

## SO SÁNH KHẢ NĂNG NHẠY KHÍ NH<sub>3</sub> CỦA MÀNG TỔ HỢP PEDOT:PSS/GO/CNT VÀ P3HT/GO/CNT

**Lâm Minh Long<sup>1,3\*</sup>, Hoàng Thị Thu<sup>2</sup>, Trần Quang Trung<sup>2</sup>, Nguyễn Năng Định<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Trường ĐH Công Nghệ, ĐHQG Hà Nội;

<sup>2</sup> Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG TP HCM.

<sup>3</sup> Trường Cao Đẳng Nghề TP HCM, 235 Hoàng Sa, phường Tân Định, Q1, TP HCM;

\*Email: [long101076@gmail.com](mailto:long101076@gmail.com)

### Tóm tắt:

Màng tổ hợp được chế tạo dựa cơ sở các chất bán dẫn loại P như các polymer dẫn PEDOT:PSS và P3HT, chúng được sử dụng như một chất nền để tạo sự kết dính với các thành phần khác trong tổ hợp nanocomposite như GO (Graphite Oxide) và MWCNT (Multiwall carbon nanotube), đây là các thành phần có hoạt tính xúc tác quan trọng trong tổ hợp với chất nền là polymer P3HT và PEDOT:PSS. Qua nghiên cứu và tổng hợp về nanocomposite, chúng tôi đã so sánh tính chất nhạy khí và chọn lọc của các tổ hợp này với nhau.

**Từ khóa:** polymer dẫn điện, nhạy khí, tính chọn lọc, NH<sub>3</sub>.

### GIỚI THIỆU

NH<sub>3</sub> là loại khí rất độc, nó ảnh hưởng rất nghiêm trọng đến sức khỏe con người với nồng độ rất thấp khoảng vài chục ppm. Do đó, việc chọn polymer dẫn dùng để chế tạo cảm biến nhạy khí NH<sub>3</sub> là một sự lựa chọn đầy hứa hẹn để thay thế các chất bán dẫn hoặc các cảm biến khí thông dụng khác. Đã có nhiều báo cáo về khả năng cải thiện tính chọn lọc và ổn định của polymer dẫn điện bằng cách sử dụng các phương pháp mới, chẳng hạn như tổng hợp chúng bằng cách kết hợp với các loại polymer khác [1] hoặc pha tạp thêm các chất xúc tác kim loại [2].

#### **PEDOT:PSS:**

Trong số các polymer dẫn điện, poly (3,4-ethylene dioxythiophene) viết tắt là PEDOT được quan tâm đặc biệt là do tính chất quang, điện và điện hóa vượt trội của nó. Anion PSS polymer hoạt động đồng thời như một dopant acid và một anion bề mặt ổn định sự phân tán của các polymer [3]. Gần đây, nó đã được chứng minh rằng khả năng hấp thụ các phân tử khí như NH<sub>3</sub> [4], cũng như hơi của dung môi hữu cơ hoặc các phân tử nước [5], có thể ảnh hưởng mạnh đến các đặc tính vật lý khác nhau của PEDOT:PSS và các vật liệu tổng hợp có liên quan. Điều này cho thấy một số ứng dụng cơ bản để sử dụng PEDOT:PSS trong các linh kiện cảm biến khí, ví

dụ như: cảm biến độ ẩm, nồng độ cồn, khí độc...

#### **P3HT:**

Trong các vật liệu bán dẫn hiện nay, P3HT được sử dụng rộng rãi như một chất bán dẫn loại p dùng cho pin mặt trời [6] hoặc chế tạo transistor [7,8]. P3HT có tên đầy đủ là Poly(3-hexylthiophene) là vật liệu polymer dẫn dựa trên khung sườn là các vòng thiophene, có các liên kết liên hợp. Nhóm hexyl (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) được đính kèm vào nhằm tăng khả năng hòa tan của polythiopheneme 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 lỗ trống tương đối cao so với các loại polymer dẫn khác ( $\mu_{\text{hole}} \approx 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [9]). Trong thực tế, P3HT được sử dụng để chế tạo cảm biến nhạy khí NH<sub>3</sub> ở dạng điện hóa hoặc transistor màng mỏng (TFT) [10].

