

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

=====***=====

Lê Hà Chi

**CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT
PHÁT QUANG, QUANG ĐIỆN VÀ ĐIỆN HÓA CỦA CÁC
LỚP CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANÔ**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Hà Nội - 2012

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ

=====***=====

Lê Hà Chi

**CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT
PHÁT QUANG, QUANG ĐIỆN VÀ ĐIỆN HÓA CỦA CÁC
LỚP CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANÔ**

Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện Nanô

Mã số: Đào tạo thí điểm

LUẬN ÁN TIẾN SĨ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. GS.TS. Nguyễn Năng Định
2. TS. Phạm Duy Long

Hà Nội - 2012

Lời cảm ơn

Tôi xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất tới GS. TS. Nguyễn Năng Định và TS. Phạm Duy Long đã trực tiếp hướng dẫn và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án này.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn của mình tới tất cả các cán bộ Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ Nanô, trường Đại học Công nghệ, ĐH QGHN và phòng Vật liệu và linh kiện năng lượng, Viện Khoa học Vật liệu, Viện KH&CN Việt Nam đã hết lòng giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin cảm ơn GS. Bruno Scrosati và các cộng sự của Phòng thí nghiệm Điện hoá và Công nghệ nanô cho các vật liệu tiên tiến, Khoa hóa học, Trường Đại học Rome, Italy đã giúp đỡ và tạo điều kiện cho tôi thực hiện các nghiên cứu liên quan đến vật liệu và linh kiện pin ion liti.

Tôi xin cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của các tổ chức đã giúp đỡ tôi hoàn thành luận án này:

- Học bổng Vallet*
- Học bổng Toshiba*
- Chương trình hợp tác giữa Trung tâm CNRS, Pháp và Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*
- Học bổng Chương trình TRIL-ICTP của Trung tâm quốc tế về Vật lý lý thuyết, Italy.*

Cuối cùng, luận án này sẽ không thể hoàn thành nếu thiếu sự cố vũ, động viên và tình yêu thương của gia đình tôi, đặc biệt là của chồng tôi. Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành tới tất cả gia đình, bạn bè và những ai đã giúp đỡ cho tôi trong thời gian thực hiện luận án này.

Lời cam đoan

Tôi xin cam đoan luận án này là công trình nghiên cứu của riêng tôi.
Các số liệu và kết quả nêu trong luận án là trung thực và chưa được
ai công bố trong bất cứ công trình nào khác mà tôi không tham gia.

Tác giả

Lê Hà Chi

MỤC LỤC

Trang

Trang phụ bìa	
Lời cảm ơn	
Lời cam đoan	
Mục lục	
Danh mục các ký hiệu, chữ viết tắt	
Danh mục các bảng biểu	
Danh mục các hình vẽ	
MỞ ĐẦU.....	1
Chương 1. TỔNG QUAN VẬT LIỆU VÀ MỘT SỐ LINH KIỆN CHỨA CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANÔ.....	5
1.1. Vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô.....	5
1.1.1. Giới thiệu chung.....	5
1.1.2. Phân loại các chuyển tiếp dị chất.....	5
1.1.3. Các tính chất của vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô.....	7
1.2. Các linh kiện quang - điện chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô.....	8
1.2.1. Điốt phát quang hữu cơ (OLED).....	8
1.2.2. Pin mặt trời hữu cơ (OSC).....	21
1.3. Pin ion Liti.....	33
1.3.1. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của pin ion liti.....	33
1.3.2. Các đặc trưng cơ bản của pin ion liti.....	34
1.3.3. Các loại vật liệu sử dụng trong pin ion Liti.....	35
1.3.4. Vật liệu nanô cho pin ion liti.....	40
1.3.5. Sự tạo thành lớp chuyển tiếp điện cực - dung dịch điện ly (SEI).....	41
Kết luận chương 1.....	42
Chương 2. CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU CHỨA CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT NANÔ.....	44
2.1. Công nghệ chế tạo và các kỹ thuật phân tích cấu trúc, hình thái học.....	44

2.1.1. Công nghệ chế tạo vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nano	44
2.1.2. Công nghệ chế tạo màng mỏng.....	47
2.1.3. Các kỹ thuật phân tích cấu trúc tinh thể và hình thái học.....	49
2.2. Thực nghiệm chế tạo và khảo sát cấu trúc của vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất nano ứng dụng cho các linh kiện quang điện tử	51
2.2.1. Chế tạo và khảo sát cấu trúc của vật liệu POSS-PF	51
2.2.2. Chế tạo và khảo sát cấu trúc vật liệu PVK+nc-MoO ₃	54
2.2.3. Chế tạo và khảo sát cấu trúc vật liệu MEH-PPV+nc-TiO ₂	58
2.3. Thực nghiệm chế tạo và khảo sát cấu trúc vật liệu spinel LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ ứng dụng cho pin ion Liti.....	67
2.3.1. Thực nghiệm chế tạo vật liệu spinel LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	67
2.3.2. Phân tích cấu trúc tinh thể.....	72
2.3.3. Phân tích hình thái học	76
2.3.4. Thực nghiệm chế tạo tổ hợp vật liệu điện cực dương LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ /carbon / PVdF	79
Kết luận chương 2.....	81
Chương 3. NGHIÊN CỨU CÁC TÍNH CHẤT QUANG VÀ QUANG ĐIỆN CỦA CÁC LỚP CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANO ỨNG DỤNG CHO CÁC LINH KIỆN QUANG ĐIỆN TỬ.....	83
3.1. Các kỹ thuật đo đặc tính chất quang và quang điện	83
3.1.1. Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-vis)	83
3.1.2. Phổ quang huỳnh quang.....	84
3.1.3. Phép đo đặc tuyến I-V	85
3.1.4. Phép đo đặc tuyến L-V và E – V.....	85
3.2. Các tính chất quang và điện huỳnh quang của vật liệu POSS-PF.....	86
3.2.1. Các tính chất quang của vật liệu POSS-PF.....	86
3.2.2. Các đặc tuyến của linh kiện điện huỳnh quang POSS-PF.....	90
3.3. Các tính chất quang và điện của vật liệu PVK+nc-MoO ₃	93
3.3.1. Phổ quang huỳnh quang.....	93

