

Tổng hợp vật liệu tổ hợp từ poly(3-hexylthiophen) và ống nano cacbon đa thành biến tính

- Vũ Huệ Tông
- Nguyễn Thị Minh Nguyệt
- Lê Văn Thắng

Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa, ĐHQG-HCM.

(Bản nhận ngày 13 tháng 4 năm 2015, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 27 tháng 8 năm 2015)

TÓM TẮT

Vật liệu tổ hợp poly(3-hexylthiophen) và ống nano cacbon đa thành biến tính đã được tổng hợp thành công trong môi trường THF với hiện diện của xúc tác tetrabutyl amoni flourua. Tính chất đặc trưng của vật liệu tổ hợp này được đánh giá một cách chi tiết bằng các phương pháp thử lắng, phổ Raman, phân tích nhiệt trọng lượng (TGA),

kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Các kết quả thu được cho thấy sản phẩm có cấu trúc nano dạng "lõi – vỏ" (core – shell) với bề dày lớp vỏ trung bình khoảng 9nm, độ bền nhiệt tăng đáng kể so với mẫu composite giữa P3HT và MWCNTs đồng thời phân tán tốt trong dung môi hữu cơ.

Từ khóa: P3HT/MWNTs, tổ hợp, poly(3-hexylthiophene), ghép hóa học.

1. GIỚI THIỆU

Polyme liên hợp (conjugated polymers – CPs) đã được nghiên cứu rộng rãi trong nhiều thập kỷ qua do tiềm năng ứng dụng to lớn trong nhiều lĩnh vực như: vật liệu cảm ứng, dự trữ năng lượng, xúc tác enzym, thiết bị quang điện,... Trong đó, poly(3-hexylthiophen) điều hòa (rr-P3HT), với nhiều tính chất đặc biệt về quang, điện ..., là một trong các đối tượng được tập trung nghiên cứu [1]. Tuy nhiên, do tính chất cơ, nhiệt thấp, nên rr-P3HT gặp nhiều thách thức nếu muốn đưa vào ứng dụng thực tế. Vì

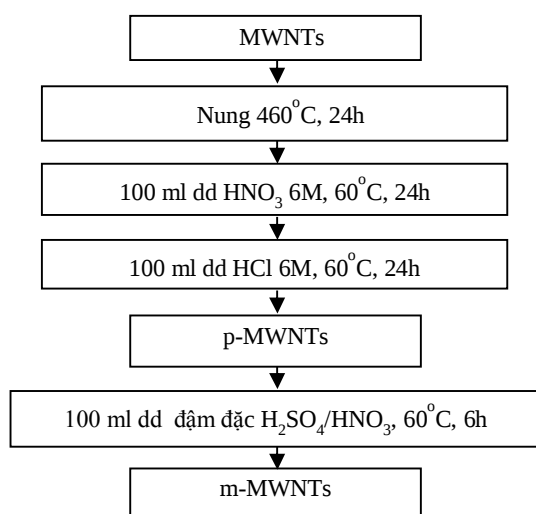
vậy, hướng nghiên cứu cải thiện tính chất tuổi thọ và hiệu quả sử dụng rr-P3HT [1-4] đang rất được quan tâm. Nghiên cứu kết hợp giữa P3HT và CNTs đã có thành công nhất định trong việc cải thiện tính chất nhiệt, điện, quang học của cả P3HT và CNTs [4-8]. Nhóm tác giả Amlan J. Pal [9] đã cải thiện độ dẫn điện của P3HT bằng cách trộn vật lý giữa MWCNTs và P3HT trong dung môi clorofom, kết quả cho thấy độ dẫn điện tăng gấp 5 lần so với sử dụng P3HT tinh khiết; đồng thời tác giả cũng chỉ ra rằng phổ hấp thụ quang học của hỗn hợp không thay đổi khi tăng hàm lượng MWCNTs lên đến 5%, đây là

một mình chứng cho thấy trong hỗn hợp chỉ tồn tại tương tác vật lý giữa P3HT và CNTs, không có tương tác điện tử xảy ra nên không làm ảnh hưởng đến sự chuyển dịch điện tích. Như vậy muốn thay đổi tính chất quang điện của vật liệu kết hợp giữa P3HT và CNTs cần tạo được liên kết hóa học giữa P3HT và CNTs và để làm được điều này nhiều nhóm nghiên cứu đã sử dụng phương pháp hóa học để hình thành liên kết cộng hóa trị giữa hai thành phần này [1, 7, 10].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày phương pháp tổng hợp vật liệu tổ hợp từ P3HT và MWCNTs biến tính trên hệ xúc tác hoàn toàn mới tetrabutyl amoni florua trong môi trường THF, đồng thời đánh giá một cách hệ thống ảnh hưởng của liên kết mới được hình thành trên bề mặt ống CNTs đến một số các tính chất của vật liệu thu được.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu



