

UBND TỈNH NINH BÌNH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

**BÁO CÁO ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT
MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU GRAPHEN Ô XÍT
DẠNG KHỬ (rGO)**

Chủ nhiệm đề tài : ThS. PHẠM THỊ NGÀ

Đơn vị: TT THƯ VIỆN – THIẾT BỊ

NINH BÌNH, 2020

**UBND TỈNH NINH BÌNH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ**

**BÁO CÁO ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT
MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU GRAPHEN Ô XÍT
DẠNG KHỬ (rGO)**

Chủ nhiệm đề tài : ThS. PHẠM THỊ NGÀ – TT TVTB

Thành viên: ThS. ĐỖ QUANG ĐẠT - TTTVTB

**ThS. NGUYỄN THỊ LAN PHƯƠNG -
TRƯỜNG PTTHSP TRÀNG AN**

ThS. VÕ THỊ LAN PHƯƠNG – KTN

ThS. HÀ THỊ HƯƠNG – KTN

NINH BÌNH, 2020

MỤC LỤC

MỤC LỤC	i
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT	iii
DANH MỤC CÁC BẢNG	iv
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	v
MỞ ĐẦU	1
1. LÝ DO CHỌN ĐỀ TÀI	1
2. MỤC ĐÍCH NGHIÊN CỨU	1
3. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU	2
3.1. Đối tượng nghiên cứu:	2
3.2. Phạm vi nghiên cứu:	2
4. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	2
5. ĐÓNG GÓP MỚI CỦA ĐỀ TÀI	2
6. KẾT CẤU CỦA ĐỀ TÀI	3
Chương 1. TỔNG QUAN	4
1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU rGO	4
1.1.1. Vật liệu Graphen	4
1.1.2. Vật liệu Graphen ô xít	6
1.1.3. Vật liệu Graphen ô xít dạng khử (rGO)	8
1.1.4. Cơ chế tạo thành rGO từ Graphit	9
1.2. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VỀ VẬT LIỆU rGO	13
Chương 2. THỰC NGHIỆM	16
2.1. CHẾ TẠO VẬT LIỆU rGO VÀ CÁC TỔ HỢP CỦA NÓ VỚI CÁC Ô XÍT KIM LOẠI BÁN DẪN	16
2.1.1. Chế tạo vật liệu rGO	16
2.1.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp rGO/WO ₃	18
2.2. KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU	18
2.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	18
2.2.2. Phương pháp phổ Raman	19
2.2.3. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)	19
2.2.4. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD)	19

2.2.5. Phương pháp phổ Tử ngoại – Khả kiến (UV – Vis).....	19
2.3. CHẾ TẠO CẢM BIẾN VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CẢM BIẾN KHÍ.....	19
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	21
3.1. KẾT QUẢ CHẾ TẠO VẬT LIỆU rGO	21
3.1.1. Kết quả ảnh SEM.....	21
3.1.2. Kết quả phổ tán xạ Raman.....	23
3.1.3. Kết quả phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)	25
3.1.4. Kết quả phổ UV - Vis	26
3.2. KẾT QUẢ CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CẢM BIẾN KHÍ CỦA TỔ HỢP rGO/WO ₃	27
3.2.1. Kết quả ảnh SEM.....	28
3.2.2. Kết quả phổ XRD.....	28
3.2.3. Kết quả phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	29
3.2.4. Kết quả phổ tán xạ Raman.....	30
3.2.5. Kết quả đo nhạy khí.....	31
KẾT LUẬN	34
CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN NỘI DUNG CỦA ĐỀ TÀI	35
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO	36

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT

TT	Ký hiệu	Viết tắt Tên tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
1.	<i>rGO</i>	<i>Reduced Graphen Oxide</i>	Graphen ô xít dạng khử
2.	<i>GO</i>	<i>Graphen Oxide</i>	Graphen ô xít
3.	<i>GP</i>	<i>Graphen</i>	Graphen nguyên bản
4.	<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Microscope</i>	Kính hiển vi điện tử quét
5.	<i>UV-Vis</i>	<i>Ultraviolet – Visible</i>	Phổ tử ngoại – khả kiến
6.	<i>FTIR</i>	<i>Fourrier Transformation</i> <i>InfraRed</i>	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
7.	<i>XRD</i>	<i>X-ray diffraction</i>	Nhiễu xạ tia X
8.	<i>rpm</i>	<i>Revolutions per minute</i>	Vòng quay/ phút
9.	<i>AO</i>	<i>Atomic orbital</i>	Orbital nguyên tử
10.	<i>ads</i>	<i>Adsorption</i>	Hấp phụ
11.	<i>abs</i>	<i>Absorption</i>	Hấp thụ
12.	<i>C</i>	<i>Concentration</i>	Nồng độ
13.	<i>ppm</i>	<i>Parts per million</i>	Một phần triệu
14.	λ_{exc}		Bước sóng kích thích
15.	<i>2D</i>	<i>Two dimensional</i>	Hai chiều
16.	<i>AA</i>	<i>Acid Ascorbic</i>	Ascorbic axit
17.	R_a		Điện trở đo trong không khí
18.	R_g		Điện trở đo trong khí thử
19.	τ_{res}		Thời gian đáp ứng
20.	τ_{rec}		Thời gian hồi phục

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Tính chất vật lý của đơn lớp Graphen ở nhiệt độ phòng	5
Bảng 1.2. Vai trò các tiền chất trong chế tạo rGO	9
Bảng 3.1. Tỷ lệ cường độ D band, G band (I_D/I_G), vị trí mũi 2D trong GO và các mẫu rGO.....	21

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cấu trúc 2 chiều của Graphen	4
Hình 1.2. Trạng thái lai hóa sp^2 của nguyên tử Cacbon (a, b) và liên kết σ , liên kết π trong Graphen (c)	5
Hình 1.3. Cấu trúc của Graphen ô xít	7
Hình 1.4. Cấu trúc của GO, rGO và Graphen nguyên bản (GP)	8
Hình 1.5. Sơ đồ chuyển đổi Graphit thành GO với hình ảnh vi mô tương ứng ở mỗi giai đoạn.....	10
Hình 1.6 Sự chuyển đổi GO gây ra bởi phản ứng với nước	11
Hình 1.7. Cơ chế khử hóa học Graphen ô xít bằng axit L-ascorbic.....	12
Hình 2.1. Quy trình chế tạo GO bằng phương pháp Hummers cải biên.....	13
Hình 2.2. Sơ đồ thủy nhiệt chế tạo rGO từ GO.....	13
Hình 2.3. Sơ đồ chế tạo vật liệu tổ hợp nano rGO/ WO_3 bằng phương pháp thủy nhiệt.....	14
Hình 2.4. Sơ đồ chế tạo cảm biến bằng phương pháp nhỏ phủ	16
Hình 3.1. Ảnh SEM của vật liệu GO.	17
Hình 3.2. Ảnh SEM của vật liệu rGO chế tạo tại nhiệt độ 120°C	18
Hình 3.3. Ảnh SEM của vật liệu rGO chế tạo tại nhiệt độ 150°C	18
Hình 3.4. Ảnh SEM của vật liệu rGO chế tạo tại nhiệt độ 180°C	19
Hình 3.5. Phổ tán xạ Raman của vật liệu rGO chế tạo các nhiệt độ khác nhau.	20
Hình 3.6. Phổ FTIR của vật liệu rGO chế tạo các nhiệt độ khác nhau.	22
Hình 3.7. Phổ UV-Vis của vật liệu GO và rGO chế tạo các nhiệt độ khác nhau.....	23
Hình 3.8. Ảnh SEM của vật liệu rGO/ WO_3	28
Hình 3.9. Phổ XRD của vật liệu rGO/ WO_3	29
Hình 3.10. Phổ FTIR của vật liệu rGO/ WO_3	30
Hình 3.11. Phổ Raman của vật liệu rGO/ WO_3	30
Hình 3.12. Sự đáp ứng khí SO_2 theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau.....	32
Hình 3.13. Độ đáp ứng của cảm biến tại các nhiệt độ thay đổi theo nồng độ khí SO_2	32
Hình 3.14. Thời gian đáp ứng (a) và thời gian hồi phục (b) của cảm biến tại các nhiệt độ	33

THÔNG TIN CHUNG VỀ ĐỀ TÀI

+ Tên đề tài: **Nghiên cứu chế tạo và khảo sát một số tính chất của vật liệu Graphen ô xít dạng khử (rGO)**

+ Lĩnh vực nghiên cứu: Tự nhiên

+ Thời gian thực hiện: Từ tháng 9 năm 2019 đến tháng 5 năm 2020

+ Chủ nhiệm đề tài: **ThS. Phạm Thị Ngà**

Đơn vị công tác: Trung tâm Thư viện – Thiết bị

+ Các thành viên tham gia:

TT	Họ và tên	Học vị	Chức vụ	Chuyên ngành	Đơn vị công tác
1	Đỗ Quang Đạt	Thạc sĩ	Tổ trưởng TB	Khoa học vật liệu	TTTTVTB
2	Nguyễn Thị Lan Phương	Thạc sĩ	Giảng viên	Vật lý	Trường PTTHSP Trảng An
3	Võ Thị Lan Phương	Thạc sĩ	Giảng viên	Vật lý	Khoa Tự nhiên
4	Hà Thị Hương	Thạc sĩ	Giảng viên	Hóa học	Khoa Tự nhiên

MỞ ĐẦU

1. LÝ DO CHỌN ĐỀ TÀI

Ngày nay, đa dạng các loại vật liệu nano đang được giới nghiên cứu quan tâm như : Các ô xít kim loại bán dẫn, các hạt nano kim loại, vật liệu Cacbon... Trong đó, Graphen – một loại cấu trúc của vật liệu Cacbon đã được đầu tư nghiên cứu mạnh mẽ cho các ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau (cảm biến, xúc tác, điện hóa...), tuy vậy, vẫn còn những thách thức về mặt công nghệ chế tạo vật liệu này cho từng ứng dụng cụ thể. Ngoài ra, nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu GO và rGO sẽ là tiền đề để có thể thực hiện các hướng nghiên cứu tiếp theo về tổ hợp của nó với các vật liệu có cấu trúc nano khác tại trường Đại học Hoa Lư.

Trong đề xuất này, chúng tôi sử dụng phương pháp Hummers cải biên kết hợp thủy nhiệt để chế tạo vật liệu rGO, các phương pháp này phù hợp với các thiết bị, dụng cụ có sẵn tại các phòng thí nghiệm trường Đại học Hoa Lư. Mặt khác, khai thác và sử dụng các trang thiết bị này góp phần nâng cao kỹ năng nghiên cứu thực nghiệm của các thành viên trong nhóm nghiên cứu, đặc biệt là về khoa học và công nghệ vật liệu nano.

Từ những yêu cầu thực tiễn trên, và từ thực trạng các thiết bị hiện có tại phòng thí nghiệm nhà trường, chúng tôi lựa chọn hướng nghiên cứu “*Nghiên cứu chế tạo và khảo sát một số tính chất của vật liệu Graphen ô xít dạng khử (rGO)*”.

2. MỤC ĐÍCH NGHIÊN CỨU

(i) Nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu rGO bằng phương pháp Hummers cải biên kết hợp thủy nhiệt.

(ii) Thử nghiệm chế tạo tổ hợp lai giữa rGO và ô xít kim loại bán dẫn, đồng thời khảo sát, đánh giá khả năng ứng dụng của các tổ hợp vật liệu đó trong cảm biến khí.

3. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU

3.1. Đối tượng nghiên cứu:

- Vật liệu rGO.
- Phương pháp chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu rGO.

3.2. Phạm vi nghiên cứu:

- Vật liệu rGO được tổng hợp ở các điều kiện khác nhau.
- Các phép đo khảo sát tính chất của vật liệu: hình thái, tính chất.

4. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Đề tài được thực hiện bằng phương pháp thực nghiệm kết hợp với nghiên cứu lý thuyết. Trong đó, nghiên cứu lý thuyết chúng tôi dựa trên hệ thống các công trình nghiên cứu đã được công bố về vật liệu rGO. Nghiên cứu thực nghiệm: Chúng tôi sử dụng phương pháp Hummers cải biên kết hợp thủy nhiệt để tổng hợp vật liệu rGO và tổ hợp của nó với ô xít kim loại bán dẫn (WO_3). Hình thái, cấu trúc của vật liệu rGO và các tổ hợp của nó với các ô xít kim loại bán dẫn được khảo sát bằng: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phép đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phép đo phổ tán xạ Raman và phép đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tử ngoại - khả kiến (UV – Vis). Tính chất nhạy khí được nghiên cứu qua phép đo điện trở của màng nhạy khí theo thời gian trên hệ đo nhạy khí tại Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

5. ĐÓNG GÓP MỚI CỦA ĐỀ TÀI

Đóng góp lớn nhất của đề tài là chế tạo thành công vật liệu rGO bằng phương pháp đơn giản, tận dụng những trang thiết bị sẵn có tại phòng thí nghiệm Lý, Hoá của nhà trường, đồng thời đánh giá khả năng tổ hợp của vật liệu rGO với ô xít kim loại bán dẫn. Bằng phương pháp Hummers cải biên kết hợp thủy nhiệt, tác giả đã chế tạo được vật liệu rGO và tổ hợp của nó với kim loại bán dẫn (WO_3), đồng thời cũng đã khảo sát được tính chất nhạy khí của các tổ hợp này.

Các kết quả nghiên cứu chính của đề tài được chúng tôi công bố 01 bài báo cáo toàn văn tại **Hội nghị toàn quốc về Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu lần thứ 11 (SPMS 2019)**, năm 2019 tổ chức tại trường Đại học Quy Nhơn.

6. KẾT CẤU CỦA ĐỀ TÀI

Ngoài phần mở đầu, kết luận, danh mục tài liệu tham khảo. Đề tài gồm có 3 chương:

Chương 1: Tổng quan

- Tổng quan về vật liệu rGO: đặc điểm, tính chất, ứng dụng, các phương pháp chế tạo.

- Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước và quốc tế về vật liệu rGO.

Chương 2: Thực nghiệm

+ Chế tạo vật liệu rGO: Nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên hình thái, tính chất của vật liệu rGO; Thử nghiệm chế tạo tổ hợp lai giữa rGO và ô xít kim loại bán dẫn.

+ Các phương pháp đo đạc khảo sát tính chất của vật liệu chế tạo được.

Chương 3. Kết quả và thảo luận

+ Kết quả khảo sát các tính chất của vật liệu rGO.

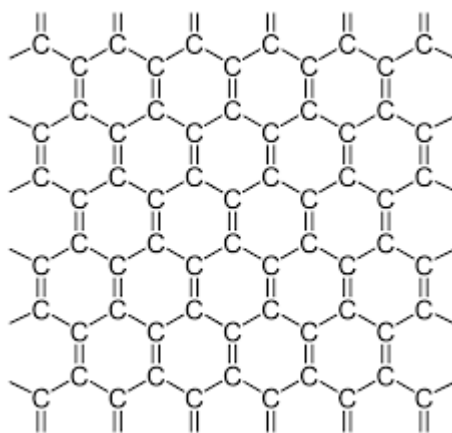
+ Kết quả khảo sát các tính chất của vật liệu tổ hợp rGO/ WO_3 .

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU rGO

1.1.1. Vật liệu Graphen

Graphen là một vật liệu siêu mỏng, chỉ bao gồm một lớp nguyên tử Cacbon liên kết với nhau theo hình lục giác tuần hoàn, giống như hình tổ ong. Graphen mỏng đến mức nó có thể được coi là hai chiều (2D) được mô tả trong *hình 1.1*. Graphen được phân lập như một vật liệu độc lập lần đầu tiên vào năm 2004 bởi hai nhà khoa học Andre Geim (Anh) và Konstantin Novoselov (Nga), và được chứng minh rằng nó là vật liệu ổn định nhiệt động và có thể tồn tại trong điều kiện môi trường xung quanh [1]. Andre Geim và Konstantin Novoselov đã được trao giải thưởng Nobel Vật lý cho khám phá này vào năm 2010 [2]. Ứng dụng của siêu vật liệu này trong tương lai là rất rộng rãi, hứa hẹn tạo ra bước đột phá và làm thay đổi các ngành khoa học điện tử, công nghiệp, y học...

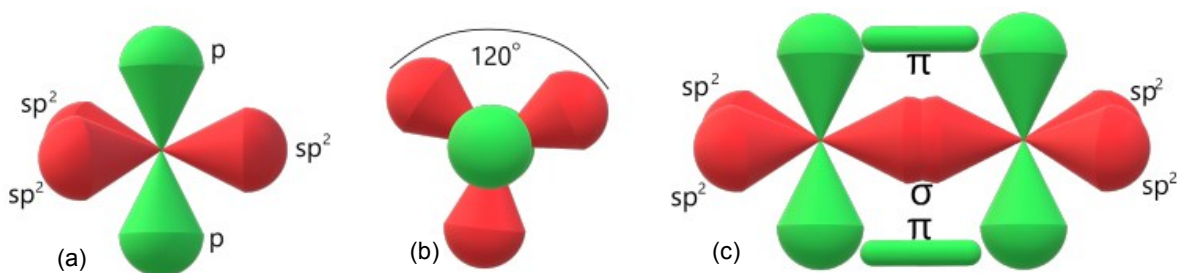


Hình 1.1. Cấu trúc 2 chiều của Graphen [3].

a) Cấu trúc của Graphen

Về mặt cấu trúc, màng 2D của Graphen được tạo bởi từ các nguyên tử cacbon sắp xếp theo cấu trúc tổ ong. Lớp vỏ của cacbon gồm 6 điện tử tạo thành, trong đó có 4 điện tử phân bố ở trạng thái $2s$ và $2p$ đóng vai trò quan trọng trong việc liên kết hoá học giữa các nguyên tử với nhau. Các trạng thái $2s$ và $2p$ của nguyên tử cacbon lai hoá với nhau tạo thành 3 AO lai hóa sp^2 , các AO này định hướng theo ba phương tạo với nhau một góc 120° . Mỗi AO lai hóa sp^2 của nguyên tử

carbon này xen phủ với một AO lai hóa sp^2 của nguyên tử carbon khác hình thành nên liên kết cộng hóa trị sigma (σ) bền vững. Chính các liên kết σ này quy định cấu trúc mạng tinh thể Graphen ở hình dạng tổ ong và lý giải tại sao Graphen rất bền vững về mặt cơ học và trơ về mặt hóa học. Ngoài các liên kết σ , giữa hai nguyên tử carbon lân cận còn tồn tại một liên kết pi (π) khác kém bền vững hơn hình thành do sự xen phủ của các orbital p_z không lai hóa. Do liên kết π này yếu và có định hướng không gian vuông góc với các AO sp^2 nên các điện tử tham gia liên kết này rất linh động và quy định tính chất điện và quang của Graphen.



