

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA DÂY NANO BẠC TRONG VẬT LIỆU TỔ HỢP P3HT/GO NHẠY KHÍ NH₃

Lâm Minh Long^{1,3*}, Hoàng Thị Thu², Trần Quang Trung², Nguyễn Năng Định¹

¹ Trường ĐH Công Nghệ, ĐHQG Hà Nội;

² Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG TP HCM;

³ Trường Cao Đẳng Nghề TP HCM, 235 Hoàng Sa, phường Tân Định, Q1, TP HCM.

*Email: long101076@gmail.com

Tóm tắt:

Sử dụng phương pháp hóa dung dịch, vật liệu tổ hợp nano dưới dạng màng được chế tạo ra từ polymer dẫn điện P3HT kết hợp ôxit graphite và dây nano bạc (P3HT/GO/Ag NW). Độ nhạy khí của vật liệu P3HT/GO/Ag NW được điều chỉnh bằng cách thay đổi độ dày của màng. Khảo sát hình thái học bề mặt và tính chất nhạy khí của màng tổ hợp trên cho thấy tiếp xúc giữa dây nano bạc với các khối GO trong polymer đóng vai trò cầu dẫn hạt tải sinh ra trong quá trình hấp phụ khí. Điều này làm tăng độ nhạy của cảm biến khí NH₃ trên cơ sở màng tổ hợp P3HT/GO/Ag NW đáp ứng yêu cầu giám sát lượng khí này dư thừa trong môi trường với nồng độ trong dải 10÷100 ppm.

Từ khóa: Tổ hợp nanocomposite, độ nhạy khí, tính chất điện, NH₃

GIỚI THIỆU

Theo các nhà nghiên cứu, các chất hữu cơ trong quá trình phân hủy tạo ra tổng hợp các loại khí độc hại như NH₃, H₂S..., những loại khí này có mùi rất khó chịu và gây ra những ảnh hưởng xấu đến sức khỏe. Do đó, việc chọn polymer dẫn dùng để chế tạo cảm biến nhạy khí 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 của chúng trong các hình thức cấu trúc nano [1], hoặc bằng cách bổ sung các chất xúc tác kim loại [2] và bằng cách kết hợp với các loại polymer khác [3].

Graphite Oxide (GO):

GO là sản phẩm thu được từ quá trình oxi hóa graphite đã tách lớp bởi các chất có tính oxi hóa và các axit mạnh, trên bề mặt và mép của các đơn lớp của graphite lúc này được gắn thêm các nhóm chức chứa oxi. GO là vật liệu dẫn điện rất kém, tuy nhiên khả năng dẫn điện sẽ được hồi phục dần thông qua quá trình khử GO nhờ các chất hoá học (hydrazine, dimethylhydrazine...),

tác nhân khử nhiệt hoặc tác động của tia tử ngoại [4,5,6].

P3HT:

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) với hầu hết cấu trúc head-to-tail, là chất bán dẫn loại p, nó có thể được chế tạo bằng 2 phương pháp: Mc Cullough [7] hoặc dựa trên sự hoạt hóa của 2,5-dibromo-3-hexylthiophene gọi là phương pháp Rieke-zinc.

Vài nghiên cứu đã chỉ ra rằng vật liệu P3HT nếu được ủ nhiệt sẽ hình thành cấu trúc bán tinh thể. P3HT cũng như các loại polymer khác đều có sự mở rộng phân bố khối lượng phân tử, trong đó phần có khối lượng nhẹ hơn đóng vai trò như chất keo gắn kết giữa các domain tinh thể.

THỰC NGHIỆM

Tổng hợp vật liệu để chế tạo màng nanocomposite P3HT/GO/Ag NW:

Pha 0,006g bột P3HT có độ tinh khiết 99.99% vào trong 600μl dung dịch GO chứa trong dung môi 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, dùng 500μl dung dịch Ag NW đem đánh siêu âm trong 10 phút để Ag NW phân bố đều trong dung dịch.

