

MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA MÀNG COMPOSITE CDs/PVDF TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUAY ĐIỆN

Đỗ Phương Anh^{1,2*}, Nguyễn Văn Thịnh³, Nguyễn Trung Dương¹, Ngô Khoa Quang¹,
Võ Thanh Tùng¹, Trương Văn Chương¹

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Trường THPT Trần Cao Vân, Bình Định

³Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật, Đại học Đà Nẵng

*Email: dpasophys@gmail.com

Ngày nhận bài: 5/10/2018; ngày hoàn thành phản biện: 10/10/2018; ngày duyệt đăng: 10/12/2018

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu về màng Polyvinylidene Fluoride/Carbon chấm lượng tử (PVDF/CDs) dạng sợi được chế tạo bằng phương pháp quay điện (PPQĐ). Kết quả cho thấy, màng PVDF/CDs được tạo bởi các sợi có đường kính cỡ 300÷800 nm. Mặc khác, nồng độ tạp CDs không những tăng cường độ bền cơ học mà còn ảnh hưởng đến các tính chất quang - điện của vật liệu.

Từ khóa: Các bon chấm lượng tử, PVDF, sợi nanô, quay điện.

1. MỞ ĐẦU

Phương pháp quay điện (PPQĐ) là một kỹ thuật đơn giản được sử dụng để chế tạo sợi với đường kính từ micromet đến hàng chục nanomet, đặc biệt có thể tạo màng từ nhiều nguồn vật liệu khác nhau. Trên cơ sở thiết bị quay điện E-HUSC-01, chúng tôi đã bước đầu chế tạo thành công màng sợi trên nền PVDF pha Các bon chấm lượng tử (CDs).

Polyme PVDF được chọn là polymer điển hình có tính áp điện tương đối mạnh, và có ít nhất 5 dạng kết tinh khác nhau: α , β , γ , δ và ϵ . Trong đó, pha β mới thể hiện tính sắt điện. Từ các kết quả phân tích ảnh SEM, phổ hấp thụ UV-Vis, phổ FTIR, phổ XRD, độ bền kéo... cho thấy, vật liệu PVDF pha tạp CDs ở các nồng độ khác nhau có kích thước sợi vài trăm nm không chỉ phát quang, tăng độ bền vật liệu mà còn làm tăng pha β . Điều này góp phần hướng đến nghiên cứu các ứng dụng quan trọng như vật liệu phát quang, vật liệu áp điện, ... sử dụng trong thiết bị cảm biến, đánh dấu sinh học, thiết bị âm thanh, thiết bị thủy âm, thiết bị cho năng lượng tái tạo [3, 4, 5].

Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu ban đầu về màng composite PVDF/CDs được chế tạo bằng công nghệ quay điện tại Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế, hy vọng với hướng nghiên cứu tạo màng đa vật liệu, chúng tôi sẽ hoàn thiện qui trình và tiến tới nghiên cứu triển khai ứng dụng.

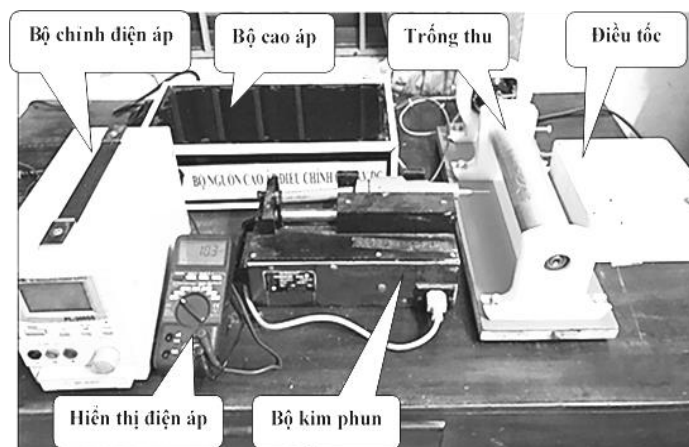
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo CDs