Hình 1.2. Trạng thái lai hóa sp^2 của nguyên tử Carbon (a,b) và liên kết σ , liên kết π trong Graphen (c) [4].

b) Một số tính chất của Graphen

Tính chất vật lý của đơn lớp Graphen ở nhiệt độ phòng được thống kê như bảng sau:

Bảng 1.1. Tính chất vật lý của đơn lớp Graphen ở nhiệt độ phòng [5].

Tính chất	Giá trị
Chiều dài liên kết C-C	0.142 nm
Mật độ	0.77 mg.m ⁻¹
Diện tích bề mặt lý thuyết	2630 m ⁻¹ g ⁻¹
Mô đun đàn hồi	1100 GPA
Độ cứng	125 GPA
Độ linh động của hạt tải điện	200 000 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Độ dẫn nhiệt	5000 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Độ truyền quang	97.7%

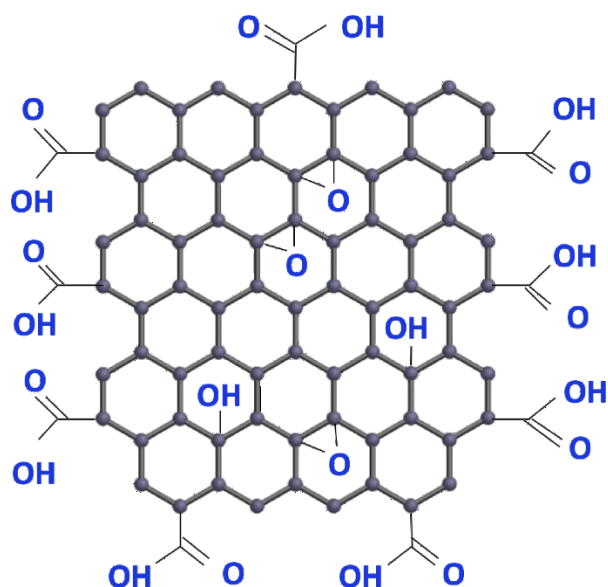
Trong khi độ linh động điện tử của Silic vào khoảng 1400 cm²/V.s, ống nano carbon khoảng 10.000 cm²/V.s, bán dẫn hữu cơ (polymer, oligomer) vào khoảng 10 cm²/V.s, thì theo bảng trên, độ linh động điện tử của Graphen rất cao. Bên cạnh

đó, Graphen là vật chất có điện trở suất thấp nhất ở nhiệt độ phòng, khoảng $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [6]. Hơn nữa, độ dẫn nhiệt của vật liệu Graphen ở nhiệt độ phòng cũng cao hơn kim cương ($10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), bạc ($406 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), đồng ($385 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [7]. Cùng với độ truyền qua 97.7%, Graphen đơn hầu như trong suốt, nó chỉ hấp thụ 2.3% cường độ ánh sáng. Do có các tính chất ưu việt trên, Graphen mở ra nhiều tiềm năng ứng dụng trong ngành hàng không và vũ trụ cũng như điện tử, dự trữ năng lượng và kể cả tế bào năng lượng mặt trời...

Về tính chất hoá học, bề mặt Graphen có thể hấp thụ các nguyên tử, phân tử và nhóm chức khác nhau (ví dụ NO_2 , NH_3 , $-\text{OH}$...). Graphen có tính dẫn điện cao do các chất hấp thụ liên kết yếu thể hiện vai trò như các chất cho và nhận, làm thay đổi nồng độ các hạt tải. Vì vậy, Graphen rất được quan tâm nghiên cứu cho các ứng dụng làm cảm biến hóa học. Vào năm 2013, các nhà vật lý của Đại học Stanford (Mỹ) đã báo cáo rằng Graphen một lớp có khả năng phản ứng hóa học gấp hàng trăm lần so với các tấm dày hơn [8]. Các nghiên cứu gần đây cũng chỉ ra rằng, từ tính chất điện của hai và ba, và thậm chí mười lớp các nguyên tử cacbon cũng có đặc tính vật lý riêng của chúng, độ dày hiện tại của 10 lớp các nguyên tử cacbon trong tấm vật liệu Graphit là được định nghĩa như Graphen. Lập luận này đang dần được các nhà khoa học công nhận. Ủy ban Tiêu chuẩn Liên minh Metalsene Trung Quốc gần đây đã phát hiện ra rằng độ dày của 10 lớp các nguyên tử cacbon trong vật liệu thuộc về phạm vi Graphen [9].

1.1.2. Vật liệu Graphen ô xít

Graphen ô xít (GO) là dạng Graphen bị ô xy hóa. Nó là một vật liệu một lớp nguyên tử được hình thành từ quá trình ô xy hóa Graphit. GO dễ chế tạo, nó phân tán trong nước và các dung môi khác. GO có thể được khử thành Graphen bằng phương pháp hóa học. GO có chứa các nhóm chức có chứa ô xy, trong đó có 4 nhóm chức chủ yếu là: hydroxyl (OH), epoxy ($-\text{O}-$) đính ở trên bề mặt, và nhóm cacboxyl ($-\text{COOH}$), cacbonyl ($-\text{CO}-$) đính ở mép của các đơn lớp (*hình 1.3*).



Hình 1.3. Cấu trúc của Graphen ô xít [10].

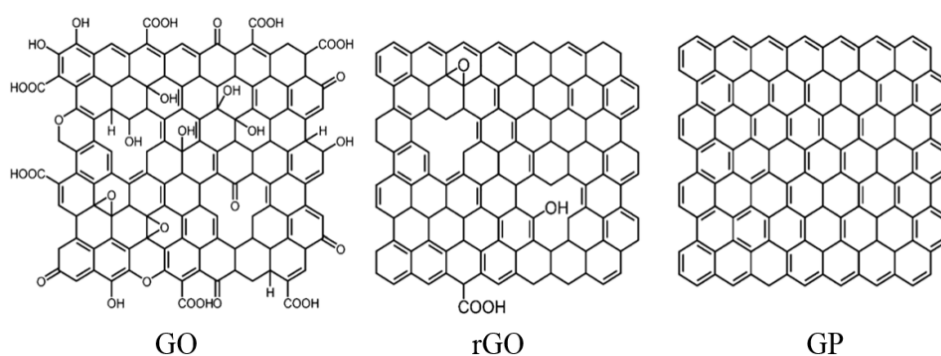
Nhờ có các nhóm chức chứa ô xy trên đã làm tăng lên khả năng phản ứng của GO, đồng thời cũng làm tăng khoảng cách giữa các lớp GO và tính ưa nước của GO. Cấu trúc và tính chất của GO phụ thuộc vào phương pháp tổng hợp cụ thể và mức độ ô xy hóa. Nó vẫn giữ cấu trúc lớp của Graphen, nhưng các lớp bị vênh và khoảng cách giữa các lớp lớn hơn khoảng hai lần (khoảng 0.7 nm) so với Graphen [11-12]. Các vòng thơm, các nối đôi, các nhóm epoxy được cho là nằm trên mạng lưới cacbon gần như phẳng, trong khi cacbon nối với nhóm – OH hơi lệch so với cấu trúc tứ diện dẫn đến cấu trúc lớp hơi cong. Các nhóm chức được cho là nằm cả trên lẫn dưới các lớp GO. Vì mỗi lớp đều chứa các nhóm chức có ô xy mang điện tích âm, do đó có lực đẩy xuất hiện giữa các lớp, đồng thời làm cho GO thể hiện tính ưa nước và trương được trong nước. Hơn nữa, việc tạo liên kết hydro giữa các lớp Graphit ô xít thông qua các nhóm hydroxyl, epoxy và nước khiến các khoảng cách giữa các tấm GO được nới rộng đáng kể hơn so với Graphit (0.65 - 0.75 nm so với 0.34 nm, được xác định thông qua giản đồ XRD) [13].

Độ dày của đơn lớp GO xấp xỉ 1 – 2 nm, gấp 4 lần độ dày của một lớp Graphen (0.34 nm). Điện tích bề mặt GO trong nước mang điện tích âm và GO là chất ưa nước [14]. Tuy nhiên, GO có một số hạn chế trong các ứng dụng như: các lớp dễ bị kết dính trở lại, độ chọn lọc thấp, hiệu quả hấp phụ và khả năng thu hồi chưa cao, do đó việc khử các nhóm chức để tạo thành rGO nhằm tăng cường hiệu quả

cho các ứng dụng cụ thể là điều cần thiết.

1.1.3. Vật liệu Graphen ô xít dạng khử (rGO)

Graphen ô xít dạng khử (rGO) là sản phẩm khử của Graphen ô xít (GO) được khử các nhóm chức chứa ô xy (hydroxyl, cacboxyl, epoxy...), chuyển các $C-sp^3$ thành $C-sp^2$ bằng các con đường khác nhau để tạo ra rGO. Trong đó, GO là sản phẩm của quá trình ô xy hóa Graphit bằng các hợp chất có tính ô xy hóa mạnh như $NaNO_3$, $KMnO_4$, $KClO_3$... hay là một hỗn hợp các chất ô xy hóa trong môi trường axit mạnh. Sau quá trình ô xy hóa này, các lớp của GO sẽ xuất hiện các nhóm chức phân cực chứa ô xy: nhóm cacboxyl nằm ở mép của các tấm cacbon, nhóm epoxy, hydroxyl được đính vào bề mặt các tấm cacbon [15]. Các nhóm chức chứa ô xy này là nguyên nhân làm giảm độ dẫn điện, tính chất nhiệt... gây ảnh hưởng đến khả năng ứng dụng của nó. Cho đến nay đã có nhiều phương pháp khác nhau được nghiên cứu để khử GO thành rGO với các tác nhân khử khác nhau như hydrazin [16], khử bằng khí hidro [17] ... Việc sử dụng tác nhân hóa học này có thể làm thay đổi cấu trúc của cacbon làm cho rGO tổng hợp được có những khuyết tật trong nó. *Hình 1.4* mô tả cấu trúc của GO, rGO và Graphen nguyên bản (GP) [18].



Hình 1.4. Cấu trúc của GO, rGO và Graphen nguyên bản (GP) [18].

rGO đã và đang là vật liệu tiềm năng trong nhiều ứng dụng cụ thể khác nhau, do diện tích bề mặt riêng lớn, độ linh động điện tử cao gần như Graphen nguyên bản. *Hình 1.4* cho thấy về cơ bản thì cấu trúc của GP và rGO khá giống nhau, tuy nhiên trong rGO vẫn tồn tại một số ít các nhóm chức chứa ô xy và một số khuyết tật, vì thế khi tổ hợp với các ô xít kim loại bán dẫn, những khuyết tật

này làm cho rGO dễ dàng liên kết với các ion kim loại bằng liên kết tĩnh điện. Từ đó cải thiện năng suất của ô xít kim loại trong từng ứng dụng cụ thể.

1.1.4. Cơ chế tạo thành rGO từ Graphit

Quá trình chế tạo rGO từ Graphit trải qua 2 giai đoạn chính là quá trình ô xy hóa Graphit thành GO và quá trình khử GO thành rGO. Mỗi tiền chất trong từng quá trình đều giữ các vai trò cụ thể khác nhau, được chúng tôi trình bày trong *bảng 3.2* dưới đây:

Bảng 1.2. Vai trò các tiền chất trong chế tạo rGO.

Tên hóa chất	Công thức hóa học	Vai trò
Graphite powder	----	Tiền chất tạo GO
Sodium nitrate	NaNO ₃	Tăng cường tỷ lệ hòa tan các chất
Sulphuric acid	H ₂ SO ₄	Hòa tan các chất
Potassium permanganate	KMnO ₄	Chất ô xy hóa
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	Gỡ bỏ KMnO ₄ thừa
L-Ascorbic acid	C ₆ H ₈ O ₆	Chất khử GO thành rGO

Chi tiết về cơ chế của quá trình hình thành rGO từ Graphit được chúng tôi phân tích cụ thể dưới đây:

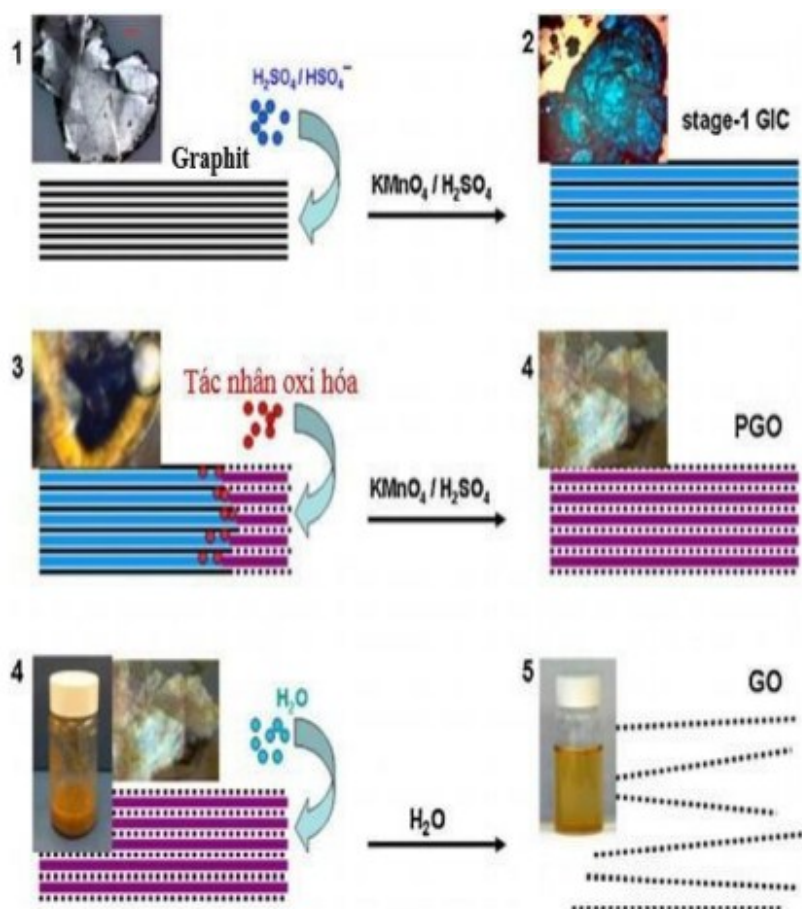
+ **Cơ chế tạo thành GO từ Graphit bằng phương pháp Hummers:**

Cơ chế hình thành GO từ Graphit đã được xác định bởi ba bước riêng biệt độc lập đưa ra bởi M. Dimiev và M. Tour (*hình 1.5*) [19].

Bước 1: Graphit tiếp xúc với axit H₂SO₄ thì axit này hòa tan và đan xen vào các lớp của Graphit hình thành nên hợp chất trung gian thứ nhất (gọi là GIC). Bước này xảy ra ngay lập tức sau khi Graphit tiếp xúc với H₂SO₄ (đường màu xanh đậm trên hình), ngoài các phương pháp trực quan thì sự hình thành GIC đã được xác nhận bằng quang phổ Raman và XRD [20-22]. Đối với phương pháp Hummers thì sự tạo thành GIC có thể xảy ra trong khoảng 3 đến 5 phút.

Bước 2: GIC tác dụng với chất ô xy hóa KMnO₄ tạo thành hợp chất trung gian thứ 2 (gọi là PGO). Các tấm Graphit bị ô xy hóa một phần trong giữa quá trình chuyển đổi từ GIC sang PGO. Các mức độ ô xy hóa đạt được bằng cách thêm vào 1 lượng tương đương của KMnO₄ và Graphit. Các ảnh hiển vi được

chụp sau phản ứng ở giai đoạn này cho thấy sự biến mất màu xanh của KMnO_4 trong H_2SO_4 . Ảnh hiển vi cũng chứng minh phản ứng tiến triển từ mép các đến tâm các tấm Graphit, các vùng bị ô xy hóa dọc theo chu vi của các tấm Graphit xuất hiện màu nâu sáng bán trong suốt trong ánh sáng truyền qua và màu ngọc trai màu vàng nhạt trong ánh sáng phản chiếu. Ở trung tâm của các tấm Graphit, các vùng không bị ô xy hóa xuất hiện tối trong ánh sáng truyền qua và màu xanh lam trong ánh sáng phản chiếu. Bản chất hóa học của khác nhau vùng màu cũng đã được xác nhận bằng quang phổ Raman.

