***Mẫu 11a:*** *Thông tin luận án- tiếng Việt*

**TRANG THÔNG TIN LUẬN ÁN**

(khoảng 1 – 1.5 trang A4)

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu chế tạo và khảo sát vật liệu tổ hợp lai trên nền vật liệu nano cấu trúc 2D-Ứng dụng trong cảm biến khí

Ngành: Vật Lý Chất Rắn

Mã số ngành: 62440104

Họ tên nghiên cứu sinh: Trần Quang Nguyên

Khóa đào tạo: K27

Người hướng dẫn khoa học chính: PGS. TS. Trần Quang Trung

Cơ sở đào tạo: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG.HCM

Người hướng dẫn khoa học phụ: PGS. TS. Trần Việt Cường

Cơ sở đào tạo: Trung tâm VKTech- Viện Kỹ thuật Công nghệ cao – Đại học Nguyễn Tất Thành

**1. TÓM TẮT NỘI DUNG LUẬN ÁN:**

Vật liệu lớp 2D – Reduced graphene oxide (rGO) được tổng hợp bằng phương pháp hóa học luôn tồn tại các sai hỏng làm cho độ dẫn điện của màng rGO “thuần” bị suy giảm và ảnh hưởng trực tiếp đến tín hiệu nhạy khí của chúng. Do đó, khi có sự hỗ trợ từ các vật liệu nano kim loại thì độ dẫn điện của tổ hợp rGO/nano kim loại được cải thiện rõ rệt bởi vì các nano kim loại sẽ lấp đầy các sai hỏng bề mặt hoặc đóng vai trò như cầu nối các mảng rGO với nhau trong khi các nhóm chức chứa oxi trên bề mặt màng rGO vẫn đảm bảo tương tác với các phân tử khí. Xu hướng kết hợp vật liệu rGO với nano kim loại đã được nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới quan tâm nghiên cứu để tăng cường tín hiệu nhạy khí và khả năng hồi phục của các cảm biến trong những nâm gần đây.

Vật liệu lớp 2D mới – phosphorene (một dạng đơn lớp của vật liệu phốt pho đen) đang thu hút nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới bởi ngoài những tính chất tương đồng, thậm chí vượt trội hơn rGO về thông số độ rộng vùng cấm (Eggraphene ~ 0eV; Egphosphorene: 0 – 2eV). Vật liệu phốt pho đen được tổng hợp bằng phương pháp ngưng tụ từ pha hơi tuy có sự tương đồng về mặt cấu trúc với vật liệu graphite flake nhưng tính dị hướng về mặt cấu trúc (folding structure) của chúng làm cho màng phosphorene trở nên xốp hơn dẫn đến chúng dễ dàng tương tác với các phân tử khí. Điều này giúp phosphorene ứng dụng không chỉ trong chế tạo cảm biến khí mà còn trong nhiều lĩnh vực khác. Tương tự như rGO, vật liệu phosphorene cũng kết hợp với nano kim loại vàng với mong muốn nâng cao tín hiệu nhạy khí của tổ hợp vật liệu lai mới so với vật liệu phosphorene “thuần”.

Vật liệu polymer dẫn P3HT cũng được nghiên cứu bởi vật liệu P3HT được hoàn nguyên ở dạng màng 2D vẫn có độ dẫn điện rất cao. Điều này cho phép P3HT có thể kết hợp với vật liệu lớp vô cơ 2D (rGO, phosphorene) tạo thành tổ hợp vật liệu lai hữu cơ – vô cơ nhằm tăng cường tín hiệu nhạy khí.

Quy trình kết hợp vật liệu 0D-hạt nano Au (AuNPs), 1D-dây nano Au (AuNRs), MWCNTs với vật liệu lớp 2D vô cơ (rGO, phosphorene) và hữu cơ (P3HT) để tạo thành các tổ hợp ”lai“ (hybrid) tương ứng, cụ thể: rGO/AuNP, phosphorene/AuNPs, phosphorene/AuNRs và P3HT:rGO:MWCNTs (gọi tắt là PGC). Các tổ hợp này là cơ sở để chế tạo các cảm biến khí amoniac. Kết quả là cảm biến khí amoniac (NH3) tạo thành từ các tổ hợp nêu trên đã cho tín hiệu nhạy khí (ΔR/R0) cao hơn so với cảm biến khí tạo thành từ các vật liệu “thuần”. Cụ thể, độ nhạy của tổ hợp rGO-AuNP cao hơn 13,2 lần mẫu rGO “thuần trong khi độ nhạy của tổ hợp phosphorene/AuNPs, phosphorene/AuNRs lần lượt cao hơn 2,1 lần và 3,28 lần so với mẫu phosphorene “thuần”. Đặc biệt, độ nhạy của cảm biến khí tạo thành từ tổ hợp PGC cao hơn 4,16 lần so với mẫu P3HT “thuần, ứng với nồng độ NH3 thấp và quá trình giải hấp hoàn toàn tại nhiệt độ phòng.