CDs được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng. Đầu tiên, dùng 1g axit citric trộn chung với 1g urê hòa tan trong 50 ml nước cất, sau đó đưa vào lò vi sóng trong 3 phút khi quan sát dung dịch ngả màu nâu đen. Vật liệu được nghiền mịn và hòa tan trong ethanol, li tâm 5000 vòng/phút để loại bỏ các hạt to và tạp chất. Cuối cùng, sấy ở nhiệt độ 80°C trong khoảng 12 giờ, bột thu được có dạng màu đen sẽ được hòa tan trong dung môi DMF theo các nồng độ khác nhau.

2.2. Chế tạo màng sợi PVDF/CDs bằng PPQĐ

Hòa tan bột PVDF trong hỗn hợp dung môi DMF/acetone (với tỉ lệ 1:1) ta được dung dịch có nồng độ 16% khối lượng PVDF, khuấy đều bằng siêu âm trong thời gian 30 phút ở 65°C. CDs được đưa vào với nồng độ từ 0 đến 0,9% khối lượng (ký hiệu nồng độ CDs tương ứng là CD0 đến CD9 như bảng 1



Hình 1. Thiết bị quay điện E-HUSC-02

Đưa dung dịch vừa pha chế vào hệ phun. Tốc độ phun được điều chỉnh là 5 ml/h, khoảng cách từ đầu phun đến bộ thu là 12 cm, điện áp áp đặt 12 kV.

Bảng 1. Ký hiệu mẫu đối với vật liệu PVDF/CNTs

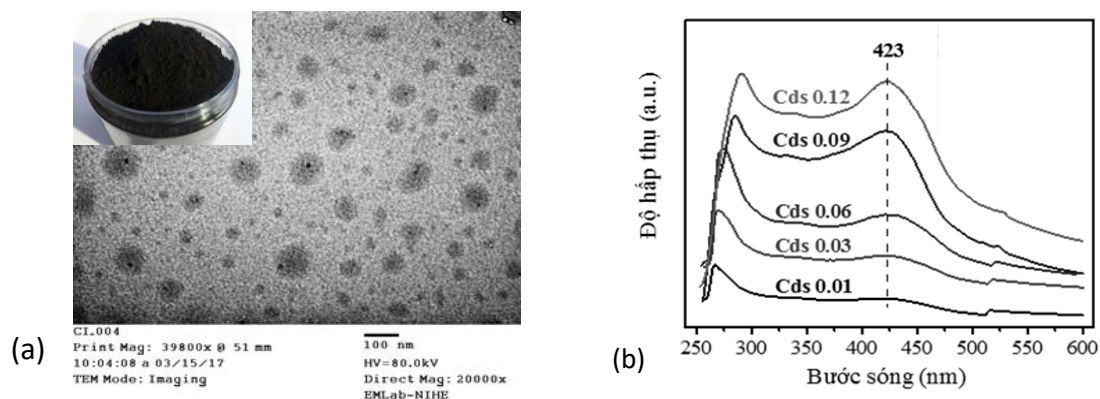
Stt	Kí hiệu mẫu	Thành phần
1	P16 – CD0	PVDF 16%wt + 0.0 wt% C-dots

2	P16 - CD1	PVDF 16%wt + 0.1 wt% C-dots
3	P16 - CD3	PVDF 16%wt + 0.3 wt% C-dots
4	P16 - CD5	PVDF 16%wt + 0.5 wt% C-dots
5	P16 - CD7	PVDF 16%wt + 0.7 wt% C-dots
6	P16 - CD9	PVDF 16%wt + 0.9 wt% C-dots