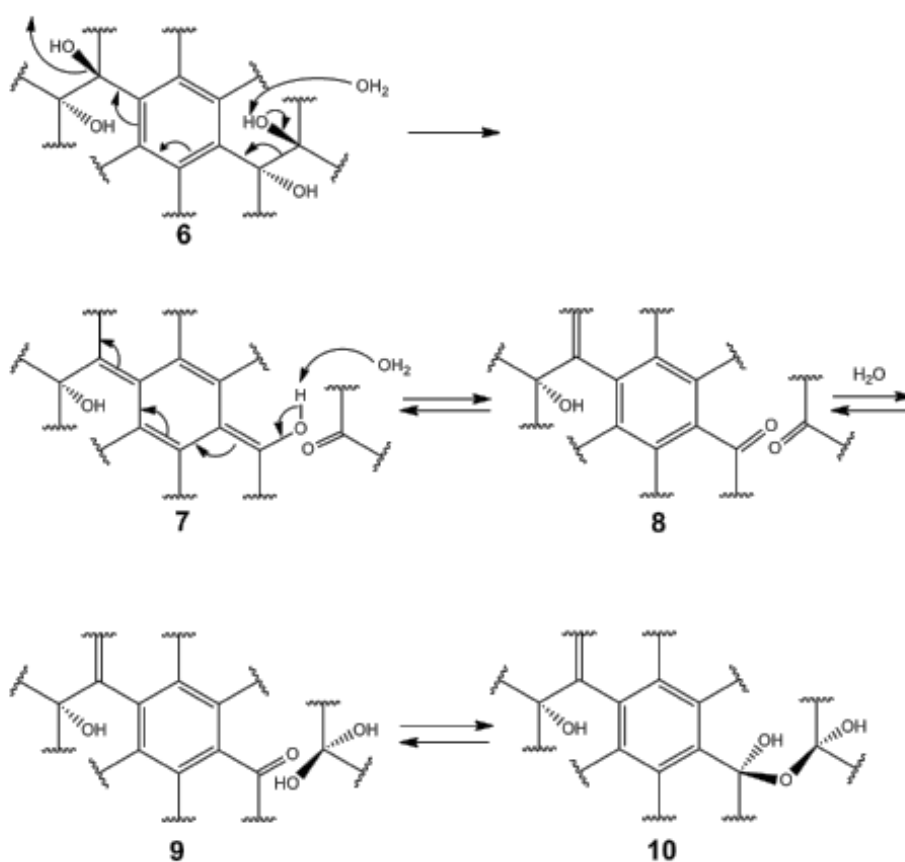


Hình 1.5. Sơ đồ chuyển đổi Graphit thành GO với hình ảnh vi mô tương ứng ở mỗi giai đoạn. Ba bước biểu thị sự hình thành của hai sản phẩm trung gian (giai đoạn 1 GIC và PGO) và sản phẩm GO cuối cùng. Các đường màu đen đặc thể hiện các lớp Graphen; các đường màu đen chấm đại diện cho các lớp GO; các đường màu xanh rộng đại diện cho sự xen kẽ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$; các vạch màu tím rộng thể hiện một lớp hỗn hợp của $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ xen kẽ với dạng khử của tác nhân ô xy hóa [19].

Bước 3: PGO tác dụng với H_2O tạo thành GO (hình 1.6).

Cấu trúc 6 là đoạn GO chứa 1,2-diol được hình thành sau khi mở mạch epoxy. Một trong hai nhóm hydroxyl bị ion hóa và kết quả là sự phân tách liên kết C – C với sự hình thành ketone và enol 7. Các bước này được đi kèm với việc

loại bỏ của một nhóm hydroxyl và hình thành thêm một liên kết C=C dẫn đến sự mở rộng của hệ liên hợp. Các enol trong cấu trúc 7 có thể ion hóa với sự hình thành đồng thời thêm một liên kết đôi để tạo thành 8. Các hydroxyl liên hợp được hiển thị trong 7 có thể là một phần của axit cacboxylic. Ketone trong 8 có thể trải qua quá trình biến đổi bằng cách hydrat hóa và chuyển đổi thành gem-diol như 9. Gem-diol ổn định ở điều kiện phản ứng, đặc biệt là khi Cacbonyl hoặc liên kết đôi có mặt ở vị trí α với Cacbon-diol. 9 có thể được chuyển đổi thành 10 bằng cách hình thành các hemiacetals [23].



Hình 1.6. Sự chuyển đổi GO gây ra bởi phản ứng với nước [23].

H_2O_2 đã được sử dụng để làm giảm lượng KMnO_4 dư thừa, không phải là tác nhân ô xy hóa.

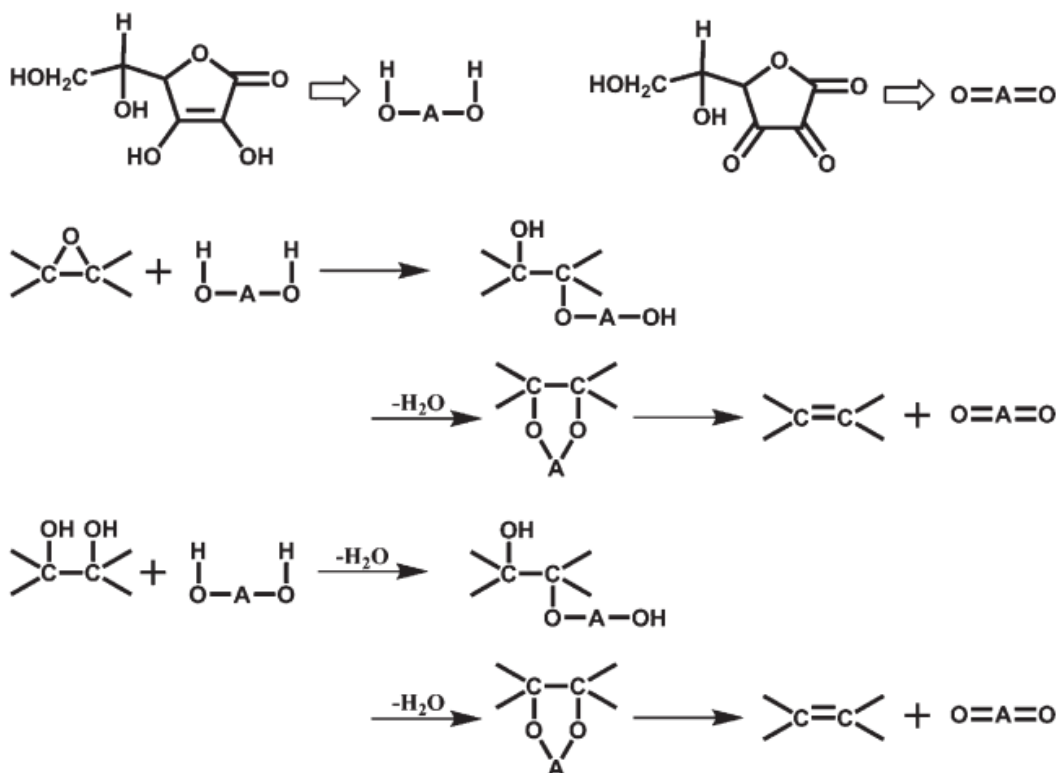
Các sản phẩm ô xy hóa với tỉ lệ nguyên tử C:O trong khoảng từ 2.1 - 2.9. GO chứa các nhóm chức có chứa ô xy, trong đó có 4 nhóm chức chủ yếu là: hydroxyl (-OH), epoxy (-O-) đính ở trên bề mặt, cacboxyl (-COOH), cacbonyl (C=O) đính ở mép của các đơn lớp, nhưng GO vẫn giữ nguyên dạng cấu trúc lớp ban đầu của Graphit. Phụ thuộc vào phương pháp tiến hành ô xy hóa mà tỉ lệ cũng

như số lượng nhóm chức có khác nhau, ví dụ Graphen ô xít được chế tạo bằng phương pháp Hummers có nhiều nhóm epoxy hơn nhóm hydroxyl.

+ Cơ chế tạo thành rGO từ GO thông qua quá trình khử thủy nhiệt:

Để khử GO thành rGO chúng tôi sử dụng tác nhân khử là axit L-ascorbic (AA), GO được khử thành rGO qua quá trình thủy nhiệt dưới sự xúc tác của AA. AA còn được gọi là vitamin C, nó được biết đến như là một chất chống ô xy hóa tự nhiên, không độc hại và là chất khử được sử dụng phổ biến trong việc khử GO bằng con đường hóa học [24-25].

Cơ chế khử hóa học của Graphen ô xít cho đến nay vẫn là một câu hỏi mở, nhiều nghiên cứu gần đây cho rằng đó là phản ứng thế nucleophin hai giai đoạn (S_N1), tiếp sau đó là quá trình khử nhiệt, như trong *hình 1.7*. Phân tử AA dạng vòng có cấu trúc 5 cạnh, với hệ electron π liên hợp dịch chuyển về phía liên kết $C=O$ nên các nhóm hydroxyl có tính axit hơn, vì vậy AA có khả năng phân tách hai proton và hoạt động như một nucleophin.



Hình 1.7. Cơ chế khử hóa học Graphen ô xít bằng axit L-ascorbic [26].

Graphen ô xít chứa chủ yếu hai loại nhóm chức bao gồm epoxy và hydroxyl. Trong trường hợp của epoxy, nó có thể được mở vòng bởi các anion ô

xy của AA (ion HOAO^- : có vai trò là tác nhân nucleophin). Việc khử có thể được tiếp tục với sự giải phóng H_2O , hình thành một sản phẩm trung gian dạng vòng. Cuối cùng, sản phẩm trung gian trải qua quá trình khử nhiệt, dẫn đến sự hình thành rGO. AA được ô xy hóa thành axit dehydroascorbic. Sự khử hydroxyl tương tự như trường hợp epoxy. Các hydroxyl có thể bị thay thế bởi các anion ô xy của AA ($^-\text{OAO}^-$) theo phản ứng thế nucleophin $\text{S}_{\text{N}}1$ hai giai đoạn, sau đó được khử thêm bởi nhiệt [26].

1.2. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VỀ VẬT LIỆU rGO

Vật liệu cacbon đã thu hút sự quan tâm mạnh mẽ từ các nhà nghiên cứu, đặc biệt từ khi Graphen được Andre Geim và Konstantin Novoselov khám phá lần đầu vào năm 2004. Với các tính chất vật lý đặc biệt như độ rộng vùng cấm bằng không, độ linh động điện tử cao, độ trong suốt gần như tuyệt đối, Graphen được dự đoán là vật liệu thay thế silicon trong các ứng dụng cho vi mạch điện tử trong tương lai. Ngoài ra Graphen còn có tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như điện cực trong suốt, transistor trường, quang xúc tác, cảm biến hóa học và cảm biến y sinh, điện cực cho pin nạp lại Li-ion, điện cực cho siêu tụ... [27-33].

Graphen ô xít (GO) – một dạng ô xy hóa của Graphen, đây là một tiền chất được sử dụng để tổng hợp Graphen. Đặc tính hấp dẫn nhất của GO là nó có thể được khử thành các lớp giống như Graphen (một phần) bằng cách loại bỏ các nhóm chức chứa ô xy với sự phục hồi cấu trúc liên hợp π - π . Thông qua phản ứng khử các nguyên tử lai hóa C-sp^3 sẽ được chuyển thành lai hóa C-sp^2 , sản phẩm khử này gọi là Graphen ô xít dạng khử (rGO – reduced Graphene oxide). Các tấm rGO thường được coi là một loại Graphen có nguồn gốc hóa học. rGO có chứa các nhóm chức chứa ô xy trên bề mặt như hydroxy, epoxy, cacboxyl, cacbonyl. Sự tồn tại của các nhóm chức này làm cho rGO có khả năng tổ hợp với rất nhiều vật liệu khác từ đó tăng cường hiệu suất hoạt động trong hàng loạt các ứng dụng công nghệ tiên tiến hiện nay.

Với rất nhiều tiềm năng trong các ứng dụng công nghệ, cho đến nay các nghiên cứu về chế tạo Graphen đã được nhiều nhóm nghiên cứu phát triển. Các phương pháp như bóc tách (phương pháp scotch-tape), phương pháp lắng đọng từ pha hơi (CVD), các phương pháp hoá học..., phương pháp khử từ Graphen ô xít đã phần nào đáp ứng được những yêu cầu đòi hỏi trong nghiên cứu chế tạo Graphen [34-36]. Tuy vậy, do đặc tính đơn lớp, tính chất của Graphen được quyết định khá mạnh bởi chất lượng của chúng, điều này liên quan đến phương pháp chế tạo.

Vật liệu Graphen đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhóm nghiên cứu trong nước và ngoài nước. Các nhóm nghiên cứu mạnh về tổng hợp và ứng dụng của Graphen ở Việt nam có thể kể đến:

(1) Nhóm nghiên cứu của Viện ITIMS – Đại học bách khoa Hà Nội tập trung nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng của Graphen cho ứng dụng cảm biến phát hiện khí độc [37].

(2) Nhóm nghiên cứu thuộc Viện khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam, tập trung nghiên cứu ứng dụng Graphen trong cảm biến y sinh và điện hóa [38].

(3) Nhóm nghiên cứu thuộc Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội, nghiên cứu về tính chất điện và ứng dụng trong cảm biến [39].

Các nghiên cứu quốc tế gần đây về Graphen rất đa dạng và phong phú, có thể đơn cử như:

(1) Nhóm tác giả Ying-ying Liu và các cộng sự, Viện Khoa học Vật liệu và Kỹ thuật, Đại học Đông Bắc Thẩm Dương, Trung Quốc, Tổng hợp rGO bằng cách khử thủy nhiệt và sử dụng làm vật liệu điện cực hiệu suất cao cho các siêu tụ điện. Điện cực rGO khử thủy nhiệt mang lại điện dung riêng cao (341 Fg^{-1}) với mật độ dòng là 1 Ag^{-1} và thể hiện độ ổn định chu kỳ tốt, với tỷ lệ duy trì 91.58% sau 5000 chu kỳ [40].

(2) Nhóm tác giả Jeonggeun Jo và các cộng sự, Viện công nghệ công nghiệp Hàn Quốc, đã chế tạo các tấm rGO bằng phương pháp Hummers biến đổi kết hợp

sấy. Kích thước của các tấm trải dài từ nanomet đến micromet và các tấm này đan xen vào nhau. Kết quả cũng cho thấy dung lượng cao của điện cực khi có mặt rGO, điều này có thể mở đường cho việc cải thiện các đặc trưng của pin, đặc biệt là để ngăn chặn sự sụt thế của pin natri-ion và pin kali-ion, dự kiến sẽ thay thế hệ thống pin lithium-ion [41].

(3) Nhóm tác giả Shalik R.Joshi và cộng sự thuộc Khoa Cơ khí, Viện Khoa học và Công nghệ Quốc gia Ulsan (UNIST), Ulsan 44919, Hàn Quốc, chế tạo rGO bằng phương pháp phân hủy nhiệt đồng thời nghiên cứu các đặc tính cấu trúc, hóa học và tính chất điện của nó. Vật liệu rGO phân hủy nhiệt này thể hiện độ kết tinh tốt, hàm lượng cacbon cao. Các mảnh rGO thu được được thả vào các điện cực ô xít / thủy tinh Indi để chế tạo các chất miễn dịch điện hóa nhằm phát hiện định lượng virus cúm H1N1 thông qua quang phổ trở kháng điện hóa. Các cảm biến có độ ổn định và độ tái tạo cao. Các cảm biến sinh học dựa trên rGO này cho thấy tiềm năng lớn của rGO cho các ứng dụng lâm sàng [42].

Nói chung, vật liệu Graphen ngày nay đang được nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm, đặc biệt là nghiên cứu chế tạo rGO bằng phương pháp hóa học. Mặc dù vậy, phát triển các phương pháp, điều kiện ổn định để chế tạo vật liệu cho phù hợp với các ứng dụng cụ thể nhằm tạo cơ sở cho những nghiên cứu xa hơn tại trường Đại học Hoa Lư là cần thiết và phải được đầu tư nghiên cứu.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. CHẾ TẠO VẬT LIỆU rGO VÀ CÁC TỔ HỢP CỦA NÓ VỚI CÁC Ô XÍT KIM LOẠI BÁN DẪN

2.1.1. Chế tạo vật liệu rGO

Hóa chất: Graphit powder, H_2SO_4 đậm đặc (98%), KMnO_4 , NaNO_3 , H_2O_2 30%, HCl 10%, đá lạnh, nước cất.

Dụng cụ, thiết bị: Máy khuấy từ gia nhiệt, máy rung siêu âm, máy quay li tâm, ống nghiệm ly tâm, máy đo pH, tủ sấy, chậu thủy tinh, cốc mỏ vẹt 1 lít.

