



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0033699

(51)^{2020.01} G01N 27/26; C08G 73/02; G01N 5/00; (13) B
G01N 27/30; B29C 70/54

(21) 1-2020-02681

(22) 12/05/2020

(45) 25/10/2022 415

(43) 25/08/2020 389ASC

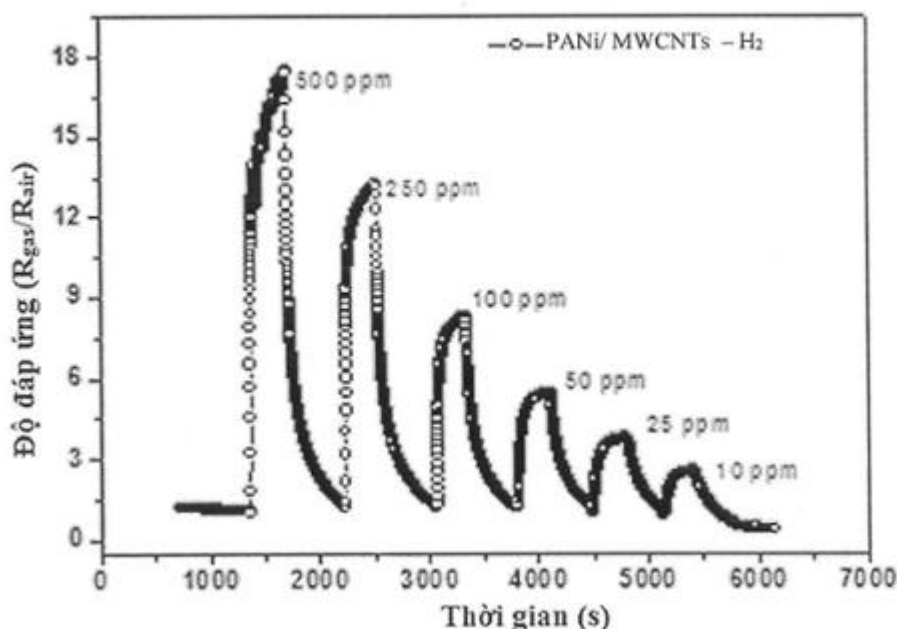
(73) Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên (VN)

Dân Tiến, huyện Khoái Châu, tỉnh Hưng Yên

(72) Chu Văn Tuấn (VN); Bùi Trung Thành (VN); Hoàng Thị Hiền (VN).

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP TRỰC TIẾP VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT
PANi/MWCNTs LÊN VI ĐIỆN CỰC Pt ĐỂ ỨNG DỤNG CHO CẢM BIẾN KHÍ
HOẠT ĐỘNG Ở NHIỆT ĐỘ PHÒNG VÀ CẢM BIẾN KHÍ BAO GỒM VẬT LIỆU
THU ĐƯỢC NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs lên vi điện cực Pt bằng phương pháp điện hóa, ứng dụng cho cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng. Quy trình này bao gồm các bước: làm sạch vi điện cực Pt; chuẩn bị dung dịch điện hóa; tổng hợp vật liệu dây nano polyanilin PANi lên vi điện cực; tạo mầm các hạt nano Fe lên bề mặt vi điện cực Pt thu được; tổng hợp chất gia cường ống nano cacbon đa tường MWCNTs lên vi điện cực Pt; và tạo ra vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs trực tiếp lên vi điện cực Pt. Quy trình này sử dụng kỹ thuật điện hóa quét thế tuần hoàn Cyclic Voltammetry (CV), có tính ổn định, có độ lặp lại cao, có thể tạo ra được các cảm biến có độ đồng nhất cao với giá thành sản xuất thấp, do màng vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs được tổng hợp trực tiếp lên bề mặt hoạt động của điện cực. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng bao gồm vi điện cực Pt thu được.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs lên vi điện cực Pt bằng phương pháp điện hóa, định hướng ứng dụng cho cảm biến khí H_2 hoạt động ở nhiệt độ phòng và cảm biến khí bao gồm vật liệu thu được.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, vật liệu polyme dẫn có cấu trúc nanocompozit dạng dây nano (cấu trúc một chiều) là nhờ sự kết hợp của các chất gia cường với polyme để tạo ra những đặc tính ưu việt của polyme dẫn như độ dẫn cao, bền với môi trường, diện tích bề mặt riêng lớn làm tăng khả năng ứng dụng. Cảm biến khí hiện nay phần lớn sử dụng vật liệu nhạy khí là chất bán dẫn oxyt kim loại, tuy nhiên nhiệt độ làm việc của cảm biến khá cao (khoảng 200 - 400°C), do đó sẽ tiêu hao năng lượng do phải gia nhiệt. Cảm biến khí sử dụng vật liệu polyme dẫn có ưu điểm là hoạt động ở nhiệt độ phòng, tuy nhiên độ đáp ứng còn hạn chế (chỉ đạt từ 0,9 đến 1,17 tương ứng với 10 ppm đến 500 ppm khí H_2), thời gian hồi phục vài trăm giây, thời gian hồi đáp của cảm biến còn dài lên đến hơn trăm giây.

Đã có một số nghiên cứu sản xuất vật liệu để chế tạo cảm biến, nhưng chưa tổng hợp được trực tiếp vật liệu lên vi điện cực, mà mới chỉ tổng hợp vật liệu composit trước rồi sau đó dùng phương pháp phủ, sẽ dẫn đến tình trạng không điều chỉnh được sự đồng đều của vật liệu composit và khả năng bám dính lên bề mặt điện cực kém.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do vậy, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocompozit lên vi điện cực Pt, ứng dụng cho cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng, khắc phục được các nhược điểm mà các phương pháp đã biết gặp phải, quy trình theo sáng chế ổn định, có độ lặp lại cao, giảm tiêu hao năng lượng, dễ tích hợp với các linh kiện điện tử, rất thuận lợi trong việc làm giảm chi phí chế tạo, đơn giản hóa công nghệ mà vẫn đáp ứng được chất lượng của cảm biến như độ nhạy tốt, thời gian hồi phục ngắn, hồi đáp của cảm biến ngắn cũng như khả năng sản xuất hàng loạt, do màng vật liệu nanocompozit được tổng hợp trực tiếp lên bề mặt hoạt động của điện cực.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocompozit bao gồm vật liệu dây nano polyanilin (PANi) và ống nano cacbon đa tường (MWCNTs) lên vi điện cực Pt để ứng dụng cho cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng và cảm biến khí bao gồm vi điện cực Pt đã được tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs lên vi điện cực Pt bằng quy trình này.

Quy trình tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs bao gồm các bước:

(i) làm sạch vi điện cực Pt, trong đó:

xử lý bề mặt vi điện cực Pt trong dung dịch $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ bão hòa, và hoạt hóa điện hóa vi điện cực Pt đã được xử lý bề mặt trong dung dịch H_2SO_4 1M;

(ii) chuẩn bị dung dịch điện hóa bằng cách:

sục khí N_2 vào dung dịch H_2SO_4 1M trong thời gian nằm trong khoảng từ 5 phút đến 20 phút để đuổi khí oxy,

cho monome anilin $C_6H_5NH_2$ vào dung dịch H_2SO_4 1M đã được đuổi khí oxy, khuấy đều để thu được dung dịch điện hóa chứa anilin nồng độ 0,1M;

(iii) tổng hợp vật liệu dây nano polyanilin (PANi) lên vi điện cực Pt bằng cách:

điện hóa vi điện cực Pt đã được làm sạch ở bước (i) trong dung dịch điện hóa thu được ở bước (ii), với tốc độ quét từ 10 mV/s đến 50 mV/s, số vòng quét từ 1 vòng đến 20 vòng, khoảng thế quét nằm trong khoảng từ 0,0 V cho đến 1,1 V, thu được vật liệu dây nano polyanilin được phủ đều lên bề mặt vi điện cực Pt;