3.3.2. Linh kiện OLED, đặc tuyến dòng - thế (I-V).....	95
3.4. Tính chất quang và quang điện của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO ₂	96
3.4.1. Tính chất quang của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO ₂ cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối.....	96
3.4.2. Tính chất quang điện của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO ₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối hạt nano	100
3.4.3. Tính chất quang điện của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO ₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép (bilayer heterojunction)	103
3.5. Các tính chất quang và điện của vật liệu MEH-PPV+CNTs	106
3.5.1. Phổ hấp thụ.....	106
3.5.2. Phổ quang huỳnh quang.....	107
3.5.3. Tính chất điện, đặc tuyến I-V.....	108
Kết luận chương 3.....	111
Chương 4. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA CÁC LỚP CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANÔ ỨNG DỤNG CHO PIN ION LITI	113
4.1. Các phương pháp đo điện hóa	113
4.1.1. Phép đo dòng không đổi (Galvanostatic cyclations - CG)	113
4.1.2. Phép đo điện thế quét vòng (Cyclic voltammetry - CV)	113
4.2. Chế tạo pin liti.....	114
4.3. Các đặc trưng điện hóa của pin Liti	114
4.3.1. Ảnh hưởng của các phương pháp chế tạo khác nhau	114
4.3.2. Ảnh hưởng của các nguyên liệu gốc khác nhau.....	119
4.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ và lượng bù Li ⁺	125
Kết luận chương 4.....	131
KẾT LUẬN.....	132
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....	134
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	136

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT

q	Điện tích của điện tử
ε	Hằng số điện môi của màng mỏng hữu cơ
γ	Hệ số tiêu điện tích kép
ϕ_c	Công thoát
λ	Bước sóng
π	Trạng thái cơ bản
π^*	Trạng thái kích thích
A	Acceptor - Chất nhận điện tử
Alq ₃	Tris(8-hydroxyquinolato) aluminum
CB	Vùng dẫn
CE	Điện cực đối
CG	Galvanostatic cyclations - Phép đo dòng không đổi
CNT	Ống nanô cacbon
CV	Cyclic Voltammetry - Phép đo điện thế quét vòng
CVD	Chemical Vapour Deposition - lắng đọng pha hơi hoá học
D	Donor - Chất cho điện tử
DMC	Dimethyl carbonate
e	Điện tử
EC	Ethylen Cacbonat
EMC	Ethyl Methyl Carbonate
EML	Lớp màng phát quang
EQE	Hiệu suất lượng tử ngoại của OLED
ETL	Lớp màng truyền điện tử
FE-SEM	Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FF	Hệ số lấp đầy
FT-IR	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
h	Lỗ trống

HLED	Điốt điện huỳnh quang lai
HOMO	Highest occupied molecular orbital - quỹ đạo phân tử điền đầy cao nhất
HSC	Pin mặt trời lai
HTL	Lớp màng truyền lỗ trống
IQE	Hiệu suất lượng tử nội của OLED
I_{sc}	Dòng nối tắt
ITO	Ôxít thiếc pha tạp Indium
J_{sc}	Mật độ dòng nối tắt
L	Chiều dài khuếch tán
LE	Hiệu suất huỳnh quang của OLED
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital - quỹ đạo phân tử chưa điền đầy thấp nhất
MEH-PPV	Poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]
NBB	Nano building block - các khối nanô hoàn toàn xác định
nc	Nanocrystal - Nano tinh thể
NMP	N-methylpyrrolidinone
OLED	Điốt phát quang hữu cơ
OSC	Pin mặt trời hữu cơ
PANI	Polyaniline
PC	Propylen Cacbonat
PE	Hiệu suất năng lượng của OLED
PEC	Hiệu suất chuyển đổi quang điện ngoài của OSC
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PEDOT-PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)
PF	Polyfluorene
P_{in}	Công suất của ánh sáng tới
PL	Phổ quang huỳnh quang
P_{max}	Công suất cực đại của pin mặt trời

POSS	Polyhedral oligomeric silsesquioxanes
POSS-PF	Polyhedral oligomeric silsesquioxanes - polyfluorene
PPP	Poly(p-phenylene)
PPV	Poly(paraphenylene vinylene)
PT	Polythiophen
PVD	Physical Vapour Deposition - lắng đọng pha hơi vật lý
PVdF	Poly-vinyl-difluoride
PVK	Poly vinyl(N-carbazole)
QD	Chấm lượng tử
QE	Hiệu suất lượng tử của OLED
r_c	Bán kính exciton
RE	Điện cực so sánh
S	Trạng thái singlet
SEI	Lớp chuyển tiếp điện cực - dung dịch điện ly
t	Thời gian
T	Trạng thái triplet
TGA	Phép đo phân tích nhiệt
TPD	N,N'-bis(m-tolyl)-1,1'-biphenyl- 4,4'-diamine
UV-VIS	Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến
VB	Vùng hoá trị
V_{oc}	Thế hở mạch
WE	Điện cực làm việc
XRD	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

	Trang
Bảng 1.1. So sánh các tính chất của các thành phần vô cơ và hữu cơ	7
Bảng 1.2. Các đặc tính của một số vật liệu điện cực dương.....	37
Bảng 1.3. Các đặc tính của một số vật liệu điện cực âm.....	38
Bảng 2.1. Các phương pháp chế tạo vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	67
Bảng 2.2. Các nguyên vật liệu gốc khác nhau để chế tạo vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ theo phương pháp tổng hợp pha rắn.....	68
Bảng 2.3. Các ký hiệu mẫu tương ứng với tỉ lệ và nhiệt độ nung khác nhau để chế tạo vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ theo phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC).....	70
Bảng 2.4. Các thông số cấu trúc mạng của thành phần cF56 spinel và cF8 $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ tính toán từ số liệu nhiễu xạ tia X của 6 mẫu chế tạo theo các phương pháp khác nhau.....	74
Bảng 4.1. Công thức hóa học của 6 mẫu chế tạo theo các phương pháp khác nhau tính toán từ ICP-MS và số ôxy hóa trung bình của Mn tính toán từ số liệu phép đo dòng không đổi (GC) và phép phân tích phổ hấp thụ nguyên tử (AA).....	116