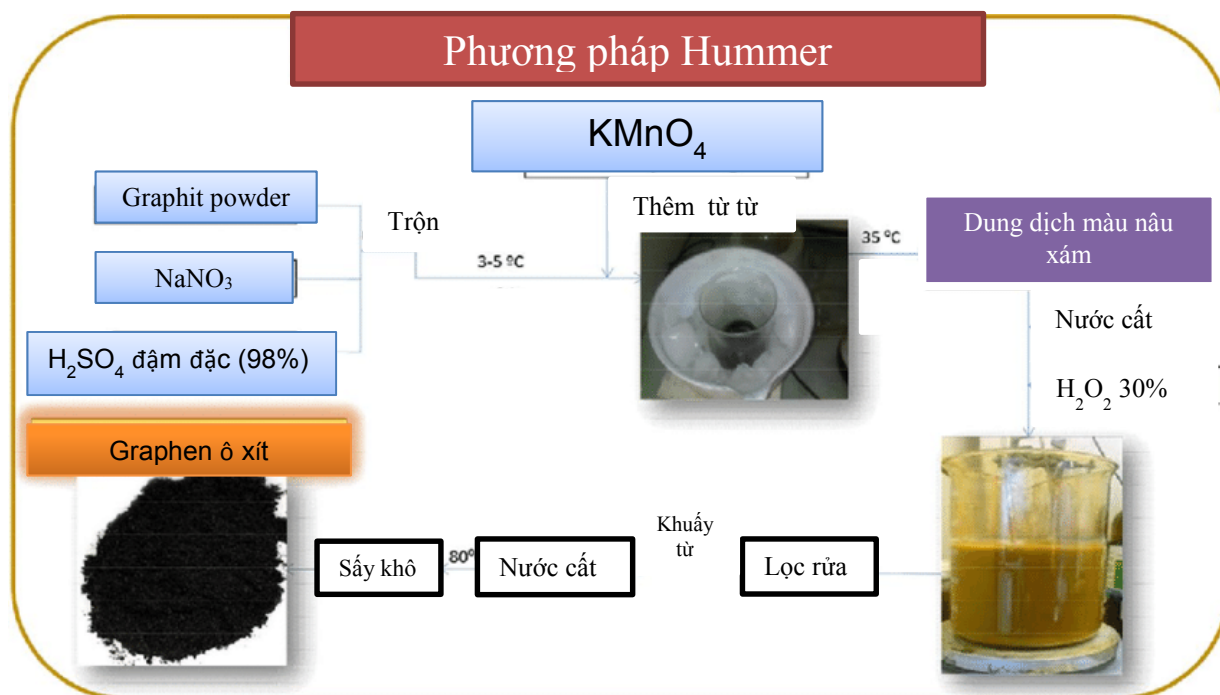
Các bước tiến hành:

a) Chế tạo GO bằng phương pháp Hummers cải biên

Chúng tôi tiến hành chế tạo GO bằng phương pháp Hummers cải biên, quy trình cụ thể như sau (hình 2.1):

- Cho 2g bột Graphit + 2g NaNO_3 + 94ml H_2SO_4 vào trong cốc mỏ vẹt 1 lít, đặt cốc mỏ vẹt vào giữa chậu thủy tinh sau đó đổ đá lạnh vào chậu thủy tinh (gần đầy chậu). Cốc mỏ vẹt đã được sấy thật khô trước khi cho hóa chất.
- Đặt chậu thủy tinh chứa đá lạnh và cốc mỏ vẹt lên trên máy khuấy từ, khuấy trong 45 phút với tốc độ 300 rpm (không gia nhiệt).
- Thêm từ từ 20g KMnO_4 trong vòng 20 phút vào dung dịch, sau đó khuấy tiếp trong vòng 40 phút.
- Thêm vào dung dịch 200ml nước cất, khuấy trong khoảng 15 phút thì bỏ chậu đựng đá và gia nhiệt lên 85°C , khuấy tiếp 10 phút.
- Thêm 100ml H_2O vào dung dịch, khuấy thêm 30 phút.
- Cho từ từ vào dung dịch 12ml H_2O_2 30%, dung dịch chuyển sang màu đất, khuấy thêm 15 phút đến khi không còn bọt tạo ra. Tắt máy khuấy từ, để lắng dung dịch sau đó gạn bỏ phần nước trong, thêm khoảng 100 ml HCl 10% vào và khuấy 10 phút, sau đó để lắng, gạn bỏ phần nước trong và tiếp tục khuấy với HCl 10% 5 lần nữa. Cuối cùng để lắng và gạn bỏ phần nước trong.
- Dùng máy ly tâm lọc rửa vật liệu thu được bằng nước cất, dùng máy pH đo cho đến khi $\text{pH} = 7$, sấy vật liệu ở 80°C trong vòng 72h ta thu được GO. GO

thu được được pha trong nước bằng máy rung siêu âm trong 1h để tạo thành dung dịch có nồng độ 2 g /100 ml.

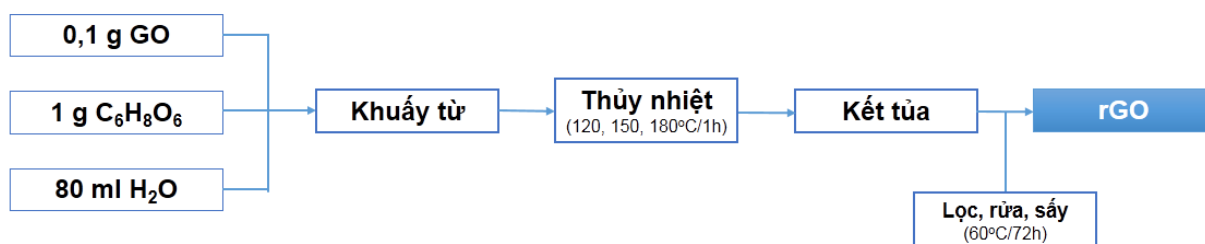


Hình 2.1. Quy trình chế tạo GO bằng phương pháp Hummers cải biên [35].

b) Khử GO thành rGO

Vật liệu GO ở trên sau khi sấy khô được thủy nhiệt cùng với axit L-ascorbic để thu được rGO. Quy trình cụ thể được mô tả dưới hình 2.2.

Chuẩn bị 1 bình thủy nhiệt có lõi làm bằng teflon có thể chịu được các phản ứng hóa học và nhiệt độ, phần vỏ ngoài là ống thép không gỉ hình trụ. Lấy 0.1 g GO, 1.0 g C₆H₈O₆ hòa tan hoàn toàn trong 80 ml nước cất bằng máy khuấy từ, sau khi hỗn hợp hòa tan hoàn toàn được cho vào bình thủy nhiệt, thủy nhiệt ở các nhiệt độ 120°C, 150°C, 180°C trong vòng 1h. Kết tủa thu được được rửa bằng nước cất và cón nhiều lần và sấy khô để thu được rGO.



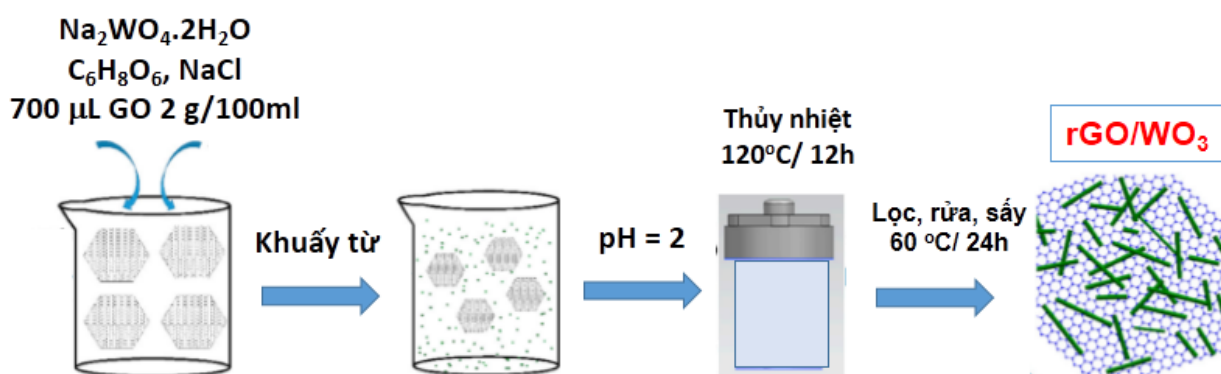
Hình 2.2. Sơ đồ thủy nhiệt chế tạo rGO từ GO.

Chúng tôi ký hiệu các mẫu rGO thu được được chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau là: rGO-120, rGO-150, rGO-180.

2.1.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp rGO/WO₃

Vật liệu tổ hợp rGO/WO₃ được chúng tôi chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt theo sơ đồ như hình 2.3. Quy trình cụ thể như sau:

- Cân lần lượt 1.5 g Na₂WO₄.2H₂O, 1 g muối NaCl và 0.25 g C₆H₈O₆ rồi hòa tan hoàn toàn trong 80 ml nước khử ion.
- Tiếp đó cho 1000 μ l dung dịch 2 g/ 100 ml GO.
- Nhỏ từ từ axit HCl (37%) vào vào hỗn hợp trên để điều chỉnh độ pH của dung dịch bằng 2.
- Cho dung dịch vào bình thủy nhiệt và tiến hành ủ ở 120°C trong 12 h.
- Sau khi ủ 12 h trong lò ủ nhiệt, dùng máy quay li tâm quay ở tốc độ 5900 rpm để thu lại vật liệu rồi tiến hành rửa các ion, tạp chất bằng nước khử ion và cùn.
- Cuối cùng kết tủa được sấy trong lò sấy ở nhiệt độ 60°C trong 24 h.



Hình 2.3. Sơ đồ chế tạo vật liệu tổ hợp nano rGO/WO₃ bằng phương pháp thủy nhiệt.

2.2. KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU

Để tiến hành phân tích và khảo sát cấu trúc, tính chất vật lý của vật liệu chúng tôi sử dụng các phương pháp:

2.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để nghiên cứu hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu chế tạo được. Ảnh SEM được chụp bằng máy Hitachi S-4800 tại Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

2.2.2. Phương pháp phổ Raman

Phổ Raman ghi nhận các thông tin về mức năng lượng dao động của nguyên tử, phân tử hay mạng tinh thể. Các mức năng lượng này là đặc trưng cho từng nguyên tử. Phổ Raman được đo tại Viện Vật lý Kỹ thuật – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trên máy Raman LabRAM HR của hãng HORIBA Jobin Yvon ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$).

2.2.3. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Phổ FTIR hoạt động dựa trên sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại của vật chất cần nghiên cứu. Phương pháp này ghi nhận các dao động đặc trưng của các liên kết hóa học giữa các nguyên tử. Phổ FTIR được ghi trên máy đo Nexus 670 - Nicole tại viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

2.2.4. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

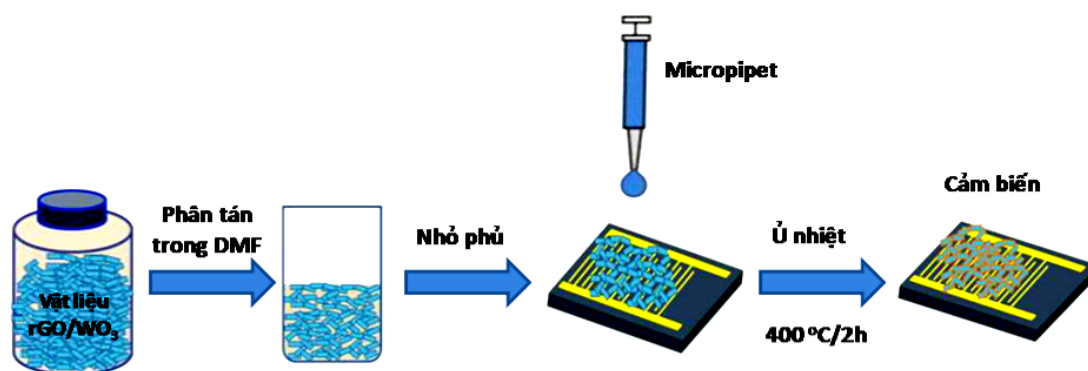
Phương pháp phổ XRD là phương pháp hữu hiệu để nghiên cứu cấu trúc, thành phần pha của chất rắn. Phổ XRD được đo trên máy Phổ XRD được đo trên máy đo D8 Advance Buckner sử dụng bức xạ CuK_α với bước sóng $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ tại Khoa Hóa học - trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2.5. Phương pháp phổ Tử ngoại – Khả kiến (UV – Vis)

Phổ UV-VIS được sử dụng để xác định độ truyền qua, hấp thụ. Hệ đo UV – Vis chúng tôi sử dụng là máy PG-T90, UK (tại phòng thí nghiệm Vật lý - trường Đại học Hoa Lư).

2.3. CHẾ TẠO CẢM BIẾN VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CẢM BIẾN KHÍ

Để chế tạo cảm biến chúng tôi sử dụng vi điện cực chế tạo bằng công nghệ vi điện tử. Các vật liệu sau khi phân tán trong dung môi sẽ được nhỏ phủ trực tiếp lên điện cực bằng phương pháp nhỏ phủ như *hình 2.4*.



Hình 2.4. Sơ đồ chế tạo cảm biến bằng phương pháp nhỏ phủ.

Sau khi chế tạo cảm biến, chúng tôi tiến hành đo tính chất nhạy khí ở các mức nhiệt độ từ 100°C, 50°C và nhiệt độ phòng, từ cao xuống thấp, ở mỗi nhiệt độ điều chỉnh lưu lượng khí vào theo yêu cầu phân tích. Trong quá trình thực hiện đề tài chúng tôi tiến hành đo với khí SO₂.

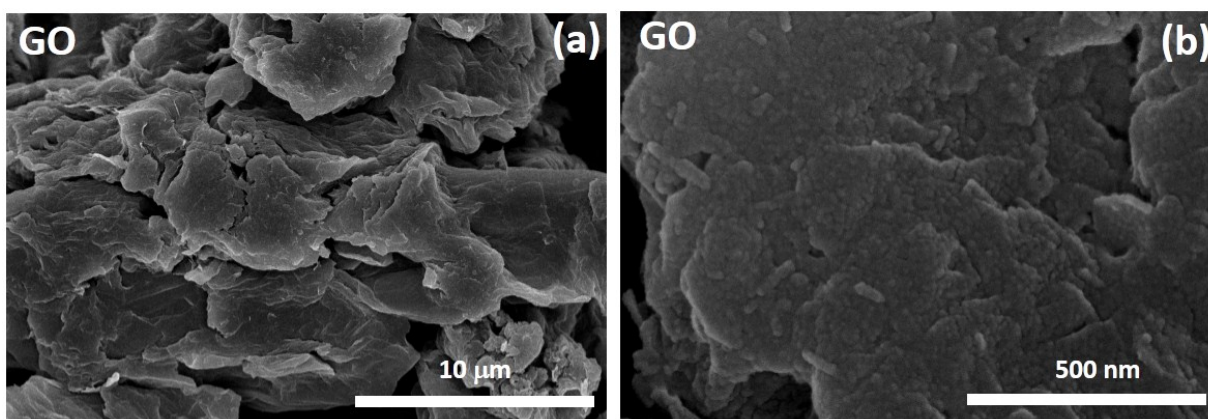
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. KẾT QUẢ CHẾ TẠO VẬT LIỆU rGO

3.1.1. Kết quả ảnh SEM

a) Ảnh SEM của mẫu GO

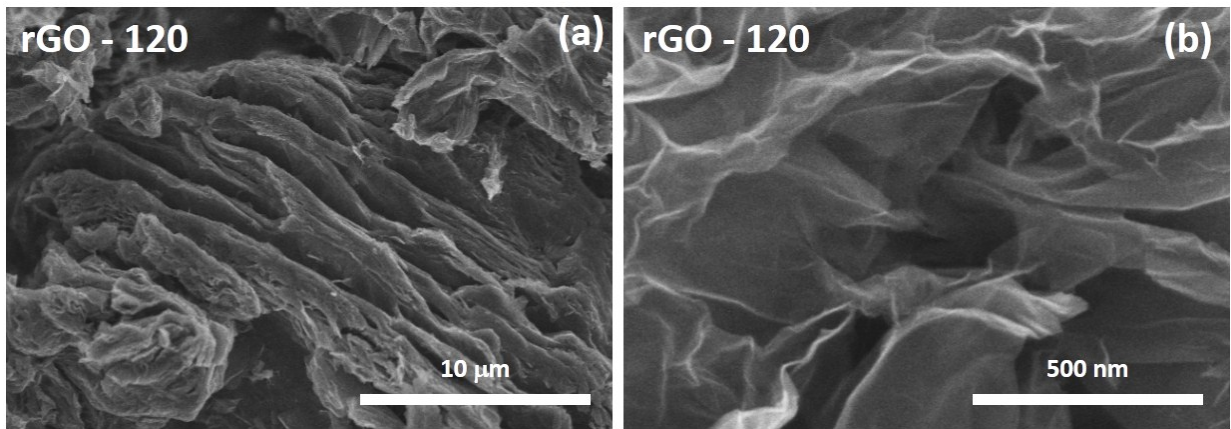
Hình 3.1 là ảnh SEM của vật liệu GO sau quá trình ô xy hóa bằng phương pháp Hummers cải biên, trên hình chúng ta có thể thấy các tấm GO có dạng hình “tấm” (sheet) lớn xếp chồng lên nhau thành những lớp rất dày, trên ảnh phân giải thấp (hình 3.1a) và phân giải cao (hình 3.1b) đều không quan sát thấy sự hiện diện của bất kỳ các tấm GO riêng lẻ nào. Những “tấm” GO rất dày này sau quá trình khử thủy nhiệt sẽ tách ra và hình thành các tấm kích thước nhỏ hơn và mỏng hơn (khoảng vài trăm nm). Kết quả chi tiết về hình ảnh của rGO sau khi thủy nhiệt cùng tác nhân khử ở các điều kiện khác nhau được chúng tôi phân tích dưới đây.



Hình 3.1. Ảnh SEM của vật liệu GO.

b) Ảnh SEM của mẫu rGO – 120

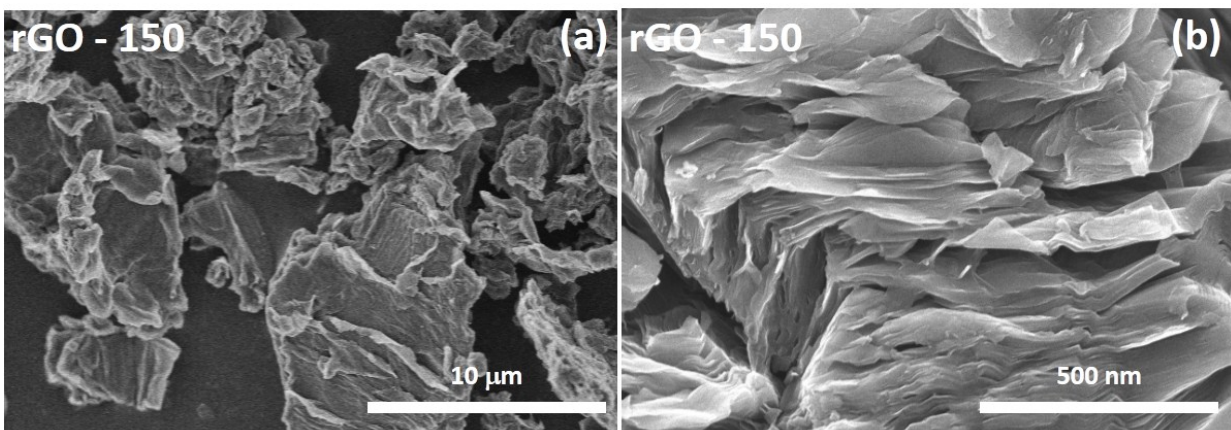
Hình 3.2 là ảnh SEM của mẫu rGO sau khi thủy nhiệt tại 120°C, trên ảnh độ phân giải thấp (hình 3.1a) có thể quan sát thấy các tấm rGO đã tách ra thành những lớp riêng biệt xếp chồng lên nhau, không có sự kết tụ thành từng đám dày như GO ban đầu. Trên ảnh phân giải cao (hình 3.1b) chúng ta có thể quan sát rõ những tấm rGO rất mỏng với những cấu trúc “nhấn” đặc trưng của rGO (rGO sheets), bề dày của các tấm ước lượng trên ảnh SEM có thể có kích thước rất nhỏ (khoảng vài nm). Như vậy, sau khi thủy nhiệt với tác nhân khử tại 120°C chúng ta đã thu được vật liệu rGO có hình dạng tấm xếp chồng theo từng lớp rất mỏng.



