng như thường thấy trong các màng polymer PEDOT:PSS thuần [24]. Theo nghiên cứu này, đã chỉ ra các điểm rạn nứt trong màng nano polymer thuần được tạo ra trong quá trình ủ nhiệt, trong khi đó đối với màng tổ hợp có chứa các hạt nano TiO_2 thì không thấy những vết rạn nứt như thế. Đối với màng PEDOT:PSS thuần khiết, các vết rạn nứt được hình thành khi quay phủ mở rộng ra khi mẫu được ủ ở nhiệt độ cao. Còn các màng tổ hợp không không thấy hiện tượng này. Hình thái học bề mặt của màng tổ hợp PEDOT:PSS+rGO+Ag phụ thuộc vào hàm lượng pha trộn rGO (hình 3.2b). Do hàm lượng rGO pha tạp vào dung dịch PEDOT:PSS với tỷ lệ 2:1 nhằm tạo sự bắt khí NH_3 mạnh hơn, điều



Hình 3.2. *Ảnh FE-SEM của mẫu màng PEDOT:PSS+(ANP)(a) và PEDOT:PSS+rGO+Ag (b)*

này có thể giải thích là do tác dụng của dung dịch chứa hạt nano Ag, cấu trúc vỏ (chuỗi mạch dài PSS) bên ngoài đã bị phá vỡ nên dẫn đến các mảng Graphene nhanh chóng kết hợp với lõi bên trong (chuỗi mạch ngắn PEDOT) và các hạt nano Ag lắp đầy vào các hốc. Các chuỗi mạch dài PSS bị cắt ngắn đã làm cho sự liên kết với các ion H^+ của các phân tử nước bị hạn chế.

Trước khi chế tạo màng tổ hợp PEDOT:PSS+GQD, chúng tôi đã tổng hợp dung dịch chấm lượng tử graphene (GQD) để hòa vào dung dịch PEDOT:PSS. Chúng tôi quan sát thấy mẫu dung dịch GQD phát ánh sáng màu xanh khi được kích thích bằng tia laser bước sóng 405 nm. Từ ảnh TEM của dung dịch GQD (hình 3.3a), kích thước trung bình của GQD xác định được vào khoảng 6 nm. Hình 3.3b là ảnh SEM của bề mặt màng PEDOT:PSS+GQD. Với độ phóng đại lớn, ảnh này cho thấy các GQD được phân tán tốt trong màng polymer, tuy kích thước lớn gấp vài lần kích thước GQD trong dung dịch. Điều này là do trong quá trình quay phủ li tâm trung bình cứ vài hạt GQD được gắn dính vào nhau.



(a) (b) (c)

Hình 3.3. *Ảnh TEM của mẫu GQD (a) màng tổ hợp PEDOT:PSS+GQD (b) và tổ hợp PEDOT:PSS+GQD+CNT.*

Với mẫu màng tổ hợp PEDOT:PSS+GQD+CNT, chúng tôi quan sát rất rõ sự hiện diện của cả CNT và GQD trong PEDOT:PSS trong suốt (hình 3.3c). Ảnh SEM này cũng cho thấy trong các màng tổ hợp các tiếp xúc dị chất chủ yếu là PEDOT:PSS+GQD và PEDOT:PSS+CNT, ngoài ra còn tiếp xúc CNT+GQD.

Kết quả khảo sát bề mặt của các mẫu màng polymer PEDOT:PSS tinh khiết và tổ hợp polymer với các hạt nano vô cơ (TiO_2, AgNP, rGO, GQD và CNT) cho thấy bề mặt của màng tổ hợp gồ ghề hơn, không còn các lỗ hổng hay vết rạn nứt như trong màng polymer thuần khiết. Hình thái học bề mặt của màng tổ hợp như thế đã làm hạn chế đáng kể những các nhược điểm của polymer thuần khiết, như (i) Diện tích hiệu dụng (diện tích tiếp xúc với môi trường) của màng tổ hợp lớn, (ii) Giảm thiểu hoặc loại trừ mật độ khuyết tật (lỗ hổng, vết rạn nứt nano) – các tâm bẫy hạt tải và (iii) Hình thành các chuyển tiếp dị chất nano. Thêm vào đó là các "cầu" tạo bởi ống nano carbon có tác dụng nối các vùng

rGO hay GQD với nhau và cả với polymer. Nhờ đó, về sau khi sử dụng màng tổ hợp vào chế tạo cảm biến khí chúng ta có thể hy vọng sự cải thiện đáng kể các thông số của cảm biến như độ đáp ứng, độ nhạy và độ chọn lọc khí, v.v…

3.3. Hình thái học và cấu trúc của tổ hợp nền P3HT

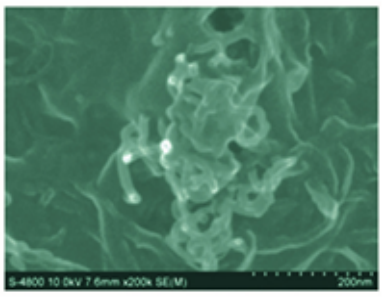
3.3.1. Hình thái học của màng tổ hợp P3HT các thành phần nano vô cơ (Ag, rGO và CNT)

a). Tổ hợp rGO+AgNW

Trước hết, chúng tôi trình bày hình thái và vi cấu trúc của vật liệu tổ hợp graphene oxide đã khử (gọi tắt là rGO) và dây nano bạc (AgNW) trước khi ứng dụng vào việc chế tạo cảm biến. Lợi ích của việc sử dụng các màng tổ hợp này không chỉ để nghiên cứu sự kết nối của các đảo rGO nhằm cải thiện tính dẫn điện của các màng rGO mà còn để duy trì độ truyền hạt tải cao của lớp rGO mỏng [101]. Trong quá trình này, việc cải thiện sự tiếp xúc tốt giữa các mạng lưới của các dây nano Ag là rất quan trọng và nhiệt độ ủ là chìa khóa để giải quyết vấn đề này. Việc xử lý nhiệt không chỉ là loại bỏ chất dung môi (PVP) còn sót lại trên bề mặt của AgNW mà còn giúp các AgNW kết nối chặt chẽ với nhau hơn và có thể sẽ làm tăng độ dẫn điện của màng tổ hợp.

b). Tổ hợp P3HT+CNT

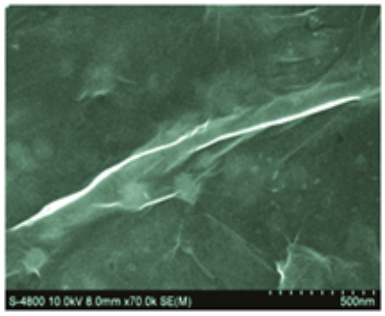
Mẫu được ủ nhiệt 180^{o}C cho thấy P3HT chỉ hoàn toàn bám trên CNT nhưng không thể phân tán CNT đều đặn (hình 3.11). Sự phân bố không đều đặn của CNT trên đế thủy tinh từ dung dịch P3HT+CNT trong dung môi DMF, trong đó P3HT chỉ có tác dụng bao phủ hoàn toàn các thanh CNT.