### THỰC NGHIỆM

#### **Tổng hợp vật liệu để chế tạo màng nanocomposite P3HT/GO/CNT:**

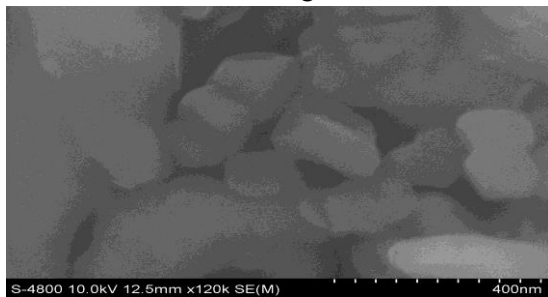
Pha 0,006g bột P3HT có độ tinh khiết 99.99% vào trong 600 $\mu$ l dung dịch GO chứa trong DMF. Sau đó đem khuấy từ 2 giờ ở nhiệt độ phòng để cho các chất trong dung dịch hòa lẫn vào nhau. Trong lúc đó, pha 0,002g MWCNT vào trong

500µl DMF và sau đó đem đánh siêu âm trong 15 phút để CNT phân bố đều trong dung môi. Dùng phương pháp phủ trái trên bề mặt tấm để thủy tinh có diện tích 1x1cm đã được làm sạch bề mặt. Sau đó đặt các mẫu vào lò sấy khô chân không “SPT-200”, chỉnh nhiệt độ tăng dần đến 160°C để khô bề mặt của màng trong 12 giờ. Sau khi làm khô bề mặt màng, chọn ra 2 mẫu cảm biến PEDOT:PSS/GO/CNT và P3HT/GO/CNT có giá trị điện trở gần nhau nhất để thực hiện các phép đo so sánh (Bảng 1).

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### Vật liệu Graphite Oxide (GO):

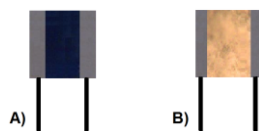
Trong thực nghiệm, GO được tổng hợp bằng phương pháp hóa học, với kích thước cỡ hàng micromet của graphite thông qua phương pháp tách vụn. Do acid sulfuric bị loại bằng cách pha loãng bằng nước cất và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và do đó năng lượng oxy hóa rất yếu, kích thước của graphite bị tách rời do đó chưa đồng đều (hình 1).



Hình 1: Ảnh SEM của GO chứa trong dung môi DMF.

#### Vật liệu tổ hợp nano P3HT/GO/CNT:

Sau khi chế tạo cảm biến P3HT/GO/CNT chúng tôi tiến hành kiểm tra hình thái bề mặt bằng SEM của tổ hợp trước khi tiếp xúc với khí NH<sub>3</sub> như minh họa trên hình 3. Bề dày của màng được xác định bằng thiết bị đo độ dày Veeco Dektak 6M Stylus Profilometer (Khoa Khoa học vật liệu, trường ĐH Khoa học tự nhiên TPHCM). Hình thái đặc trưng bề mặt của màng đã được xác định bằng cách sử dụng hệ đo Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM).

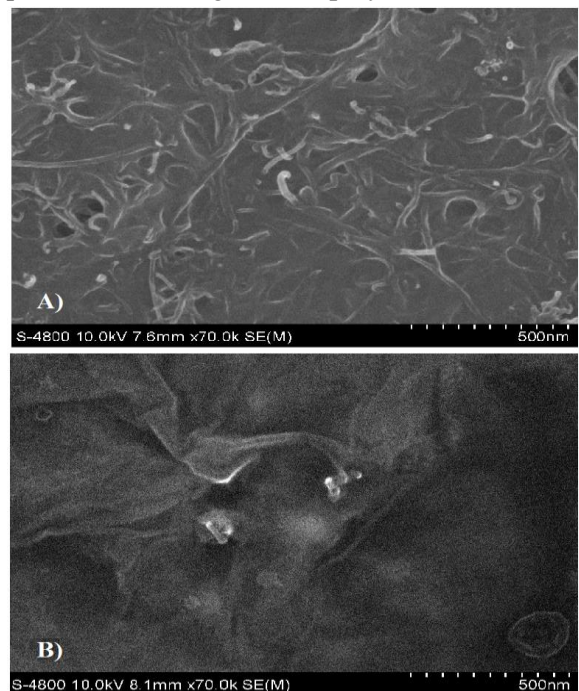


Hình 2: Các mẫu cảm biến được chế tạo với lớp màng PEDOT:PSS/GO/CNT (A) và P3HT/GO/CNT (B)