Hình 3.2. Ảnh SEM của vật liệu rGO chế tạo tại nhiệt độ 120°C.

c) Ảnh SEM của mẫu rGO – 150

Hình 3.3 là ảnh SEM của mẫu rGO thủy nhiệt tại 150°C. Trên ảnh phân giải thấp (hình 3.3a) chúng ta có thể quan sát thấy các tấm rGO tách rời và xếp chồng thành từng đám với chiều dài khoảng 10 micromet, các đám rGO này tách rời nhau và không quan sát thấy các tấm riêng lẻ. Ảnh phân giải cao (hình 3.3b) cho thấy trong một đám rGO được xếp chồng bởi nhiều tấm và tách rời nhau ở phía mép các đám. Bề dày của các tấm rGO chế tạo tại 150°C này khi so sánh với các tấm rGO chế tạo ở 120°C thì lớn hơn (cỡ vài chục nm).

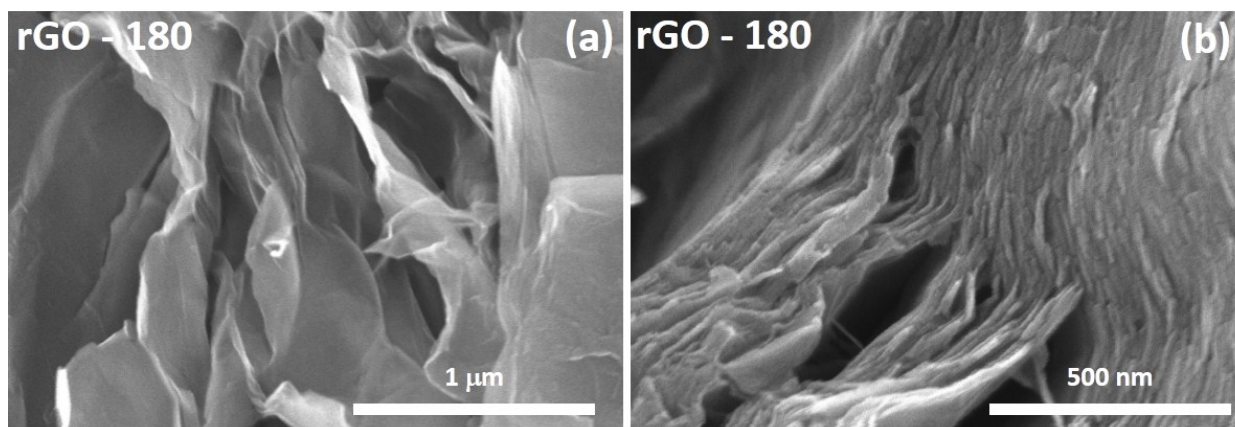


Hình 3.3. Ảnh SEM của vật liệu rGO chế tạo tại nhiệt độ 150°C.

d) Ảnh SEM của mẫu rGO – 180

Hình 3.4 là ảnh SEM của mẫu rGO sau khi thủy nhiệt tại 180°C. Trên ảnh phân giải thấp (hình 3.4a) đã quan sát thấy một vài tấm rGO riêng lẻ có cấu trúc “nhăn” đặc trưng của các tấm rGO. Trên ảnh phân giải cao (hình 3.4b) cho thấy các tấm rGO xếp chồng lên nhau khá dày, ít có khoảng trống giữa các lớp. So

sánh với 2 mẫu rGO chế tạo tại 120°C và 150°C thì có vẻ như các tấm chế tạo tại 180°C có bề dày lớn hơn.



Hình 3.4. Ảnh SEM của vật liệu rGO chế tạo tại nhiệt độ 180°C.

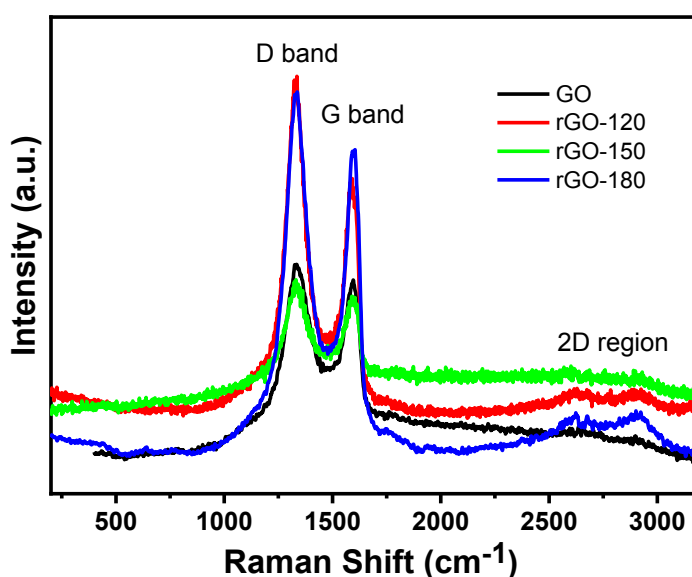
Như vậy qua kết quả ảnh SEM của GO sau khi ô xy hóa bằng phương pháp Hummers và 3 mẫu rGO sau quá trình khử thủy nhiệt tại 3 nhiệt độ là 120°C, 150°C và 180°C có thể khẳng định rằng, sau quá trình thủy nhiệt sử dụng tác nhân khử thì các tấm GO ban đầu đã tách ra thành các cấu trúc đơn lớp là chủ yếu, các đơn lớp xếp thành tấm dày hoặc một vài tấm rGO. Các tính chất và cấu trúc của các tấm rGO này được chúng tôi phân tích sâu hơn bằng phép đo Raman và FTIR, các kết quả của các phép đo này được chúng tôi phân tích cụ thể dưới đây.

3.1.2. Kết quả phổ tán xạ Raman

Hình 3.5 là phổ tán xạ Raman của GO và các mẫu rGO sau khi khử thủy nhiệt, phép đo Raman trong nghiên cứu của chúng tôi được đo từ số sóng 400 đến 3500 cm^{-1} . Phương pháp phân tích phổ Raman là phương pháp đánh giá không phá hủy nghiên cứu các đặc trưng cấu trúc của vật liệu, phổ Raman đặc biệt hiệu quả trong việc xác định cấu trúc tinh thể của Graphen, do khả năng cộng hưởng mạnh trong một dải các bước sóng laser kích thích. Mặt khác, trong nghiên cứu của vật liệu Graphen, Raman là một phương pháp đơn giản và hữu hiệu để khảo sát chất lượng, đặc biệt là tính chất đơn lớp và đa lớp của Graphen.

Trên phổ Raman (hình 3.5), ở cả 4 mẫu chúng ta đều quan sát thấy 2 đỉnh tán xạ đặc trưng là D band và G band. Đỉnh G tương ứng với dao động của các phonon ở tâm của vùng Brillouin (đối xứng E_{2g}) của Graphit, đó là các dao động của những nguyên tử Cacbon lai hóa sp^2 liên kết với nhau (hay liên kết giữa những

nguyên tử Cacbon trong mạng Graphen) và đỉnh D tương ứng với dao động thở hay dao động của các phonon điểm K của đối xứng A_{1g} của các lớp Graphit, ở đây là dao động của những nguyên tử Cacbon có trạng thái lai hóa sp^3 , nó phản ánh sự mất trật tự và khuyết tật cấu trúc trong màng Graphen. Ngoài ra, trên phổ Raman của các mẫu rGO chúng ta còn quan sát thấy sự xuất hiện của đỉnh mới không có trên GO là đỉnh 2D (2D region), trong đó đỉnh G và 2D được xem là các mũi phổ Raman đặc trưng bậc nhất và bậc hai cho sự tồn tại của màng Graphen [44]. Đỉnh 2D có nguồn gốc từ quá trình tán xạ Raman cộng hưởng kép, biểu thị cho sự phân tán của các electron và phonon trong mạng Graphen. Sự xuất hiện của đỉnh 2D này xác nhận sự có mặt của cả các tấm rGO đơn lớp và đa lớp trong vật liệu rGO sau khi khử thủy nhiệt [45]. Ở mẫu rGO-120 và rGO-180 đỉnh 2D có cường độ cao hơn mẫu rGO-150 cho thấy tại nhiệt độ 120°C và 180°C thì số lượng các lớp rGO được bóc tách ra từ các tấm GO ban đầu là nhiều hơn. Mặt khác, ở mẫu rGO-120 và rGO-180 đỉnh 2D và G xuất hiện rõ ràng, nhọn hơn đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của vật liệu tạo thành.



Hình 3.5. Phổ tán xạ Raman của vật liệu rGO chế tạo các nhiệt độ khác nhau.

Bảng 3.1 là kết quả tính toán vị trí các mũi và tỷ lệ cường độ I_D/I_G của mẫu và GO sau quá trình ô xy hóa bằng phương pháp Hummers và các mẫu rGO sau quá trình khử. Tỷ lệ cường độ của các đỉnh I_D/I_G là thước đo các khuyết tật có trên cấu trúc vật liệu nano Cacbon. Có thể thấy rằng tất cả các mẫu rGO lại có tỷ lệ I_D/I_G cao hơn GO khi chưa bị khử (GO là 1.09 trong khi các mẫu rGO-120, rGO-

150, rGO-180 lần lượt là 1.37, 1.10 và 1.19), sự tăng lên của tỷ lệ I_D/I_G chứng tỏ quá trình khử hóa học đã khử một số lượng lớn các nhóm chức chứa ô xy trong GO ban đầu do đó đem lại nhiều khuyết tật cho các mẫu rGO thành phẩm [46]. Đồng thời, sự gia tăng tỷ lệ cường độ I_D/I_G như vậy được quy cho sự gia tăng số lượng miền C_{sp^2} bị cô lập [47].

Kết quả này cho thấy tại nhiệt độ 120°C thì số lượng các nhóm chức chứa ô xy trong GO ban đầu đã bị khử nhiều hơn so với 150°C và 180°C. Sự loại bỏ các nhóm chức này là ít nhất khi thực hiện khử tại 150°C. Kết quả này có sự phù hợp với các kết quả ảnh SEM vừa phân tích ở trên.

Bảng 3.1. Tỷ lệ cường độ D band, G band (I_D/I_G), vị trí mũi 2D trong GO và các mẫu rGO.

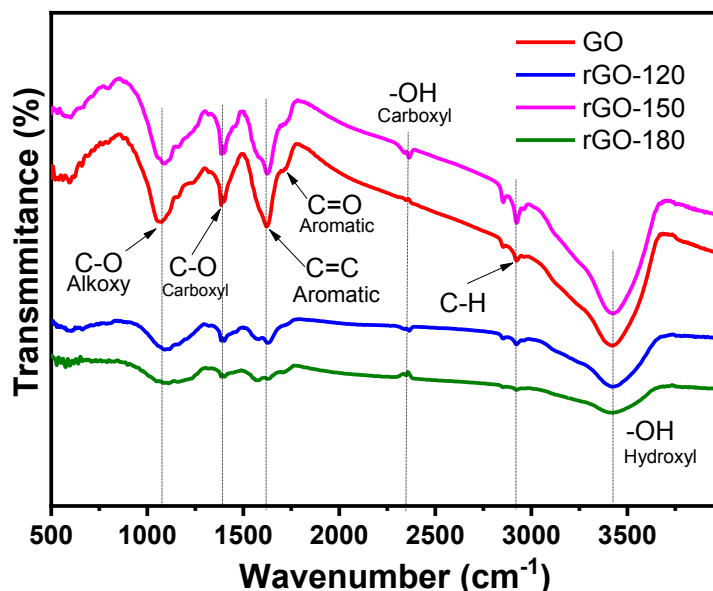
Mẫu	Vị trí mũi D (cm^{-1})	Vị trí mũi G (cm^{-1})	Vị trí mũi 2D (cm^{-1})	Tỷ lệ cường độ I_D/I_G
GO	1334.28	1595.71	2634.30	1.09
rGO-120	1355.78	1591.39	2634.30	1.37
rGO-150	1331.21	1591.31	2601.02	1.10
rGO-180	1337.24	1604.31	2623.22	1.19

3.1.3. Kết quả phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) cho phép theo dõi trạng thái bề mặt của vật liệu thông qua các liên kết hóa học như: C=O, C-C, C=C,... và cho biết số lượng lớn các liên kết tồn tại trong GO, rGO. FTIR còn cho ta quan sát được tại các đỉnh hấp thụ mạnh (đỉnh kép, mạnh và rộng, yếu và hẹp, nhọn và hẹp) và các vùng phổ chân (rộng và giãn).

Hình 3.6 là phổ FTIR của GO và các mẫu rGO. Sự xuất hiện của đỉnh 1623.6 cm^{-1} đã xuất hiện trong cả GO và 3 mẫu rGO, đặc trưng cho dao động của liên kết C=C trong vòng Cacbon liên hợp sp^2 của các lớp Graphen và dao động uốn của liên kết H-O-H trong phân tử nước hấp thụ trên bề mặt rGO [48]. Đỉnh tại số sóng 1067.1 và 1395.2 cm^{-1} là đặc trưng của nhóm chức alkoxy và cacboxyl C-O, đỉnh 1720.2 cm^{-1} là rung động kéo dài của các nhóm cacboxyl hoặc Cacbonyl (C=O) [49]. Đỉnh tại số sóng 2363 cm^{-1} là của nhóm Carboxyl (-OH) [50]. Đỉnh tại số sóng 2930.4 cm^{-1} có nguồn gốc từ liên kết C-H trong Graphen [51]. Đỉnh $3426,7$ tương ứng với dao động kéo dãn của nhóm chức -OH và của liên kết C=O

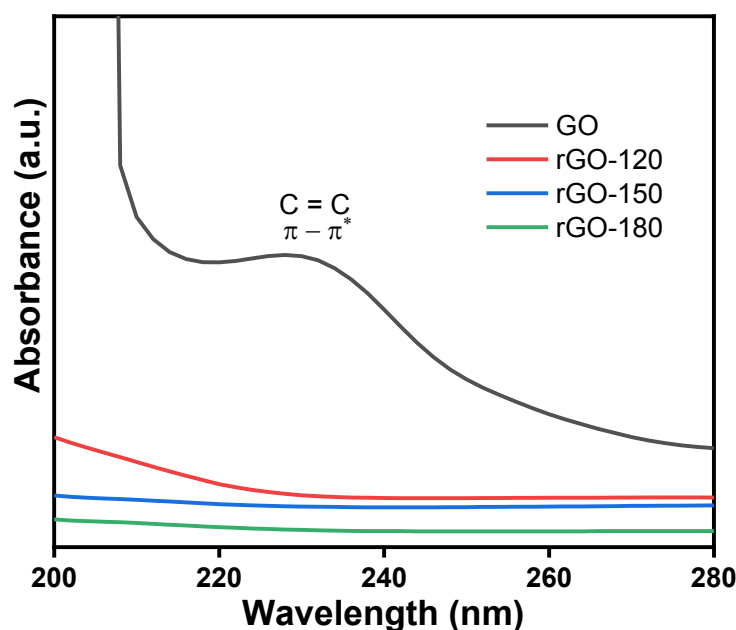
trong nhóm chức -COOH [52]. So sánh cường độ của các đỉnh trong GO và rGO cho thấy có sự suy giảm đáng kể trong các mẫu rGO-120 và rGO-180, đặc biệt đỉnh 1720.2 cm^{-1} biến mất hoàn toàn trong rGO chứng tỏ các nhóm chức chứa oxy trong GO đã bị khử. Các kết quả này có sự phù hợp với kết quả ảnh SEM và Raman vừa đề cập ở trên.



Hình 3.6. Phổ FTIR của vật liệu rGO chế tạo các nhiệt độ khác nhau.

3.1.4. Kết quả phổ UV - Vis

Hình 3.7 là phổ hấp thụ UV – Vis của GO và 3 mẫu rGO sau quá trình khử thủy nhiệt. Đối với GO, có một đỉnh hấp thụ mạnh ở bước sóng $\sim 230\text{ nm}$, tương ứng với các quá trình dịch chuyển $\pi - \pi^*$ trong liên kết đôi thơm liên hợp ($\text{C} = \text{C}$) [53]. Sau quá trình khử, đỉnh hấp thụ này suy giảm ở cả 3 mẫu rGO – 120, rGO – 150, rGO – 180, điều đó chỉ ra rằng cấu trúc liên hợp của rGO đặc trưng bởi liên kết đôi $\text{C} = \text{C}$ thơm được khôi phục tốt sau quá trình khử [54]. Điều này phù hợp với kết quả phổ FTIR vừa đề cập ở trên.



Hình 3.7. Phổ UV-Vis của vật liệu GO và rGO chế tạo các nhiệt độ khác nhau.