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

	Trang
Hình 1.1. Mô hình chuyển tiếp dị chất lớp kép.....	6
Hình 1.2. Mô hình chuyển tiếp dị chất khối.....	6
Hình 1.3. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của một OLED đơn lớp.....	9
Hình 1.4. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của một OLED đa lớp.....	10
Hình 1.5. Công thức cấu tạo của Alq_3 và một số dẫn xuất.....	11
Hình 1.6. Công thức cấu tạo của một số vật liệu truyền lỗ trống điển hình.....	12
Hình 1.7. Công thức cấu tạo của một số vật liệu phát quang hữu cơ điển hình.....	13
Hình 1.8. Mô hình các quá trình xảy ra trong OLED.....	14
Hình 1.9. (A) Nhảy cóc của các điện tích từ trạng thái định xứ này sang trạng thái định xứ khác khi nhận năng lượng kích thích đủ lớn để vượt qua được rào thế hoạt hóa E_A ; (B) Xuyên hầm trực tiếp giữa hai trạng thái.....	16
Hình 1.10. Chuyển tiếp dị chất lớp kép trong HLED.....	19
Hình 1.11. Chuyển tiếp dị chất khối trong HLED.....	20
Hình 1.12. (a) Cấu tạo của OLED phát ánh sáng trắng ITO/PEDOT:PSS/CBP:QDs(B,G,R,c%=18:2:1)/ Alq_3 /Ca/Al. (b) Các đặc trưng I-V và L-V của linh kiện.....	21
Hình 1.13. Cấu tạo của một OSC đơn lớp (a) và OSC đa lớp (b).....	22
Hình 1.14. Đặc trưng I-V của một pin mặt trời lý tưởng ở trạng thái tối (a), và dưới điều kiện được chiếu sáng (b).....	23
Hình 1.15. Công thức cấu tạo của một số vật liệu polymer Donor điển hình.....	25
Hình 1.16. Công thức cấu tạo của một số phức hữu cơ Donor điển hình.....	26
Hình 1.17. Công thức cấu tạo của một số vật liệu Acceptor điển hình.....	26
Hình 1.18. a) Minh họa sự dịch chuyển exciton (mũi tên) trong mạng một chiều với vị trí và các mức năng lượng exciton. Mỗi vị trí chứa các mức năng lượng cách đều nhau, hằng số mạng của hệ có giá trị ngang bằng với khoảng cách nhảy trung bình λ của các exciton trong hệ mất trật tự. b) Mật độ trạng thái (DOS).....	28
Hình 1.19. Mô hình chuyển tiếp dị chất lớp kép trong OSC.....	30

Hình 1.20. Cấu trúc HSC cấu tạo lớp kép P3HT:nc-PbS (a) và các đặc trưng IV của linh kiện pin mặt trời (b) và (c) ở điều kiện tối (■) và khi được chiếu sáng (□)....	31
Hình 1.21. Mô hình chuyển tiếp dị chất khối trong OSC.....	32
Hình 1.22. Cấu trúc pin mặt trời với chuyển tiếp dị chất khối CdSe/P3HT trong đó CdSe có các hình dạng khác nhau.....	32
Hình 1.23. Mô hình điện hóa của pin Liti ion.....	33
Hình 1.24. Ảnh TEM của vật liệu tổ hợp lai hữu cơ - vô cơ dùng làm điện cực cho pin ion liti.....	34
Hình 1.25. Cấu trúc tinh thể spinel LiMn_2O_4	36
Hình 1.26. Cấu trúc tinh thể spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	36
Hình 1.27. Cấu trúc lục giác và cấu trúc trực thoi của graphite carbon.....	38
Hình 2.1. Các phương pháp hóa học chính chế tạo vật liệu lai nano.....	45
Hình 2.2. Công thức cấu tạo của POSS.....	52
Hình 2.3. Công thức cấu tạo của POSS-PF.....	52
Hình 2.4. Phổ FT-IR của màng mỏng PF và POSS-PF.....	53
Hình 2.5. Phổ Raman của màng mỏng PF và POSS-PF.....	54
Hình 2.6. Quy trình chế tạo vật liệu PVK+nc-MoO ₃ với cấu trúc.....	55
Hình 2.7. Ảnh SEM của vật liệu màng MoO ₃ chế tạo theo phương pháp oxy hóa nhiệt ở 450°C.....	56
Hình 2.8. Giảm nhiễu xạ tia X của vật liệu màng MoO ₃ chế tạo theo phương pháp ủ nhiệt tại 450°C.....	57
Hình 2.9. Phổ Raman của vật liệu màng PVK+nc-MoO ₃	58
Hình 2.10. Ảnh FE-SEM của màng mỏng MEH-PPV+nc-TiO ₂ chuyển tiếp dị chất khối.....	60
Hình 2.11. Quy trình chế tạo vật liệu MEH-PPV+nc-TiO ₂ với cấu trúc.....	61
Hình 2.12. Giảm nhiễu xạ tia X của màng TiO ₂ nhận được sau khi ủ ở các nhiệt độ 450 °C (a) và 750 °C (b).....	63
Hình 2.13. Ảnh FE-SEM bề mặt (a) và mặt cắt (b) của màng TiO ₂ theo các nhiệt độ ủ khác nhau (300°C, 450°C và 750°C).....	64

Hình 2.14. Ảnh FE-SEM bề mặt của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO ₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép.....	65
Hình 2.15. Ảnh FE-SEM của màng MEH-PPV (a) và màng lai MEH-PPV+CNTs tỉ lệ 50% theo khối lượng kiểu chuyển tiếp hỗn hợp khối (b).....	66
Hình 2.16. Giản đồ nhiễu xạ tia X của 6 mẫu chế tạo theo các phương pháp khác nhau.....	73
Hình 2.17. Giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn (SS-Acetates, SS-Nitrates and SS-Oxides).....	75
Hình 2.18. Giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu WeC-Ac-Li 1 chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt ở các nhiệt độ nung khác nhau 400°C, 700°C và 800°C.....	76
Hình 2.19. Ảnh SEM của sáu mẫu chế tạo bằng các phương pháp khác nhau với độ phóng đại (1000X).....	77
Hình 2.20. Ảnh SEM của các mẫu chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn....	78
Hình 2.21. Hỗn hợp dạng sệt LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ /carbon/PVdF + NMP được phủ trải (doctor-blading) lên trên một tấm góp dòng Al.....	79
Hình 2.22. Cấu trúc tổ hợp điện cực dương LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ /carbon/PVdF.....	80
Hình 2.23. Ảnh SEM của tổ hợp vật liệu điện cực dương LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ /carbon/PVdF.....	81
Hình 3.1. Sơ đồ nguyên lý của một hệ đo hấp thụ quang học.....	83
Hình 3.2. Sơ đồ nguyên lý hệ đo huỳnh quang.....	84
Hình 3.3. Sơ đồ thiết bị AutoLab. PGS – 30.....	85
Hình 3.4. Hệ đo các đặc tuyến L-V và E – V của các điốt phát quang.....	86
Hình 3.5. Phổ hấp thụ UV-vis của màng mỏng PF và POSS-PF.....	87
Hình 3.6. Phổ quang huỳnh quang của màng mỏng PF và POSS-PF.....	88
Hình 3.7. Mô hình sắp xếp của chuỗi polymer khi kết hợp với POSS.....	89
Hình 3.8. Các quá trình truyền dẫn điện tích trong polymer.....	89
Hình 3.9. Cấu trúc linh kiện điện huỳnh quang lai ITO//PEDOT//POSS-PF//Ca/Al.	90