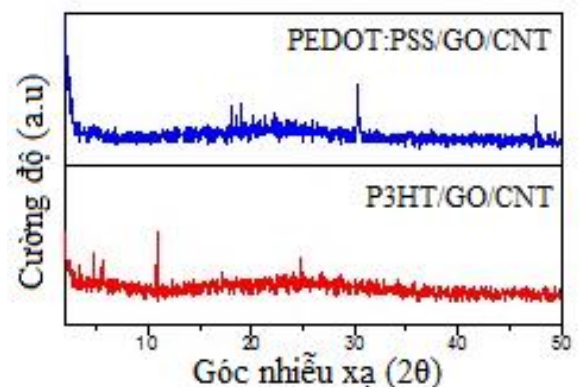
Bảng 1: Giá trị điện trở và độ dày màng của 2 mẫu cảm biến ở nhiệt độ phòng.

Mẫu	Khối lượng CNT (g)	Độ dày màng (nm)	Điện trở (kΩ)	Độ dẫn σ (S/cm)
PEDOT:PSS/GO/CNT	0.002	565	558	0.016
P3HT/GO/CNT	0.002	682	529	0.014

Để kiểm tra sự có mặt của các thành phần vật liệu trong các lớp màng tổ hợp, chúng tôi đã dùng SEM (hình 3) để quan sát hình thái bề mặt và XRD (hình 4) để kiểm tra các đỉnh phổ đặc trưng của cả 2 mẫu tổ hợp. Kết quả cho thấy sự xuất hiện các đỉnh phổ của CNT, GO và chúng phân tán đều trong ma trận polymer.



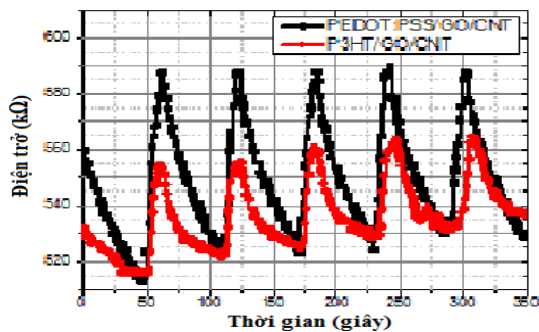
Hình 3: Ảnh SEM bề mặt của lớp màng tổ hợp PEDOT:PSS/GO/CNT (A) và P3HT/GO/CNT (B).



Hình 4: So sánh 2 phổ XRD cho thấy bề mặt lớp màng cảm biến tổ hợp PEDOT:PSS/GO/CNT và

P3HT/GO/CNT đều xuất hiện các đỉnh đại diện của các polymer, GO và CNT.

Quá trình hấp phụ được điều khiển bằng cách đưa khí NH<sub>3</sub> vào, trong khi quá trình giải hấp được thực hiện bằng cách đưa khí khô Ar vào. Lưu lượng khí Argon và NH<sub>3</sub> được điều khiển bởi thiết bị CMQ-V (Azbil Corporation - Japan) có chức năng điều khiển lưu lượng khí đi qua bằng kỹ thuật số có khả năng kiểm soát tỷ lệ dòng chảy với tốc độ cao. Hệ đo khí động bao gồm buồng chứa mẫu có thể tích 10 dm<sup>3</sup>, ống dẫn khí / hơi ẩm và hệ thống các van điện để đóng ngắt, và một buồng thử nghiệm kín được kết nối với bộ DAQ của National Instruments (USA) để thu thập dữ liệu. Máy bơm điều áp có tác dụng cân bằng áp suất của hệ. Khí Ar đóng một vai trò làm khí mang, khí pha loãng và là khí khử. Số chu kỳ đo là 5, lượng khí NH<sub>3</sub> thuần và kể cả hơi ẩm đưa vào buồng là 20 sccm (mL/phút).



**Hình 5:** So sánh khả năng nhạy khí NH<sub>3</sub> của các mẫu cảm biến PEDOT:PSS/GO/CNT và P3HT/GO/CNT ở nhiệt độ phòng với lưu lượng khí vào buồng thử là 20sccm, thời gian hấp phụ là 10 giây, giải hấp là 50 giây.