Hình 1. Quy trình chuẩn bị ống nano carbon biến tính

Các nguyên liệu và hóa chất được sử dụng trong đề tài như tetrabutyl amoni hidrosunfat

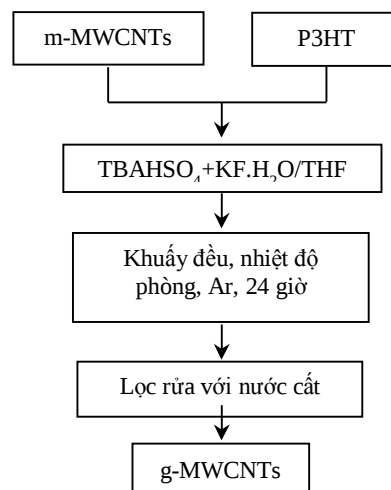
(TBAHSO₄), KF.H₂O, THF ở cấp độ phòng thí nghiệm được mua từ hãng như Sigma Aldrich, Fischer Scientific.

MWNTs biến tính (m-MWNTs) với các tính chất cụ thể được chuẩn bị theo quy trình như hình 1 [11].

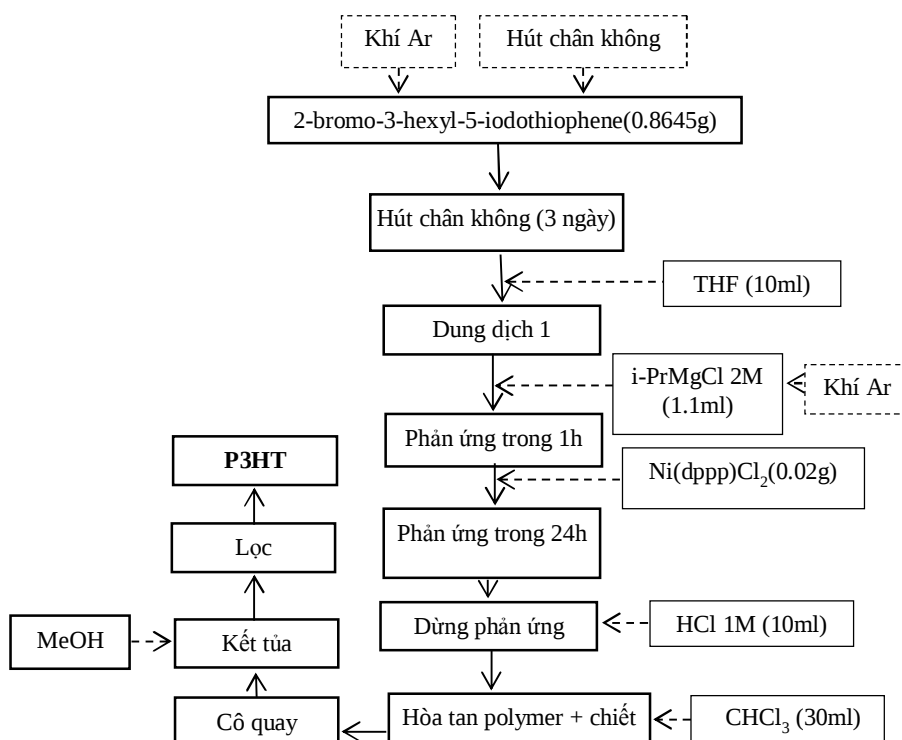
P3HT điều hòa tổng hợp theo quy trình (hình 2) được trình bày trong tài liệu [12], với các thông số chi tiết: khối lượng phân tử 5.000 – 10.000 g/mol; PDI = 1,1 ÷ 1,5; có nhóm chức – Br cuối mạch, phần trăm P3HT có cấu trúc điều hòa (rr-P3HT) chiếm 98%.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

Hỗn hợp gồm 30mg m-MWNTs, 30mg P3HT, 1mg TBAHSO₄, 18mg KF.H₂O, 2ml THF được cho vào bình phản ứng. Phản ứng được thực hiện trong môi trường khí Argon, ở nhiệt độ phòng và khuấy đều trong 24 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được lọc rửa nhiều lần với nước cất đến pH không đổi, thu được mẫu rắn, tiếp tục sấy chân không ở nhiệt độ 60°C trong 24 giờ, kí hiệu là g-MWNTs (hình 3).