(iv) tạo mầm các hạt nano Fe lên bề mặt vi điện cực Pt thu được ở bước (iii) để cấy chất gia cường MWCNTs bằng cách ngâm vi điện cực thu được ở bước (iii) trong dung dịch FeSO_4 1M trong thời gian nằm trong khoảng từ 30 phút đến 90 phút, quét xung trong thời gian nằm trong khoảng từ 10 giây đến 20 giây, để tạo ra các hạt nano Fe lên vi điện cực;

(v) tổng hợp chất gia cường ống nano cacbon đa tường MWCNTs lên vi điện cực Pt bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500°C đến 1000°C, trong thời gian nằm trong khoảng từ 5 phút đến 10 phút để tạo ra chất gia cường MWCNTs trên bề mặt vi điện cực đã được cấy các hạt nano sắt thu được ở bước (iv);

(vi) tạo ra vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs trực tiếp lên vi điện cực Pt bằng cách: điện hóa vi điện cực thu được ở bước (v) trong dung dịch LiClO_4 0,1M, pH = 7, anilin 0,5 mM, tốc độ quét nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 mV/s, khoảng thế quét nằm trong khoảng từ 0,00 đến 0,65 V, số vòng quét nằm trong khoảng từ 01 vòng đến 05 vòng; và

(vii) rửa bằng nước cất hai lần vi điện cực thu được ở bước (vi) và sau đó rửa sạch bằng axeton, làm khô bằng dòng khí nitơ ở nhiệt độ 50°C trong vòng 30 phút và sau đó bảo quản trong môi trường chứa khí N_2 ;

tất cả các bước nêu trên đều được tiến hành ở nhiệt độ phòng.

Theo khía cạnh khác của sáng chế, ở bước (i), việc hoạt hóa điện hóa vi điện cực Pt đã được xử lý bề mặt được thực hiện ở điện áp nằm trong khoảng từ -0,4 V đến +1,8 V, tốc độ quét nằm trong khoảng từ 50 mV/s đến 120 mV/s, cho đến khi đặc trưng điện hóa đạt ổn định thì quá trình làm sạch bề mặt vi điện cực kết thúc.

Theo khía cạnh khác nữa của sáng chế, ở bước (i), việc hoạt hóa điện hóa vi điện cực Pt đã được xử lý bề mặt được thực hiện với tốc độ quét là 100 mV/s.

Theo khía cạnh khác nữa của sáng chế, ở bước (ii), việc sục khí N₂ được thực hiện trong thời gian 15 phút.

Theo khía cạnh khác nữa của sáng chế, ở bước (iii) tốc độ quét là 25 mV/s; số vòng quét là 10 vòng.

Theo khía cạnh khác nữa của sáng chế, ở bước (iv), thời gian ngâm vi điện cực là 60 phút, thời gian quét xung là 15 giây.

Theo khía cạnh khác nữa của sáng chế, ở bước (v), nhiệt độ lắng đọng hơi hóa học là 700°C.

Theo khía cạnh khác nữa của sáng chế, ở bước (vi), tốc độ quét là 0,1 mV/s, số vòng quét là 2 vòng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1(a) là ảnh chụp qua kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) của vật liệu MWCNTs.

Hình 1(b) là ảnh chụp qua kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường của vật liệu PANi.

Hình 1(c) là ảnh chụp qua kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường của vật liệu PANi/MWCNTs.

Hình 1(d) là ảnh chụp qua FE-SEM của Phổ UV-Vis của vật liệu PANi/MWCNTs theo sáng chế.

Hình 2(a) là phổ FT-IR của vật liệu PANi.

Hình 2(b) là phổ FT-IR của vật liệu composit PANi/MWCNTs.

Hình 3(a) là giản đồ về sự thay đổi độ đáp ứng của cảm biến khí H_2 có sử dụng vật liệu PANi, với nồng độ 100 ppm khí H_2 ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau.

Hình 3(b) là giản đồ về sự thay đổi độ áp ứng của cảm biến khí H_2 có sử dụng vật liệu PANi, với nồng độ 25 - 500 ppm khí H_2 ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau.

Hình 4(a) là giản đồ về sự thay đổi điện trở của cảm biến H_2 có sử dụng vật liệu PANi.

Hình 4(b) là giản đồ về sự thay đổi điện trở của cảm biến H_2 có sử dụng vật liệu PANi/ MWCNTs.

Hình 4(c) là giản đồ về sự thay đổi độ đáp ứng của cảm biến H_2 có sử dụng vật liệu PANi.

Hình 4(d) là giản đồ về sự thay đổi độ đáp ứng của cảm biến H_2 có sử dụng vật liệu PANi/ MWCNTs.

Mô tả chi tiết sáng chế

Để làm rõ các nguyên lý, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết có dựa vào các hình vẽ để minh họa sáng chế. Nhưng cần hiểu rằng, điều này không làm hạn chế phạm vi bảo hộ của sáng chế này. Bất kỳ những thay đổi hay cải tiến nào của quy trình, hệ thống, hoặc thiết bị, hoặc những ứng dụng khác theo các nguyên lý của sáng chế này đã được mô tả đều được coi là hiển nhiên đối với người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Quy trình tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocomposit lên PANi/MWCNTs vi điện cực Pt ứng dụng cho cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng bao gồm các bước:

Bước 1, làm sạch vi điện cực Pt:

Vi điện cực Pt được xử lý bề mặt trong $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ bão hòa (tỷ lệ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M} : 1\text{M}$, sau đó được hoạt hóa điện hóa trong dung dịch H_2SO_4 1M ở điện áp nằm trong khoảng từ -0,4 V đến +1,8 V; tốc độ quét nằm trong khoảng từ 50 mV/s đến 120 mV/s, tốt nhất là quét với tốc độ 100 mV/s, cho đến khi đặc trưng CV đạt ổn định thì quá trình làm sạch bề mặt vi điện cực kết thúc. Quá trình này được thực hiện bằng kỹ thuật điện hóa AutoLab PGSTAT302.

Bước 2, chuẩn bị dung dịch điện hóa bằng cách:

Đuổi khí oxy trong dung dịch H_2SO_4 với nồng độ 1M để làm dung dịch điện hóa bằng cách sục khí N_2 trong khoảng thời gian từ 5 phút đến 20 phút, thông thường khoảng 15 phút để đuổi hết oxy là tác nhân gây ra phản ứng phụ oxy hóa không mong muốn đối với anilin khi cho monome anilin vào dung dịch điện hóa ở bước tiếp theo. Quá trình này được thực hiện bằng kỹ thuật điện hóa AutoLab PGSTAT302.

Sau đó cho monome anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ vào dung dịch H_2SO_4 nồng độ 1M, khuấy đều để thu được dung dịch điện hóa chứa anilin nồng độ 0,1M.

Bước 3, tổng hợp vật liệu dây nano polyanilin (PANi) trực tiếp lên vi điện cực Pt bằng phương pháp điện hóa quét thể tuần hoàn:

Dây nano PANi được tổng hợp bằng kỹ thuật điện hóa quét thể tuần hoàn Cyclic Voltammetry (CV), kỹ thuật điện hóa AutoLab PGSTAT302 với 3 điện cực gồm điện cực làm việc là vi điện cực Pt, điện cực so sánh là Ag/AgCl trong KCl bão hòa, và điện cực đối là tấm Pt có diện tích $0,5\text{ cm}^2$.