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính phát quang của CDs

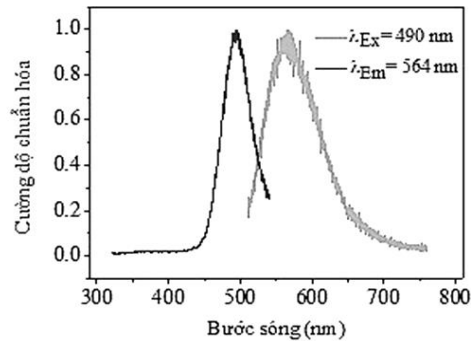
Carbon Nanodots (C-dots, CDs) ngày càng được quan tâm vì chúng có những tính chất độc đáo, như tính trợ hóa chất, khả năng phát quang, độ suy giảm tính chất quang thấp, khả năng gây độc thấp, và tương thích sinh học. C-dots rất linh hoạt và có thể được sử dụng trong nhiều công nghệ, như chụp ảnh sinh học, quang xúc tác, cảm biến, laser, LED, các thiết bị chuyển đổi / lưu trữ năng lượng [1,2].



Hình 2. (a) Ảnh SEM của CDs, (b) Phổ UV-Vis của dung dịch CDs ở các nồng độ khác nhau

Ảnh SEM dưới cho thấy CDs sau khi tổng hợp được có kích thước khoảng $10 \div 100$ nm, kích thước thay đổi ít nhiều phụ thuộc vào quá trình li tâm và cho qua màng lọc siêu mịn. Hình 2b cho thấy, dung dịch CDs hấp thụ mạnh trong vùng bức xạ tử ngoại đến vùng bức xạ xanh, sự chuyển màu từ xanh lam qua xanh lục phụ thuộc vào nồng độ CDs. Ở nồng độ CDs 0,9% dung dịch có màu xanh lam rõ nét nhất.

Một số tính chất của màng composite CDs/PVDF tổng hợp bằng phương pháp quay điện

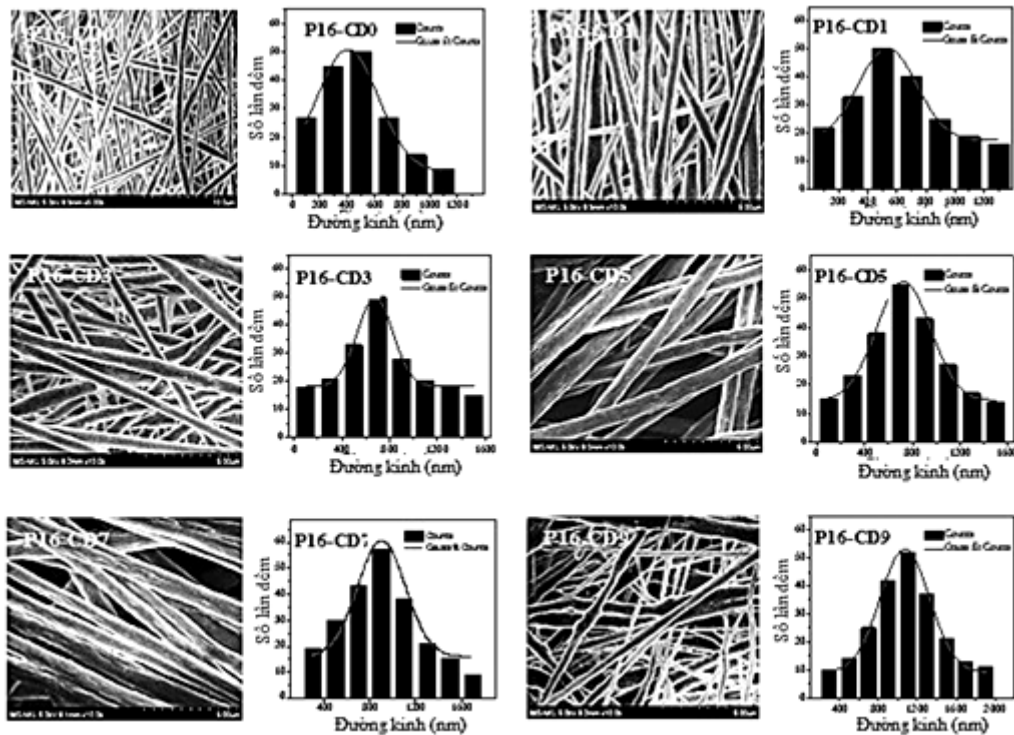


Hình 3. Phổ kích thích phát quang và phổ phát quang (được chuẩn hoá) của dung dịch CDs 0,9%kl