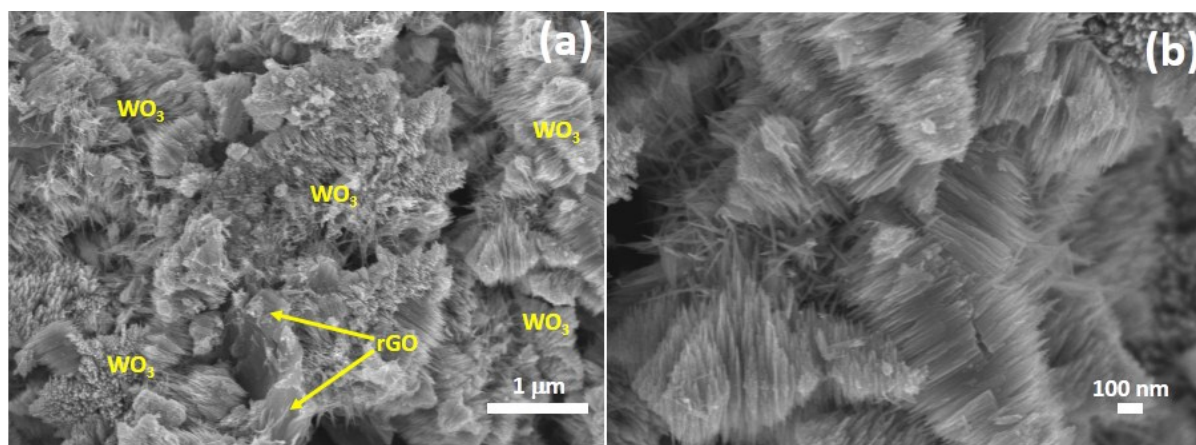
Với các kết quả phân tích về hình thái, tính chất cũng như cấu trúc của vật liệu GO, rGO có thể thấy rằng, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu Graphen ô xít dạng khử (rGO) bằng những tiền chất và dụng cụ đơn giản tại phòng thí nghiệm Hóa học trường Đại học Hoa Lư. Các kết quả đã chỉ ra rằng, tại nhiệt độ thủy nhiệt là 120°C và 180°C là các điều kiện tối ưu để tiến hành khử GO thành rGO. Việc chế tạo thành công rGO tại phòng thí nghiệm của nhà trường là nền tảng cho việc thực hiện những nghiên cứu xa hơn về vật liệu này cũng như tổ hợp của nó với các chất khác cho các ứng dụng cụ thể (quang xúc tác, cảm biến khí, điện hóa, năng lượng...) đang được rất nhiều các nhóm nghiên cứu trong và ngoài nước quan tâm. Cơ chế hình thành vật liệu GO, rGO được chúng tôi thảo luận chi tiết dưới đây:

3.2. KẾT QUẢ CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CẢM BIẾN KHÍ CỦA TỔ HỢP rGO/WO₃

Với việc chế tạo thành công vật liệu rGO, chúng tôi tiến hành thử nghiệm khả năng tổ hợp của rGO với ô xít WO₃ nhằm ứng dụng trong cảm biến phát hiện khí độc. Bằng việc đưa thêm tiền chất là muối Na₂WO₄ vào trước khi thủy nhiệt theo tỷ lệ đã tính toán. Sau quá trình thủy nhiệt chúng thu được vật liệu tổ hợp rGO/WO₃, các kết quả về hình thái, tính chất, cấu trúc và khả năng nhạy khí của vật liệu tổ hợp này được chúng tôi trình bày chi tiết dưới đây:

3.2.1. Kết quả ảnh SEM

Hình 3.8 là kết quả ảnh SEM của vật liệu rGO/WO₃. Có thể thấy vật liệu bao gồm các thanh nano WO₃ kết thành đám và chỉ một số ít các thanh tách rời nhau. Các bó thanh có các thanh vuốt nhọn ở đầu, với sự định hướng khác nhau trong không gian. Quan sát kỹ hơn có thể thấy các thanh nano WO₃ với đường kính rất bé (khoảng 10 nm) và chiều dài khoảng 100 – 200 nm, tạo ra nhiều khe hở và lỗ trống, điều này giúp tăng cường diện tích bề mặt hấp phụ khí, từ đó tăng khả năng đáp ứng với khí thử của vật liệu.



Hình 3.8. Ảnh SEM của vật liệu rGO/WO₃.

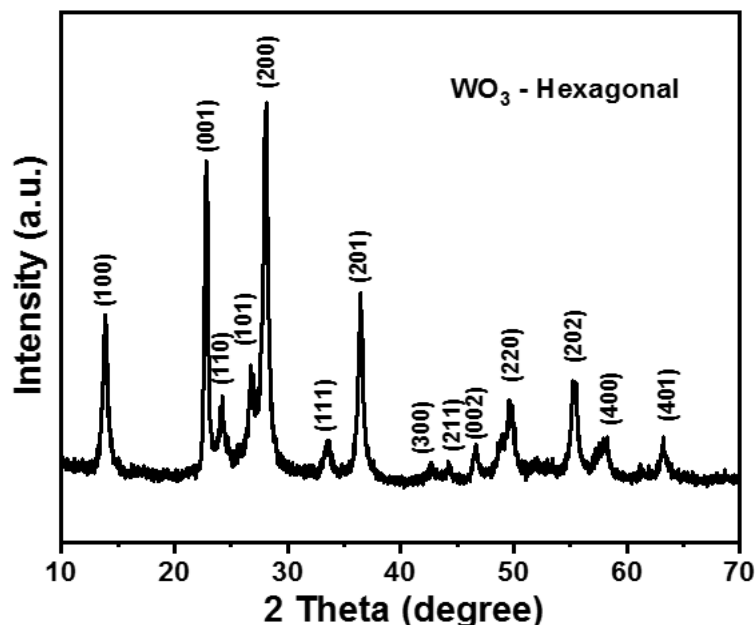
Từ ảnh SEM độ phân giải thấp (hình 3.8a) chúng ta cũng có thể quan sát thấy các đám nhỏ rGO (mũi tên), điều này khẳng định rGO đã tách thành các lớp rất mỏng và tỷ lệ của rGO trong mẫu là thấp. Đối với ảnh phân giải cao (hình 3.8b) rất khó để có thể thấy rGO, điều này có thể do lớp rGO quá mỏng nên gần như trong suốt dưới chùm điện tử của kính hiển vi. Tuy nhiên, sự tồn tại của rGO có thể được khẳng định bằng phép đo FTIR (hình 3.10) và Raman (hình 3.11).

3.2.2. Kết quả phổ XRD

Hình 3.19 là kết quả phổ XRD của mẫu rGO/WO₃. Biểu đồ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc lục giác (hexagonal) của WO₃. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ điển hình đều so sánh với thẻ chuẩn của WO₃ có cấu trúc lục giác (JCPDS, 33-1387), với các hằng số mạng $a = b = 0,7298$ nm và $c = 0,3899$ nm. Trên biểu đồ nhiễu xạ cũng không quan sát thấy đỉnh phổ tạp chất nào. Các đỉnh nhiễu xạ có cường độ lớn, nhọn cho thấy các mẫu chế tạo được đều có độ kết tinh cao của pha lục giác của tinh thể WO₃. Kết quả này cũng hoàn toàn tương đồng

với nhóm của tác giả Jinjin Shi công bố về h-WO₃ chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt [55].

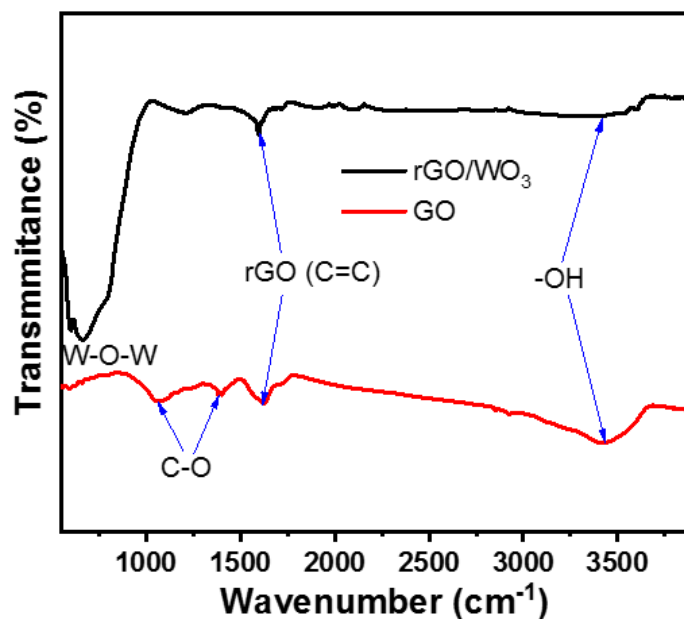
Trên giản đồ nhiễu xạ ta cũng không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ của rGO, có thể do lượng rGO thấp và cường độ nhiễu xạ của rGO nhỏ [56].



Hình 3.9. Phổ XRD của vật liệu rGO/WO₃.

3.2.3. Kết quả phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

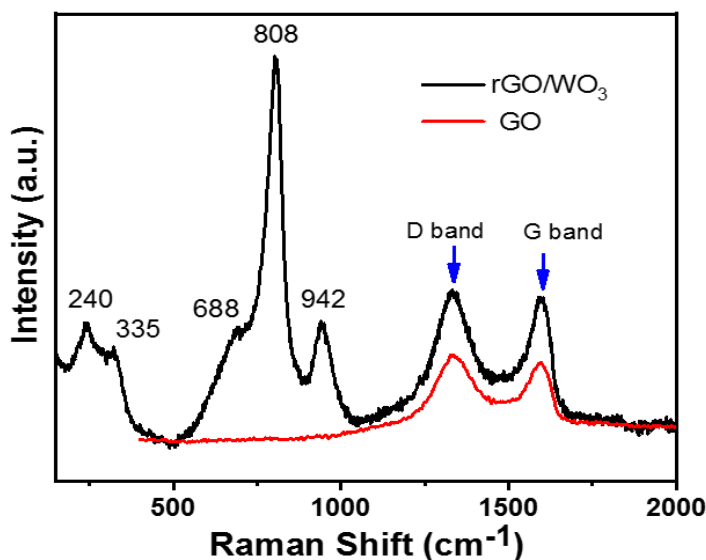
Hình 3.10 là phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của vật liệu GO và vật liệu rGO/WO₃. Có thể quan sát thấy các dịch chuyển đặc trưng của cả vật liệu GO và WO₃ trong tổ hợp vật liệu rGO/WO₃. Các đỉnh dịch chuyển này suy giảm cường độ đáng kể trong vật liệu rGO/WO₃ khi so sánh với vật liệu GO, điều này chứng tỏ nhiều nhóm chức chứa ô xy trong GO đã bị khử. Cụ thể là: sự xuất hiện của đỉnh 3460 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo dãn của nhóm chức -OH và của liên kết C=O trong nhóm chức -COOH, đỉnh 1228 cm⁻¹ là đặc trưng của nhóm chức epoxy, đỉnh 1600 cm⁻¹ tương ứng với dao động của liên kết C=C trong vòng liên hợp cacbon của rGO. Dịch chuyển tại 620 cm⁻¹ là dịch chuyển đặc trưng của kết W-O trong vật liệu WO₃ [57-58]. Như vậy đã có sự tương tác giữa các vật liệu tạo thành trong vật liệu tổ hợp.



Hình 3.10. Phổ FTIR của vật liệu rGO/WO₃.

3.2.4. Kết quả phổ tán xạ Raman

Hình 3.11 là phổ tán xạ Raman của vật liệu GO và rGO/WO₃. Có thể quan sát thấy các dịch chuyển đặc trưng của cả vật liệu rGO và WO₃ trong tổ hợp vật liệu tạo thành, trong đó dịch chuyển tại số sóng 1344 và 1600 cm⁻¹ là đặc trưng của D – band và G – band tương ứng của rGO [59]; các dịch chuyển tại số sóng 240, 688, 808, 942 cm⁻¹ là các dịch chuyển cơ bản trong tinh thể hexagonal WO₃, dịch chuyển tại số sóng 240 và 3235 cm⁻¹ là dao động uốn của liên kết O-W-O và dịch chuyển tại số sóng 688, 808 là kéo dãn của liên kết O-W-O, tại số sóng 942 cm⁻¹ đặc trưng cho sự kéo dãn của liên kết –W=O [60].



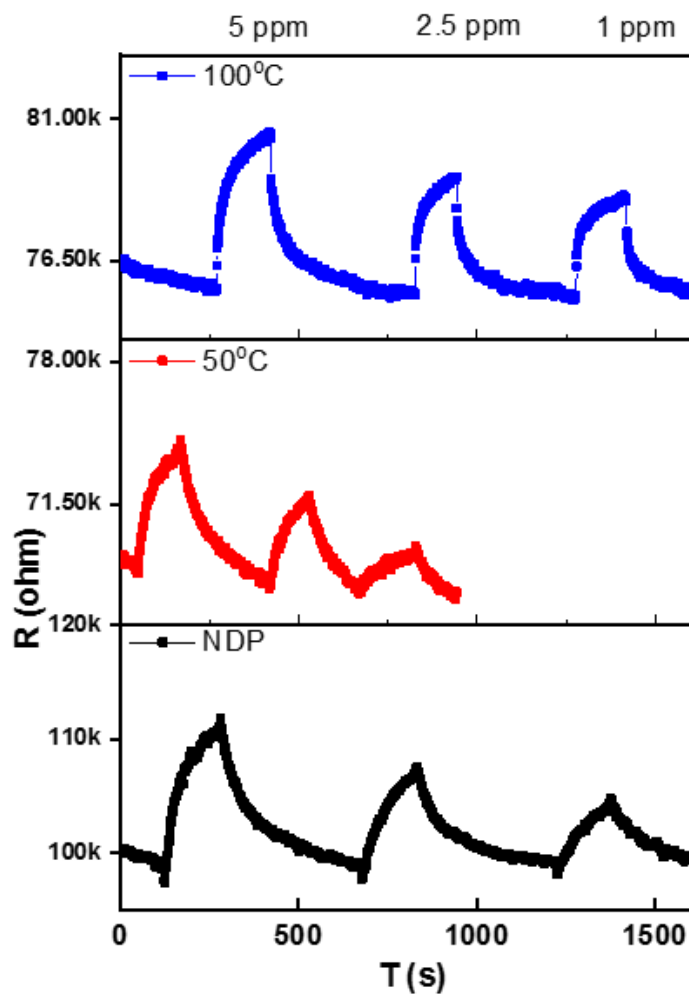
Hình 3.11. Phổ Raman của vật liệu rGO/WO₃.

Như vậy đã có sự hiện diện của cả hai thành phần rGO và WO_3 trong tổ hợp vật liệu tạo thành. Điều này phù hợp với kết quả của phổ FTIR vừa xem xét ở trên.

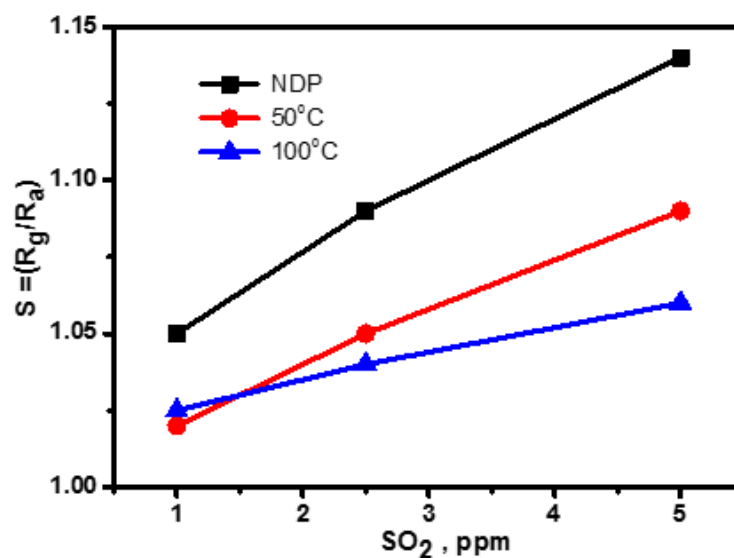
3.2.5. Kết quả đo nhạy khí

Đặc trưng nhạy khí SO_2 của vật liệu đã được chúng tôi khảo sát tại các nhiệt độ làm việc là: nhiệt độ phòng (NDP), 50°C và 100°C , với các nồng độ khí đo là 1, 2 và 5 ppm. *Hình 3.12* là đồ thị thể hiện sự thay đổi điện trở của cảm biến tại các nhiệt độ và nồng độ khí khác nhau theo thời gian. Kết quả cho thấy, cảm biến làm việc ổn định và đều hồi phục về điện trở nền sau mỗi chu kỳ đóng, mở khí. Điện trở của cảm biến tăng khi tiếp xúc với khí SO_2 , điều này phù hợp với lý thuyết, vì SO_2 là một khí ô xy hóa, khi tiếp xúc với vật liệu, chúng phản ứng với các ion ô xy hấp phụ trên bề mặt vật liệu (O^- , O^{2-} , O_2^-) và lấy đi các điện tử đồng thời tạo ra khí H_2S . Chính vì thế mà điện trở của cảm biến tăng. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố về vật liệu WO_3 cho cảm biến khí [61].