Sau khi vi điện cực Pt đã được làm sạch, tiến hành tổng hợp vật liệu dây nano polyanilin bằng phương pháp quét thể tuần hoàn bằng kỹ thuật điện hóa AutoLab PGSTAT302 trong dung dịch điện hóa chứa H_2SO_4 1M và monome anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,1M thu được ở bước 3; với tốc độ quét từ 10 mV/s đến 50 mV/s, tốt nhất là ở tốc độ quét 25 mV/s; số vòng quét từ 01 vòng đến 20 vòng,

vật liệu PANi cho kết quả tốt nhất là 10 vòng; khoảng thế quét phù hợp nhất là nằm trong khoảng từ 0,0 V cho đến 1,1 V. Các giá trị điện thế được thể hiện đều là giá trị điện thế so với điện cực so sánh Ag/AgCl. Tất cả các quá trình trên từ bước 1 đến bước 4 đều được tiến hành ở nhiệt độ phòng. Ở bước này kết quả thu được là vật liệu dây nano polyanilin được phủ đều lên bề mặt vi điện cực Pt.

Bước 4, tạo mầm các hạt nano Fe lên bề mặt vi điện cực Pt để cấy chất gia cường MWCNTs lên vi điện cực Pt này:

Các hạt nano sắt được cấy lên bề mặt vi điện cực (tạo mầm để cấy MWCNTs lên) bằng cách ngâm vi điện cực thu được ở bước 3 trong dung dịch FeSO_4 1M trong thời gian khoảng từ 30 phút đến 90 phút, tốt nhất là trong thời gian 60 phút, sau đó quét xung trong thời gian từ 10 giây đến 20 giây, với thời gian 15 giây sẽ cho kết quả tốt nhất để tạo ra các hạt nano Fe lên vi điện cực. Quá trình này được thực hiện bằng kỹ thuật điện hóa AutoLab PGSTAT302.

Bước 5, tổng hợp chất gia cường ống nano cacbon đa tường (MWCNTs) lên vi điện cực Pt:

Sau khi đã cấy các hạt nano sắt lên trên bề mặt điện cực Pt, MWCNTs được tạo ra trên đó bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD) ở nhiệt độ từ 500°C đến 1000°C , ở nhiệt độ 700°C sẽ cho kết quả tốt nhất, trong thời gian nằm trong khoảng từ 5 phút và 10 phút, để tạo ra MWCNTs lên vi điện cực Pt.

Bước 6, tạo ra vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs trực tiếp lên vi điện cực Pt:

Điện hóa vi điện cực thu được ở bước 5 trong dung dịch LiClO_4 0,1M, pH = 7; anilin 0,5 mM; tốc độ quét nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 mV/s, tuy nhiên tại tốc độ quét 0,1 mV/s sẽ cho hiệu quả cao hơn, khoảng thế quét nằm trong khoảng từ 0,00 đến 0,65 V; số vòng quét nằm trong khoảng từ 01 vòng đến 05 vòng, với số vòng quét là 02 vòng sẽ cho chất lượng vật liệu nanocompozit tốt nhất.

Để tiến hành tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs lên vi điện cực Pt, các tác giả sáng chế sử dụng kỹ thuật điện hóa quét thế tuần hoàn Cyclic Voltammetry (CV) bằng kỹ thuật điện hóa AutoLab PGSTAT302 với 3 điện cực gồm điện cực làm việc là vi điện cực Pt, điện cực so sánh là Ag/AgCl trong KCl bão hòa, điện cực đối là tấm Pt diện tích $0,5 \text{ cm}^2$. Trong cảm biến khí có sử dụng vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs, ưu điểm nổi bật của vật liệu polyanilin composít cấu trúc nano là khả năng nhạy khí ở nhiệt độ phòng, điều này khác biệt so với đa số các cảm biến khí khác chỉ hoạt động ở nhiệt độ cao từ 200°C đến 400°C . Trong các loại cảm biến này, điện tích đi từ bề mặt hay thể tích polyme biến tính đến chất lỏng, hoặc ngược lại từ chất khí cần phân tích đến điện cực qua bề mặt và khối polyme. Do vậy, sự sắp xếp các phân tử và đặc tính pha tạp của polyanilin với các chất gia cường khác nhau là các yếu tố quan trọng nhất, quyết định độ nhạy, độ chọn lọc, thời gian đáp ứng của cảm biến. Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa sẽ dễ dàng tạo ra các sợi polyanilin composít trực tiếp lên vi điện cực để chế tạo cảm biến hóa học. Đơn giản trong việc điều chỉnh thay đổi các chất gia cường khác nhau để tạo thành vật liệu có hình thái tính chất bề mặt và kích thước mong muốn đáp ứng yêu cầu ứng dụng, điều quan trọng là đưa ra quy trình ổn định, có độ lặp lại cao, đồng thời có thể tạo ra được hàng loạt các cảm biến có độ đồng nhất cao với giá thành sản xuất thấp, do màng được tổng hợp trực tiếp lên bề mặt hoạt động của điện cực, đó chính là những ưu việt để có thể phát triển thương mại hóa bộ cảm biến có sử dụng vật liệu polyanilin composít cấu trúc nano. Trong quy trình theo sáng chế này, việc tổng hợp trực tiếp vật liệu PANi/MWCNTs lên điện cực Pt bằng phương pháp điện hóa và với định hướng ứng dụng trong chế tạo cảm biến khí H_2 hoạt động ở nhiệt độ phòng, nhằm cải thiện độ nhạy, độ chọn lọc và độ bền.

Bước 7: Bảo quản điện cực Pt sau khi đã được tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs lên đó:

Sau khi thu được điện cực Pt mà đã được tổng hợp vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs trực tiếp lên đó, vi điện cực Pt này có thể được khảo sát các đặc tính của vật liệu và được ứng dụng làm cảm biến khí.

Vi điện cực thu được sau khi điện hóa được đem rửa bằng nước cất hai lần và sau đó được rửa sạch bằng axeton, tiếp theo được làm khô bằng dòng khí nitơ ở nhiệt độ 50°C trong khoảng thời gian 30 phút và tiếp theo được bảo quản trong môi trường chứa khí N₂.

Trước khi khảo sát các tính chất của vật liệu tổng hợp được, bước đầu các tác giả sáng chế quan sát nhận thấy có lớp vật liệu có màu xanh sẫm bám chắc lên vùng răng lược của vi điện cực Pt. Để kiểm tra các đặc trưng cấu trúc điện tử của dây nano PANi, vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs, đã sử dụng phổ hồng ngoại FT-IR (Nicolet 6700 FTIR machine, Thermo, USA) và phổ tử ngoại UV-Vis (UV-vis, HP8453 spectro-Photometer); sử dụng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE-SEM (FE-SEM, S-4800, Hitachi) để phân tích hình thái bề mặt của dây nano PANi và vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs.

Các hình vẽ từ Hình 1(a) đến Hình 1(d) thể hiện kết quả phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét của hình dạng và sự phân bố của sợi MWCNTs, PANi/MWCNTs sau khi được phủ trên bề mặt điện cực. Các sợi MWCNTs thu được (xem Hình 1(a)) có đường kính nằm trong khoảng từ 5 đến 50 nm, chiều dài từ vài chục đến vài trăm micro mét khi được tổng hợp ở nhiệt độ 700°C trong thời gian 5 phút. Hình 1(b) thể hiện kết quả phân tích màng polyanilin thu được bằng phương pháp quét thể vòng. Màng là tập hợp các sợi polyanilin có cấu trúc một chiều với đường kính sợi từ 50 nm đến 100 nm. Các sợi polyanilin xếp vuông góc với bề mặt điện cực, với một đầu hướng ra phía ngoài. Cấu trúc kiểu này mang lại một bề mặt riêng rất lớn. Với cấu trúc vô định hình, sự sắp

xếp và liên kết giữa các phân tử và mạch đại phân tử không chặt chẽ. Điều này làm tăng khả năng hấp phụ/giải hấp phụ khí ở những điều kiện đẳng nhiệt nhất định. Khả năng hấp phụ/giải hấp phụ, tính nhạy khí cũng phụ thuộc vào thành phần chất pha tạp, yếu tố làm thay đổi cấu trúc bề mặt của vật liệu. Trong quy trình theo sáng chế này, các tác giả sáng chế dùng PANi được pha tạp thêm MWCNTs vào thành phần của PANi khi tổng hợp. Kết quả phân tích kính hiển vi điện tử quét (xem Hình 1(c)) cho thấy ống MWCNTs có kích thước nhỏ hơn phân tán xen kẽ trong khối PANi bám lên vi điện cực. Bản thân polyme không tan nhưng các ion Cl^- trong dung dịch muối LiClO_4 tạo ra các cầu liên kết với PANi làm tăng khả năng phân cực, khiến cho quá trình phân tán MWCNTs vào mạng các dây PANi được tốt hơn. Mạng thu được khi MWCNTs bám trên thành dây PANi có cấu trúc xốp đặc biệt, đều đặn, có chiều sâu. Cấu trúc này đang được quan tâm nghiên cứu và rất thích hợp trong ứng dụng phát triển các cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng.