Hình 3.10. Đặc tuyến I-V của các điốt ITO/PEDOT/PF/Ca/Al và ITO/PEDOT/POSS-PF/Ca/Al ở T=300K.....	91
Hình 3.11. Đặc tuyến L-V của các điốt ITO/PEDOT/PF/Ca/Al và ITO/PEDOT/POSS-PF/Ca/Al ở T=300K.....	92
Hình 3.12. Đặc tuyến hiệu suất huỳnh quang - điện thế của các điốt ITO/PEDOT/PF/Ca/Al và ITO/PEDOT/POSS-PF/Ca/Al ở T=300K.....	93
Hình 3.13. Đồ thị so sánh phổ quang huỳnh quang giữa vật liệu PVK thuần và vật liệu lai cấu trúc nano PVK + nc-MoO ₃	94
Hình 3.14. Mô hình giải thích cơ chế của hiệu ứng tăng cường quang huỳnh quang của vật liệu PVK+nc-MoO ₃	95
Hình 3.15. Sơ đồ cấu tạo OLED phát xạ ngược (a) và đồ thị so sánh đặc tuyến I-V giữa vật liệu PVK thuần và vật liệu lai cấu trúc nano PVK+nc-MoO ₃ (b).....	96
Hình 3.16. Phổ hấp thụ của màng mỏng MEH-PPV và MEH-PPV+nc-TiO ₂	97
Hình 3.17. Phổ PL của màng mỏng MEH-PPV và MEH-PPV+nc-TiO ₂ , bước sóng kích thích 470 nm.....	98
Hình 3.18. Phổ PL của màng mỏng MEH-PPV và MEH-PPV+nc-TiO ₂ , bước sóng kích thích 325 nm.....	99
Hình 3.19. Mô hình giải thích cơ chế của hiệu ứng dập tắt (a) và tăng cường quang huỳnh quang (b) của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO ₂	100
Hình 3.20. Linh kiện pin mặt trời với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối MEH-PPV+TiO ₂ hạt nano.....	100
Hình 3.21. Đặc tuyến IV của linh kiện với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối MEH-PPV+TiO ₂ hạt nano.....	102
Hình 3.22. Đặc tuyến IV ở trạng thái tối và sáng của linh kiện pin mặt trời với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối MEH-PPV+TiO ₂ hạt nano (25% theo khối lượng)..	103
Hình 3.23. Linh kiện pin mặt trời lai với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép MEH-PPV+TiO ₂	104
Hình 3.24. Đặc tuyến I –V trong tối và khi chiếu sáng của linh kiện pin mặt trời sử dụng màng TiO ₂ sợi nano (a) và màng TiO ₂ hạt nano (b).....	105

Hình 3.25. Mô hình giản đồ các mức năng lượng của linh kiện.....	106
Hình 3.26. Đồ thị so sánh phổ hấp thụ giữa vật liệu MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV+CNTs.....	107
Hình 3.27. Đồ thị so sánh phổ quang huỳnh quang giữa vật liệu MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV:CNTs, bước sóng kích thích 325 nm.....	108
Hình 3.28. Cấu trúc linh kiện lai ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV+CNTs/Al (a) và giản đồ mức năng lượng của linh kiện (b).....	109
Hình 3.29. Đặc tuyến I-V của linh kiện chứa vật liệu MEH-PPV thuần (a) và vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV+CNTs với các tỉ lệ khác nhau 25% (b) và 50% (c).	110
Hình 4.1. Pin اللي với cấu trúc 3 điện cực.....	114
Hình 4.2. Đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của sáu mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ chế tạo bằng các phương pháp khác nhau với chế độ đo dòng không đổi ở tốc độ C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.....	115
Hình 4.3. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của sáu mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ chế tạo bằng các phương pháp khác nhau với chế độ đo dòng không đổi ở tốc độ 1C, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng, 20 vòng đầu.....	117
Hình 4.4. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của sáu mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ chế tạo bằng các phương pháp khác nhau với chế độ đo dòng không đổi ở tốc độ 1C, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng, 500 vòng.....	118
Hình 4.5. Đồ thị dung lượng riêng ở tốc độ khác nhau của sáu mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ , khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng.....	119
Hình 4.6. Đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn (SS-Acetates) với chế độ đo dòng không đổi ở C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.....	120

Hình 4.7. Đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn (SS-Nitrates) với chế độ đo dòng không đổi ở C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.....	121
Hình 4.8. Đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn (SS-Oxides) với chế độ đo dòng không đổi ở C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.....	121
Hình 4.9. Đồ thị điện thế quét vòng (CV) của ba mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp pha rắn khác nhau ((a) SS-Acetates, (b) SS-Nitrates và (c) SS-Oxides) ở các tốc độ quét khác nhau (0,1 mV/s; 0,15 mV/s và 0,2 mV/s), và ở cùng một tốc độ quét 0.15 mV/s (d), khoảng điện thế từ 3,5 - 5,1V, nhiệt độ phòng.....	123
Hình 4.10. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của ba mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp pha rắn khác nhau (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides) với chế độ đo dòng không đổi ở 1C, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng, 100 vòng.....	124
Hình 4.11. Đồ thị dung lượng riêng ở tốc độ khác nhau của các mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn khác nhau (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides), khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng.....	125
Hình 4.12. Đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của các mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt với chế độ đo dòng không đổi ở C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.....	126
Hình 4.13. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của ba mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp hóa ướt ở nhiệt độ ù 700°C (WeC-Ac-700) phụ thuộc tỉ lệ thành phần Li (1; 1,05 và 1,1), với chế độ đo dòng không đổi ở 1C, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng, 50 vòng.....	127
Hình 4.14. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của ba mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF ₆ 1M/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp	

hóa ướt ở nhiệt độ 800°C (WeC-Ac-800) phụ thuộc tỉ lệ thành phần Li (1; 1,05 và 1,1), với chế độ đo dòng không đổi ở 1C, khoảng điện thế 3,5 - 5,0V, 50 vòng....128

Hình 4.15. Đồ thị dung lượng riêng ở tốc độ khác nhau của các mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC-Ac-700) phụ thuộc tỉ lệ thành phần Li (1; 1,05 và 1,1), khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng..... 129