Hình 3.13 là kết quả tính toán độ đáp ứng với khí SO_2 của vật liệu. Có thể thấy rằng cảm biến đáp ứng ở tất cả các nồng độ và nhiệt độ khảo sát. Khi nhiệt độ giảm thì độ đáp ứng tăng. Độ đáp ứng đạt cao nhất khi cảm biến được đo ở nhiệt độ phòng (khoảng 1.1 lần tại 5 ppm khí SO_2). Độ đáp ứng là khá tuyến tính theo các nồng độ khí khác nhau ở các nhiệt độ khác nhau



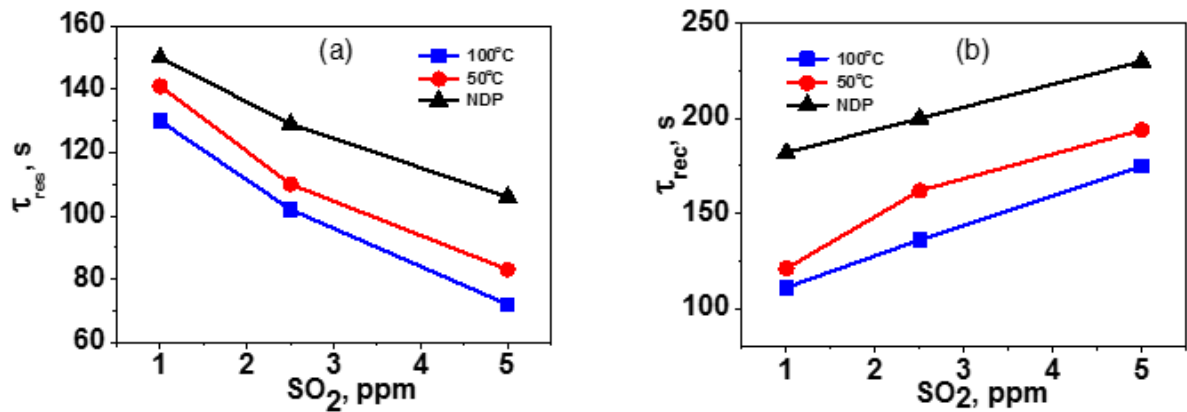
Hình 3.12. Sự đáp ứng khí SO_2 theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 3.13. Độ đáp ứng của cảm biến tại các nhiệt độ thay đổi theo nồng độ khí SO_2 .

Hình 3.14 là thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến được tính toán dựa trên dữ liệu điện trở - thời gian. Có thể thấy rằng ở tất cả các nhiệt

độ và nồng độ khí đo thời gian đáp ứng và hồi phục là khá ngắn (đáp ứng dưới 160 giây và hồi phục dưới 230 giây) khi so sánh với kết quả được báo cáo bởi nhóm tác giả Li và các cộng sự về tổ hợp vật liệu rGO/SnO₂ cho cảm biến khí SO₂ [62]. Kết quả cho thấy vật liệu có khả năng đáp ứng với khí SO₂ ngay tại nhiệt độ phòng ở nồng độ thấp (5 ppm) với thời gian đáp ứng ngắn (khoảng 150 giây tại 5 ppm SO₂). Nghiên cứu này cho thấy vật liệu rGO/WO₃ có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng cho cảm biến khí nhiệt độ phòng.



Hình 3.14. Thời gian đáp ứng (a) và thời gian hồi phục (b) của cảm biến tại các nhiệt độ.

KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện đề tài chúng tôi đã đạt được một số kết quả như sau:

- Đã xây dựng quy trình và chế tạo thành công vật liệu Graphen ô xít dạng khử (rGO) bằng phương pháp đơn giản, phù hợp với thực tế điều kiện phòng thí nghiệm Hóa học của trường Đại học Hoa Lư. Kết quả khảo sát hình thái, bằng chụp ảnh SEM, vật liệu rGO tạo ra có dạng tấm (sheet) mỏng. Kết quả chụp Raman, FTIR cho thấy tồn tại các dao động và dịch chuyển của các liên kết đặc trưng trong rGO.

- Đã chế tạo thành công tổ hợp của vật liệu rGO với vật liệu WO_3 . Tổ hợp rGO/ WO_3 tạo ra có dạng thanh của vật liệu WO_3 tổ hợp với các tấm rGO mỏng. Chúng tôi cũng đã chế tạo cảm biến khí và khảo sát tính chất nhạy khí SO_2 trên cơ sở vật liệu chế tạo được. Kết quả cho thấy vật liệu có khả năng đáp ứng với khí SO_2 ngay tại nhiệt độ phòng ở nồng độ thấp (5 ppm) với thời gian đáp ứng ngắn (khoảng 150 giây tại 5 ppm SO_2). Nghiên cứu này cũng cho thấy vật liệu rGO/ WO_3 có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng cho cảm biến khí nhiệt độ phòng.

- Các kết quả nghiên cứu chính của đề tài được chúng tôi công bố 01 bài báo cáo toàn văn tại Hội nghị toàn quốc về Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu lần thứ 11 (SPMS 2019), năm 2019 tổ chức tại trường Đại học Quy Nhơn.

CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN NỘI DUNG CỦA ĐỀ TÀI

1. Đỗ Quang Đạt*, Nguyễn Đức Hòa*, Lâm Văn Năng, Nguyễn Thị Lan Phương, Võ Thị Lan Phương, Phạm Thị Ngà, “**Tính chất nhạy khí SO₂ của tổ hợp nano rGO/WO₃ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt**”, *Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc – SPMS 2019*, Quy Nhơn, Việt Nam, ISBN: 978-604-98-7506-9, trang 627-631.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang (2004), “Electric field effect in atomically thin Carbon films”, *Science (Washington)*, 306(5696), 666–669.
2. “Press release.” NobelPrize.org, Nobel Media AB 2019, <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/press-release>, 01/03/2019.
3. <https://de.wikipedia.org/wiki/Graphen>, 03/02/2020.
4. Pontus Cronqvist (2019), “Chemistry of Ascorbic Acid Reduction of Graphen Oxide”, *Master’s Thesis*, KTH Royal Institute of Technology School of Information and Communication Technology SE-100 44 Stockholm, Sweden.
5. Zhen, Z., Zhu, H. (2018), “Structure and Properties of Graphene”, *Graphene*, 1–12, doi:10.1016/b978-0-12-812651-6.00001-x.
6. Libin Tang, et al, (2012), “Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets”, *J. Mater. Chem.*, 22, 5676.
7. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/thrcn.html>, 03/02/2020.
8. Paul Gabrielsen (2013), “Thinnest Graphene sheets react strongly with hydrogen atoms; thicker sheets are relatively unaffected”, *Phys.org. 1 February 2013*.
9. <http://vn.c6th.com/news/characteristics-of-Graphen-and-its-applicatio-7616309.html>, 02/02/2020.
10. ACS Material (2017), “Graphen Oxide”, *ACS MATERIAL LLC*, <https://www.acsmaterial.com/blog-detail/graphene-oxide.html>, 04/02/2020.
11. Kumar, Harish V.; Woltornist, Steven J.; Adamson, Douglas H (2016). “Fractionation and Characterization of Graphene Oxide by Oxidation Extent Through Emulsion Stabilization”, *Carbon*, 98, 491–495.
12. Feicht, Patrick, et al (2017), “Systematic evaluation of different types of graphene oxide in respect to variations in their in-plane modulus”, *Carbon*, 114, 700–705.

13. Ayrat M, Dimiev, Lawrence B. Alemany, James M. Tour (2013), "Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model", *ACS Nano*, 7(1), 576–588.
14. B. C. Brodie (1860), "Sur le poids atomique du graphite", *Ann. Chim. Phys*, 59(466), 472.
15. S. L. Peng, P. G. Su (2015), "Fabrication and NO₂ gas-sensing properties of reduced graphene oxide/WO₃ nanocomposite films," *Talanta*, 132, 398–405.
16. J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S.Murali, R.S. Ruoff. Park, (2011) "Hydrazine-reduction of raphite - and graphene oxide", *Carbon*, 49(9), 3019-3023.
17. L. Zhi, K. Mullen, Transparent Wang (2008), "Conductive graphene electrodes for dyesensitized solar cells", *Nano Letters*, 8(1), 323-327.
18. A. F. de Faria, M. Elimelech F. Perreault (2015), "Environmental applications of graphene-based nanomaterials", *Chem. Soc.Rev*, 44, 5861-5896.
19. Ayrat M. Dimiev, and James M. Tour (2014), "Mechanism of Graphene Oxide Formation", *ACS Nano*, 8(3), 3060–3068.
20. Szabo, T., et al (2006), "Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxide", *Chem. Mater.* , 18, 2740–2749;
21. Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S. J. (2013). "The Chemical and Structural Analysis of Graphen Oxide with Different Degrees of Oxidation", *Carbon* , 53, 38–49.
22. Dimiev, A. M.; Bachilo, S.; Saito, R.; Tour, J. M (2012), "Reversible Formation of Ammonium PersulfateSulfuric Acid Graphite Intercalation Compounds and Their Peculiar Raman Spectra", *ACS Nano*, 6, 7842–7849.
23. Dimiev, A., et al (2012), "Pristine Graphite Oxide", *Journal of the American Chemical Society*, 134(5), 2815–2822.
24. M. Fernandez-Merino, et al (2010), "Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of Graphen oxide suspensions," *Journal Of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426–6432.

25. S. Pei and H.M. Cheng (2012), “The reduction of Graphen oxide,” *Carbon*, 50 (9), 3210– 3228.
26. Jian Gao, et al (2010), “Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid”, *Chem. Mater*, 22(7).
27. Geim, A.K. and Novoselov, K.S (2007), *Nature Materials*, 6, 183-191.
28. Yang Chen, et al (2019), “Graphene as a Transparent and Conductive Electrode for Organic Optoelectronic Devices”, *Advanced Electronic Materials*, doi.org/10.1002/aelm, 201900247.
29. Xin Li, et al, (2018), “Graphene-based heterojunction photocatalysts”, *Applied Surface Science*, 430, 53-107.
30. Cosimo Anichini, et al, (2018), “Chemical sensing with 2D materials”, *Chem. Soc. Rev.*, 47, 4860-4908.
31. Mohit Saraf, et al, (2018), “Emerging Robust Heterostructure of MoS₂-rGO for High-Performance Supercapacitors”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 16588–16595.
32. JuanLi, et al, (2019), “N-doped TiO₂/rGO hybrids as superior Li-ion battery anodes with enhanced Li-ions storage capacity”, *Journal of Alloys and Compounds*, 784, 165-172.
33. Aviru Kumar Basu, et al, (2019), “Poly-L-Lysine functionalised MWCNT-rGO nanosheets based 3-d hybrid structure for femtomolar level cholesterol detection using cantilever based sensing platform”, *Scientific Reports*, 9(1), 9:3686
34. Novoselov, et al, (2004), “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, 306, 666-669.
35. Berger, et al, (2006), “Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene”, *Science*, 312, 1191-1196.
36. Bai H, et al, (2011), “Functional composite materials based on chemically converted graphene”, *Adv Mater*, 23,1089–1115.

37. Nguyen Van Hoa, et al, (2017), “Threedimensional reduced graphene oxide-grafted polyaniline aerogel as an active material for high performance supercapacitors”, *Synthetic Metals*, 223, 192-198.
38. Thi Thanh Cao, et al, (2016), “Fabrication of few-layer graphene film based field effect transistor and its application for trace-detection of herbicide atrazine”, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*, 7, 035007.
39. Hoang Thi Thu, et al, (2014), “Investigation of Thermal Annealing Condition on the Optical and Electrical Properties of Hybrid Silver Nanowires/Reduced Graphene Oxide (AgNWS/rGO) Films”, *Communications in Physics*, 24, 64-70.
40. Ying-ying Liu, et al (2020), “Green synthesis of reduced Graphen oxide as high-performance electrode materials for supercapacitors”, *Ionics*, 26(1), 415–422.
41. Jeonggeun Jo, et al (2019), “Facile synthesis of reduced Graphen oxide by modified Hummer's method as anode material for Li-, Na- and K-ion secondary batteries”, *R. Soc. Open Sci*, 6(4), doi.org/10.1098/rsos.181978.
42. Shalik R.Joshi, et al (2020), “Low cost synthesis of reduced Graphen oxide using biopolymer for influenza virus sensor”, *Materials Science and Engineering: C*, 108, 110465.
43. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-Hummers-method_fig8_313684285, 02/02/2020.
44. J. R. Potts, et al (2011), “Thermomechanical properties of chemically modified graphene/poly (methyl methacrylate) composites made by in situ polymerization”, *Carbon*, 49(8), 2615–2623.
45. Ding, Y. H., et al (2011), “A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under UV irradiation”, *Nanotechnology*, 22(21), 215601.
46. Zhuangjun Fan, et al (2010), “An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder”, *Carbon*, 48(5), 1686-1689.

47. Dey, R. S., et al (2012), "A rapid room temperature chemical route for the synthesis of graphene: metal-mediated reduction of graphene oxide", *Chemical Communications*, 48(12), 1787-1789.
48. Q. Li, B. Guo, J. Yu, J. Ran, B. Zhang, H. Yan (2011), "Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets", *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (28), 10878–10884.
49. Yan, X.-Y., et al (2012), "Cuprous oxide nanoparticles dispersed on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction", *Chemical Communications*, 48(13), 1892–1894.
50. Ghorbani, M., Abdizadeh, H., & Golobostanfard, M. R. (2015), "Reduction of Graphene Oxide via Modified Hydrothermal Method", *Procedia Materials Science*, 11, 326–330.
51. Wojtoniszak, M., et al (2012), "Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 89, 79–85.
52. Thangavel, S., Elayaperumal, M., & Venugopal, G. (2012), "Synthesis and Properties of Tungsten Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanocomposites", *Materials Express*, 2(4), 327-334.
53. Zhu, C.; Guo, S.; Fang, Y.; Dong, S (2010), "Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets", *ACS Nano*, 4, 2429–2437.
54. Mohamad Fahrul Radzi Hanifah (2015), "Effects of reduction time on the structural, electrical and thermal properties of synthesized reduced graphene oxide nanosheets", *Bull. Mater. Sci.*, 38(6), 1569–1576.
55. J. Shi, Z. Cheng, et al (2016), "Facile synthesis of reduced graphene oxide/hexagonal WO₃ nanosheets composites with enhanced H₂S sensing properties", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 230, 736–745.
56. X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li H. Zhang (2010), "P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst", *ACS Nano*, 4(1), 380–386.
57. Perfecto, T. M., Zito, C. A., Volanti, D. P. (2016), "Room-temperature

volatile organic compounds sensing based on $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, hexagonal- WO_3 , and their reduced graphene oxide composites”, *RSC Advances*, 6(107), 105171–105179.

58. Hajishafiee, M.H., Sangpour, P., Tabrizi, N.S (2015), “Facile synthesis and photocatalytic performance of WO_3 -rGO nanocomposite for degradation of 1-naphthol”, *Nano*, 10(5), 1550072-1550080.

59. Ghann, W., et al (2019), “Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells”, *ChemEngineering*, 3(1), 7.

60. Thiagarajan, K., Muralidharan, M., & Sivakumar (2018), “Defects Induced Magnetism in WO_3 and Reduced Graphene Oxide- WO_3 Nanocomposites”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31, 117–125.

61. Stankova M., et al (2004), “Detection of SO_2 and H_2S in CO_2 stream by means of WO_3 -based micro-hotplate sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 102(2), 219–225.

62. Li, W., et al (2019), “UV light irradiation enhanced gas sensor selectivity of NO_2 and SO_2 using rGO functionalized with hollow SnO_2 nanofibers”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 290, 433-452.

SPMS
2019



Trường Đại học Quy Nhơn, 02 – 04/11/2019

Hội nghị VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XI

TUYỂN TẬP BÁO CÁO
Quyển 2



HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU
TOÀN QUỐC LẦN THỨ XI

Quyển 2



ISBN: 978-604-98-7506-9

Sách không bán



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI





HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XI

TUYỂN TẬP BÁO CÁO QUYỂN 2

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI
Tháng 10 năm 2019

TÍNH CHẤT NHẠY KHÍ SO_2 CỦA TỔ HỢP NANO rGO/WO_3 TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Đỗ Quang Đạt^{1*}, Nguyễn Đức Hòa^{2,*}, Lâm Văn Năng¹, Nguyễn Thị Lan Phương¹, Võ Thị Lan Phương¹, Phạm Thị Ngà¹

¹Khoa Tự nhiên, Trường Đại học Hoa Lư – Thành phố Ninh Bình – Tỉnh Ninh Bình

²Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

*E-mail: ndhoa@itims.edu.vn, dqdat@hlu.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, tổ hợp nano rGO/WO_3 được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt nhằm ứng dụng cho cảm biến khí SO_2 . Đặc trưng, tính chất vật liệu rGO/WO_3 được khảo sát bằng ảnh hiển vi điện từ quét (SEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và phổ tán xạ Raman. Ảnh SEM cho thấy các thanh nano WO_3 có đường kính khoảng 10 nm, chiều dài khoảng 200 nm tổ hợp với các tấm rGO mỏng. Phổ FTIR và Raman đã chứng tỏ các dao động và dịch chuyển đặc trưng cùng với sự liên kết của hai vật liệu rGO và WO_3 . Khảo sát tính chất nhạy khí cho thấy vật liệu có độ đáp ứng tốt với khí SO_2 ở nhiệt độ phòng đến 100°C , với thời gian đáp ứng ngắn. Nghiên cứu này chứng tỏ tiềm năng ứng dụng của tổ hợp nano rGO/WO_3 trong cảm biến khí ở nhiệt độ phòng.

Từ khóa: Thủy nhiệt, rGO/WO_3 , cảm biến khí, khí SO_2 .

GIỚI THIỆU

Các loại khí độc như: H_2S , SO_2 , NO_x , NH_3 ,... được thải ra môi trường từ các hoạt động sản xuất công nghiệp và các phương tiện giao thông đang hủy hoại môi trường sống, ảnh hưởng tiêu cực đối với sức khỏe con người. Sulfur đi ôxit (SO_2) là một trong những tác nhân gây ô nhiễm không khí nguy hiểm nhất, đóng vai trò chính trong sự hình thành mưa axit. Sự tiếp xúc lặp đi lặp lại với SO_2 ở nồng độ thấp có thể gây suy phổi vĩnh viễn [1]. Giới hạn phơi nhiễm ngắn hạn và dài hạn tương ứng của SO_2 trong không khí là 2 và 5 ppm [1, 2]. Do đó, nhận dạng và phát hiện sự có mặt của khí SO_2 trong môi trường không khí là cần thiết nhằm giúp con người phòng tránh được những tác hại của nó.

Cảm biến khí đã và đang được xem là một trong những thiết bị phát hiện khí độc hiệu quả do có các đặc điểm như: phản ứng nhanh, độ nhạy và tính chọn lọc cao...[3]. Hiệu suất cảm biến phụ thuộc lớn vào các vật liệu sử dụng để chế tạo màng nhạy khí. Do đó, việc tìm kiếm các vật liệu cảm biến khí nhằm nâng cao hiệu suất cảm biến luôn thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học [3-6].