Hình 3. Sơ đồ tổng hợp g-MWNTs



Hình 2. Quy trình tổng hợp P3HT

2.3. Các phương pháp phân tích

Phương pháp thử lắng: được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Chuẩn bị mẫu thử:

- Mẫu m-MWCNTs: 50mg ống nano cacbon đa thành biến tính (m-MWCNTs).
- Mẫu P3HT/MWCNTs: 25mg P3HT và 25mg m-MWCNTs.
- Mẫu g-MWCNTs: 50mg vật liệu tổ hợp từ P3HT và MWCNTs.

Các mẫu lần lượt được phân tán trong 10ml THF và đánh siêu âm trong 30 phút.

Các phương pháp phân tích khác:

Phổ Raman thu được từ phổ kế Jobin Yvon (Horiba Group), độ dài sóng bức xạ 633 nm trong vùng 1000-1750 cm^{-1} . Phân tích đỉnh năng lượng được thực hiện bằng phần mềm chuyên dụng OriginLab 8. Hình thái học của sản phẩm được phân tích bằng các phương pháp TEM (JEOL-JEM-1400), SEM (JEOL-JSM-7401F). Phân tích nhiệt trọng lượng TGA được tiến hành trong môi trường không khí, nhiệt độ 26-900°C, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Phổ Raman là một công cụ mạnh để phân tích và đánh giá tính chất của các sản phẩm liên quan đến ống nano cacbon. Kết quả đánh giá bằng phổ Raman của m-MWCNTs (hình 4A)

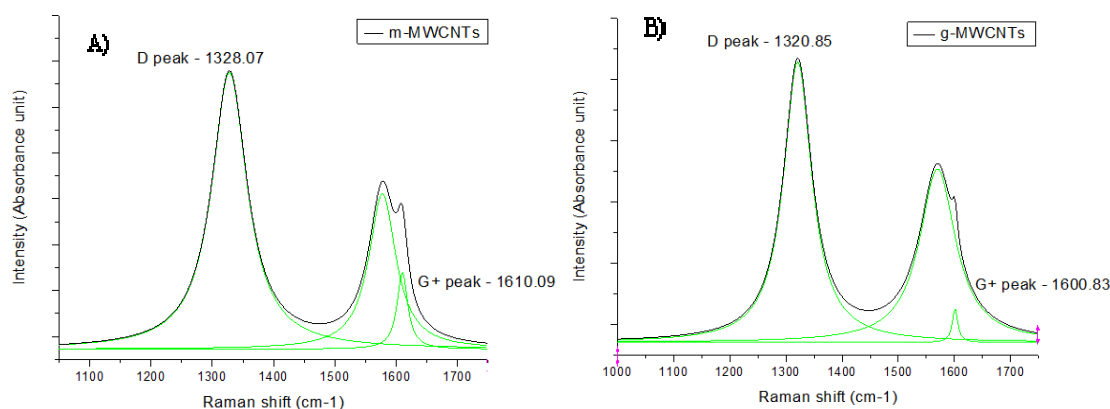
xuất hiện các đỉnh phổ đặc trưng: tại 1328.07 cm^{-1} (dao động của cấu trúc không trật tự) và tại 1610.09 cm^{-1} (dao động dọc trục ống của cấu trúc cacbon lai hóa sp^2) với tỉ số cường độ I_{G^+}/I_D xấp xỉ 0.28.