Kết quả trên hình 3 cho thấy, khi kích thích bức xạ có bước sóng 490 nm, dung dịch CDs nồng độ 0,9% kl phát xạ mạnh nhất tại bước sóng 564 nm.

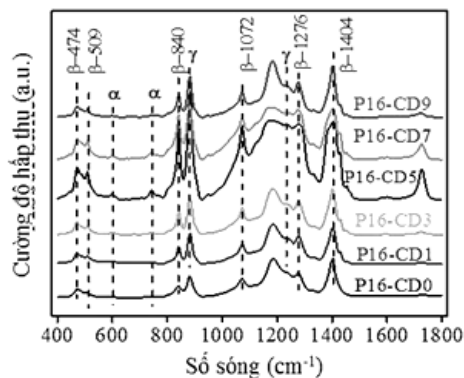
3.2. Hình thái học và tính chất điện của màng PVDF/CDs

Hình 4 là hình thái bề mặt của màng PVDF/CDs được chế tạo bằng PPQĐ và phân bố kích thước của các sợi trên màng. Các sợi có kích thước khác nhau tùy thuộc vào nồng độ pha tạp CDs, xu hướng kích thước sợi tăng khi nồng độ tạp tăng.



Hình 4. Ảnh SEM và đường phân bố kích thước sợi của màng PVDF

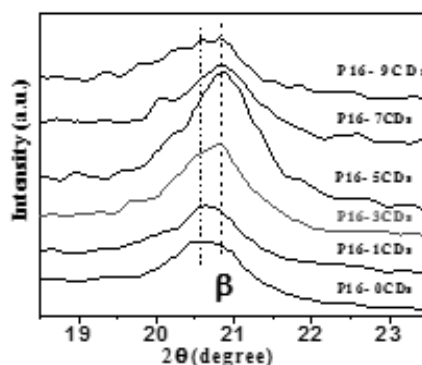
Bằng thực nghiệm cho thấy, ở nồng độ 16% khối lượng PVDF hỗn hợp có độ nhớt phù hợp với kỹ thuật phun điện và trong quá trình pha tạp CDs, kích thước sợi tương đối đồng đều. Màng PVDF/CDs được cấu tạo bởi các sợi có kích thước tăng dần khi tăng nồng độ tạp và hình thành các “bụng” chứa CDs một cách rõ nét như ở mẫu P16-CD9.



Hình 5. Phổ FTIR của màng PVDF với các nồng độ CDs khác nhau

Từ kết quả phân tích phổ hồng ngoại (FTIR) trên hình 5 cho thấy, màng P16-CD5 có sự hình thành pha β một cách rõ nét. Các đỉnh đặc trưng cho thấy cấu trúc β định vị tại 474, 509, 840, 1072, 1276, 1404 (cm^{-1}) [4, 7]. Điều này cũng phù hợp với kết quả phân tích XRD trên hình 6.

Hình 6 là XRD của màng PVDF/CDs với tỷ lệ CDs khác nhau. Có thể thấy, khi tăng hàm lượng CDs, cường độ đỉnh đặc trưng cho pha β tăng tại $2\theta = 20.7^\circ$ và đạt cực đại ứng với mẫu P16-CD5, sau đó giảm. Nghĩa là, CDs làm tăng cường pha β trong vật liệu PVDF/CNTs ở một nồng độ tối ưu nào đó. Việc hình thành pha β cũng đồng nghĩa với sự kết tinh trong mạng thể polyme tăng lên, điều này có lợi rất nhiều cho quá trình nghiên cứu ứng dụng trong các thiết bị cảm biến, đánh dấu sinh học, thiết bị âm thanh, thiết bị thủy âm, thiết bị cho năng lượng tái tạo,...