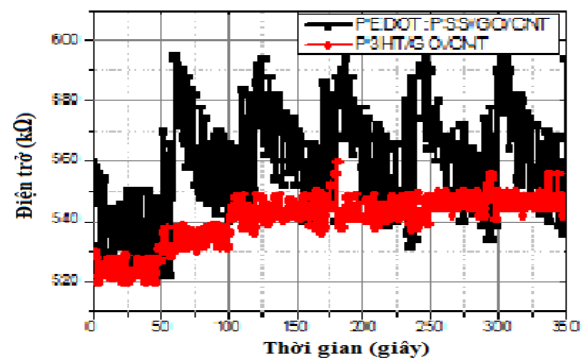
Để so sánh độ nhạy khí của các màng tổ hợp chứa PEDOT:PSS và P3HT, chúng tôi tiến hành đo đối chiếu 2 mẫu cảm biến. Kết quả cho thấy, tín hiệu đáp ứng với NH<sub>3</sub> của cả 2 mẫu hầu như xuất hiện ngay lập tức mặc dù chúng tôi cài đặt thời gian hấp phụ của cả 2 mẫu là 10 giây (hình 5). Ta có thể xác định độ đáp ứng S cho cả 2 mẫu cảm biến theo công thức như sau:

$$S(\%) = (R - R_0) / R_0$$

Với R<sub>0</sub> là giá trị điện trở ban đầu, R là giá trị cực đại đo được trong quá trình nhạy khí. Độ đáp ứng S của vật liệu PEDOT:PSS/GO/CNT là ~13.4%, trong khi đó của vật liệu P3HT/GO/CNT là 10.5%.

Do cơ chế nhạy khí của màng nanocomposite khi các phân tử khí NH<sub>3</sub> được hấp phụ vật lý trên bề mặt màng sẽ tương tác với các lỗ trống dẫn đến sự gia tăng electron và tăng cường tính chất định xứ của chúng trong các màng nanocomposite. Chúng tôi cho rằng các hạt tải di chuyển nhanh theo hướng liên hợp nhưng bị suy giảm sau khi vận chuyển chuỗi liên hợp của polymer. Do đó khi tiếp xúc với khí NH<sub>3</sub> đã gây ra những thay đổi về thông số của màng và do đó làm ảnh hưởng đến sự trao đổi của chuỗi liên hợp. Tuy nhiên, các chất khí như NH<sub>3</sub> cũng có thể làm thay đổi giá trị điện trở màng khi các bẫy điện tích (tức là tạo ra hoặc điền đầy các trạng thái cục bộ bên trong mức năng lượng gần với điện tích chuyển động) được hình thành trên bề mặt các lớp màng tổ hợp, thậm chí trong trường hợp này còn được gọi là bán dẫn pha tạp loại p.

Vật liệu CNT được đưa vào trong cả 2 mẫu tổ hợp có tác dụng tạo cầu nối dẫn điện giữa các màng GO và chuỗi polymer.



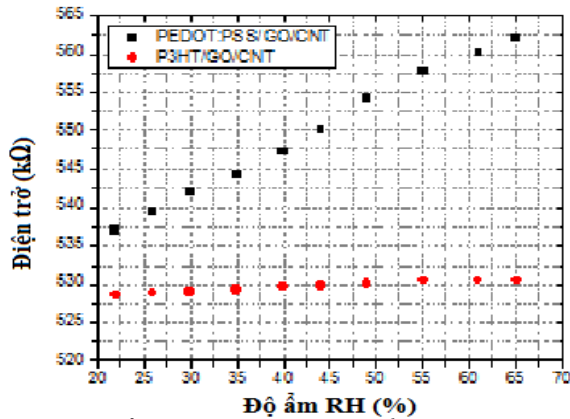
**Hình 6:** So sánh mẫu PEDOT:PSS/GO/CNT và P3HT/GO/CNT khi đo nhạy ẩm với lưu lượng hơi ẩm vào buồng thử là 20sccm, thời gian hấp phụ là 10 giây, giải hấp là 50 giây.

Đối chiếu 2 mẫu với nhau cho thấy mẫu chứa PEDOT:PSS có độ nhạy NH<sub>3</sub> cao hơn mẫu chứa P3HT, tuy nhiên khi đo nhạy ẩm với các thông số, giá trị cài đặt tương tự như khi đo nhạy khí NH<sub>3</sub>, chúng tôi nhận thấy rằng mẫu tổ hợp chứa P3HT không nhạy với hơi ẩm (hình 6), điều này chứng tỏ khả năng chọn lọc tốt tương tự như mẫu cảm biến sử dụng P3HT đã được báo cáo trước đó [10].