Để khẳng định có sự tồn tại của PANi, PANi/MWCNTs, Hình 1(d) cho thấy phổ UV-Vis được quan sát trong vùng bước sóng nằm trong khoảng từ 200 nm đến 800 nm. Quan hệ cường độ hấp thụ trong phổ thu được khác nhau thể hiện ở độ mạnh yếu của đỉnh phổ được hấp thụ. Dải hấp thụ quang học tại vùng có bước sóng nằm trong khoảng từ 200 đến 360 nm là đặc tính của sự chuyển tiếp. Trong PANi xuất hiện hai đỉnh phổ từ rõ rệt tại bước sóng 69 nm và 319 nm, ở PANi/MWCNTs xuất hiện ba đỉnh phổ từ trung bình tại bước sóng 319 nm, 345 nm, 256 nm và đặc biệt đỉnh phổ hấp thụ dạng bipolaron có độ dịch chuyển bước sóng tăng dần, do đó năng lượng giảm dần theo thứ tự đó, độ linh động bipolaron tăng dần và do đó độ dẫn điện của chất thu được cũng tăng dần theo thứ tự đó.

Trên Hình 2(a) thể hiện đặc trưng phổ hồng ngoại FT-IR của PANi, kết quả chỉ ra dải hấp thụ tập trung tại đỉnh hấp phụ có bước sóng $3.448,72 \text{ cm}^{-1}$

đặc trưng cho dạng N-H trong PANi, điều này phù hợp với việc tăng dải dao động co giãn tập trung tại đỉnh hấp phụ có bước sóng $2.362,29\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dạng NH_2^+ trong $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2^+-\text{C}_6\text{H}_4-$, chứng tỏ mức độ quá trình oxy hóa lớn và dẫn đến một lượng lớn muối emeraldin được tạo ra trong trường hợp tổng hợp PANi. Hơn nữa do sự hình thành của nhóm NH_2^+ làm gây cặp P-electron của nguyên tử N, kết quả là tạo thành các vị trí tích điện dương. Điều này có thể làm tăng sự chuyển động của electron đơn lẻ giữa các vị trí polaron và kết quả là một mạng polaron được tạo thành. Các đỉnh hấp thụ ở bước sóng $1.300,11\text{ cm}^{-1}$ và $1.116,79\text{ cm}^{-1}$ là của C-N⁺ kéo giãn của dạng amin thứ sinh và C-N⁺ kéo giãn được tạo thành trong suốt quá trình proton hóa chuỗi PANi.

Trên Hình 2(b) thể hiện đặc trưng phổ hồng ngoại FT-IR của PANi/MWCNTs được quan sát trong vùng bước sóng nằm trong khoảng từ 800 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1} . Tương tự như trường hợp PANi nguyên chất thì dải hấp thụ tại bước sóng nằm trong khoảng 1600 và 1500 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn vòng không đối xứng C_6 của dạng quinoit và benzoit của PANi. Tỷ lệ cường độ hấp phụ dạng (benzoit/quinoit) của màng PANi/MWCNTs là 7,3, điều này chứng tỏ một phần của vòng quinoit đã chuyển thành vòng benzoit làm lượng vòng benzoit tăng và lượng vòng quinoit giảm, làm tăng khả năng dẫn điện của vật liệu PANi tổng hợp được. Sự thay đổi trong mật độ được bao gồm sự chuyển dạng emeraldin và pernigranilin thành dạng muối emeraldin được cặp đôi với quá trình proton hóa. Quá trình proton hóa được thúc đẩy bởi sự tăng hàm lượng H^+ trong dung dịch. Tuy nhiên khi lượng H^+ quá lớn cũng sẽ làm giảm dạng muối emeraldin đi do H^+ kết hợp lại với ion X^- của muối emeraldin làm tái tạo lại dạng vòng quinoit. Đỉnh hấp phụ $1593,76\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết hóa trị của nhóm cacbonyl của dạng amit. Như vậy trường hợp tổng hợp composit PANi chứa MWCNTs đã thu được kết quả là màng thu được có độ dẫn điện cao.

Sau khi vật liệu nano đã được tổng hợp lên điện cực Pt, các tác giả sáng chế tiến hành khảo sát các tính chất nhạy khí bằng máy đo điện trở Keithley 6487, thu thập và xử lý số liệu trên phần mềm VEE Pro.

Khi nhiệt độ tăng, độ đáp ứng của cảm biến khí thay đổi không nhiều ở khoảng nhiệt độ từ 30°C đến 50°C, nhưng khi tăng đến 60°C thì độ đáp ứng giảm hẳn và đến 120°C thì hầu như không thay đổi (xem Hình 3(a) và Hình 3(b)). Mặt khác, khi phân tử hấp thụ với năng lượng nhiệt lớn, có thể liên kết giữa các đám mây điện tử của phân tử đó với liên kết π của PANi yếu đi hay là khả năng trao đổi điện tử giữa chúng giảm đi. Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với lý thuyết về polyme dẫn. Từ những kết quả khảo sát trên cho thấy cảm biến khí có sử dụng vật liệu dây nano PANi làm lớp nhạy khí hoạt động ở nhiệt độ thường cho độ đáp ứng là tốt nhất, đó chính là ưu điểm lớn nhất so với các cảm biến khí thông thường khác.

Các Hình 4(a) và 4(b) cho thấy sự thay đổi điện trở của cảm biến khí H₂ có khác biệt rõ ràng giữa vật liệu dây nano PANi và vật liệu lai PANi/MWCNTs. Điện trở của dây nano PANi tăng nhanh từ 16,5 k Ω lên đến 19,3 k Ω (xem Hình 4(a)) và đặc biệt tăng lên đến 140 k Ω (xem Hình 4(b)) của vật liệu lai PANi/MWCNTs khi nồng độ khí H₂ ở 500 ppm, điều đó chứng tỏ vật liệu lai PANi/MWCNTs có cấu trúc bề mặt xốp đặc biệt, đồng đều, có chiều sâu, làm tăng diện tích bề mặt, do vậy có khả năng khuếch tán khí vào tốt hơn. Vị trí hấp thụ và nhả khí trên một đơn vị diện tích bề mặt màng là khác nhau, do vậy độ nhạy khí đã tăng lên đáng kể. Kết quả này rất phù hợp với các nhận định ở phần phân tích cấu trúc vật liệu PANi trên hình 1 và hình 2.

Các hình 4(c) và 4(d) cho thấy độ đáp ứng của cảm biến khí H₂ có khác biệt rõ ràng giữa vật liệu dây nano PANi và vật liệu lai PANi/MWCNTs, khả năng đáp ứng với khí H₂ trở lên tăng mạnh, khi nồng độ khí H₂ từ 10 ppm đến 500 ppm, độ đáp ứng thay đổi từ 1,16 đến 17,89 khi PANi được pha tạp với

MWCNTs, trong khi đó độ đáp ứng thay đổi từ 0,9 đến 1,17 khi PANi không được pha tạp với MWCNTs.