Hình 3.11. *Ảnh SEM của bề mặt lớp màng cảm biến P3HT+CNT*

c). Tổ hợp P3HT+rGO và P3HT+rGO+AgNW

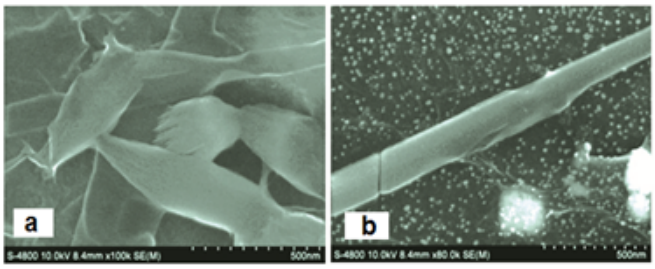
Ảnh SEM của mẫu P3HT+rGO (hình 3.12) minh họa lớp màng tổ hợp nano có chứa graphene tạo thành dạng lớp, giống như tấm vải phủ trên mặt bàn xuất hiện những nếp gấp. Điều này chứng tỏ màng graphene được tạo ra có kích thước tương đối lớn và đồng nhất. Điều này rất thuận lợi khi pha tạp vào P3HT để thúc đẩy sự vận chuyển điện tích được tốt hơn so với màng P3HT thuần vốn dẫn điện rất kém.



Hình 3.12. *Ảnh SEM của bề mặt lớp màng cảm biến P3HT+rGO*

Sau khi chế tạo cảm biến P3HT+rGO, chúng tôi tiếp tục pha tạp thêm dây nano bạc vào dung dịch chứa P3HT+rGO để khảo sát sự ảnh hưởng của kim loại này

trong tổ hợp. Để xác định sự có mặt của dây nano bạc trong màng, chúng tôi tiến hành kiểm tra hình thái bề mặt bằng SEM của tổ hợp trước khi tiếp xúc với khí NH_3 như minh họa trên hình 3.13a, dường như cho thấy các đảo rGO ở bề mặt của màng có khuynh hướng phân tán đều trong ma trận P3HT và các dây nano bạc có tác dụng như những cầu nối giữa các đảo rGO với nhau trong ma trận P3HT, giúp cho việc dẫn điện của tổ hợp polymer được tốt hơn. Bề dày của màng cảm biến 1 là 410 nm và cảm biến 2 là 620 nm.

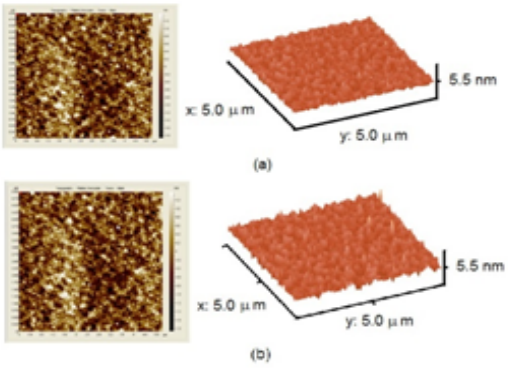


Hình 3.13. *Ảnh SEM cho thấy các tấm rGO xếp chồng lên nhau trên bề mặt lớp màng cảm biến P3HT+rGO (a) và dây nano bạc trên bề mặt của lớp màng cảm biến P3HT+rGO+AgNW (b).*

Để kiểm tra sự ảnh hưởng tích cực của AgNW vào trong quá trình nhạy khí, chúng tôi tiến hành dùng phương pháp chụp SEM (hình 3.13b) để kiểm tra hình thái bề mặt của các mẫu. Kết quả cho thấy các dây nano bạc có chiều dài vài µm phân tán đều trong ma trận P3HT+rGO.

d). Tổ hợp P3HT+rGO+CNT

Như trình bày ở phần trên, màng tổ hợp P3HT+CNT đã đóng rắn với các mảng co cụm kích thước lớn, cho nên tổ hợp này vẫn chưa đạt theo yêu cầu về sự phân tán của CNT trong màng, điều này có thể là nguyên nhân khiến cảm biến khí chế tạo từ tổ hợp P3HT+CNT có hiệu suất nhạy khí kém. Nguyên nhân là do sự phân tán không đều của các thanh CNT khi chúng được pha vào polymer P3HT. Trên cơ sở phân tích đó, chúng tôi bổ sung rGO cùng CNT vào polymer P3HT, với hy vọng chúng sẽ khắc phục các lỗ hổng hay khuyết tật khác và tăng số cầu nối dẫn điện giữa các hạt tinh thể của polymer P3HT. Tổ hợp P3HT+rGO+CNT gọi tắt là P3GC.



Hình 3.14. *Ảnh AFM của màng P3HT thuần khiết (a) và của màng tổ hợp P3HT+rGO+CNT (P3GC).*

Khi chụp ảnh SEM màng polymer P3HT dễ bị cháy, vì thế chúng tôi khảo sát hình thái bề mặt bằng hiển vi lực nguyên tử. Hình 3.14 là ảnh AFM của mẫu màng P3HT thuần khiết và màng tổ hợp P3GC. Chiều dày của màng vào khoảng 550 nm. Hình này cho thấy độ gồ ghề trên bề mặt của màng P3GC vào khoảng 1.50 nm.Trong khi ảnh AFM của màng P3HT tinh khiết cho thấy bề mặt màng rất mịn, vì vậy độ gồ

ghề nano trên có thể gán cho sự có mặt của rGO và CNT. Bề mặt gồ ghề làm tăng diện tích hiệu dụng (A_{eff}) hay diện tích tiếp xúc của màng với môi trường, làm cho hiệu suất hấp phụ khí tăng lên.

3.3.2. Cấu trúc và tính dẫn điện của màng tổ hợp P3HT chứa AgNW và rGO +CNT

a). Tổ hợp rGO+AgNW

Màng tổ hợp rGO+AgNW được chế tạo làm điện cực trong suốt (transparent conducting electrode - TCE) có chức năng giống màng dẫn điện trong suốt ITO (Indium Tin Oxide) hay FTO (Flor Tin Oxide) ứng dụng trong các linh kiện hiển thị, OLED và cả OSC. Hai thông số quan trọng của TCE là độ dẫn điện (σ) hoặc điện trở bề mặt (còn gọi là điện trở vuông) và độ truyền qua trong vùng nhìn thấy (T). Độ truyền qua và điện trở màng liên quan đến trạng thái (1) là T = 77% và R_s = 10.7 Ωsq^{-1}, trong đó σ_{OP} là độ truyền quang (ở đây là 550 nm) và σ_{DC} là độ dẫn DC của màng. Tỷ lệ $\sigma_{DC} / \sigma_{OP}$ càng cao thì chất lượng màng càng tốt [23,27].

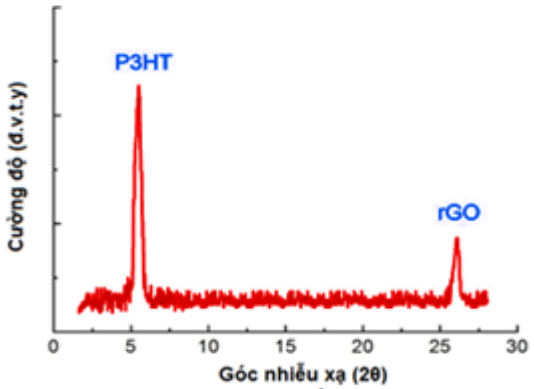
Các mẫu tổ hợp rGO+AgNW được chuẩn bị với cùng điều kiện, sau đó ủ ở các nhiệt độ khác nhau từ 120°C đến 180°C (bảng 3.5). Chúng tôi nhận thấy nhiệt độ gia nhiệt ở 170°C cho tỷ lệ $\sigma_{DC} / \sigma_{OP}$ của màng tổ hợp là cao nhất. Điều này có thể là do tại 170°C, một phần dây nano bạc (AgNW) đã liên kết với nhau, làm giảm đáng kể điện trở của màng.