Hình 4.16. Đồ thị dung lượng riêng ở tốc độ khác nhau của các mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC-Ac-800) phụ thuộc tỉ lệ thành phần Li (1; 1,05 và 1,1), khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng.....130

MỞ ĐẦU

• Lý do chọn đề tài:

Việc kết hợp các tính chất của các thành phần vô cơ và hữu cơ để thiết kế chế tạo vật liệu đã được tiến hành từ rất lâu như mực Ai Cập, gốm Trung Quốc, tranh tường thời tiền sử,... Từ những năm 1950 cho đến ngày nay, các vật liệu lai hữu cơ - vô cơ đã được thương mại hóa thành công vào các công nghệ sản xuất. Thực tế, trước đây đã có một số vật liệu lai hữu cơ - vô cơ công nghiệp nổi tiếng nhất và lâu đời nhất là các loại sơn, trong đó các thuốc nhuộm nanô vô cơ được phân tán trong các hỗn hợp hữu cơ (dung môi, chất hoạt động bề mặt,...). Tuy nhiên khái niệm “vật liệu lai” vẫn chưa được dùng đến ở thời điểm đó. Gần đây các công trình nghiên cứu liên quan đến cấu trúc lai hữu cơ - vô cơ không ngừng gia tăng cùng với sự phát triển của công nghiệp polymer. Khái niệm tổ hợp nanô “lai hữu cơ - vô cơ” xuất hiện vào những năm 80 của thế kỉ XX cùng với sự phát triển của ngành hóa học tổng hợp sol-gel cho phép hòa trộn các thành phần vô cơ và hữu cơ ở phạm vi nanô-mét. Kể từ đó, các nghiên cứu về các tổ hợp nanô lai hữu cơ - vô cơ phát triển rất nhanh, tạo ra các vật liệu tiên tiến với giá trị phục vụ cao. Các vật liệu này là tổ hợp của các thành phần vô cơ và hữu cơ, cho nên chúng có tính đa dạng về các tính chất hóa học và vật lý, phụ thuộc vào quy trình chế tạo và thành phần vô cơ, hữu cơ trong các vật liệu một cách tinh vi. Trong tương lai, các vật liệu mới do con người tạo ra phải ngày càng nhỏ hơn, có thể tái chế, thân thiện với môi trường, độ bền cao và tiêu thụ ít năng lượng hơn. Vì vậy, việc tạo ra vật liệu lai nanô được coi như là một bước đột phá trong lĩnh vực vật liệu và linh kiện điện tử, quang xúc tác và sensor mới, các pin nhiên liệu và pin mặt trời hữu cơ,..v.v...

Như vậy, vật liệu lai nanô không chỉ là một giải pháp thiết kế các vật liệu và hợp chất mới phục vụ cho các nghiên cứu mang tính hàn lâm, mà còn có ý nghĩa ứng dụng trong thực tiễn. Đề tài luận án "*Chế tạo và khảo sát các tính chất phát quang, quang điện và điện hoá của các lớp chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô*" tập trung vào công nghệ chế tạo và nghiên cứu các tính chất của các lớp chuyển tiếp

dị chất giữa hai thành phần hữu cơ và vô cơ có cấu trúc nanô. Từ đó tìm ra những tính chất mới mẻ có khả năng ứng dụng của loại vật liệu này để thiết kế chế tạo ra các linh kiện điốt phát quang hữu cơ (OLED), pin mặt trời hữu cơ (OSC) và pin ion liti. Thực tế, các polymer như PVK hoặc MEH-PPV và các hạt tinh thể nanô TiO_2 [26, 115], SiO_2 [30], ZnO [61], CdSe [19, 38], v.v... có kích thước hạt khác nhau thường được lựa chọn tổ hợp với nhau để tận dụng ưu thế của mỗi loại vật liệu. Những vật liệu này thông thường có kích thước nằm trong khoảng 1-100 nm, có dạng cầu và được phân tán trong nền polymer để nhận được các vật liệu lai nanô với chuyển tiếp dị thể khối (hay còn gọi là các vật liệu tổ hợp nanô). Theo các nghiên cứu [16, 19, 28, 39, 41, 73, 102, 115, 116], khi các hạt nanô tinh thể được đưa vào trong các chất polymer chúng có tác dụng thay đổi cấu trúc vùng LUMO – HOMO của polymer dẫn đến sự thay đổi được phổ phát xạ và làm tăng xác suất tái hợp điện tử lỗ trống do đó hiệu suất phát quang sẽ tăng lên, và độ bền vật liệu bán dẫn hữu cơ cũng được cải thiện.

• **Mục tiêu nghiên cứu:**

- Chế tạo vật liệu vô cơ cấu trúc nanô: nc- TiO_2 , nc- MoO_3 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.
- Chế tạo vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô: POSS-PF, PF+nc- TiO_2 , PVK+nc- MoO_3 , MEH-PPV+nc- TiO_2 dạng hạt nanô và dạng que nanô, MEH-PPV+CNTs, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /carbon/PVdF.
- Nghiên cứu cấu trúc, hình thái học của vật liệu vô cơ cấu trúc nanô tự chế tạo cũng như vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô.
- Nghiên cứu các tính chất phát quang (quang huỳnh quang, điện huỳnh quang), quang điện và điện hóa của các lớp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô. Khảo sát các yếu tố thực nghiệm ảnh hưởng lên tính chất vật liệu.
- Chế tạo thử nghiệm linh kiện quang điện tử hữu cơ (OLED, OSC) trên cơ sở vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô và khảo sát các đặc trưng của linh kiện.

- Chế tạo thử nghiệm linh kiện tích trữ năng lượng điện - hóa (pin ion liti) trên cơ sở vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô và khảo sát các đặc trưng của pin.

- **Phương pháp nghiên cứu:**

- Các phương pháp công nghệ thích hợp để chế tạo các vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô, đó là: tổng hợp sol-gel sử dụng các chất tiền tố cầu nối polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) để tạo thành vật liệu lai hữu cơ - vô cơ POSS-PF và lắp ghép hoặc phân tán các khối nanô hoàn toàn xác định (nc-TiO₂, nc-MoO₃, CNTs, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄) vào trong nền thành phần hữu cơ.
- Các phương pháp chế tạo màng mỏng như phủ trải, quay phủ li tâm, bốc bay nhiệt, bốc bay chùm tia điện tử kết hợp với xử lý nhiệt được sử dụng để chế tạo các lớp vật liệu cho các linh kiện quang điện tử hữu cơ (OLED, OSC) và pin ion liti.
- Nghiên cứu cấu trúc, hình thái học của vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh hiển vi điện tử quét (FE-SEM). Nghiên cứu tính chất quang và phát quang của vật liệu bằng các phương pháp phổ tán xạ Raman, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-VIS), phổ quang huỳnh quang và điện huỳnh quang.
- Khảo sát tính chất đặc trưng I-V, quang điện và điện hóa trên thiết bị điện hoá Autolab Potentiostat-PGS 30 và hệ Maccor Series 4000.