**2. NHỮNG KẾT QUẢ MỚI CỦA LUẬN ÁN:**

* **Vật liệu 0D, 1D, Vật liệu 2D - rGO**: Kế thừa các nghiên cứu trước đây tại cơ sở đào tạo, các vật liệu này đã được tổng hợp lại và hiệu chỉnh cho phù hợp với hướng nghiên cứu mới của luận án.
* **Vật liệu 2D mới phosphorene:**
* **Phốt pho đen (gọi tắt là BP):** Xây dựng thành công hệ nuôi tinh thể phốt pho đen với bộ bắt và nâng nhiệt được điều khiển tự động có tốc độ nâng nhiệt từ 0o -900oC, tùy chỉnh tốc độ nâng nhiệt 1-5oC/phút với sai số 0,5oC. Sản phẩm phốt pho đen thu được với khối lượng 360 mg mỗi lần tổng hợp, đạt hiệu suất 90% và một số kết quả đạt được như: (i) phổ Raman xuất hiện 3 đỉnh đặc trưng $A\_{g}^{1}$, $A\_{g}^{2}$ và B2g thể hiện cấu trúc trực thoi; (ii) Giản đồ XRD tái khẳng định cấu trúc trực thoi của BP với 3 đỉnh nhiễu xạ tại 2θ =17o, 34.25o, 52.5o so với phổ chuẩn của mẫu BP (JCPDS card no. 39-1346); (iii) kết quả EDX không có các tạp chất, chứng tỏ độ tinh khiết cao; (iv) ảnh SEM thể hiện cấu trúc lớp tương đồng với gaphite flake**….**
* **Phosphorene:** Quá trình tách phốt pho đen thành các lớp phosphorene là thành công: (i) phổ Raman xuất hiện 3 đỉnh tương đồng với vật liệu phốt pho đen; (ii) đỉnh hấp phụ của phổ UV-vis của mẫu phosphorene-13h tại bước sóng 238 nm… Bên cạnh đó, tín hiệu nhạy khí NH3 của mẫu phosphorene-13h (mẫu thuần) đạt 12,5%.
* **Tổ hợp vật liệu lai vô cơ – vô cơ:**
* **Tổ hợp vật liệu rGO – AuNP:** Kết quả phổ XPS của mẫu rGO/AuNP và mẫu rGO-Au thể hiện sự liên kết của hạt nano Au với màng rGO dựa trên sự dịch đỉnh Au4f5/2 của hai mẫu so với đỉnh đặc trưng của kim loại nano Au (Au4f7/2 ~ 84 eV và Au4f5/2 ~ 87,7 eV). Sự tham gia của vật liệu AuNP sẽ lấp đầy các khuyết tật của màng rGO làm tăng cường độ dẫn điện của tổ hợp rGO-AuNP dẫn đến cả hai mẫu rGO/AuNP và mẫu rGO-AuNP đều nhạy với khí thử NH3 với độ nhạy lần lượt là 39% và 53%, vượt trội hơn mẫu rGO thuần (9%).
* **Tổ hợp vật liệu phosphorene/Au:** Vật liệu nano kim loại Au thể hiện hai vai trò như sau: AuNP giúp điền đầy các khuyết tật của màng phosphorene trong khi AuNR như là cầu nối nano để liên kết các mảng phosphorene phân bố rời rạc, giúp tăng cường độ dẫn điện của màng tổ hợp phosphorene/Au. Kết quả là tín hiệu nhạy khí của mẫu phosphorene/AuNRs là 41% và mẫu phosphorene/AuNPs là 25%, vượt trội hơn mẫu phosphorene thuần là 12,5%.
* **Tổ hợp vật liệu lai hữu cơ – vô cơ (P3HT:rGO:MWCNTs gọi tắt là PGC):** Quá trình hoàn nguyên màng P3HT “thuần” là thành công với nhiệt độ ủ 180oC trong 30 phút tương ứng đỉnh nhiễu xạ 2θ = 5,9o và nhạy với khí NH3 (1,2%). Khi P3HT được kết hợp với vật liệu rGO (vật liệu chủ đạo) và MWCNT thì độ nhạy khí của mẫu tổ hợp PGC-60 (hàm lượng rGO là 60%) đạt 5% với độ lặp lại rất cao, vượt trội độ nhạy khí của mẫu P3HT thuần. Đồng thời, các kết quả đo đạt (phổ UV-Vis, SEM…) và phương pháp ngoại suy đã thể hiện vật liệu MWCNTs là “cầu nối nano” trong khi vật liệu rGO lại đóng vai trò bật thang năng lượng giúp các lỗ trống di chuyển dễ dàng hơn trong cấu trúc PGC.