Kết quả phổ Raman của g-MWNTs (hình 4B) cũng xuất hiện các đỉnh phổ đặc trưng: band D tại 1320.85 cm^{-1} (dao động của cấu trúc không trật tự) và band G^+ tại 1600.83 cm^{-1} (dao động dọc trục ống của cấu trúc cacbon lai hóa sp^2). Tuy nhiên, vị trí đỉnh phổ đặc trưng đã dịch chuyển (shift peak) về vùng bước sóng thấp hơn so với m-MWNTs (band D – 1328.07 cm^{-1} và band G^+ - 1610.09 cm^{-1}), chứng tỏ các liên kết hóa trị cacbon – cacbon trong g-MWNTs đã bị thay đổi, tương tác giữa các ống tăng [13]. Điều này có thể được giải thích do tương tác Van der Waals hoặc π liên hợp giữa các phân tử P3HT gắn trên thành ống và các ống CNTs.

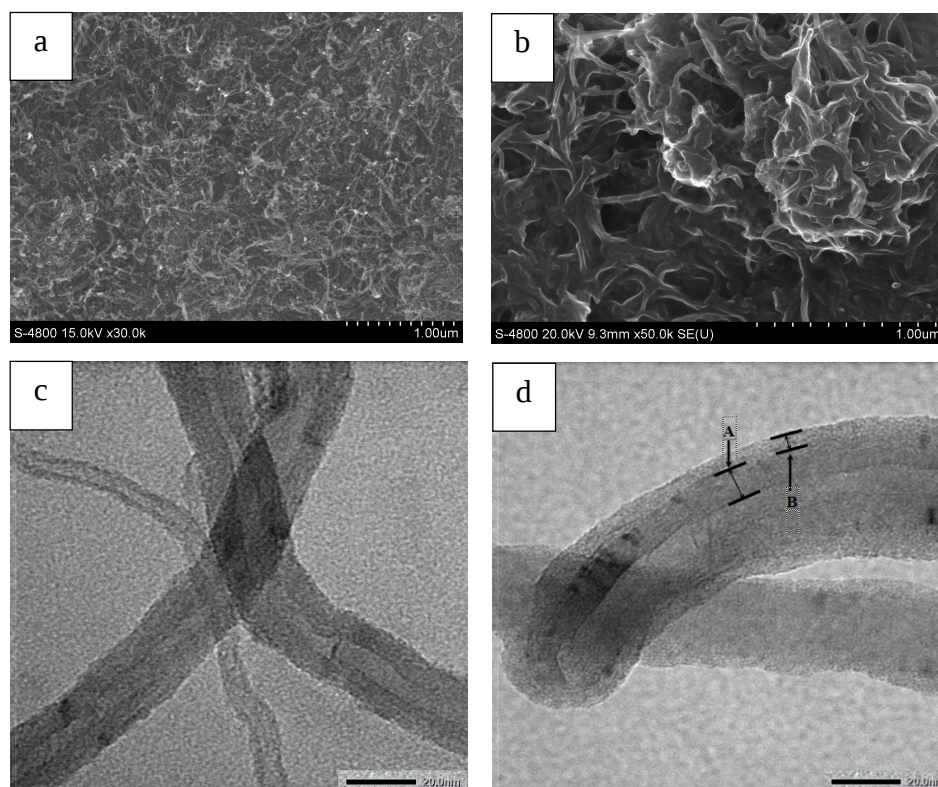
Mặt khác, sự suy giảm đột ngột chiều cao của đỉnh phổ ứng với G^+ - band so với D-band (hình 4B), tỉ số cường độ I_{G^+}/I_D giảm xuống còn 0.12 chứng tỏ quá trình biến tính và ghép mạch

bằng phương pháp hóa học đã làm gia tăng các liên kết không phải lai hóa sp^2 trên mẫu, đây là một bằng chứng rất thuyết phục cho sự xuất hiện của các mạch P3HT gắn bằng các liên kết hóa học lên thành ống nano cacbon. Sự hiện diện đầy đủ các mũi phổ đặc trưng trên mẫu sản phẩm sau khi ghép mạch cho thấy phản ứng ghép mạch không làm ảnh hưởng cấu trúc của ống nano carbon.