Tuy nhiên, khi nhiệt độ ủ cao hơn 170°C thì tỷ lệ trên lại suy giảm, mặc dù độ dẫn điện của mẫu màng có tăng nhẹ. Theo Erik [31] ở nhiệt độ ủ cao (> 170°C) xảy ra hiện tượng nóng chảy tại điểm tiếp xúc của các dây kim loại, điều này đã làm cải thiện sự tiếp xúc, nhưng cũng làm tăng diện tích tán xạ hạt tải.

Để nâng cao tỷ lệ $\sigma_{DC} / \sigma_{OP}$, sự kết hợp của graphene với các vật liệu cấu trúc nano khác là một giải pháp có hiệu quả. Ở các mẫu màng tổ hợp của chúng tôi, giá trị tốt nhất của tỷ lệ $\sigma_{DC} / \sigma_{OP}$ (T = 77% và R_s = 10,7 Ω/sq^{-1}) là bằng 126.

b). Tổ hợp P3HT+rGO+CNT (P3GC)

Tổ hợp rGO+AgNW nêu trên có polymer dẫn làm chất nền, cho nên sẽ hợp lý để sử dụng làm điện cực trong suốt TCE. Loại tổ hợp này vì thế ít được sử dụng làm cảm biến khí. Như ở phần trên, qua khảo sát hình thái bề mặt của màng tổ hợp P3GC bằng AFM, chúng tôi nhận thấy về tính ưu việt trong hấp phụ khí, màng này sử dụng làm cảm biến sẽ thích hợp hơn tổ hợp rGO+AgNW.



Hình 3.15. *Giản đồ XRD của màng tổ hợp P3HT+rGO+CNT; Chiều dày d= 550 nm*

Cấu trúc tinh thể của màng P3GC được

phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Giản đồ XRD của màng P3GC trình bày trên hình 3.15. Trong dải góc nhiễu xạ 2θ từ 2 đến 30^o quan sát thấy hai đỉnh nhiễu xạ: một đỉnh tại 2θ = 5,5^o phù hợp với đỉnh đặc trưng của tinh thể P3HT [73] và đỉnh 26,1^o là của rGO [92]. Độ rộng bán đỉnh (FWHM) của các đỉnh này khá lớn, chứng tỏ cả P3HT và rGO đã kết tinh dưới dạng hạt nano tinh thể. Sử dụng công thức Scherrer (3.7) [16], chúng tôi đã xác định kích thước hạt của chúng:

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \times \cos\theta} \tag{3.8}$$

Trong đó λ là bước sóng tia X. Trong thực nghiệm chúng tôi sử dụng ống phát tia X với cực đối làm bằng đồng (Cu-tube), do đó λ = 0.15406 nm, β là độ bán rộng (tính theo radian) và θ là góc nhiễu xạ Bragg. Từ giản đồ XRD (hình 3.15), đối với đỉnh của P3HT, β đo được bằng 0.0044, do đó xác định được $\tau \approx 30$ nm. Đối với đỉnh của rGO, β = 0.0034, do đó $\tau \approx 40$ nm. Các hạt tinh thể P3HT và rGO kết hợp với ống nano carbon (CNT) trong màng tổ hợp P3HT+rGO+CNT đã hình thành số lượng lớn các chuyển tiếp dị chất nano P3HT+rGO và P3HT+CNT. Do hàm lượng rGO và CNT pha trộn trong P3HT không lớn, nên chỉ có một số ít các chuyển tiếp dị chất rGO+CNT. Ở đây CNT đóng vai trò các cầu nối các hạt nano rGO và P3HT với nhau. Nhờ đó các hạt tải (ví dụ lỗ trống) dễ dàng dịch chuyển từ biên hạt này sang biên hạt khác khi điện trường phân cực thuận đặt trên hai phía của mẫu màng tổ hợp.

Kết luận Chương 3.

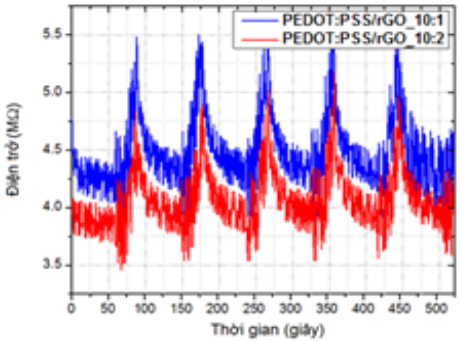
- Đã khảo sát hình thái bề mặt, cấu trúc vùng năng lượng, tính chất truyền hạt tải qua chuyển tiếp dị chất của các màng tổ hợp nano trên cơ sở chất nền là polymer dẫn điện PEDOT:PSS và P3HT chứa các thành phần vô cơ TiO_2, Ag, rGO, GQD và CNT.
- Đã phân tích tính chất đặc trưng của PEDOT:PSS và P3HT khi được kết cấu với các thành phần nano vô cơ. Kết quả nhận được cho thấy: (i) Độ gồ ghề bề mặt của vật liệu tổ hợp tạo ra diện tích hiệu dụng lớn, giúp nâng cao hiệu suất hấp phụ khí; (ii) Trong màng tổ hợp không còn các khuyết tật như lỗ hổng, kẽ nứt, (chúng đóng vai trò làm các tâm bẫy hạt tải), điều này không những giảm thiểu sự mất mát hạt tải trên đường vận chuyển mà còn làm tăng độ linh động của chúng; (iii) Các thành phần nano, đặc biệt là rGO và GQD có thể làm chất hoạt hóa tốt cho các phân tử khí như NH_3 hoặc hơi nước hấp phụ trên bề mặt của màng tổ hợp.
- Với các lợi thế nêu trên, một số vật liệu tổ hợp polymer chứa thành phần nano vô cơ sẽ được sử dụng để chế tạo cảm biến màng mỏng (dạng độ dẫn) nhằm xác định chính xác độ ẩm và nồng độ khí NH_3 một cách chọn lọc, độ đáp ứng và độ nhạy thỏa mãn yêu cầu thực tiễn.

CHƯƠNG 4. KHẢO SÁT CÁC THÔNG SỐ ĐỘ ẨM VÀ HÀM LƯỢNG KHÍ CỦA CẢM BIẾN CHẾ TẠO TỪ VẬT LIỆU TỔ HỢP NANO

4.1. Cảm biến chế tạo từ vật liệu tổ hợp nền PEDOT:PSS

4.1.1. Khảo sát tính nhạy ẩm của tổ hợp PEDOT:PSS+rGO

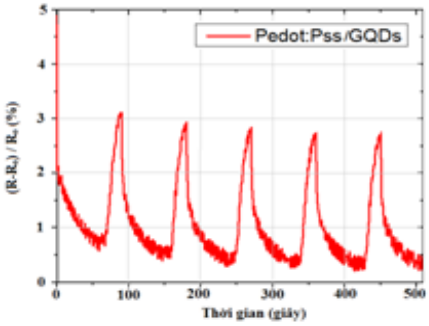
Mẫu chế tạo bao gồm mẫu PEDOT:PSS+rGO được đặt vào buồng thử độ nhạy ẩm với lưu lượng hơi ẩm là 50 sccm, thời gian giải hấp là 60 giây, thời gian đo nhạy ẩm là 30 giây, mỗi mẫu đo 5 chu kỳ. Kết quả đo nhạy ẩm cho thấy việc tăng cường thành phần rGO trong ma trận polymer góp phần hình thành sự hấp phụ hơi nước trên bề mặt tổ hợp, làm nâng cao hiệu suất hấp phụ hơi nước (hình 4.1)