Để so sánh hiệu quả giữa 2 mẫu cảm biến sử dụng vật liệu tổ hợp P3HT/GO có và không

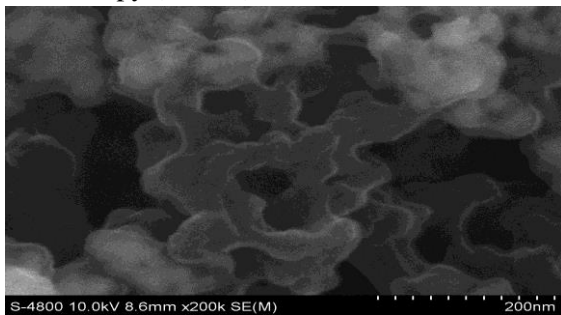
chứa dây nano bạc thì sau khi khuấy từ xong dung dịch chứa tổ hợp P3HT và GO, chúng tôi chia đều ra làm 2 phần (mỗi phần tương ứng 300 μ l) và chế tạo các mẫu tương ứng theo thứ tự là mẫu 1 có pha dây nano bạc (P3HT/GO/Ag NW) và mẫu 2 vẫn giữ nguyên (P3HT/GO), Tiếp tục đem rung siêu âm cả 2 mẫu sao cho các chất trong tổ hợp phân bố đều dung dịch vừa tạo để chuẩn bị tạo màng.

Dùng phương pháp phủ trải trên bề mặt đế 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 180°C để làm khô bề mặt của màng trong 8 giờ. Các mẫu 1 và 2 được chế tạo sao cho chúng có giá trị điện trở gần tương đương nhau để đối chứng (xem bảng 1).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Vật liệu tổ hợp nano P3HT/GO/Ag NW:

Sau khi chế tạo, chúng tôi tiến hành kiểm tra độ dày màng của sensor 1 là 410 nm và sensor 2 là 620 nm được xác định bằng thiết bị Veeco Dektak 6M Stylus Profilometer. Hình thái đặc trưng bề mặt của màng đã được bằng cách sử dụng hệ đo Emission Scanning Electron Microscopy (Hình 2).



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

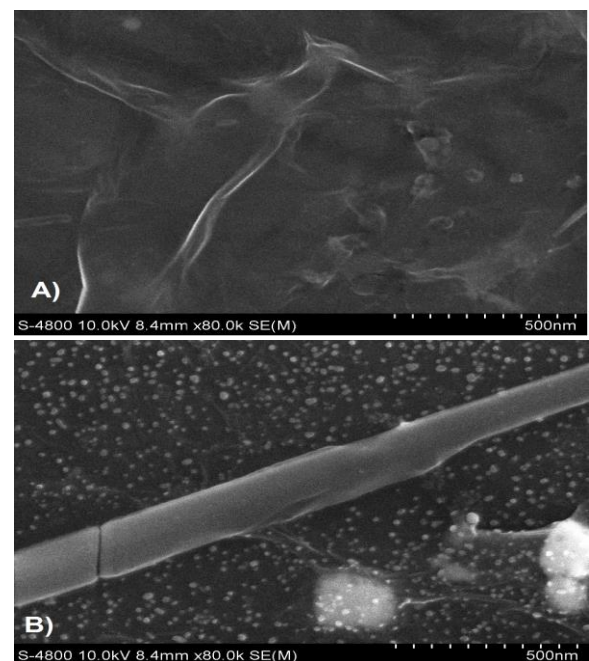
Bảng 1: Giá trị điện trở và độ dày màng của 2 mẫu cảm biến ở nhiệt độ phòng.