Hình 5 trình bày kết quả đánh giá hình thái và cấu trúc của vật liệu m-MWCNTs và g-MWCNTs bằng phương pháp SEM và TEM. Trong đó, ảnh SEM (hình 5a, 5b) mô tả vật liệu m-MWCNTs và g-MWCNTs vẫn giữ hình thái dạng ống, đồng thời dễ dàng quan sát được sự khác biệt rõ rệt về bề mặt của m-MWCNTs và g-MWCNTs. Đối với mẫu m-MWCNTs, các ống CNTs có bề mặt sạch, nhẵn (hình 5a), ngược lại với bề mặt gồ ghề của mẫu g-MWCNTs (hình 5b). Song song đó, ảnh TEM (hình 5c và 5d) thể hiện rõ cấu trúc của vật liệu m-MWCNTs và g-MWCNTs, có một lớp màng rất mỏng bao bọc bên ngoài ống CNTs (hình 5d) đó chính là lớp bao bọc P3HT đồng nhất đóng vai trò lớp vỏ (với độ dày xấp xỉ 9 nm) bọc bên ngoài ống CNTs.



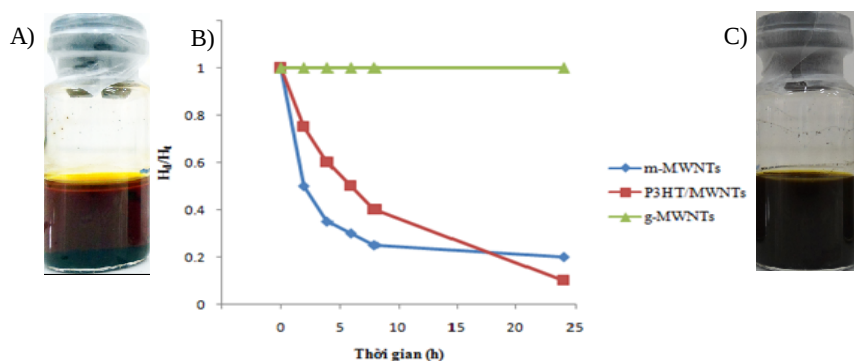
Hình 4. Phổ Raman của m-MWCNTs và g-MWCNTs



Hình 5. Ảnh SEM của (a) m-MWCNTs, (b) g-MWCNTs và ảnh TEM của (c) m-MWCNTs, (d) g-MWCNTs

Để khẳng định hiệu quả của quá trình tạo liên kết hóa học giữa P3HT và m-MWCNTs một phương pháp kiểm tra trực quan rất thường được sử dụng là phép thử lắng đối với sản phẩm thu được. Dung dịch thử lắng được chuẩn bị như đã trình bày ở phần 2.3. Quá trình thử lắng được đánh giá thông qua tỷ số H_d/H_t theo thời gian, trong đó H_t , H_d lần lượt là chiều cao của dung dịch và phần lắng. Sau 2 giờ, mẫu m-MWNTs đã bắt đầu kết tụ và lắng, để lại dung dịch bên trên trong suốt, trong khi mẫu phối trộn cơ học P3HT/MWCNTs vẫn giữ nguyên tính đồng nhất (không thay đổi màu sắc và tách lớp), thể hiện sự cải thiện độ bền phân tán của hỗn hợp. Sự gia tăng độ bền phân tán của mẫu trộn hợp hoàn toàn có thể giải thích là do tương tác liên kết π

giữa mạch polyme liên hợp và bề mặt CNTs, chính tương tác này đã giúp các sợi polymer gắn kết tương đối với ống MWCNTs và tăng khả năng phân tán trong môi trường dung môi phân cực. Đối với vật liệu g-MWCNTs, độ ổn định trong dung dịch tăng mạnh so với P3HT/MWCNTs trộn hợp, bằng chứng là dung dịch vẫn duy trì độ đồng đều (màu đen) sau 24 giờ, ngược lại mẫu trộn hợp P3HT/MWCNTs đã lắng hoàn toàn (hình 6). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với công bố của nhóm tác giả Florian Boon [14], và góp phần khẳng định sự hình thành liên kết hóa học giữa P3HT và CNTs tạo thành vật liệu tổ hợp g-MWCNTs với khả năng phân tán tốt hơn so với nguyên liệu ban đầu.