Hình 4.1. *Đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị điện trở của 2 mẫu cảm biến PEDOT:PSS/GO*

4.1.2. Khảo sát tính nhạy ẩm của tổ hợp PEDOT:PSS+GQD

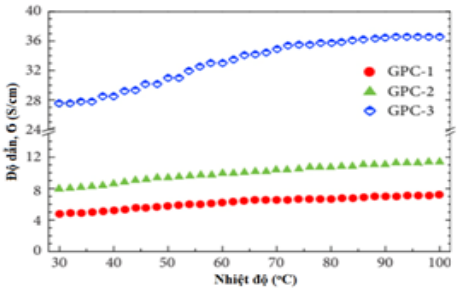
Mẫu chế tạo bao gồm mẫu PEDOT:PSS+GQD và mẫu đối chứng PEDOT:PSS được đặt vào buồng thử thể tích 10 dm^3 chứa hơi ẩm được điều chỉnh theo ý muốn từ 15% - 60% được xác định từ ẩm độ chuẩn EPA-2TH của hãng Prometer – Mỹ. Dữ liệu (điện trở thay đổi theo độ ẩm) thu được minh họa trên hình 4.3.



Hình 4.3. *Đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị điện trở cảm biến PEDOT:PSS/GQD khi thử độ nhạy ẩm.*

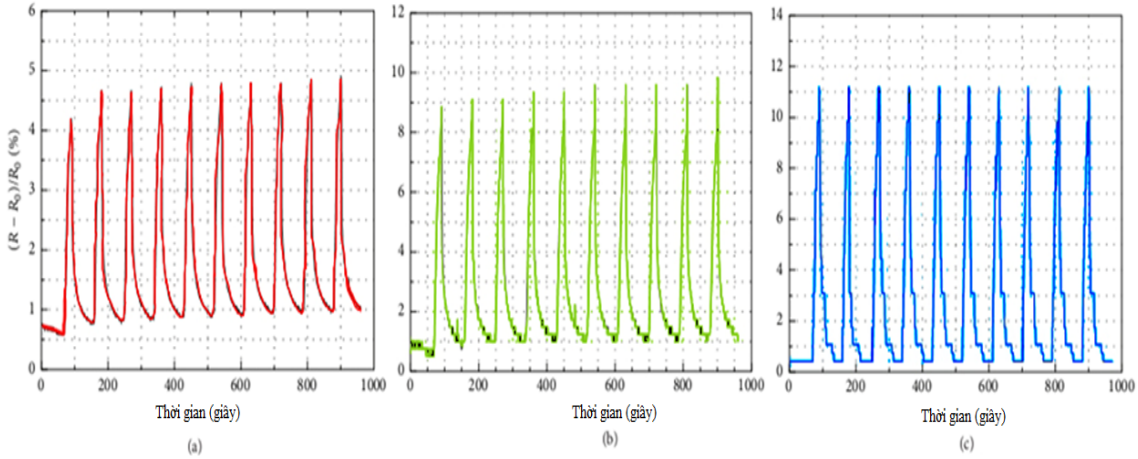
4.1.3. Khảo sát tính nhạy ẩm của tổ hợp PEDOT:PSS+GQD+CNT

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ đến độ dẫn điện của mẫu GPC được thể hiện trong hình 4.4. Đối với mẫu GPC-1, σ so với đường cong T thể hiện một khả năng đặc biệt của các chất bán dẫn vô cơ: với sự gia tăng nhiệt độ sẽ làm tăng độ dẫn. Với sự gia tăng hàm lượng CNT, các mẫu composite cho thấy hoạt động như chất bán dẫn rõ ràng hơn (hình 4.5); và khi nó đạt đến một lượng lớn là 1,2% (cụ thể là trong mẫu GPC-3), độ dẫn của màng được duy trì ở một giá trị hầu như không đổi



Hình 4.4. *Độ dẫn của các màng GPC-1, GPC-2 và GPC-3 phụ thuộc vào nhiệt độ.*

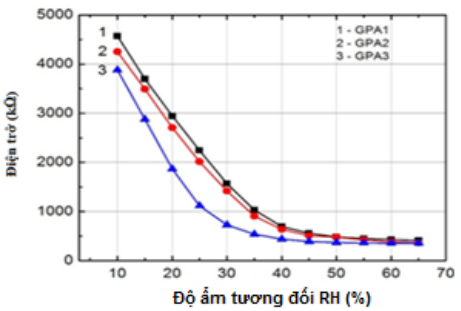
là 37,2 S/cm dưới nhiệt độ hoạt động. Khả năng ổn định nhiệt này là một yếu tố mong muốn cho các vật liệu được sử dụng trong các ứng dụng cảm biến. Việc chế tạo cảm biến độ ẩm bằng cách kết hợp các chấm lượng tử graphene (GQD) và màng mỏng tổ hợp PEDOT:PSS+GQD+CNT (GPC) được chế tạo bằng phương pháp spin-coating. Các cảm biến được chế tạo có cấu trúc cực kỳ đơn giản và đáp ứng tốt với sự thay đổi độ ẩm ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Với sự gia tăng hàm lượng CNT pha vào từ 0% (GPC-0) đến 0.4% (GPC-1), 0.8% (GPC-2), và 1.2% (GPC-3), độ nhạy ẩm của cảm biến sử dụng vật liệu composites bao gồm CNT-pha tạp với tổ hợp PEDOT:PSS/GQD được cải thiện từ 4.5% (GPC-1) đến 9.0% (GPC-2), và 11% (GPC-3). Thời gian đáp ứng các cảm biến là 20 giây và thời gian hồi phục của cảm biến giảm từ 70 giây (0.4% CNT) đến 60 giây (0.8% CNT) và 40 giây (1.2% CNT).



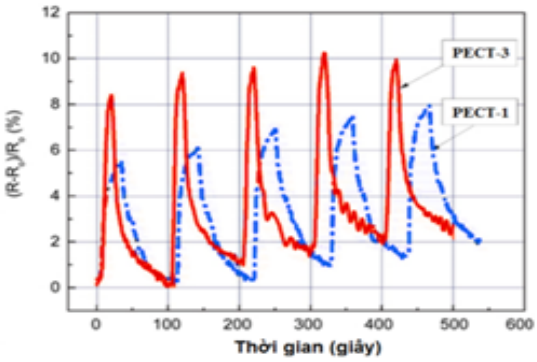
Hình 4.5. *So sánh khả năng nhạy ẩm của các cảm biến GPC với hàm lượng CNT pha vào như sau; (hình a) GPC-1 (0.4%), (hình b) GPC-2 (0.8%), và (hình c) GPC-3 (1.2%).*

4.1.4. Khảo sát tính nhạy ẩm của tổ hợp PEDOT:PSS+GQD+AgNW

Ảnh hưởng của hơi ẩm hấp phụ trên bề mặt của các cảm biến được nghiên cứu bằng cách đo độ ẩm trong khoảng từ 10% đến 70%. Từ các phép đo thực nghiệm, chúng tôi đã phát hiện ra rằng các đặc tính điện của các cảm biến màng mỏng này phụ thuộc rất nhiều vào độ ẩm của môi trường xung quanh. Sự gia tăng độ ẩm tương đối dẫn đến sự suy giảm đáng kể điện trở của các màng tổ hợp GPA, GPA1, GPA2 và GPA3 (hình 4.6).