- **Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án:**

Đề tài: “Chế tạo và khảo sát các tính chất phát quang, quang điện và điện hoá của các lớp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô” nhằm tập trung nghiên cứu một cách có hệ thống các lớp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô xung quanh các vấn đề về các cơ chế về tính chất phát quang, quang điện và điện hoá phụ thuộc thành phần cấu trúc của vật liệu. Từ đó tìm ra những tính chất mới mẻ có khả năng ứng dụng

của loại vật liệu này để chế tạo ra các linh kiện điện huỳnh quang, pin mặt trời kiểu mới, pin ion liti mà thành phần cơ bản tạo nên chúng là vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất hữu cơ - vô cơ cấu trúc nanô.

Luận án tập trung vào các nghiên cứu cơ bản, có tính định hướng cho các ứng dụng, đẩy mạnh hướng nghiên cứu mới mẻ trong lĩnh vực khoa học và công nghệ vật liệu, linh kiện trên cơ sở các chuyển tiếp hữu cơ - vô cơ cấu trúc nanô, làm tiền đề cho hướng nghiên cứu điện tử phân tử.

- ***Bố cục của luận án:***

Luận án bao gồm phần Mở đầu, 4 chương nội dung, phần Kết luận, Tài liệu tham khảo và Danh mục các công trình khoa học. Cụ thể các phần đó là:

Mở đầu

Chương 1: Tổng quan vật liệu và một số linh kiện chứa chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô

Chương 2: Chế tạo và khảo sát cấu trúc của các vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô

Chương 3: Nghiên cứu các tính chất quang và quang điện của các lớp chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô ứng dụng cho các linh kiện quang điện tử

Chương 4: Nghiên cứu các tính chất điện hóa của các lớp chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô ứng dụng cho pin ion liti

Kết luận

Các kết quả chính của luận án đã được công bố trong 11 bài báo trên các tạp chí, hội nghị khoa học chuyên ngành trong nước và quốc tế.

Chương 1.

TỔNG QUAN VẬT LIỆU VÀ MỘT SỐ LINH KIỆN CHỨA CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANÔ

1.1. Vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô

1.1.1. Giới thiệu chung

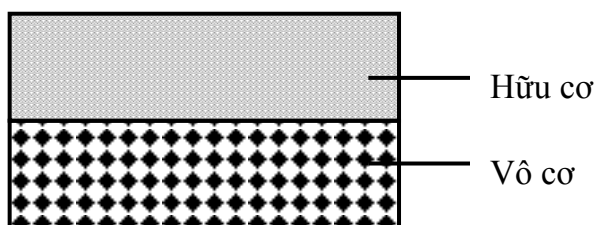
Vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô (hay còn gọi là vật liệu lai nanô hoặc vật liệu tổ hợp nanô) là dạng vật liệu tổ hợp của hai thành phần hữu cơ và vô cơ mà ít nhất có 1 thành phần trong đó có cấu trúc nanô (kích thước nằm trong khoảng Å đến vài trăm nanô mét). Để có được hiệu quả, vật liệu lai cần phải có được các tính chất đáng mong muốn của các thành phần được giữ lại hoặc được cải tiến, trong khi những trở ngại hoặc những hạn chế cần phải được loại bỏ.

Vật liệu lai nanô không chỉ là một giải pháp sáng tạo để thiết kế các vật liệu và hợp chất mới cho các nghiên cứu hàn lâm, mà còn có các đặc tính đặc biệt và được cải tiến để có thể phát triển các ứng dụng trong công nghiệp. Ngày nay, hầu hết các vật liệu lai đã xâm nhập vào thị trường là các vật liệu được tổng hợp và xử lý thông qua các phương pháp hóa học truyền thống đã được phát triển từ những năm 80 của thế kỉ XX. Các phương pháp tổng hợp hóa học như tự sắp xếp, lắp ghép khối nanô, MOF lai – Mạng lai cơ kim (Metal Organic Frameworks), tổng hợp tích hợp,... hiện nay đã và đang được nghiên cứu [18]. Tuy nhiên, các nghiên cứu vẫn cần phải tập trung phát triển các phương pháp hóa học mới nhằm mục đích sắp xếp được một lượng lớn các phân tử cấu trúc nanô phân tán tốt trong hệ cấu trúc lai hữu cơ - vô cơ một cách có trật tự. Trong tương lai, chắc chắn sẽ hình thành các thế hệ vật liệu lai mới từ các nghiên cứu rất triển vọng hiện nay. Từ đó sẽ mở ra các khả năng ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực như: quang học, điện tử học, cơ học, năng lượng, môi trường, sinh học, dược phẩm... chẳng hạn như các màng, linh kiện rời, các lớp phủ thông minh, pin mặt trời, pin nhiên liệu, xúc tác, cảm biến,...

1.1.2. Phân loại các chuyển tiếp dị chất

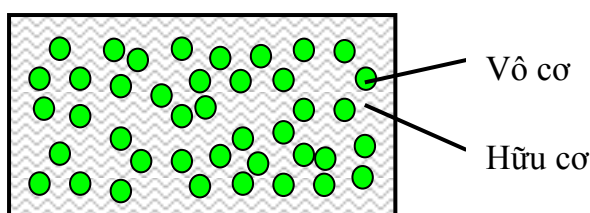
Các chuyển tiếp dị chất cấu trúc nano thường được phân thành 2 dạng:

- Chuyển tiếp dị chất lớp kép trong đó vật liệu hữu cơ tiếp giáp với vật liệu vô cơ cấu trúc nano dạng lớp.



Hình 1.1. Mô hình chuyển tiếp dị chất lớp kép

- Chuyển tiếp dị chất khối trong đó vật liệu vô cơ cấu trúc nano được phân tán trong nền vật liệu hữu cơ.