Hình 6. Ảnh sau 24 giờ của mẫu(A) P3HT/MWCNTs (B) Kết quả thử lắng của 3 mẫu vật liệu sau 24 giờ và (C) g-MWCNTs

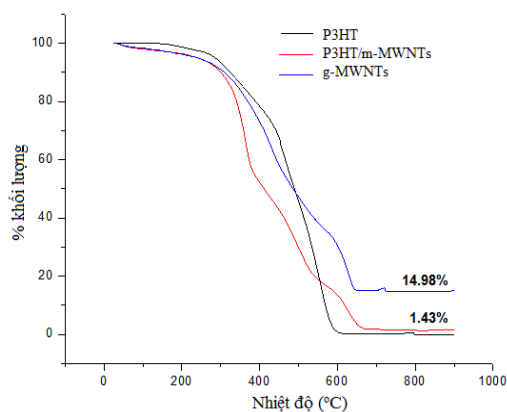


Hình 7. Kết quả ly tâm m-MWCNTs; P3HT/MWCNTs; g-MWCNTs sau 30 phút (theo thứ tự: từ trái sang phải)

Để tăng độ chính xác của kết quả thử lắng, trong nghiên cứu này, quá trình thử lắng được lặp lại một lần nữa với sự kết hợp của giai đoạn ly tâm trong quá trình chuẩn bị mẫu thử với tốc độ quay 3000 vòng/phút, thời gian 30 phút để thúc đẩy quá trình sa lắng. Sau bước ly tâm, mẫu m-MWCNTs đã lắng hoàn toàn, để lại dung dịch bên trên trong suốt, mẫu trộn hợp P3HT/ MWCNTs chỉ lắng một phần - thể hiện có sự cải thiện độ bền phân tán rõ rệt giữa hai mẫu. Đối với mẫu g-MWCNTs độ đồng nhất trong toàn bộ dung dịch vẫn được giữ nguyên cho thấy độ ổn định của mẫu phân tán tốt hơn nhiều so với hai mẫu còn lại (hình 7).

Quá trình hình thành liên kết hóa học giữa P3HT với m-MWCNTs có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất nhiệt của sản phẩm, vì vậy tất cả các mẫu trong nghiên cứu này đều được đánh giá tính chất nhiệt bằng phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA), bao gồm cả mẫu nguyên liệu P3HT. Đường TGA của P3HT chỉ ra rằng khoảng nhiệt độ phân hủy tối đa (MDT) của polyme này là 430-480°C và chúng hoàn toàn phân hủy ở 550°C (hình 8). Trên khoảng nhiệt độ này, phần trăm khối lượng còn lại thể hiện hàm lượng tối thiểu của MWCNTs trong từng mẫu: 40% (g-MWCNTs) và 20% (P3HT/MWCNTs). Kết quả TGA cũng cho thấy mẫu trộn hợp P3HT/MWCNTs phân hủy mạnh tại vùng 400°C và tại 700°C gần như phân hủy hoàn toàn, tương tự với mẫu g-MWCNTs. Điều này cho thấy sự có mặt của CNTs ảnh hưởng không đáng kể đến quá trình phân hủy của polyme. Tuy nhiên, phần trăm khối lượng còn lại của g-MWCNTs là 14.98%, cao gấp 10 lần so với mẫu P3HT/MWCNTs (1.43%), chứng tỏ độ bền nhiệt của vật liệu lai ghép g-MWCNTs đã được cải thiện đáng kể so với mẫu trộn hợp cơ học đơn giản. Điều này có thể được giải thích là do sự hình thành liên kết hóa học giữa P3HT và MWCNTs, dẫn đến tạo thành dạng tổ hợp (g-

MWCNTs/P3HT, tỉ lệ phần trăm khối lượng $\approx$ 40/60) với độ bền nhiệt có sự gia tăng mạnh.



Hình 8. Kết quả TGA của P3HT, P3HT/MWCNTs, g-MWCNTs4. KẾT LUẬN

Vật liệu tổ hợp từ P3HT và MWCNTs biến tính đã được tổng hợp thành công theo một hướng hoàn toàn mới với sự có mặt của hệ xúc tác TBAF/THF. Các kết quả thực nghiệm như phổ Raman, SEM, TEM và TGA đã chứng minh sự hình thành liên kết hóa học giữa P3HT và m-MWCNTs và vật liệu hình thành có dạng lõi-vỏ với chiều dày lớp vỏ trung bình khoảng 9nm. Ngoài ra, sản phẩm thu được có độ bền nhiệt cao và khả năng phân tán tốt trong dung môi hữu cơ.