Khi PANi được pha tạp với MWCNTs, thì MWCNTs như là một chất xúc tác để làm tăng khả năng nhạy khí lên đến nhiều lần. Điều này chứng tỏ rằng nhờ có thêm thành phần chất pha tạp MWCNTs tác động mạnh đến nguyên tử N^+ trong mạch PANi làm tăng khả năng dịch chuyển điện tử của mạch PANi hoặc giữa các mạch PANi với nhau, dẫn tới độ đáp ứng tăng lên. Dải nồng độ H_2 khảo sát ở đây thay đổi từ 10, 25, 50, 100, 250 và 500 ppm, điều này cho thấy khả năng phát hiện ở nồng độ tương đối thấp phù hợp với thực tế. Tín hiệu của cảm biến được sử dụng rất ổn định và có độ lặp lại, độ tin cậy cao. Như vậy, cảm biến khí trên cơ sở vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs có thể ứng dụng tốt để phát hiện khí H_2 với ngưỡng giới hạn phát hiện nồng độ khí thấp dưới 10 ppm, với nồng độ khí H_2 từ 10 ppm đến 500 ppm sẽ cho độ đáp ứng thay đổi từ 1,16 đến 17,89. Thời gian hồi đáp của cảm biến H_2 trong trường hợp này là 29 s, thời gian hồi phục của cảm biến trong trường hợp này là 190 s, tương ứng với nồng độ khí H_2 là 100 ppm.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Quy trình tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs lên vi điện cực Pt để ứng dụng cho cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng theo sáng chế dựa trên công nghệ điện hóa, cụ thể ở đây là polyanilin được pha tạp với MWCNTs trực tiếp lên vi điện cực Pt có cấu trúc rỗng. Ứng dụng của vi điện cực này là để chế tạo cảm biến khí, cụ thể là cảm biến khí H_2 hoạt động ở nhiệt độ phòng. Quy trình theo sáng chế góp phần làm cho lớp vật liệu cấu trúc nano phân tán đều trên bề mặt điện cực Pt đã làm cho đơn giản hóa trong việc chế tạo cảm biến khí. Lớp vật liệu nano PANi/MWCNTs làm giảm tiêu hao năng lượng cho cảm biến khí do cảm biến khí có sử dụng vật liệu nano này làm lớp nhạy khí hoạt động ở nhiệt độ phòng. Nhờ quy trình tổng hợp trực tiếp

vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs lên vi điện cực Pt để ứng dụng cho cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng theo sáng chế, có thể phát triển được cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng ứng dụng cho các hệ thống quan trắc môi trường để phát hiện các khí độc hại thải ra môi trường. Điện cực chế tạo được có giá thành rẻ, quy trình tổng hợp đơn giản, thực hiện thí nghiệm ở nhiệt độ phòng, vật liệu có cấu trúc xốp, đồng đều, bám chắc lên vi điện cực Pt, có thể chế tạo được hàng loạt cảm biến.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocompozit bao gồm vật liệu dây nano polyanilin (PANi) và ống nano cacbon đa tường (MWCNTs) lên vi điện cực Pt để ứng dụng cho cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng, quy trình này bao gồm các bước:

(i) làm sạch vi điện cực Pt, trong đó:

xử lý bề mặt vi điện cực Pt trong dung dịch $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ bão hòa, và hoạt hóa điện hóa vi điện cực Pt đã được xử lý bề mặt trong dung dịch H_2SO_4 1M;

(ii) chuẩn bị dung dịch điện hóa bằng cách:

sục khí N_2 vào dung dịch H_2SO_4 1M trong thời gian nằm trong khoảng từ 5 phút đến 20 phút để đuổi khí oxy,

cho monome anilin $C_6H_5NH_2$ vào dung dịch H_2SO_4 1M đã được đuổi khí oxy, khuấy đều để thu được dung dịch điện hóa chứa anilin nồng độ 0,1M;

(iii) tổng hợp vật liệu dây nano polyanilin (PANi) lên vi điện cực Pt bằng cách:

điện hóa vi điện cực Pt đã được làm sạch ở bước (i) trong dung dịch điện hóa thu được ở bước (ii), với tốc độ quét từ 10 mV/s đến 50 mV/s, số vòng quét từ 1 vòng đến 20 vòng, khoảng thế quét nằm trong khoảng từ 0,0 V cho đến 1,1 V, thu được vật liệu dây nano polyanilin được phủ đều lên bề mặt vi điện cực Pt;

(iv) tạo mầm các hạt nano Fe lên bề mặt vi điện cực Pt thu được ở bước (iii) để cấy chất gia cường MWCNTs bằng cách ngâm vi điện cực thu được ở bước (iii) trong dung dịch $FeSO_4$ 1M trong thời gian nằm trong khoảng từ 30 phút đến 90 phút, quét xung trong thời gian nằm trong khoảng từ 10 giây đến 20 giây, để tạo ra các hạt nano Fe lên vi điện cực;

(v) tổng hợp chất gia cường ống nano cacbon đa tường MWCNTs lên vi điện cực Pt bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500°C đến 1000°C, trong thời gian nằm trong khoảng từ 5 phút đến 10 phút để tạo ra chất gia cường MWCNTs trên bề mặt vi điện cực đã được cấy các hạt nano sắt thu được ở bước (iv);

(vi) tạo ra vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs trực tiếp lên vi điện cực Pt bằng cách: điện hóa vi điện cực thu được ở bước (v) trong dung dịch LiClO_4 0,1M, pH = 7, anilin 0,5 mM, tốc độ quét nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 mV/s, khoảng thế quét nằm trong khoảng từ 0,00 đến 0,65 V, số vòng quét nằm trong khoảng từ 01 vòng đến 05 vòng; và

(vii) rửa bằng nước cất hai lần vi điện cực thu được ở bước (vi) và sau đó rửa sạch bằng axeton, làm khô bằng dòng khí nitơ ở nhiệt độ 50°C trong vòng 30 phút và sau đó bảo quản trong môi trường chứa khí N_2 ;

tất cả các bước nêu trên đều được tiến hành ở nhiệt độ phòng.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó ở bước (i), việc hoạt hóa điện hóa vi điện cực Pt đã được xử lý bề mặt được thực hiện ở điện áp nằm trong khoảng từ -0,4 V đến +1,8 V, tốc độ quét nằm trong khoảng từ 50 mV/s đến 120 mV/s, cho đến khi đặc trưng điện hóa đạt ổn định thì quá trình làm sạch bề mặt vi điện cực kết thúc.

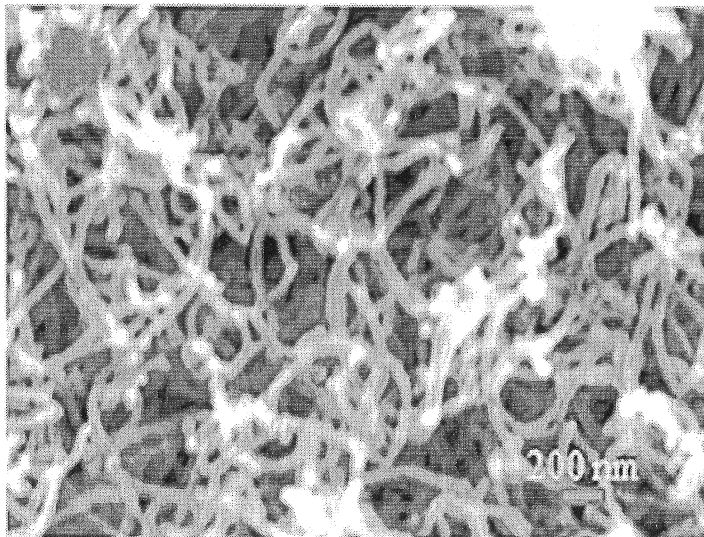
3. Quy trình theo điểm 2, trong đó ở bước (i), việc hoạt hóa điện hóa vi điện cực Pt đã được xử lý bề mặt được thực hiện với tốc độ quét là 100 mV/s.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó ở bước (ii), việc sục khí N_2 được thực hiện trong thời gian 15 phút.