Mẫu	Lượng Ag NW (μ L)	Độ dày màng, d (nm)	Điện trở màng, R (k Ω)
1	10	410	7.40
2	0	620	7.53

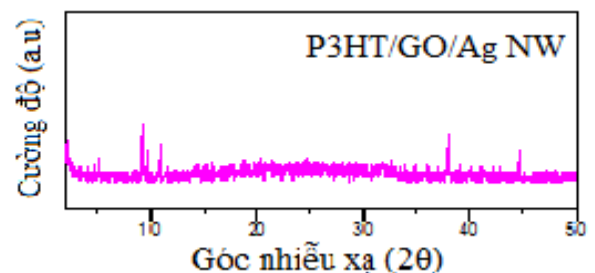
Hệ đo khí động bao gồm một buồng chứa mẫu có thể tích 10 dm³, ống dẫn khí và hệ thống các van điện để đóng ngắt, và một buồng thử

nghiệm kín được kết nối với máy tính thông qua bộ thu thập dữ liệu DAQ của National Instruments (USA) để vận hành và lưu trữ dữ liệu. Máy bơm điều áp có tác dụng cân bằng áp suất của hệ. Lượng khí NH₃ đưa vào buồng là 20 sccm.

Để kiểm tra sự hiện diện của các thành phần của tổ hợp vật liệu P3HT/GO/Ag NW, chúng tôi tiến hành dùng phương pháp chụp SEM (hình 2B) và XRD (hình 3) để kiểm tra hình thái bề mặt của các mẫu. Kết quả cho thấy các thành phần như Ag NW và GO phân tán đều trong ma trận P3HT.



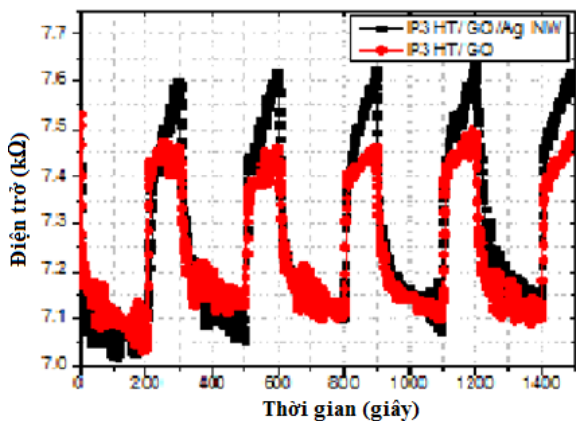
Hình 2: Ảnh SEM cho thấy bề mặt lớp màng cảm biến phủ P3HT/GO (hình A) và sự hiện diện của dây nano bạc trên bề mặt của lớp màng cảm biến P3HT/GO (hình B).



Hình 3: Phổ XRD cho thấy bề mặt lớp màng cảm biến phủ P3HT/GO/Ag NW xuất hiện các đỉnh đặc trưng của Ag NW và GO.

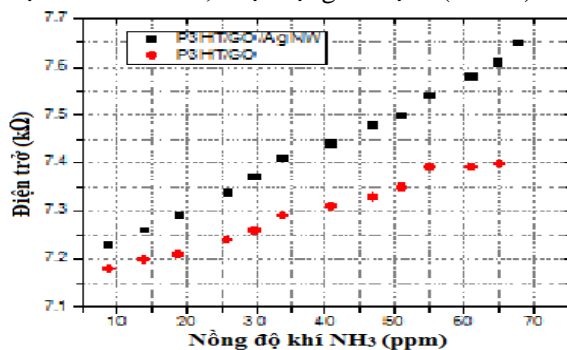
Khảo sát tính nhạy khí NH₃ của tổ hợp nanocomposite P3HT/GO/Ag NW:

Để khảo sát độ nhạy khí, độ phân giải cũng như tính ổn định cũng như độ chọn lọc của cảm biến P3HT/GO/Ag NW trong điều kiện nhiệt độ phòng (25°C) và đồng thời có độ ẩm môi trường xung quanh là 63%. Lượng khí argon thổi vào buồng để làm khô mẫu có thể tích 10 dm³ trong vòng 200 giây (quá trình giải hấp) và sau đó khí NH₃ thổi trực tiếp vào buồng chứa mẫu trong vòng 100 giây với tốc độ thổi khí là 20sccm (quá trình hấp phụ) được trình bày trên hình 4.