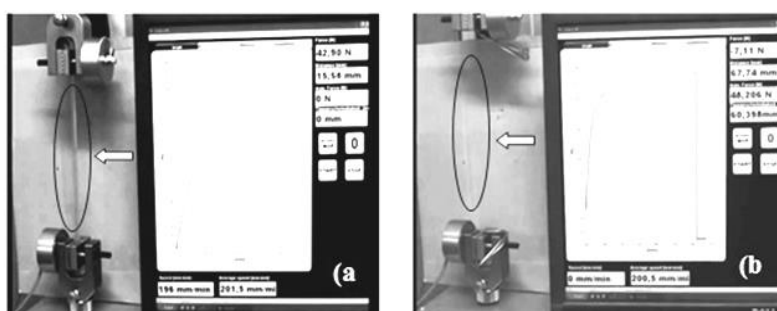


Hình 6. Phổ XRD của màng PVDF 16%kl với các tỉ lệ pha tạp CDs khác nhau

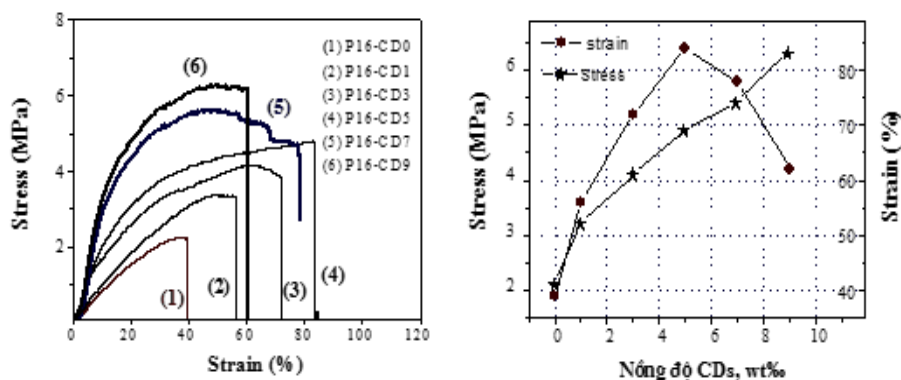
Chúng ta có thể lý giải rằng dưới tác động của điện trường ngoài, CDs bị nhiễm điện tạo ra các điện tích cảm ứng trên bề mặt sợi, làm tăng cường lực Coulomb, khi đó, vật liệu bị phân cực. Lực này liên kết các mắt xích PVDF kết tinh trên bề mặt CDs. Nói cách khác, CDs trở thành tác nhân chuyển đổi các vùng vô định hình cục bộ thành dạng kết tinh với cấu trúc β có cực. Kết quả là, lượng pha β trong PVDF/CDs tăng lên so với PVDF nguyên chất. Tuy nhiên, nếu nồng độ CDs cao (trên 0,5%wt) sẽ xuất hiện các điện tích cảm ứng cục bộ trên bề mặt CDs truyền theo chiều dọc và bị trung hòa trong sợi và do đó làm giảm tính phân cực của vật liệu [3, 5].

Trong quá trình tổng hợp vật liệu, việc kiểm tra tính chất cơ học rất quan trọng, đặc biệt là đối với các màng polymer. Đây là điều kiện cần thiết để đánh giá tính chất vật liệu và định hướng triển khai ứng dụng. Độ bền kéo và độ giãn dài của các màng vật liệu PVDF/CDs được đánh giá trên thiết bị ASTM D882 – FILM TENSILE tại Trung tâm Kỹ thuật Nhựa – Cao su và Đào tạo Quản lý Năng lượng, TP Hồ Chí Minh.