**3. CÁC ỨNG DỤNG/ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG TRONG THỰC TIỄN HAY NHỮNG VẤN ĐỀ CÒN BỎ NGỎ CẦN TIẾP TỤC NGHIÊN CỨU**

Triển khai nghiên cứu và chế tạo sensor nhạy khí trên nền tổ hợp vật liệu vô cơ rGO-AuNP và tổ hợp vật liệu hữu cơ P3HT:rGO:MWCNTs theo quy mô sản xuất phòng thí nghiệm (PILOT - Pharmaceutical Industry Leaders Of Tomorrow)

|  |  |
| --- | --- |
| **TẬP THỂ CÁN BỘ HƯỚNG DẪN**(Ký tên, họ tên) |  **NGHIÊN CỨU SINH** (Ký tên, họ tên) |

**PGS.TS. Trần Quang Trung PGS.TS: Trần Việt Cường Trần Quang Nguyên**

**XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO**

**HIỆU TRƯỞNG**

***Mẫu 11b:*** *Thông tin luận án- tiếng Anh*

**THESIS INFORMATION**

(1 – 1.5 A4 pages)

Thesis title: *Fabricating and* *Investigating the characterization of 2D nano materials-based hybrid compound – Application on the field of gas sensor*

Speciality: Solid State Physic

Code: 62 44 07 01

Name of PhD Student: Tran Quang Nguyen

Academic year: K27

The first Supervisor: Assistant Professor Tran Quang Trung

At: VNUHCM - University of Science, Vietnam National University Ho ChiMinh City

The second Supervisor: Assistant Professor Tran Viet Cuong

At: VKTECH Research Center, Nguyen Tat Thanh University

1. **SUMMARY**:

The 2D materials - Reduced graphene oxide (rGO) synthesized by chemical methods always have defects degrading its conductivity and directly affecting the gas-sensitive signal. Therefore, when there is support from metal nanomaterials, the conductivity of the rGO/metal nanocomposite is markedly improved because the metal nanoparticles not only will fill in the surface defects but also play a role as “a nano bridge” for the rGO membranes while the different oxygen-containing functional groups on the rGO membrane still ensure interaction with gas molecules. The trend of combining rGO materials with metal nanoparticles has been studied by many laboratories around the world to enhance the gas-sensitive signal and recovery of sensors in recent years.

The new 2D material - phosphorene (a monolayer form of black phosphorus material) is attracting many researchers around the world because of their characteristic properties, even have more outstanding properties than rGO materials as band gap parameters (Eggraphene ~ 0eV; Egphosphorene: 0 – 2eV). Black phosphorus materials synthesized by condensation from the vapor phase have structural similarity with flake graphite materials, but their folding structure makes the phosphorene single layer become are more porous which makes them easier to interact with gas molecules. This helps phosphorene be used not only in gas sensors but also in many other fields. Similar to rGO, phosphorene materials can also be combined with gold metal nanoparticles to enhance the gas-sensitive signal of the new hybrid compound compared to "pure" phosphorene materials.

The P3HT conductive polymer were also studied because the P3HT materials converted into 2D films still had very high electrical conductivity. This allows P3HT to combine with 2D inorganic layer materials (rGO, phosphorene) to form an organic-inorganic hybrid compound to enhance the gas-sensing signal.

The gold nanoparticles (AuNPs), gold nanowires (AuNRs) or multi-Walled carbon nanotube (MWCNT) was combined with the inorganic materials (rGO, phosphorene) or the conductive polymer materials (P3HT) to form the hybrid compounds, namely: rGO/AuNP, phosphorene/AuNPs, phosphorene/AuNRs and P3HT:rGO:MWCNTs (referred to as PGC) respectively. These “hybrid” compounds are the basis for the fabrication of ammonia gas sensors. As a result, the ammonia (NH3) gas sensors were made from these hybrid compounds obtains sensing signal (ΔR/R0) higher than the sensing signal of the “intrinsic” materials. Here in, the sensitivity of the rGO-AuNP is 13.2 times higher than the “intrinsic” rGO sample while the sensitivity of the phosphorene/AuNPs and phosphorene/AuNRs are 2.1 times and 3.28 times higher phosphorene samples. In particular, the sensitivity of the PGC sensor is 4.16 times higher than the sensitivity of the P3HT sample, corresponding to low NH3 concentration and the recovering process at room temperature completely.