Hình 4.6. *Độ ẩm tương đối RH phụ thuộc vào điện trở bề mặt của màng PEDOT:PSS+GQD có pha tạp AgNW của 3 mẫu có tỷ lệ 0,2% (đường số 1); 0,4% (đường số 2) và 0,6% (đường số 3).*



Hình 4.8. *Độ nhạy của cảm biến PECT-1 và PECT-3 đáp ứng với khí NH_3.*

Khi độ ẩm tương đối RH thấp hơn 30%, điện trở của các cảm biến giảm mạnh và đạt đến một giá trị gần 400 kΩ khi RH lớn hơn 50%. Điều này chứng tỏ rằng AgNW được pha tạp vào tổ hợp PEDOT:PSS+GQD có độ nhạy ẩm tốt trong khoảng từ RH = 10% đến RH = 40%. Hơn nữa, trong các bộ cảm biến nhạy ẩm thì cảm biến GPA3 nhạy ẩm hơn so với GPA1 và GPA2. Điều này cũng cho thấy màng GPA3 có thể được ứng dụng để chế tạo thành màng hút ẩm và diệt khuẩn, các bào tử nấm mốc gây hại... do có chứa các thành phần nano bạc.

4.2. Cảm biến khí NH_3 chế tạo từ màng tổ hợp nền PEDOT:PSS

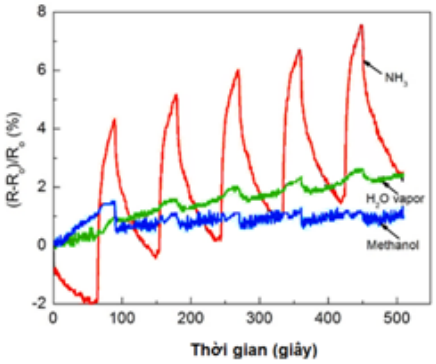
4.2.1. Khảo sát tính nhạy khí NH_3 của tổ hợp PEDOT:PSS+nc-TiO_2

Độ nhạy khí NH_3 của hai cảm biến PECT-1 và PECT-3 được trình bày như trong hình 4.8. Các đường đáp ứng nhạy khí của PECT-2 và PECT-4 nằm giữa đường nhạy khí PECT-1 và PECT-3, nhưng để quan sát rõ chúng tôi đã không thể hiện trong hình 4.8. Từ hình 4.8 cho thấy rằng với sự hấp phụ khí NH_3, giá trị điện trở của mẫu PECT-3 tăng lên. Độ nhạy của cảm biến tăng từ 6% (của PECT-1) lên 10% (của PECT-3). Thời gian đáp ứng của cảm biến rút ngắn từ 40 giây xuống còn 32 giây, 26 giây và 20 giây, tương ứng với các cảm biến PECT-1, PECT-2, PECT-4 và PECT-3. Đối với cảm biến PECT-3, giá trị điện trở màng của PECT-3 nhanh chóng hồi phục về đường cơ sở khi tiếp xúc với không khí (tức là sự giải phóng khí).

4.2.2. Khảo sát tính nhạy khí NH_3 của tổ hợp PEDOT:PSS+Ag

Các bộ cảm biến tổ hợp nanocomposite gồm polymer PEDOT:PSS kết hợp với hạt nano bạc (gọi tắt là PEAC) được cho tiếp xúc với hơi methanol, hơi ẩm và khí NH_3 với nồng độ là 100 ppm. Tín hiệu nhạy khí NH_3 của mẫu cảm biến được trình bày trong hình 4.9. Thời gian đáp ứng của các mẫu là 30 giây, phản ứng nhạy với hơi methanol, hơi ẩm

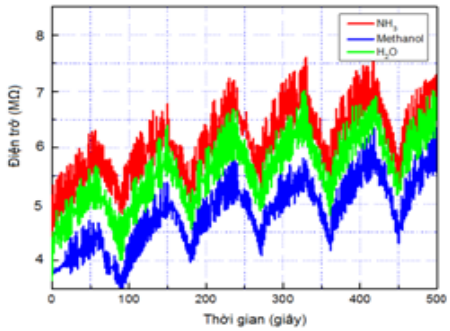
và NH_3 đạt được lần lượt là 0.5, 0.7 và 5.5. Trong các chu kỳ tiếp theo, quá trình hấp thụ và giải hấp hơi ẩm dẫn đến sự tăng và giảm giá trị điện trở của cảm biến tương tự như các kết quả được báo cáo trong tài liệu [32].



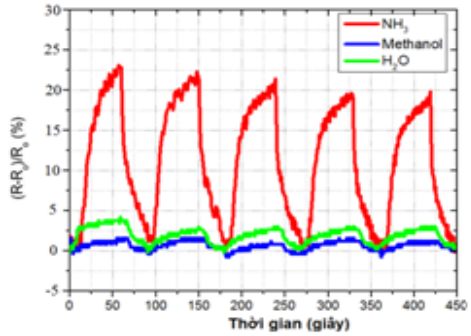
Hình 4.9. *So sánh độ nhạy của cảm biến với methanol, độ ẩm và NH_3.*

4.2.3. Khảo sát tính nhạy khí NH_3 của tổ hợp PEDOT:PSS+rGO+Ag

Dưới sự tiếp xúc với các phân tử có cực như NH_3, quá trình tương tác có thể gây ra sự chuyển động của các hạt mang điện. Bằng cách tăng cường thêm dung dịch chứa hạt nano Ag vào tổ hợp PEDOT:PSS+rGO sẽ làm cho cảm biến có xu hướng hoạt động ổn định, đáp ứng nhanh và ngăn chặn hơi ẩm tác động lên bề mặt cảm biến (hình 4.11) tốt hơn so với mẫu cảm biến chỉ sử dụng tổ hợp PEDOT:PSS+rGO (hình 4.10). Mẫu cảm biến sử dụng tổ hợp PEDOT:PSS+rGO+Ag được chế tạo để sử dụng trong điều kiện môi trường khô và lạnh.



Hình 4.10. *Đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị điện trở của cảm biến PEDOT:PSS/rGO khi thử độ nhạy khí NH_3, H_2O, methanol.*

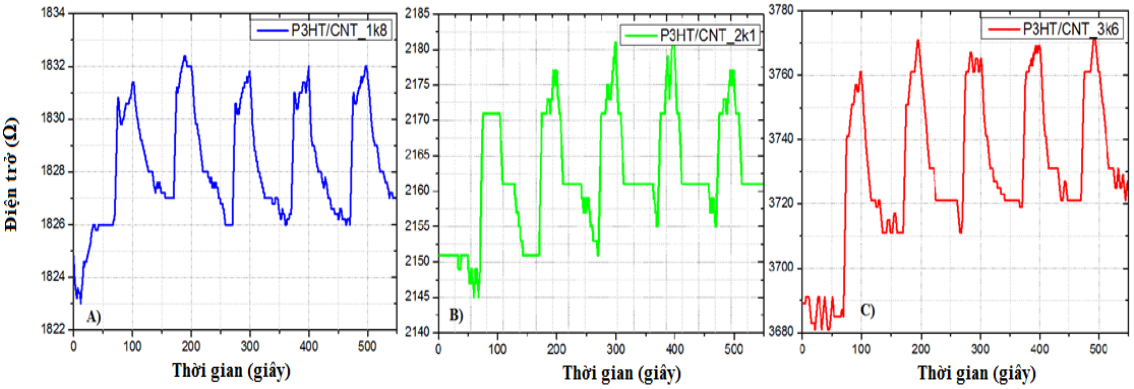


Hình 4.11. *Phản ứng chọn lọc của cảm biến PEDOT:PSS/rGO/Ag*

4.3. Cảm biến chế tạo từ vật liệu tổ hợp nền P3HT

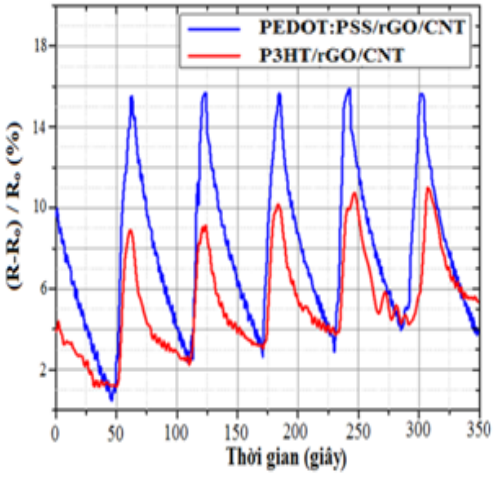
4.3.1. Khảo sát tính nhạy khí NH_3 của tổ hợp P3HT+CNT