Ngày nay, với sự ra đời của vật liệu có cấu trúc nano, trong đó vật liệu WO_3 được coi là vật liệu hứa hẹn cho các ứng dụng cảm biến khí [3].

Cảm biến khí dựa trên vật liệu WO_3 có thể phát hiện nhiều loại khí độc khác nhau như NH_3 , H_2S , NO_2 ,... [3-5], tuy nhiên nó thường hoạt động ở nhiệt độ cao từ 200 đến 500°C . Ở nhiệt độ này, sự ổn định lâu dài của các cảm biến khí oxit kim loại bị ảnh hưởng khi hoạt động liên tục. Do đó, việc phát triển các loại cảm biến khí ở nhiệt độ thấp cho mục đích quan trắc môi trường và chăm sóc sức khỏe con người là điều cần thiết.

Kể từ khi phát hiện (2004) đến nay, vật liệu Graphene - một đơn lớp các nguyên tử cacbon liên kết với nhau theo kiểu hình lục giác tuần hoàn đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học do tính chất đặc biệt của nó [6]. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng sự tổ hợp của Graphene hoặc Graphene ô xít dạng khử (rGO) với các ô xít kim loại bán dẫn thể hiện độ đáp ứng với nhiều loại khí tại nhiệt độ phòng do tính linh động của điện tử rất cao của nó ở nhiệt độ phòng [6-8].

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một phương pháp thủy nhiệt đơn giản chế tạo vật liệu tổ hợp rGO/WO_3 . Vật liệu thu được có dạng thanh (rod) của vật liệu WO_3 với đường kính khoảng 10 nm, chiều dài khoảng 200 nm tổ hợp với các tấm rGO rất mỏng. Cảm biến khí chế tạo dựa trên vật liệu rGO/WO_3 cho độ đáp ứng với

khí SO_2 tại nhiệt độ phòng ở nồng độ thấp với thời gian đáp ứng và hồi phục ngắn.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo vật liệu rGO/WO_3

Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp rGO/WO_3 đã được chúng tôi trình bày trong các báo cáo được công bố trước đây [9]. Cụ thể, rGO được chúng tôi chế tạo bằng phương pháp Hummer's cải biên cho phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm. Tổ hợp vật liệu rGO/WO_3 được chúng tôi chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt tại 120°C trong thời gian 12 h với tỷ lệ rGO/WO_3 là 1,77 % khối lượng.

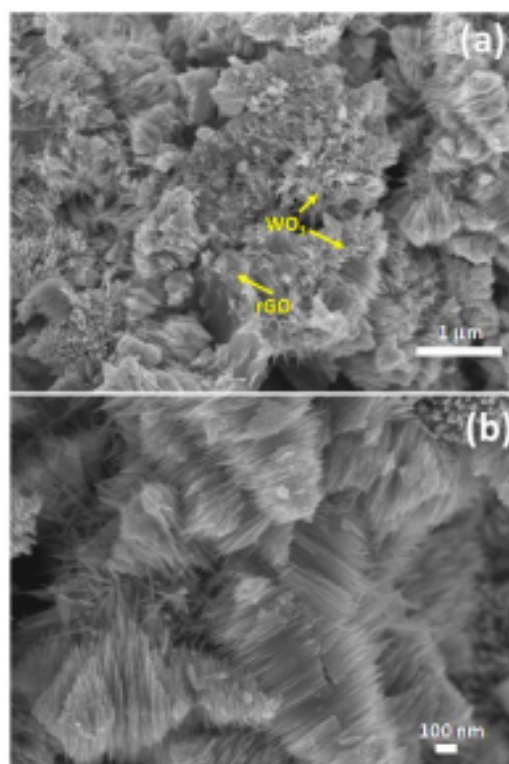
Chế tạo cảm biến khí và khảo sát tính chất nhạy khí SO_2 của vật liệu

Hỗn hợp bột rGO/WO_3 được phân tán trong dung dịch Dimethyl formamide (DMF) và nhỏ lên trên bề mặt điện cực răng lược Pt trên đế SiO_2 [10, 11], sau đó tiến hành ủ ở 400°C trong vòng 1 giờ để ổn định điện trở. Cảm biến chế tạo được nghiên cứu tính nhạy khí SO_2 trên hệ Keithley 2700 với phần mềm VEE Pro tại phòng thí nghiệm Nghiên cứu phát triển và ứng dụng cảm biến nano tại viện ITIMS (Trường Đại học Bách khoa Hà Nội). Hình thái bề mặt của vật liệu rGO/WO_3 được khảo sát bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEOL 7600F). Phổ Raman được ghi trên hệ thống Raman LabRAM HR của hãng HORIBA Jobin Yvon ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$). Phổ FTIR đo trên máy đo Nexus 670-Nicole.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là kết quả ảnh SEM của vật liệu rGO/WO_3 . Có thể thấy vật liệu bao gồm các thanh nano WO_3 kết thành đám và chỉ một số ít các thanh tách rời nhau. Các bộ thanh có các thanh vuốt nhọn ở đầu, với sự định hướng khác nhau trong không gian. Quan sát kỹ hơn có thể thấy các thanh nano WO_3 với đường kính rất bé (khoảng 10 nm) và chiều dài khoảng 100 – 200 nm, tạo ra nhiều khe hở và lỗ trống, điều này giúp tăng cường diện tích bề mặt hấp phụ khí, từ đó tăng khả năng đáp ứng với khí thử của vật liệu. Từ ảnh SEM độ phân giải thấp (Hình 1a) chúng ta cũng có thể quan sát thấy các đám nhỏ rGO (màu đen), điều này khẳng định rGO đã tách thành các lớp rất mỏng và tỷ lệ của rGO trong mẫu là thấp. Đối với ảnh phân giải cao (Hình 1b)

rất khó để có thể thấy rGO , điều này có thể do lớp rGO quá mỏng nên gần như trong suốt dưới chùm điện tử của kính hiển vi. Tuy nhiên, sự tồn tại của rGO có thể được khẳng định bằng phép đo FTIR (Hình 2) và Raman (Hình 3).

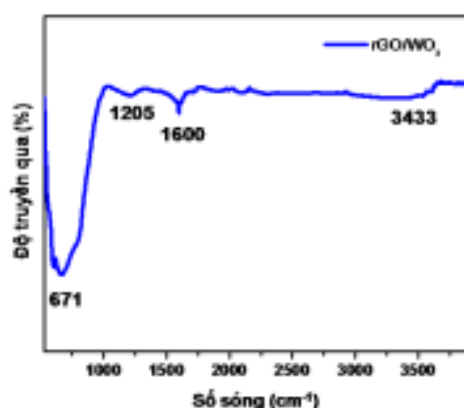


Hình 1. Ảnh SEM (a): độ phân giải thấp và (b): độ phân giải cao của vật liệu rGO/WO_3 .

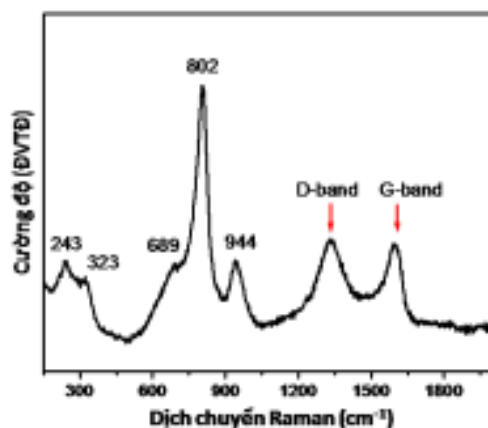
Hình 2 là phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của vật liệu rGO/WO_3 . Có thể quan sát thấy các dịch chuyển đặc trưng của cả vật liệu rGO và WO_3 trong tổ hợp vật liệu rGO/WO_3 . Trong đó sự xuất hiện của đỉnh 3460 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn của nhóm chức $-\text{OH}$ và của liên kết $\text{C}=\text{O}$ trong nhóm chức $-\text{COOH}$, đỉnh 1228 cm^{-1} là đặc trưng của nhóm chức epoxy, đỉnh 1600 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết $\text{C}=\text{C}$ trong vòng liên hợp cacbon của rGO . Dịch chuyển tại 620 cm^{-1} là dịch chuyển đặc trưng của kết $\text{W}-\text{O}$ trong vật liệu WO_3 [13, 14]. Như vậy đã có sự tương tác giữa các vật liệu tạo thành trong vật liệu tổ hợp.

Hình 3 là phổ tán xạ Raman của vật liệu rGO/WO_3 . Có thể quan sát thấy các dịch chuyển đặc trưng của cả vật liệu rGO và WO_3 trong tổ hợp vật liệu tạo thành, trong đó dịch chuyển tại số sóng

1344 và 1600 cm^{-1} là đặc trưng của D – band và G – band tương ứng của rGO [15]; các dịch chuyển tại số sóng 223, 243, 689, 802, 994 cm^{-1} là các dịch chuyển cơ bản trong tinh thể hexagonal WO_3 , dịch chuyển tại số sóng 243 và 323 cm^{-1} là dao động uốn của liên kết O-W-O và dịch chuyển tại số sóng 689, 802 là kéo dãn của liên kết O-W-O, tại số sóng 944 cm^{-1} đặc trưng cho sự kéo dãn của liên kết -W=O [16]. Như vậy đã có sự hiện diện của cả hai thành phần rGO và WO_3 trong tổ hợp vật liệu tạo thành. Điều này phù hợp với kết quả của phổ FTIR vừa xem xét ở trên.



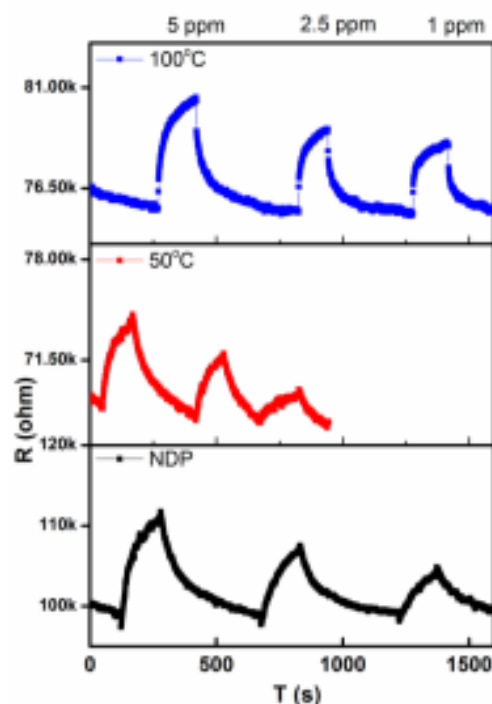
Hình 2. Phổ FTIR của vật liệu rGO/ WO_3



Hình 3. Phổ Raman của vật liệu rGO/ WO_3

Đặc trưng nhạy khí SO_2 của vật liệu đã được chúng tôi khảo sát tại các nhiệt độ làm việc là: nhiệt độ phòng (NDP), 50°C và 100°C, với các nồng độ khí đo là 1, 2 và 5 ppm. Hình 4 là đồ thị thể hiện sự thay đổi điện trở của cảm biến tại các nhiệt độ và nồng độ khí khác nhau theo thời gian. Kết quả cho thấy, cảm biến làm việc ổn

định và đều hồi phục về điện trở nền sau mỗi chu kỳ đóng, mở khí. Điện trở của cảm biến tăng khi tiếp xúc với khí SO_2 , điều này phù hợp với lý thuyết, vì SO_2 là một khí ô xy hóa, khi tiếp xúc với vật liệu, chúng phản ứng với các ion ô xy hấp phụ trên bề mặt vật liệu (O^* , O^{2*} , O_2^*) và lấy đi các điện tử đồng thời tạo ra khí H_2S . Chính vì thế mà điện trở của cảm biến tăng. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố về vật liệu WO_3 cho cảm biến khí [17].

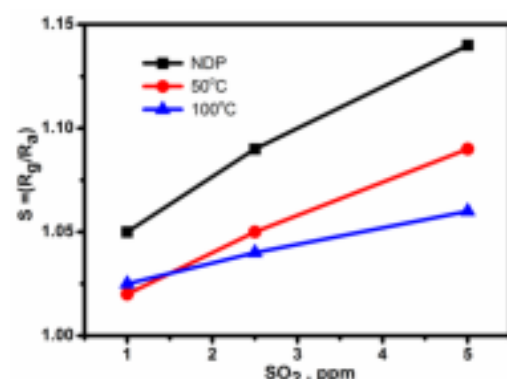


Hình 4 Sự đáp ứng khí SO_2 theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau

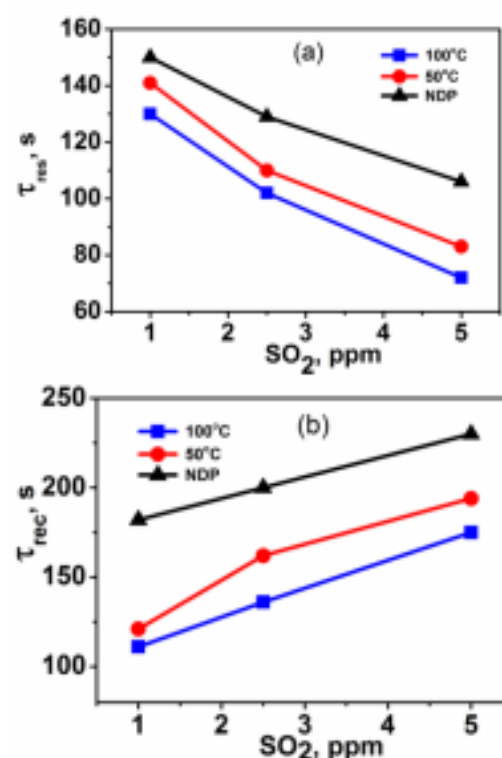
Hình 5 là kết quả tính toán độ đáp ứng với khí SO_2 của vật liệu. Có thể thấy rằng cảm biến đáp ứng ở tất cả các nồng độ và nhiệt độ khảo sát. Khi nhiệt độ giảm thì độ đáp ứng tăng, và đạt cao nhất khi cảm biến được đo ở nhiệt độ phòng (khoảng 1.1 lần tại 5 ppm khí SO_2). Độ đáp ứng là khá tuyến tính theo các nồng độ khí khác nhau ở các nhiệt độ khác nhau.

Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến được chỉ ra ở Hình 6. Thời gian đáp ứng vào khoảng 150 đến 70 giây, trong khi thời gian hồi phục vào khoảng 110 đến 240 giây. Thời gian đáp ứng và hồi phục là khá ngắn khi so sánh với kết quả được báo cáo bởi nhóm tác giả Li và

các cộng sự về tổ hợp vật liệu rGO/SnO₂ cho cảm biến khí SO₂[18].



Hình 5. Độ đáp ứng của cảm biến tại các nhiệt độ thay đổi theo nồng độ khí SO₂



Hình 6. Thời gian đáp ứng (a) và thời gian hồi phục (b) của cảm biến tại các nhiệt độ.

Khả năng đáp ứng với khí SO₂ của vật liệu rGO/WO₃ ở nhiệt độ thấp tốt hơn ở nhiệt độ cao hơn, cùng với thời gian đáp ứng tương đối ngắn là do độ linh động điện tử rất cao của rGO ở nhiệt độ phòng, từ đó cải thiện độ dẫn của cảm biến khí [19].

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản chúng tôi đã tổng hợp thành công tổ hợp vật liệu rGO/WO₃. Vật liệu tạo ra có dạng thanh của vật liệu WO₃ tổ hợp với các tấm rGO mỏng. Chúng tôi cũng đã chế tạo cảm biến khí và khảo sát tính chất nhạy khí SO₂ trên cơ sở vật liệu chế tạo được. Kết quả cho thấy vật liệu có khả năng đáp ứng với khí SO₂ ngay tại nhiệt độ phòng ở nồng độ thấp (5 ppm) với thời gian đáp ứng ngắn (khoảng 150 giây tại 5 ppm SO₂). Nghiên cứu này cho thấy vật liệu rGO/WO₃ có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng cho cảm biến khí nhiệt độ phòng.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (Nafosted) trong đề tài mã số 103.02-2017.15 và đề tài nghiên cứu khoa học của Trường Đại học Hoa Lư.

Tài liệu tham khảo

1. S. C. Lee, B. W. Hwang, S. J. Lee, H. Y. Choi, S. Y. Kim, S. Y. Jung, D. Ragupathy, D. D. Lee, J. C. Kim, *Sens. Actuators B*, 160, 1328 (2011).
2. S. Das, S. Chakraborty, O. Parkash, D. Kumar, S. Bandyopadhyay, S. K. Samudrala, A. Sen, H. S. Maiti, *Talanta*, 75, 385 (2008).
3. Xiong, Y., Zhu, Z., Guo, T., Li, H., & Xue, Q., *Journal of Hazardous Materials*, 353, 290–299 (2018).
4. Poongodi, S., Kumar, P. S., Mangalaraj, D., Ponpandian, N., Meena, P., Masuda, Y., & Lee, C., *Journal of Alloys and Compounds*, 719, 71–81 (2017).
5. Xiao, B., Wang, D., Wang, F., Zhao, Q., Zhai, C., & Zhang, M., *Ceramics International*, 43, 8183–8189 (2017).
6. Jeong, H. Y., Lee, D. S., Choi, H. K., Lee, D. H., Kim, J. E., Lee, J. Y., Choi, S. Y., *Applied Physics Letters*, 96, 213105 (2010).
7. Singh, G., Choudhary, A., Haranath, D., Joshi, A. G., Singh, N., Singh, S., & Pasricha, R., *Carbon*, 50, 385–394 (2012).
8. Wang, T., Hao, J., Zheng, S., Sun, Q., Zhang, D., & Wang, Y., *Nano Research*, 11, 791–803 (2017).