1. **NOVELTY OF THESIS:**
* **The 0D, 1D and 2D materials (rGO):** Inheriting previous studies at the training institution, these materials have been re-synthesized and modified to be suitable for new research area of the thesis.
* **The new 2D material– phosphorene:**
* **Black phosphorus (referred to as BP):** A home-made black phosphorus synthesized system was built and automated successfully by the temperature controller having from 0o to 900oC range, customizing the heating rate of 1-5oC/min with an error of 0.5oC. the BP product was synthesized from the above system with the volume of 360 mg per time, 90% efficiency and obtained some basics results as: (i) the Raman spectrum appears the three characteristic modes are $A\_{g}^{1}$, $A\_{g}^{2}$ and B2g, corresponding to the orthorhombic structure; (ii) XRD diagram is re-confirmed the orthorhombic structure of BP with 3 diffraction peaks at 2θ = 17o, 34.25o, 52.5o compared with the standard spectrum of BP sample (JCPDS card no. 39-1346); (iii) the EDX results are no impurities, demonstrating high purity of synthesized BP materials; (iv) SEM image results show the similar layer structure with graphite flake…
* **Phosphorene:** The separating processes of the black phosphorus into phosphorene layers are successful: (i) the Raman spectrum is similar with the Raman results of BP materials; (ii) Absorption peak of UV-vis spectrum of phosphorene-13h sample is at 238 nm... Besides, the NH3 sensing signal of phosphorene-13h sample is 12,5%.
* **The inorganic hybrid compounds**
* **rGO-AuNP** **hybrid compound:** The XPS spectrum of rGO-AuNP and rGO/AuNP samples show the combination of gold nanoparticles with rGO based on the Au4f5/2 peak shift of two samples compared with the characterization peak of intrinsic Au nanometals (Au4f7/ 2 ~ 84 eV and Au4f5/2 ~ 87.7 eV). The participation of AuNP will fill the defects of the rGO film, enhancing the conductivity of the rGO-AuNP compound, leading to the ammonia sensitivity of two samples are 39% and 53% respectively, outperforming the pure rGO sample (9%).
* **Phosphorene/Au hybrid compound:** Au metal nanomaterials play two roles: AuNP material helps to fill the defects of phosphorene film while AuNR material is considered as "a nanobridge" to link discretely distributed phosphorene membranes that enhance the conductivity of the phosphorene/Au compound. As a result, the gas sensing signal of the phosphorene/AuNRs sample is 41% and the phosphorene/AuNPs sample is 25%, outstanding of the pure phosphorene-13h sample (2.5%).
* **The organic – inorganic hybrid compound (P3HT:rGO:MWCNTs is referred to PGC):** The reconvert process of P3HT powder to the "intrinsic" P3HT film was successful with an annealing temperature of 180oC for 30 minutes, corresponding to a diffraction peak of 2θ = 5.9o and their ammonia sensing signal was 1.2%. When P3HT was combined with rGO (the main material) and MWCNT, the gas sensitivity of the PGC-60 composite sample (rGO content was 60%) were very high repeatability (5%), outperforming the sensing signal of pure P3HT sample (1.2%). Besides, the measurement results (UV-vis spectroscopy, SEM...) and the linear extrapolation method have shown that MWCNTs materials are "a nanobridges" while rGO materials play the role of intermediate energy levels to help holes moving more easily inside the PGC structure.
1. **APPLICATIONS/ APPLICABILITY/ PERSPECTIVE**

Researching and manufacturing gas-sensitive sensors based on rGO-AuNP and P3HT:rGO:MWCNTs hybrid compounds according to PILOT model (PILOT - Pharmaceutical Industry Leaders Of Tomorrow)

|  |  |
| --- | --- |
|  **SUPERVISOR****A.Prof. Tran Quang Trung A.Prof: Tran Viet Cuong** | **PhD STUDENT****Tran Quang Nguyen** |

**CERTIFICATION**

**UNIVERSITY OF SCIENCE**

**PRESIDENT**