Thiết bị đo kiểm tra độ bền màng ghi lại kết quả cặp dữ liệu: giá trị lực $F(N)$ và độ giãn $\Delta l(mm)$, khi màng kéo giãn cực đại thì lực khi đó là lớn nhất F_{max} ; Ở đây theo các công thức biến đổi ta tính toán vẽ lại đồ thị biểu diễn ứng suất lực σ (MPa) theo độ giãn tương đối ε (%)



Hình 7. Thiết bị kiểm tra độ bền màng biểu thị các thống số lực kéo dẫn $F(N)$, độ giãn dài $\Delta l(mm)$ của màng PVDF/CDs, trước khi đứt (a) và sau khi đứt (b)



Hình 8. Ứng suất lực và độ giãn tương đối của vật liệu PVDF/CDs

So với kết quả đo độ bền kéo của các màng sợi PVDF thì màng PVDF pha tạp CDs có độ bền và khả năng biến dạng tăng lên đáng kể. Như vậy việc pha tạp CDs vừa làm tăng độ bền của vật liệu đồng thời vẫn giữ được tính đàn hồi của ma trận các sợi polyme. Tuy nhiên, nếu đưa hàm lượng tạp nhiều thì độ dẫn của vật liệu lại giảm đi, có thể lý giải đưa lượng tạp nhiều có thể làm “xơ cứng” vật liệu.

4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, màng PVDF pha tạp CDs được chế tạo thành công bằng phương pháp quay điện. Kết quả nghiên cứu vi cấu trúc cho thấy, màng thu được cấu thành bởi các sợi có đường kính trung bình khoảng 300÷800 nm với độ bền và khả năng biến dạng tăng lên gấp nhiều lần. Ngoài ra, hàm lượng tạp CDs không những có khả năng phát quang của màng mà còn ảnh hưởng đến sự hình thành của pha β trong vật liệu. Điều này cho thấy vật liệu sẽ mở ra nhiều hướng nghiên cứu cơ bản cũng như các ứng dụng khác nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Osman Kargbo, Yan Jin and Shou-Nian Ding (2015), Recent Advances in Luminescent Carbon Dots, *Current Analytical Chemistry*, 11, 4-21.
- [2]. Jilong Wang and Jingjing Qiu (2016), A review of carbon dots in biological applications, *J Mater Sci*, DOI 10.1007/s10853-016-9797-7.
- [3]. B. Ding and J. Yu (2014), *Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [4]. Gwang Ho Kim, Soon Man Hong and Yongsok Seo (2009), *Physical Chemistry Chemical Physic*, doi. 10.1039 / b912801h.
- [5]. F.K. Ko and Y. Wan (2012), *Introduction to Nanofiber Materials*, Cambridge University Press, 2014.
- [6]. Mounir El Achaby, El Mokhtar Essassi, and Abouelkacem Qaiss, *Society of Plastics Engineers*, 10.1002/spepro.004342.
- [7]. Kyunghwan Yoon, Antonios Kelarakis, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2014.
- [8]. J. O. Williams (1993), “Narrow-band analyzer”, Ph.D. dissertation, Dept. Elect. Eng., Harvard Univ., Cambridge, MA, USA.
- [9]. N. Kawasaki (1993), “Parametric study of thermal and chemical nonequilibrium nozzle flow”, M.S. thesis, Dept. Electron. Eng., Osaka Univ., Osaka, Japan.

SOME PROPERTIES OF COMPOSITE CDs/PVDF FILM PREPARED BY ELECTROSPINNING METHOD

Do Phuong Anh ^{1,2*}, Nguyen Van Thinh³, Nguyen Trung Duong¹, Ngo Khoa Quang¹,
Vo Thanh Tung¹, Truong Van Chuong¹

¹University of Sciences, Hue University

²Tran Cao Van High School, Binh Dinh

³College of Technology, Da Nang University

*Email: dpasophys@gmail.com

ABSTRACT

In this paper, Carbon quantum dots doped Polyvinylidene Fluoride (PVDF/CDs) films were prepared by electrospinning method. The obtained results indicate that the film involved the fibers with size about 300÷800 nm. The effects of CDs concentration of the film on mechanical and optic-electrical properties were presented and discussed.