Hình 4: Đồ thị biểu diễn khả năng nhạy khí NH₃ của các mẫu cảm biến P3HT/GO/Ag NW và P3HT/GO khi thử cả 2 mẫu ở nhiệt độ phòng với lưu lượng khí vào buồng là 20sccm.

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 NH₃ với các nồng độ khác nhau cho mẫu cảm biến 1 và 2. Kết quả cho thấy, mẫu 1 đạt được hiệu suất cao hơn, hoạt động ổn định (hình 5).



Hình 5: Đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị điện trở cảm biến P3HT/GO/Ag NW (mẫu 1) và P3HT/GO (mẫu 2) theo nồng độ khí thử NH₃.

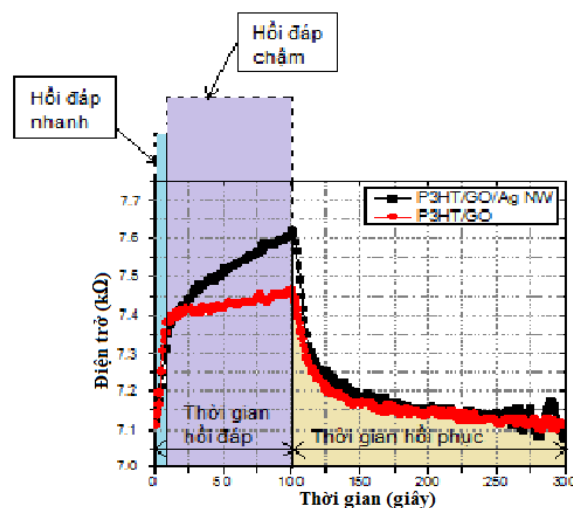
Dựa vào đồ thị hình 5 cho thấy, khi tiếp xúc với nồng độ khí NH₃ tăng dần, giá trị điện trở của các màng sẽ thay đổi, điều này được giải thích là do cơ chế của quá trình nhạy khí của màng nanocomposite khi các phân tử khí NH₃ được

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/GO/Ag NW và tăng cường tính chất định xứ của chúng trong màng nanocomposite. Điều này làm tăng giá trị điện trở của màng nanocomposite khi nồng độ khí NH₃ 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/GO.

So sánh khả năng nhạy khí của tổ hợp P3HT/GO/Ag NW và P3HT/GO có thể được giải thích như sau: đường hồi đáp của cảm biến khí NH₃ (hình 6) 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 oxi...). Cũng theo hình 6, ta có thể xác định độ đáp ứng S cho cả 2 mẫu cảm biến theo công thức như sau:

$$S(\%) = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\min}}$$

Với mẫu P3HT/GO/Ag NW có độ đáp ứng là 7.04% cao hơn gần 1,5 lần so với mẫu P3HT/GO chỉ có 4.92%.



Hình 6: Giản đồ đường hồi đáp nhanh và hồi đáp chậm của 2 mẫu cảm biến có và không có pha tạp dây nano Ag.

Dây nano Ag được pha tạp trong ma trận P3HT/GO đóng vai trò làm cầu nối giúp hạn chế các khuyết tật, khoảng trống của màng nanocomposite từ đó giảm vùng mạng liên kết mạnh và tăng vùng liên kết yếu. Kết quả dẫn đến là thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục của cảm

biến giảm, độ nhạy và thời gian hồi phục của cảm biến. Qua khảo sát trên cho thấy cấu trúc của cảm biến 1 (P3HT/GO/Ag NW) có hiệu quả hơn cấu trúc của cảm biến 2 (P3HT/GO).