Synthesis of hybrid materials based on poly(3-hexylthiophen) and modified multiwalled carbon nanotubes

- Vu Hue Tong
- Nguyen Thi Minh Nguyet
- Le Van Thang

Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh city University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT

In this study, we reported a new method to synthesize hybrid materials from P3HT and modified MWNTs through S_N^2 mechanism using a catalytic system of tetrabutylammonium fluoride in THF (TBAF/THF). Experimental results obtained by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM),

Raman spectra and sedimentation test confirmed the core-shell structure of the grafted P3HT/MWCNTs. The hybrid material was higher soluble in organic solvents (stable for more than 6 weeks) as well as better thermal stability than P3HT/MWNTs composite.

Keyword: P3HT/MWNTs, hybrid/composite, poly(3-hexylthiophene), S_N2 mechanism

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Kuila, B.K., K. Park, and L. Dai, *Soluble P3HT-Grafted Carbon Nanotubes: Synthesis and Photovoltaic Application*. Macromolecules, 2010. **43**(16): p. 6699-6705.
- [2]. Philip, B., et al., *A novel nanocomposite from multiwalled carbon nanotubes functionalized with a conducting polymer*. Smart Materials and Structures, 2004. **13**(2): p. 295-298.
- [3]. Dingshan Yu, Y.Y., Michael Durstock, Jong-Beom Baek, and Liming Dai, *Soluble P3HT-Grafted Graphene for Efficient Bilayer-Heterojunction Photovoltaic Devices*. Acsnano, 2010. **4**(10).
- [4]. Ren, S., et al., *Toward efficient carbon nanotube/P3HT solar cells: active layer morphology, electrical, and optical properties*. Nano Lett, 2011. **11**(12): p. 5316-21.

- [5]. Shi, J.-H., B.-X. Yang, and S.H. Goh, *Covalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes with poly(styrene-co-acrylonitrile) by reactive melt blending*. European Polymer Journal, 2009. **45**(4): p. 1002-1008.
- [6]. Viney Saini, Z.L., *,† Shawn Bourdo,‡ Enkeleda Dervishi,† Yang Xu,† Xiaodong Ma,†, G.J.S. Vasyl P. Kunets, § Tito Viswanathan,‡ Alexandru R. Biris,| Divey Saini,⊥, and and Alexandru S. Biris*, *Electrical, Optical, and Morphological Properties of P3HT-MWNT nanocomposites prepared by in Situ Polymerization*. 2009.
- [7]. Wu, M.-C., et al., *Enhancing light absorption and carrier transport of P3HT by doping multi-wall carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2009. **468**(1-3): p. 64-68.
- [8]. Goutam, P.J., et al., *Enhancing the photostability of poly(3-hexylthiophene) by preparing composites with multiwalled carbon nanotubes*. J Phys Chem B, 2011. **115**(5): p. 919-24.
- [9]. Basudev Pradhan, S.K.B., and Amlan J. Pal, *Electrical Bistability and Memory Phenomenon in Carbon Nanotube-Conjugated Polymer Matrixes*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 8274-8277.
- [10]. Song, Y.J., J.U. Lee, and W.H. Jo, *Multi-walled carbon nanotubes covalently attached with poly(3-hexylthiophene) for enhancement of field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene)/multi-walled carbon nanotube composites*. Carbon, 2010. **48**(2): p. 389-395.
- [11]. Nguyen, N.T.M., et al., *A facile and effective purification method for multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)*. Journal of Science and Technology, 2011. **49**(6c): p. 274-281.
- [12]. Vy, N.T.Á., *Tổng hợp polyme dẫn điện đồng phân điều hòa đầu đuôi poly(3-hexylthiophene) (P3HT) và biến tính nhóm chức cuối mạch của P3HT*, in Khoa Công nghệ vật liệu. 2014, Đại học Bách khoa Tp. Hồ Chí Minh.
- [13]. Bokobza, L., *Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites*. Express Polymer Letters, 2012. **6**(7): p. 601-608.
- [14]. Boon, F., et al., *Synthesis and Characterization of Nanocomposites Based on Functional Regioregular Poly(3-hexylthiophene) and Multiwall Carbon Nanotubes*. Macromol Rapid Commun, 2010. **31**(16): p. 1427-34.