Keywords: Carbon quantum dots, electrospinning, nano fiber, PVDF.



Đỗ Phương Anh sinh ngày 03/05/1979 tại Bình Định. Năm 2001, ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý – KTCN tại Trường Đại học Sư phạm Quy Nhơn. Năm 2010, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 2001 đến nay, ông giảng dạy tại Trường THPT Trần Cao Vân, Quy Nhơn, Bình Định. Từ năm 2013 đến nay, ông là nghiên cứu sinh tiến sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu áp điện, vật liệu composite, vật liệu nano....



Trương Văn Chương sinh ngày 23/10/1956 tại Thừa Thiên Huế. Năm 1978, ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý lý thuyết tại Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội. Năm 2002, ông tốt nghiệp tiến sĩ chuyên ngành Khoa học vật liệu tại Viện khoa học vật liệu - Viện hàn lâm khoa học và công nghệ Việt nam. Từ năm 1978 đến nay, ông là giảng viên tại Trường Đại học Tổng hợp Huế, nay gọi là Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: gồm áp điện, thủy âm, vật liệu nano và các lĩnh vực liên quan.



Nguyễn Trung Dương sinh ngày 20 tháng 11 năm 1976 tại Quảng Bình. Năm 1998, ông tốt nghiệp Đại học ngành Vật lý tại trường Đại học Khoa học Khoa học Huế. Năm 2005, ông tốt nghiệp Cao học ngành Vật lý lý thuyết và vật lý toán. Từ năm 2009 đến nay ông giảng dạy tại Phân hiệu Đại học Huế tại Quảng Trị. Từ năm 2013 đến nay, ông là nghiên cứu sinh ngành Vật lý chất rắn tại trường Đại học khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu áp điện, Vật liệu nano và các lĩnh vực liên quan.



Ngô Khoa Quang sinh ngày 16/09/1984 tại Thành phố Huế. Năm 2006, ông tốt nghiệp Cử nhân ngành Vật lý tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Năm 2009, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Quang học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Năm 2014, ông tốt nghiệp tiến sĩ chuyên ngành Khoa học Vật liệu tại Viện khoa học và Công nghệ tiên tiến Nhật Bản (JAIST). Từ năm 2007 đến nay, ông giảng dạy tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hiệu ứng Quang phi tuyến, Cộng hưởng plasmon bề mặt, Vật liệu có cấu trúc nano.



Nguyễn Văn Thịnh sinh ngày 24/11/1968 tại Quảng Trị. Năm 1996, ông tốt nghiệp Cử nhân Khoa học ngành Vật lý tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, ông tốt nghiệp Thạc sĩ chuyên ngành Kỹ thuật điện tử tại Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng. Từ 1998 đến nay, ông là giảng viên dạy tại Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật – Đại học Đà Nẵng. Từ năm 2016 đến nay, ông là nghiên cứu sinh chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu áp điện, kỹ thuật siêu âm công suất cao, kỹ thuật vi xử lý và ứng dụng, xử lý tín hiệu số...



Võ Thanh Tùng sinh ngày 17/07/1979 tại Quảng Bình. Năm 2001, ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Tổng hợp Huế. Năm 2004, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn, Năm 2009, ông tốt nghiệp tiến sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại Belarus. Năm 2015, ông được phong hàm PGS và hiện nay là Phó Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu áp điện, kỹ thuật siêu âm, mô phỏng lý thuyết, kỹ thuật vi xử lý và ứng dụng, xử lý tín hiệu số...