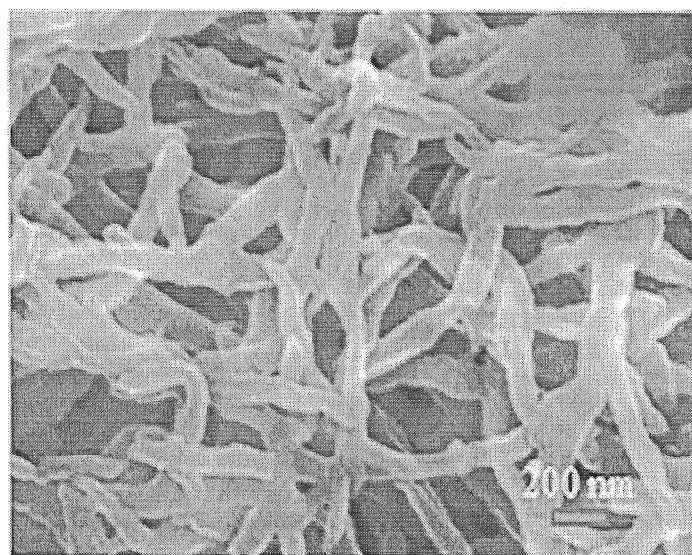
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó ở bước (iii) tốc độ quét là 25 mV/s; số vòng quét là 10 vòng.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó ở bước (iv), thời gian ngâm vi điện cực là 60 phút, thời gian quét xung là 15 giây.

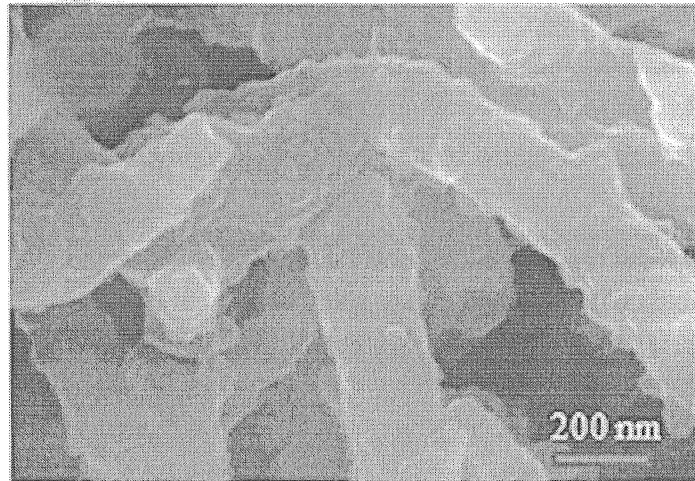
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó ở bước (v), nhiệt độ lắng đọng hơi hóa học là 700°C.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó ở bước (vi), tốc độ quét là 0,1 mV/s, số vòng quét là 2 vòng.
9. Cảm biến khí bao gồm vi điện cực Pt đã được tổng hợp trực tiếp vật liệu nanocompozit PANi/MWCNTs lên vi điện cực Pt này bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.



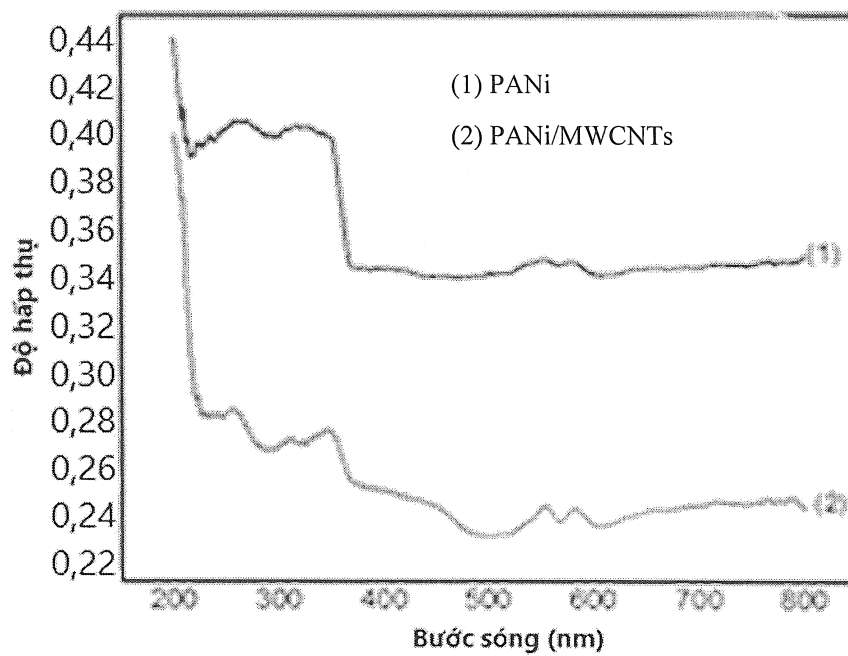
Hình 1(a)



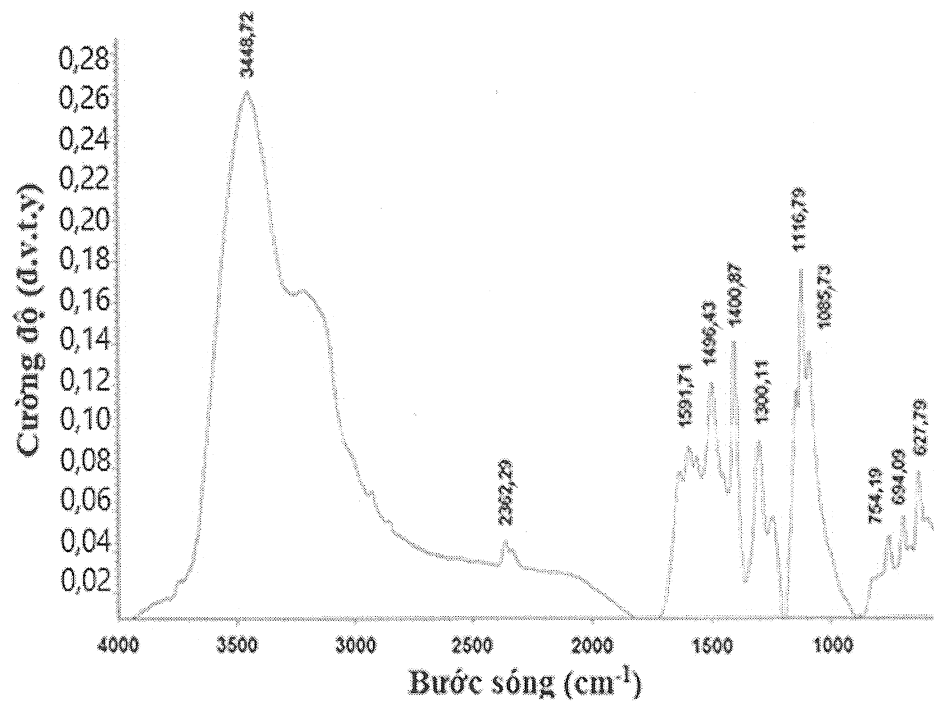
Hình 1(b)