Mục đích của chúng tôi khi pha trộn các thanh CNT vào polymer P3HT để làm tăng độ dẫn của tổ hợp nanocomposite P3HT+CNT so với P3HT thuần tương tự như Amlan J.P và các đồng sự đã thực hiện trước đó nhằm cải thiện độ dẫn điện của P3HT khi kết hợp CNT với P3HT trong dung môi $CHCl_3$ [7], kết quả cho thấy độ dẫn điện tăng gấp 5 lần so với sử dụng P3HT tinh khiết. Đo phản ứng nhạy khí NH_3 của các màng tổ hợp P3HT+CNT với lưu lượng 10 sccm cho 3 mẫu, kết quả như sau:



Hình 4.13. *Đồ thị biểu diễn khả năng nhạy khí NH_3 của 3 mẫu cảm biến P3HT+CNT với lưu lượng khí thử vào buồng chứa mẫu là 10 sccm.*

Chế tạo 3 cảm biến từ dung dịch P3HT+CNT trong dung môi DMF với độ nhạy khác nhau cho thấy khả năng nhạy khí tốt nhất ở mẫu cảm biến 3k6 với độ nhạy là 1,34%. Tuy nhiên, khi tăng lượng vật liệu nanocomposite trên cảm biến lên (4 giọt mẫu 1k8) thì độ nhạy giảm xuống đáng kể, độ nhạy ở mẫu này chỉ đạt 0,32% giảm thấp hơn cả mẫu 2k1 có lượng trung bình 2 giọt (độ nhạy là 1,16%). Như vậy mẫu tổ hợp P3HT+CNT chỉ đạt hiệu quả cao khi có lượng vật liệu tạo màng thích hợp (hình 4.13)



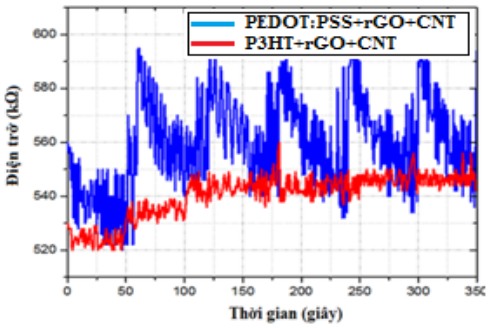
Hình 4.19. *So sánh khả năng nhạy khí NH_3 của cảm biến PEGC và P3GC ở nhiệt độ phòng với nồng độ khí thử là 8 ppm, thời gian hấp phụ là 10 giây, giải hấp là 50 giây.*

4.2.2. Khảo sát tính nhạy khí NH_3 của tổ hợp P3HT+rGO+CNT

Nhằm khảo sát khả năng đáp ứng tín hiệu về mặt thời gian cũng như nâng cao độ nhạy khí NH_3, chúng tôi cũng tiến hành quá trình thực nghiệm tương tự như khi thực hiện

với cảm biến sử dụng tổ hợp P3HT+rGO+CNT. Số chu kỳ đo là 5, lượng khí NH_3 thuần và kể cả hơi ẩm đưa vào buồng là 10 sccm (mL /phút).

Để kiểm tra sự ảnh hưởng của độ ẩm lên bề mặt màng nanocomposite một cách cụ thể hơn, chúng tôi tiến hành đo điện trở màng khi điều chỉnh độ ẩm có RH (%) thay đổi trong khoảng từ 22% lên đến 65%, hệ thống sử dụng ẩm độ chuẩn EPA-2TH (USA) để theo dõi sự thay đổi của độ ẩm trong buồng chứa mẫu. Kết quả khảo sát cho thấy khi độ ẩm thay đổi thì giá trị điện trở màng P3HT+rGO+CNT ít bị ảnh hưởng hơn so với màng PEDOT:PSS+rGO+CNT (hình 4.20).



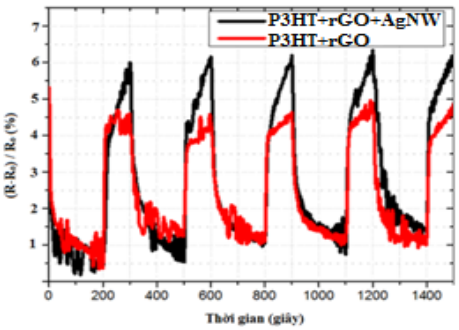
Hình 4.20. *So sánh mẫu PEDOT:PSS+rGO+CNT và P3HT+rGO+CNT khi đo nhạy ẩm (10 sccm) thời gian hấp phụ là 10 giây, giải hấp là 50 giây.*

4.2.3. So sánh tính nhạy khí NH_3 của tổ hợp P3HT+rGO và P3HT+rGO+AgNW

Để khảo sát độ nhạy khí, độ phân giải cũng như tính ổn định cũng như độ chọn lọc của cảm biến P3HT+rGO+AgNW trong điều kiện nhiệt độ phòng (25^{o}C) và đồng thời có độ ẩm môi trường xung quanh là 63%. Lượng khí argon thổi vào buồng chứa để làm sạch mẫu trong vòng 200 giây (quá trình giải hấp) và sau đó khí NH_3 thổi trực tiếp vào buồng chứa trong vòng 100 giây với tốc độ thổi khí là 10 sccm (quá trình hấp phụ) được trình bày trên hình 4.21.

Để so sánh hiệu suất nhạy khí của màng nanocomposite có và không có dây nano Ag, chúng tôi tiến hành kiểm tra khả năng nhạy khí NH_3 với các nồng độ khác nhau cho mẫu cảm biến P3HT+rGO+AgNW (mẫu 1) và P3HT+rGO (mẫu 2). Kết quả cho thấy, mẫu 1 đạt được hiệu suất cao hơn, hoạt động ổn định (hình 4.22).