Kết hợp giảm độ đường hồi đáp cùng kết quả khảo sát, ta có thể nhận thấy khi pha tạp 1 lượng nhỏ dây nano Ag vào tổ hợp P3HT/GO, độ nhạy của cảm biến có sự thay đổi đáng kể, tuy nhiên nếu pha tạp dây nano Ag nhiều quá sẽ làm giảm độ nhạy của cảm biến. Nguyên nhân của hiện tượng trên là do ban đầu các mảng graphite oxide gồm nhiều mảng riêng lẻ chồng chập lên nhau dẫn đến độ dẫn kém, có những mảng tín hiệu thu được do hấp phụ khí NH₃ không được hoặc truyền đi rất ít. Khi dây nano Ag được pha tạp một lượng rất nhỏ sẽ kết nối những mảng riêng lẻ này lại làm tăng độ dẫn của màng nanocomposite dẫn đến tăng độ nhạy của cảm biến. Tuy nhiên khi tăng nồng độ dây nano Ag lên đến một mức nào đó sẽ làm mật độ dây nano Ag trên bề mặt màng nanocomposite tăng lên quá mức, cản trở sự hấp phụ các phân tử khí NH₃ của màng, kết quả là giảm độ nhạy của cảm biến. Tóm lại, dây nano Ag không đóng vai trò nhạy khí trong cảm biến mà chỉ thực hiện nhiệm vụ cầu nối dẫn điện giữa các mảng GO trong ma trận polymer P3HT.

Phản ứng động học của cảm biến thay đổi khi NH₃ được đưa vào buồng ở nhiệt độ phòng, nó phụ thuộc một cách tích cực vào các phân tử nhạy khí trên lớp màng nanocomposite được thể hiện như trong hình 4. Dựa vào tài liệu [8] cho thấy rằng các tính chất nhạy khí của màng P3HT là tốt nhất trong phạm vi 1 đến 10000ppm của chất khí cần phân tích. Cũng theo tài liệu [8] giải thích rằng: các hạt tải di chuyển nhanh theo hướng liên hợp nhưng bị suy giảm sau khi vận chuyển chuỗi liên hợp. Do đó khi tiếp xúc với khí NH₃ 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. Chúng tôi cho rằng bề mặt khá dày của màng nanocomposite P3HT/GO còn chứa một lượng phân tử khí NH₃ nằm trong các hốc chưa được giải hấp hết, điều đó khiến cho quá trình hấp phụ khí NH₃ kém hơn so với màng tổ hợp có chứa dây nano Ag, điều này có thể giải thích là do có sự liên quan của dây nano Ag đã dẫn đến sự thay đổi trong

cơ chế hấp phụ và giải hấp các phân tử khí NH₃ đạt hiệu quả hơn do bề dày của màng mỏng hơn.

KẾT LUẬN

Tổ hợp polymer (P3HT) và Graphite Oxide (GO) kết hợp với dây nano Ag được chế tạo bằng phương pháp phủ trải trên đế thủy tinh. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của Ag NW trong màng nanocomposite làm tăng khả năng nhạy khí NH₃, đồng thời làm màng tổ hợp mỏng hơn so với màng P3HT/GO, điều này giúp cho khả năng nhạy khí của màng tốt hơn.

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. A. Macagnano, E. Zampetti, S.Pantalei, F.De. Cesare, A. Bearzotti, K.C. Persaud, *Thin Solid Films* 520 (2011) 978
2. Z. F. Li, F. D. Blum, M. F. Bertino, C. S. Kim, *Sens. Actuators B*, 161,(2012), 390
3. T. Tonosaki, T.Oho, K. Isomura, K. Ogura, *J. Electroanal. Chem*,20(2002), 89
4. Sungjin Park and Rodney S. Ruoff (2009), "Chemical methods for the production of graphenes", *Nature nanotechnology Advance online Publication*, pp. 1-8.
5. Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, and Rodney S. Ruoff (2010), *Adv. Mater.*, 22, pp 3906-3924.
6. Basu S., Bhattacharyya P. (2012), "Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 173, pp 1-21.
7. McCullough, R.D., Jayaraman, M., and Anderson, D.L., "Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes)", *J.Org. Chem.*, 58, pp. 904-912 (1993).
8. Marco R.Cavallari et al. (2015), "Enhanced Sensitivity of Gas Sensor Based on Poly(3-hexylthiophene) Thin-Film Transistors for Disease Diagnosis and Environment Monitoring", *Sensors* 2015, 15, pp 9592-9609.