Hình 1.2. Mô hình chuyển tiếp dị chất khối

Thực chất, các vật liệu lai vô cơ và hữu cơ vừa có thể là các hệ đồng thể bắt nguồn từ các monome (đơn phân tử) và các hỗn hợp thành phần vô cơ và hữu cơ, hoặc các hệ dị thể (tổ hợp nano) trong đó có ít nhất một thành phần có kích thước từ một vài Å tới vài nano-mét. Hiển nhiên là vật liệu cuối cùng không chỉ đơn giản là sản phẩm tổng cộng của các thành phần ban đầu mà còn chịu ảnh hưởng của phối hợp tổng thể cùng tồn tại của hai pha thông qua các hiệu ứng kích thước và bản chất của các biên tiếp xúc. Bản chất của biên tiếp xúc dị chất, hay liên kết và các tương tác trao đổi giữa hai thành phần hữu cơ và vô cơ được sử dụng làm cơ sở để phân loại các vật liệu lai thành hai dạng chính:

- **Nhóm 1:** Sự liên kết giữa hai thành phần thông qua các liên kết yếu như liên kết hydro, Van der Waals, hoặc tĩnh điện.

- **Nhóm 2:** Hai thành phần được liên kết với nhau bằng liên kết hoá học mạnh như liên kết cộng hoá trị hoặc liên kết ion.

1.1.3. Các tính chất của vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô

Các tính chất của vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô không chỉ đơn giản là tổng cộng các tính chất của từng thành phần ban đầu mà còn có các tính chất phối hợp tổng thể cùng tồn tại của hai pha thông qua các hiệu ứng kích thước và bản chất của các biên tiếp xúc. Sự lựa chọn các polymer chủ yếu dựa vào các tính chất cơ và nhiệt của chúng. Tuy nhiên, các tính chất khác chẳng hạn như sự cân bằng giữa tính ưa nước và tính không ưa nước, độ bền hóa học, tính tương thích sinh học, các tính chất quang và điện, độ hoạt động hóa học được cân nhắc trong việc lựa chọn thành phần hữu cơ.

Bảng 1.1. So sánh các tính chất của các thành phần vô cơ và hữu cơ [74]

Tính chất	Hữu cơ	Vô cơ
Bản chất liên kết	cộng hóa trị (C-C), liên kết yếu hydro, Van der Waals	liên kết ion (M-O)
Độ bền nhiệt	thấp (<350 °C, ngoại trừ polyimides, 450 °C)	cao (>100 °C)
Mật độ	0,9 - 1,2	2,0 - 4,0
Chỉ số khúc xạ	1,2 - 1,6	1,15 - 2,7
Tính chất cơ học	đàn hồi, mềm dẻo	cứng, giòn, dễ gãy
Tính thấm nước / Tính không ưa nước	- có ưa nước - không ưa nước - thấm đối với các chất khí	- có ưa nước - tính thấm kém đối với các chất khí
Tính chất điện	- từ cách điện đến dẫn điện - có tính oxy hóa - khử	- từ cách điện đến bán dẫn (SiO ₂ , các oxit kim loại chuyển tiếp) - có tính oxy hóa - khử (các oxit kim loại chuyển tiếp)

Thông thường, thành phần hữu cơ trong hầu hết các trường hợp cho phép định dạng cũng như có thể xử lý, gia công dễ dàng hơn. Thành phần vô cơ không chỉ có khả năng gia tăng độ bền cơ và nhiệt mà còn cung cấp các chức năng hoạt động mới phụ thuộc vào bản chất hóa học, cấu trúc và kích thước của pha vô cơ (như silica, các oxit kim loại chuyển tiếp, photphat kim loại, nano khoáng sét, nano kim loại...). Thực vậy, thành phần vô cơ có thể bổ sung hoặc cải thiện các tính chất điện, từ và oxy hóa khử, chỉ số khúc xạ,... Một vài các tính chất chung của các thành phần vô cơ và hữu cơ được liệt kê trong bảng 1.1. Nhìn chung, các đặc điểm chính của mỗi pha vẫn được bảo toàn hoặc được cải tiến trong vật liệu lai (độ bền, tính chất nhiệt, các đặc trưng riêng,...) ngoài ra, các tính chất mới có thể xuất hiện do sự phối hợp giữa hai thành phần. Ví dụ như các vật liệu lai có các độ bền quang tốt và hiệu suất laser cao, đáp ứng quang sắc cực nhanh, điốt điện huỳnh quang hiệu suất cao,... Chính vì vậy, cộng đồng khoa học trên toàn thế giới đã công nhận rộng rãi rằng vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô sẽ trở thành một lĩnh vực cực kỳ hấp dẫn có khả năng ứng dụng trong thế kỷ 21.

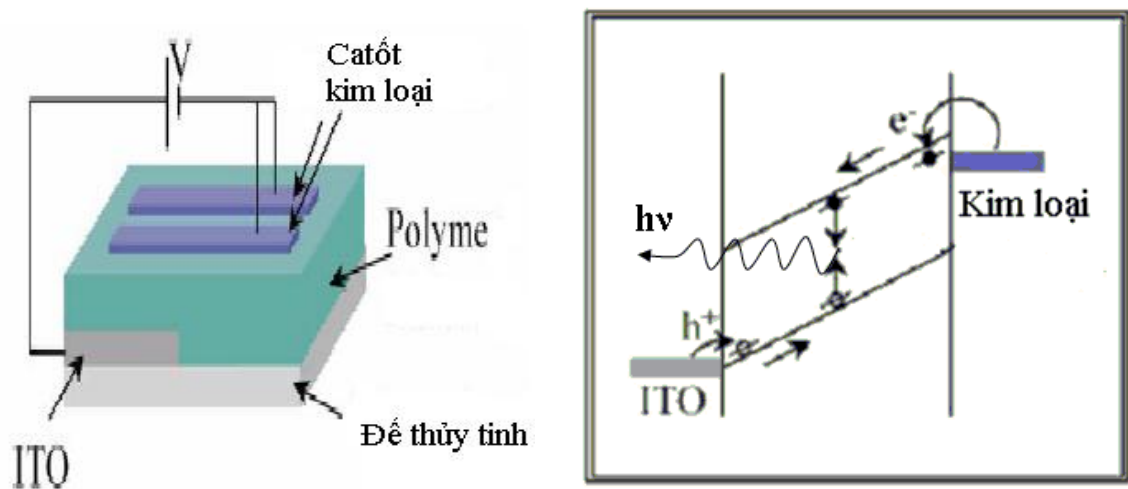
1.2. Các linh kiện quang - điện chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô

1.2.1. Điốt phát quang hữu cơ (OLED)

1.2.1.1. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của OLED

a/ OLED đơn lớp

Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động của một OLED đơn lớp được mô tả trên hình 1.3, ở đó lớp màng polymer được kẹp giữa hai điện cực, một bên là điện cực catốt là các kim loại có công thoát thấp, một bên là điện cực anốt có công thoát cao là các điện cực dẫn điện trong suốt. Khi có tác dụng của điện trường phân cực thuận các hạt tải (điện tử và lỗ trống) sẽ chuyển động về hai phía của điện cực trái dấu. Chúng tái hợp với nhau và giải phóng ra năng lượng dưới dạng ánh sáng.