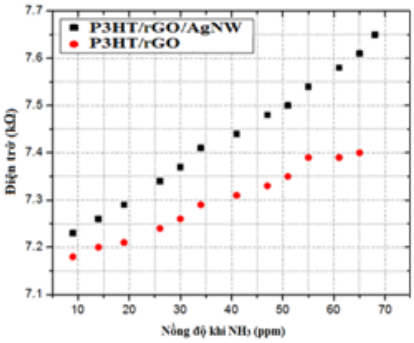
Dựa vào đồ thị hình 4.22 cho thấy, khi tiếp xúc với nồng độ khí NH_3 tăng dần, giá trị điện trở của các màng sẽ thay đổi, điều này được giải thích là do cơ chế của quá trình nhạy khí của màng nanocomposite khi các phân tử khí NH_3 được hấp phụ vật lý trên bề mặt màng sẽ tương tác với các lỗ trống dẫn đến hai nguyên nhân: làm tăng lượng hạt tải chính – electron của màng P3HT+rGO+AgNW và tăng cường tính chất định xứ của chúng trong màng nanocomposite. Điều này làm tăng giá trị



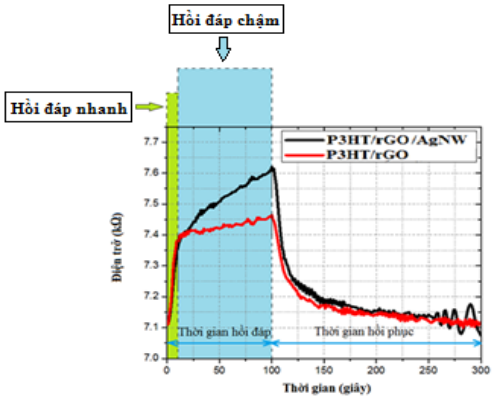
Hình 4.21. *Đồ thị biểu diễn khả năng nhạy khí NH_3 của các mẫu cảm biến P3HT+rGO+AgNW và P3HT+rGO khi thử cả 2 mẫu ở nhiệt độ phòng với lưu lượng khí vào buồng là 10 sccm.*

điện trở của màng nanocomposite khi nồng độ khí NH_3 gia tăng và dây nano Ag giúp cho quá trình hấp phụ và giải hấp các phân tử khí thử trên bề mặt diễn ra tốt hơn so với mẫu P3HT+rGO.

So sánh khả năng nhạy khí của tổ hợp P3HT+rGO+AgNW và P3HT+rGO có thể được giải thích như sau: đường hồi đáp của cảm biến khí NH_3 (hình 4.23) chia làm 2 vùng đó là vùng hồi đáp nhanh, do khí thử được hấp phụ trên mạng liên kết có năng lượng thấp, và vùng hồi đáp chậm, do tương tác của khí thử với mạng liên kết có năng lượng cao (ví dụ như khoảng trống, khuyết tật, các nhóm chức của ôxi…). Cũng theo hình 4.23, có thể xác định độ đáp ứng S cho cả 2 mẫu cảm biến. Với mẫu P3HT+rGO+AgNW có độ đáp ứng là 6.2% cao hơn gần 1,3 lần so với mẫu P3HT+rGO chỉ có 4.6%.



Hình 4.22. *Đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị điện trở cảm biến P3HT/rGO/AgNW (mẫu 1) và P3HT/rGO (mẫu 2) theo nồng độ khí thử NH_3.*



Hình 4.23. *Giản đồ đường hồi đáp nhanh và hồi đáp chậm của 2 mẫu cảm biến có và không có pha tạp dây nano Ag.*

Kết luận Chương 4.

- Nghiên cứu tính chất nhạy khí của các vật liệu tổ hợp với hai chất nền polymer PEDOT:PSS và P3HT kết hợp các thành phần nano vô cơ nhằm giải thích vai trò của chất polymer dẫn và chất pha trộn vô cơ lên các thông số hoạt động của linh kiện cảm biến độ ẩm và NH_3.
- Tổ hợp sử dụng PEDOT:PSS có độ nhạy khí NH_3 tốt hơn so với tổ hợp P3HT, tuy nhiên tổ hợp PEDOT:PSS cũng rất nhạy với hơi nước (độ ẩm). Điều này khiến cảm biến không phân biệt được độ ẩm và khí a-mô-niac trong môi trường nóng ẩm. Cảm biến tổ hợp P3HT có hiệu suất nhạy khí NH_3 kém hơn tổ hợp PEDOT:PSS, nhưng không phản ứng với hơi nước cho nên có ưu điểm trong giám sát ô nhiễm khí a-mô-niac (thậm chí với nồng độ thấp) trong môi trường thực tế (vừa ẩm vừa nóng).
- Bằng cách so sánh tính chất nhạy khí của các cảm biến chế tạo từ màng tổ hợp polymer với các thành phần khác nhau tăng dần về số lượng, chúng tôi đã nhận được một số kết quả mới về sự đóng góp hiệu quả của các phần tử nano vô cơ vào nâng cao hiệu suất

hoạt động và độ bền của cảm biến. Đó là: tạo ra độ gồ ghề nano tốt hơn (nâng cao diện tích tiếp xúc với chất khí), giảm thiểu khuyết tật (lỗ hổng, khe nứt, ..) đồng thời hình thành nhiều tiếp xúc dị chất nano. Nhờ đó các hạt tải có thể chuyển động nhanh hơn khi đặt điện trường phân cực lên hai dải điện cực đối diện, dẫn đến cải thiện đáng kể độ nhạy và thời gian đáp/hồi phục của cảm biến.

- ❖ Sử dụng màng tổ hợp nền polymer chứa rGO và GQD (đóng vai trò chất hoạt hóa), CNT và AgNW/AgNP (đóng vai trò cầu dẫn hạt tải) làm cảm biến điện trở cho kết quả tốt khi đo độ ẩm và nồng độ khí a-mô-niac. Cụ thể là:
  - Cảm biến độ ẩm (tổ hợp PEDOT:PSS+GQD+CNT): Độ đáp đạt giá trị 11%, thời gian đáp và phục hồi là 20 giây và 40 giây, ngưỡng phát hiện là RH%10.
  - Cảm biến khí NH_3 (tổ hợp PEDOT:PSS+rGO+Ag): Độ đáp đạt giá trị 20%, thời gian đáp và phục hồi là 60 giây và 30 giây, ngưỡng phát hiện là 10 ppm
  - Cảm biến khí NH_3 (tổ hợp P3HT+rGO+CNT): Độ đáp đạt giá trị 10%, thời gian đáp và phục hồi là 10 giây và 50 giây, ngưỡng phát hiện dưới 10 ppm. Các thông số này không phụ thuộc vào độ ẩm, độ nhạy tương đối khi đo nồng độ khí NH_3 đạt giá trị 0,05%/ppm.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Trong quá trình học tập NCS và thực hiện luận án tiến sĩ, tác giả cùng tập thể hướng dẫn khoa học đã thu được những kết quả nhất định. Những kết quả mới của luận án đã được công bố trên các tạp chí chuyên ngành và và kỷ yếu hội nghị hội thảo trong nước và quốc tế, đặc biệt là các bài báo đăng trên tạp chí thuộc hệ thống ISI và scopus. Các kết quả mới của luận án được đưa ra kết luận chính như sau:

- ❖ Xây dựng và tối ưu hóa quy trình chế tạo vật liệu cảm biến nhạy khí sử dụng màng tổ hợp polymer dẫn PEDOT:PSS và P3HT kết hợp các thành phần nano vô cơ rGO, GQD, AgNW, CNT. Chế tạo các mẫu màng tổ hợp và linh kiện cảm biến độ ẩm và khí NH_3 có các thông số hoạt động được cải thiện, như PEDOT:PSS+GQD, PEDOT:PSS+GQD+CNT, PEDOT:PSS+GQD+AgNW; P3HT+rGO, P3HT+rGO+CNT và P3HT+rGO+AgNW nhạy khí NH_3.
- ❖ Đã phân tích tính chất đặc trưng của PEDOT:PSS và P3HT khi được kết cấu với các thành phần nano vô cơ. Kết quả nhận được cho thấy: (i) Độ gồ ghề bề mặt của vật liệu tổ hợp tạo ra diện tích hiệu dụng lớn, giúp nâng cao hiệu suất hấp phụ khí; (ii) Trong màng tổ hợp không còn các lỗ hổng, kẽ nứt, … (đóng vai trò làm các tâm bẫy hạt tải), điều này không những giảm thiểu sự mất mát hạt tải trên đường vận chuyển mà còn làm tăng độ linh động của chúng; (iii) Các thành phần nano, đặc biệt là rGO và GQD có thể làm chất hoạt hóa tốt cho các phân tử khí như NH_3 hoặc hơi nước hấp phụ trên bề mặt của màng tổ hợp.