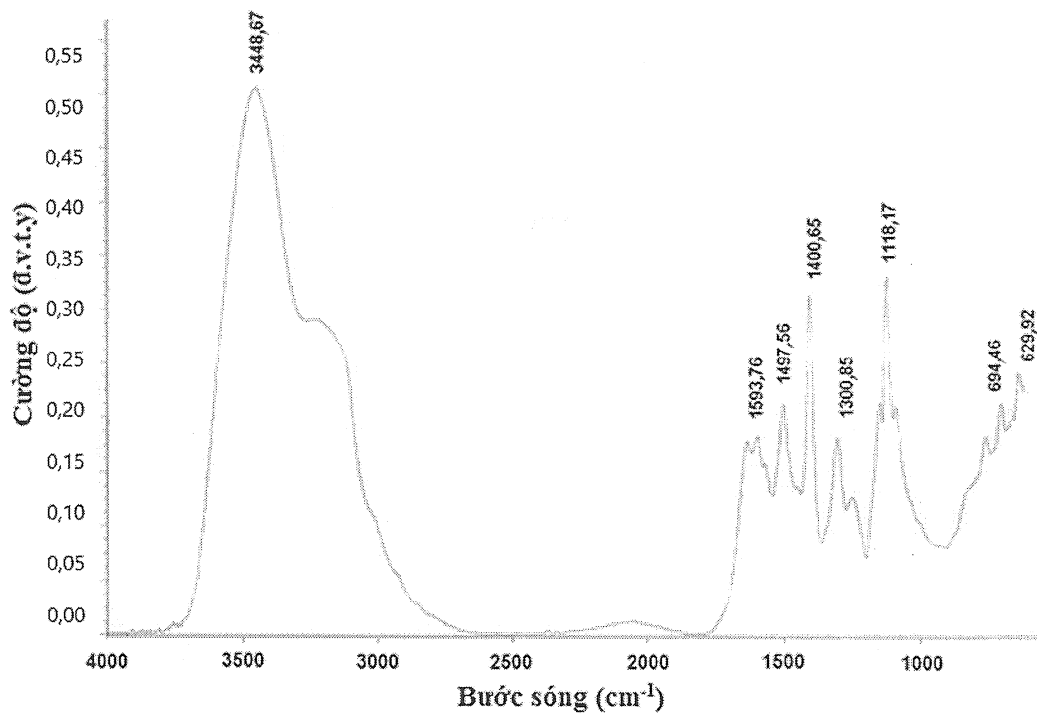
Hình 1(c)



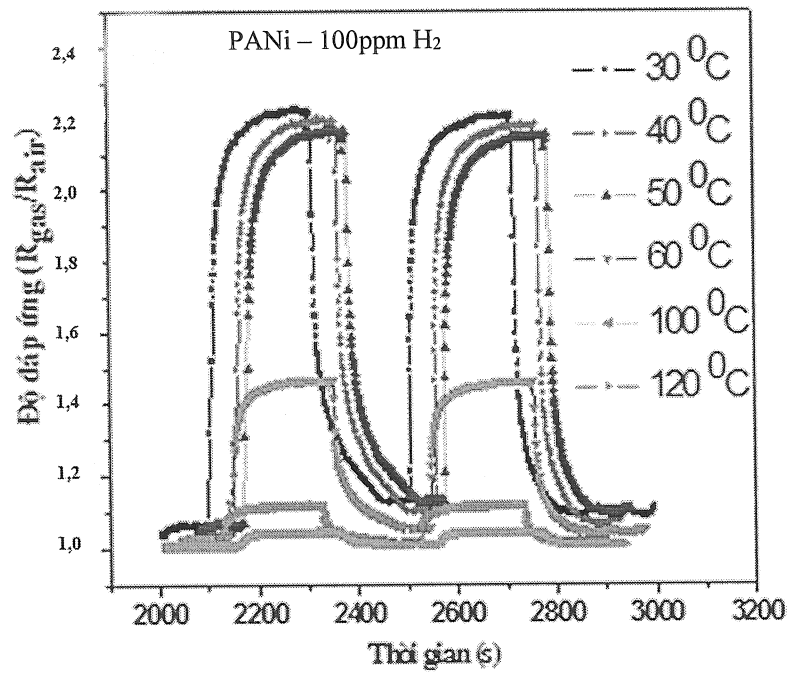
Hình 1(d)



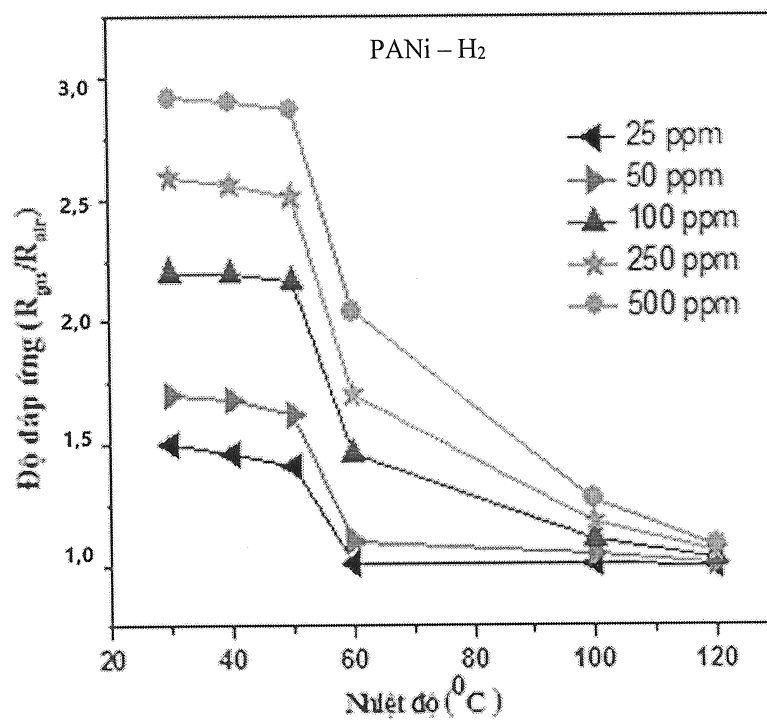
Hình 2(a)



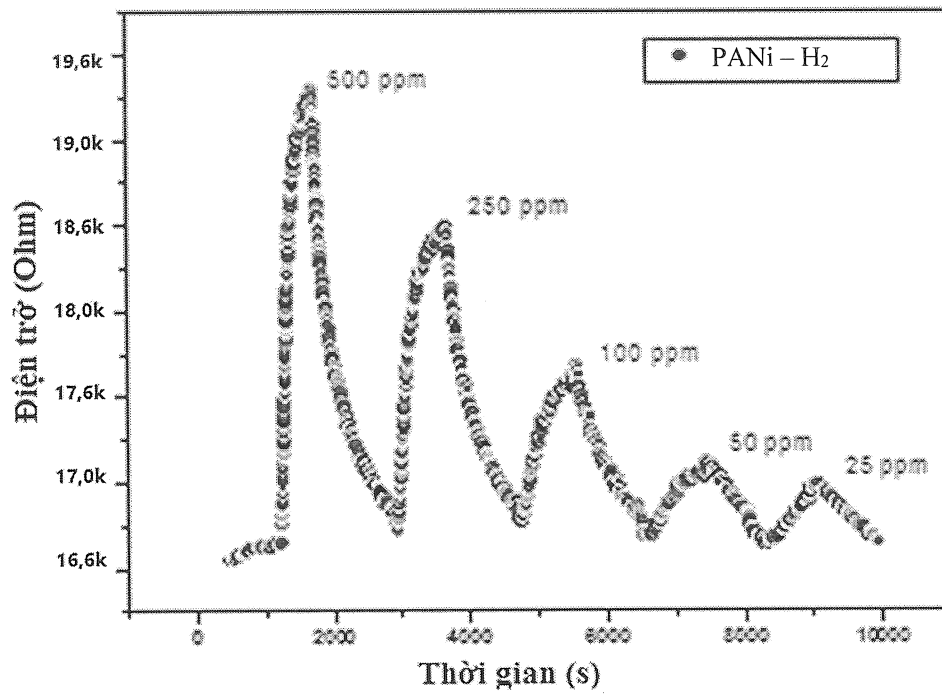
Hình 2(b)