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 âm độ chuẩn EPA-2TH (USA) để theo dõi sự thay đổi của độ ẩm trong buồng thử. Kết quả khảo sát cho thấy khi độ ẩm thay đổi thì giá trị điện trở màng P3HT/GO/CNT ít bị ảnh hưởng hơn so với màng PEDOT:PSS/GO/CNT (hình 7).



Hình 7: Đồ thị so sánh sự thay đổi giá trị điện trở cảm biến PEDOT:PSS/GO/CNT và P3HT/GO/CNT theo độ ẩm.

### KẾT LUẬN

Chúng tôi đã nghiên cứu và so sánh phản ứng nhạy khí của màng PEDOT:PSS/GO/CNT và P3HT/GO/CNT. Mẫu tổ hợp chứa P3HT cho thấy khả năng nhạy khí NH<sub>3</sub> thấp hơn so với mẫu tổ hợp chứa PEDOT:PSS, tuy nhiên ít chịu ảnh hưởng bởi hơi ẩm, điều này rất có ích cho việc chế tạo các cảm biến có độ nhạy khí NH<sub>3</sub> và khả năng lọc lựa tốt.

### Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn trường Đại học Công nghệ (ĐHQG HN) và bộ môn Vật lý chất rắn, Đại học Khoa học Tự nhiên TP.HCM đã tạo điều kiện thuận lợi cho Nhóm thực hiện công trình nghiên cứu này.

### Tài liệu tham khảo

1. T. Tonosaki, T.Oho, K. Isomura, K. Ogura, J. Electroanal. Chem, 20(2002), 89
2. Z. F. Li, F. D. Blum, M. F. Bertino, C. S. Kim, Sens. Actuators B, 161,(2012), 390
3. Ouyang J, Xu Q, Chu C-W, Yang Y, Li G, Shinar J. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. Polymer. 2004;45:8443–50.
4. Jian J, Guo X, Lin L, Cai Q, Cheng J, Li J. Gas-sensing characteristics of

- dielectrophoretically assembled composite film of oxygen plasma-treated SWCNTs and PEDOT/PSS polymer. Sensor Actuator B. 2013;178:279 – 88.
5. Saxena K, Nanda O, Gupta N, Kumar P, Jain VK. Humidity sensing response of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) and its nanocomposites. Environmental Science and Engineering: Physics of Semiconductor Devices; 2014. p. 417 –9. doi:10.1007/978-3-319-03002-9\_104.
6. Dang, M.T.; Wantz, G.; Bejbouji, H.; Urien, M.; Dautel, O.J.; Vignau, L.; Hirsch, L. Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: Role of the casting solvent. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2011, 95, 3408–3418.
7. Arias, A.C.; MacKenzie, J.D.; McCulloch, I.; Rivnay, J.; Salleo, A. Materials and applications for large area electronics: Solution-based approaches. Chem. Rev. 2010, 110, 3–24.
8. Zhou, J.; Yang, K.; Zhou, J.; Liu, Y.; Peng, J.; Cao, Y. Poly(3-hexylthiophene) Thin-film transistors with dual insulator layers. Jpn. J. Appl. Phys. 2007, 46, 913–916.
9. Derek M. Stevens et al. (2009), “Enhancement of the Morphology and Open Circuit Voltage in Bilayer Polymer/Fullerene Solar Cells”, Physical Chemistry C, 113 (26), 11408-11415.
10. Marco R.Cavallari, Jose E.E. Izquierdo, Guiherme S.Braga, Ely A.T. Dirani, Marcelo A. Pereira-da-Silva, Estrella F.G. Rodriguez and Fernando J.Fonseca, “Enhanced Sensitivity of Gas Sensor Based on Poly(3-hexylthiophene) Thin-Film Transistors for Disease Diagnosis and Environment Monitoring”, Sensors 2015, 15, 9592-9609.
11. Eduardo H.L. Falcao, Richard G. Blair, Julia J. Mack, Lisa M. Viculis, Chai-Won Kwon, Michael Bendikov, Richard B. Kaner, Bruce S. Dunn, Fred Wudl, “Microwave exfoliation of a graphite intercalation compound”, Letters to the Editor / Carbon. 2007, 45, 1364-1369.