- ❖ Xây dựng một hệ đo điều hành bằng giao diện Window xác định nồng độ khí với độ chính xác và ổn định cao. Nhờ đó đã nghiên cứu tính chất nhạy khí của các vật liệu tổ hợp với hai chất nền polymer PEDOT:PSS và P3HT kết hợp các thành phần nano vô cơ nhằm giải thích vai trò của chất polymer dẫn và chất pha trộn vô cơ lên các thông số hoạt động của linh kiện cảm biến độ ẩm và NH_3.
- ❖ Tổ hợp sử dụng PEDOT:PSS có độ nhạy khí NH_3 tốt hơn tổ hợp P3HT, tuy nhiên tổ hợp PEDOT:PSS nhạy với độ ẩm. Cảm biến tổ hợp P3HT có hiệu suất nhạy khí NH_3 kém hơn tổ hợp PEDOT:PSS, nhưng không phản ứng với hơi nước, vì thế có lợi thế khi cần giám sát khí NH_3 với nồng độ thấp trong môi trường nóng ẩm.
- ❖ Sử dụng màng tổ hợp nền polymer chứa rGO và GQD (đóng vai trò chất hoạt hóa), CNT và AgNW/AgNP (đóng vai trò cầu dẫn hạt tải) làm cảm biến điện trở cho kết quả tốt khi đo độ ẩm và nồng độ khí a-mô-niac. Cụ thể là:
  - Cảm biến độ ẩm (tổ hợp PEDOT:PSS+GQD+CNT): Độ đáp đạt giá trị 11%, thời gian đáp và phục hồi là 20 giây và 40 giây, ngưỡng phát hiện là RH%10.
  - Cảm biến khí NH_3 (tổ hợp PEDOT:PSS+rGO+Ag): Độ đáp đạt giá trị 20%, thời gian đáp và phục hồi là 60 giây và 30 giây, ngưỡng phát hiện là 10 ppm
  - Cảm biến khí NH_3 (tổ hợp P3HT+rGO+CNT): Độ đáp đạt giá trị 10%, thời gian đáp và phục hồi là 10 giây và 50 giây, ngưỡng phát hiện dưới 10 ppm. Các thông số này không phụ thuộc vào độ ẩm, độ nhạy tương đối khi đo nồng độ khí NH_3 đạt giá trị 0,05%/ppm.

Mặc dù đạt được những kết quả mới như trên, do khả năng và thời gian có hạn, tôi nhận thấy các nghiên cứu về vật liệu màng tổ hợp polymer dẫn điện kết hợp graphene (rGO và GQD) làm cảm biến nhạy khí còn những hạn chế nhất định. Tiếp theo những kết quả mới này, chúng tôi mong muốn được phát triển hơn nữa trong tương lai, đó là:

- Ứng dụng chấm lượng tử graphene vào trong các vi mạch tích hợp thông minh chứa các cảm biến đa chức năng siêu nhỏ được chế tạo dựa trên nền tảng của polymer dẫn phục vụ giám sát ô nhiễm khí độc trong môi trường, phát hiện độc tố trong thực phẩm và virus gây bệnh nan y trong cơ thể con người.
- Chế tạo các loại linh kiện mới ứng dụng vật liệu này như: siêu tụ điện có khả năng tích trữ năng lượng lớn dùng để thay thế cho các loại pin hoặc ắc quy hiện nay vốn gây ô nhiễm môi trường do chứa các thành phần axit, kim loại độc hại như chì, kẽm, thủy ngân, v.v…

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

[1]. Hoang Thi Thu, Huynh Tran My Hoa, Pham Hoai Phuong, Nguyen Huynh Nhu, Tran Quang Trung, Lam Minh Long and Nguyen Nang Dinh "Investigation of thermal annealing condition on the optical and electrical properties of hybrid silver nanowire/reduced graphene oxide (AgNWS/rGO) films" ***Communications in Physics***, Vol.24, No.3S1 (2014), pp.64-70.

[2]. Lâm Minh Long, Hoàng Thị Thu, Trần Quang Trung, Nguyễn Năng Định, Nghiên cứu tính chất nhạy ẩm của màng nanocomposite graphene-chấm lượng tử (GQDs)/PEDOT-PSS, ***Hội nghị VLCR-KHVL toàn quốc (SPMS) TP.HCM - 11/2015.***

[3]. Lam Minh Long, Nguyen Nang Dinh, Hoang Thi Thu, Huynh Tran My Hoa and Tran Quang Trung, "Synthesis and characterization of Ag/PEDOT:PSS film used for NH_3 selective sensing", ***Communications in Physics***, Vol. 26, No.2 (2016), pp. 173-180.

[4]. Lam Minh Long, Nguyen Nang Dinh, Hoang Thi Thu, Huynh Tri Phong and Tran Quang Trung, "Characterization of Humidity Sensing of Polymeric Graphene-Quantum-Dots composites incorporated with silver nanowires" ***VNU Journal of Science: Mathematics – Physics***,Vol. 33, No. 3 (2017) 52-60.

[5]. Lam Minh Long, Nguyen Nang Dinh, Tran Quang Trung, "Synthesis and Characterization of Polymeric Graphene-Quantum-Dots based Nanocomposites for Humidity Sensing", ***J. Nanomaterials*** Vol. 2016 (2016) Article ID 5849018, 6 pages, doi:10.1155/2016/5849018

[6]. Lam Minh Long, Tran Quang Trung, Vo-Van Truong, Nguyen Nang Dinh, Optical and NH_3 Gas Sensing Properties of Hole-Transport Layers Based on PEDOT:PSS Incorporated with Nano-TiO_2. ***Materials Sciences and Applications,*** Vol. **8** (2017) 663-672.

[7]. Lâm Minh Long, Hoàng Thị Thu, Trần Quang Trung, Nguyễn Năng Định, Nghiên cứu ảnh hưởng của dây nanô bạc trong vật liệu tổ hợp P3HT/GO nhạy khí NH_3, ***Hội nghị VLCR-KHVL toàn quốc (SPMS) Huế - 10/2017.***

[8]. Lâm Minh Long, Hoàng Thị Thu, Trần Quang Trung, Nguyễn Năng Định, So sánh khả năng nhạy khí NH_3 của màng tổ hợp PEDOT:PSS/GO/CNT và P3HT/GO/CNT, ***Hội nghị VLCR-KHVL toàn quốc (SPMS) Huế - 10/2017.***

[9]. Lam Minh Long, Tran Quang Trung, Le Dinh Trong, Nguyen Nang Dinh, Conjugate polymer PEDOT:PSS incorporated with nano-particles used for gas sensing, ***HPU2 J.Sci***. **5** (2007) 78-87.

[10]. Lam Minh Long, Pham Van Trong, Hoang Thi Thu, Tran Quang Trung, Nguyen Nang Dinh, Characterization of structural and NH_3 gas sensing properties of P3HT/rGO/CNT films made by spin-coating, Submitted to ***J.Electronic Materials*** (November, 2017).