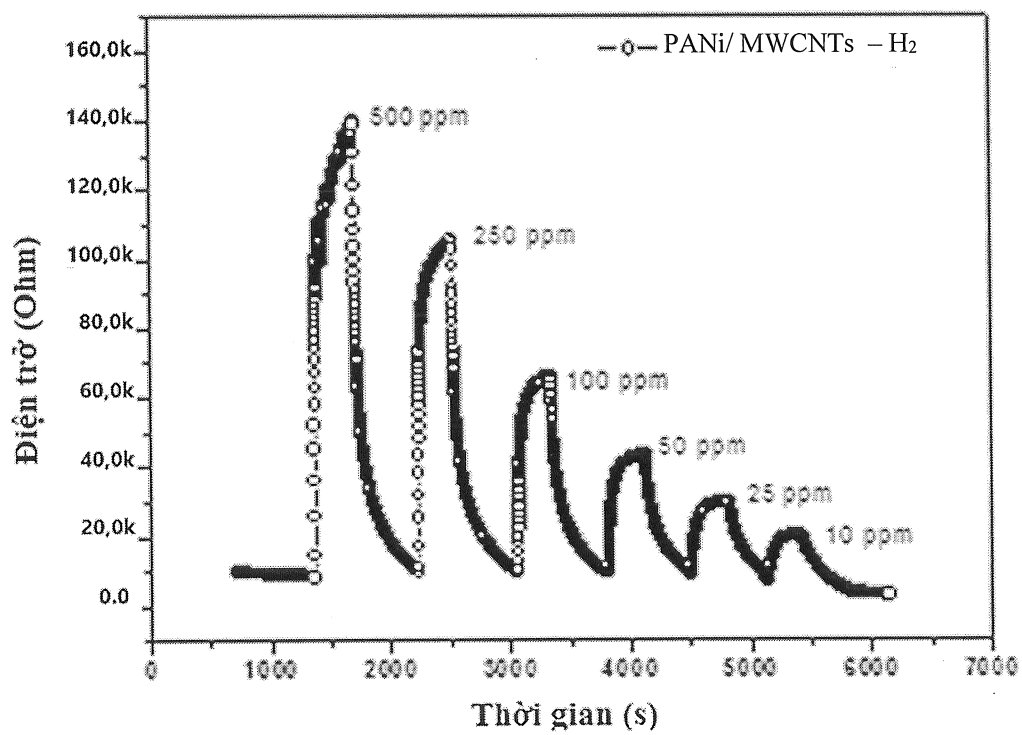
Hình 3(a)



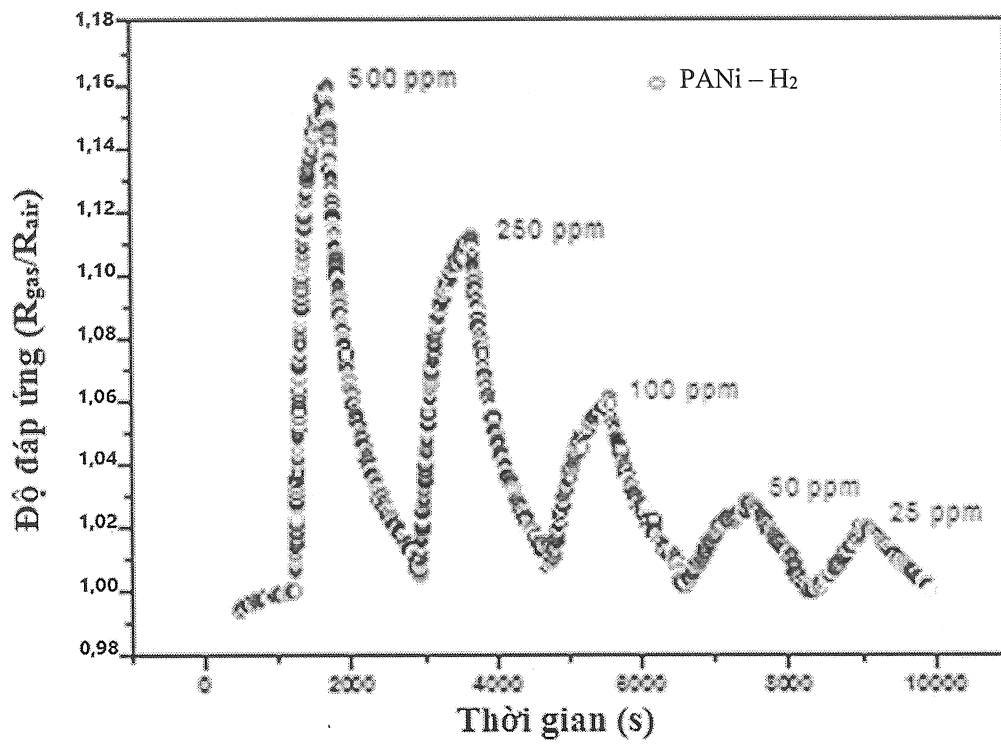
Hình 3(b)



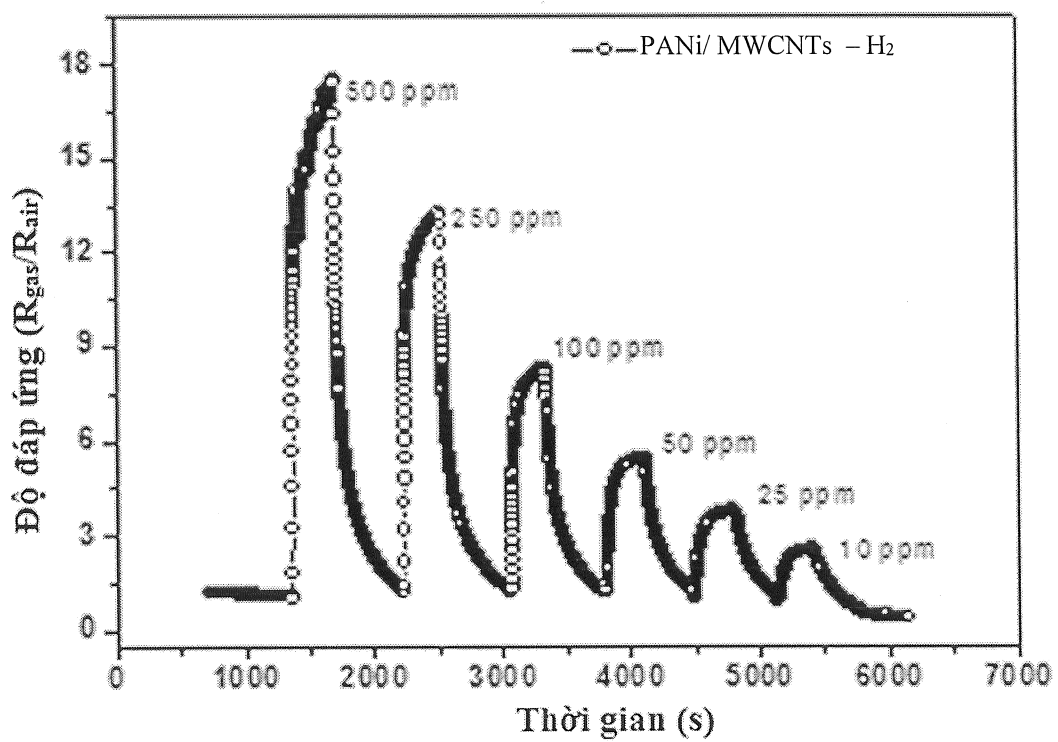
Hình 4(a)



Hình 4(b)



Hình 4(c)



Hình 4(d)