Hình 1.3. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của một OLED đơn lớp.

Cấu trúc đơn lớp gặp những khó khăn sau [35]:

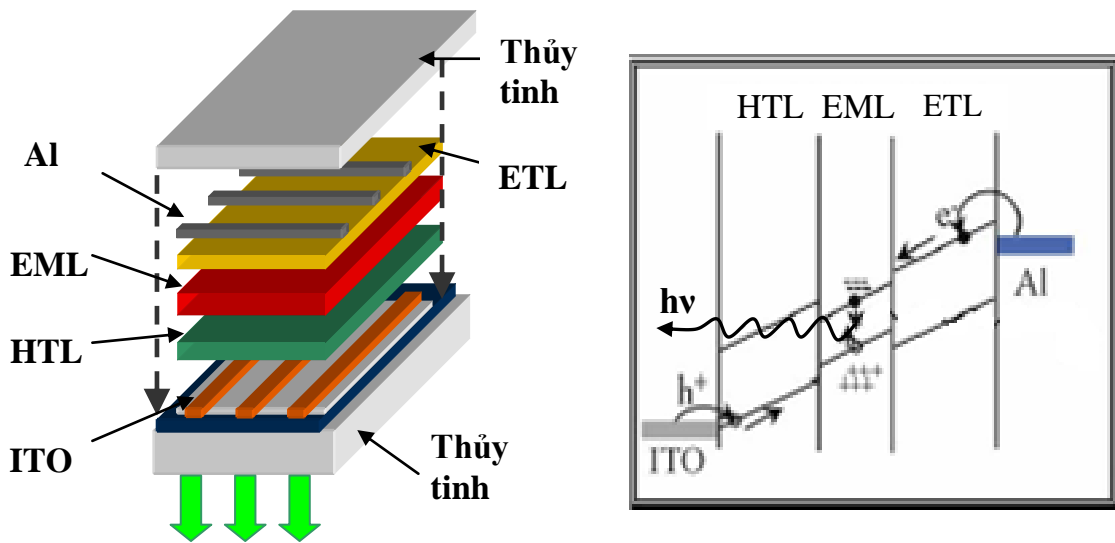
1. Khó cân bằng sự tiêm hai loại hạt tải trên một khoảng điện thế hợp lý. Một sự mất cân bằng nào cũng dẫn đến sự tăng điện thế và giảm hiệu suất so với điều kiện lý tưởng.

2. Ôxy và các kim loại khuếch tán vào lớp phát quang (EML) do điện trường đặt vào để linh kiện phát sáng. Ôxy phá hủy lớp màng hữu cơ và tạo ra các tâm dập tắt điện huỳnh quang.

Do đó cần ngăn cách lớp màng hoạt động (EML) để tránh sự xâm nhập của các ion kim loại và ôxy từ anốt. Để thực hiện điều này người ta sử dụng cấu trúc đa lớp.

b/ OLED đa lớp

OLED đa lớp thông thường bao gồm một lớp màng truyền lỗ trống (HTL), một lớp màng truyền điện tử (ETL) và lớp phát quang (EML) được kẹp giữa hai điện cực. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động của điốt phát quang hữu cơ đa lớp được mô tả trên hình 1.4.



Hình 1.4. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của một OLED đa lớp.

Khi đặt một điện trường phân cực lên hai điện cực, điện tử được tiêm vào lớp màng ETL, còn lỗ trống được tiêm vào lớp màng HTL. Dưới tác dụng của điện trường các hạt tải chuyển động về phía hai cực anốt và catốt, chúng tái hợp tại lớp phát quang EML hoặc tại lớp tiếp xúc HTL/ETL (đối với cấu trúc hai lớp) và giải phóng năng lượng dưới dạng ánh sáng [13]. Việc thêm vào các lớp HTL và ETL trong OLED đa lớp có tác dụng tăng cường khả năng tiêm lỗ trống và điện tử từ điện cực vào lớp màng phát quang EML, đồng thời tách lớp màng hoạt động EML ra xa khỏi điện cực để tránh sự xâm nhập của các ion kim loại và ôxy làm giảm phẩm chất màng.

1.2.1.2. Vật liệu sử dụng trong OLED

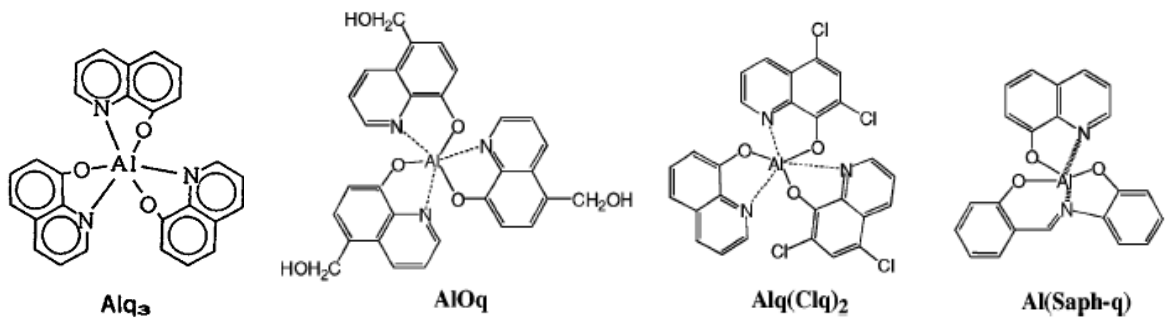
(1) Điện cực trong OLED

Yêu cầu đối với điện cực trong OLED là công thoát của điện cực phải được chọn gần nhất có thể với các mức năng lượng của lớp hữu cơ được sử dụng (HOMO và LUMO) nhằm thuận lợi cho các quá trình tiêm hạt tải [43]. Ngoài ra, phải có ít nhất một trong hai điện cực (catốt hoặc anốt) trong suốt hoặc bán trong suốt để ánh sáng từ lớp phát quang hữu cơ có thể thoát ra ngoài.

a/ Catốt: Là kim loại có công thoát ϕ_C thấp. Vật liệu thường hay được sử dụng là Ca và Mg. Tuy nhiên các vật liệu này có hạn chế là dễ phản ứng với oxy và độ ẩm môi trường. Vì vậy Al hoặc các hợp kim của chúng, ví dụ như Mg:Al (tỉ lệ 10:1) thường được lựa chọn sử dụng nhiều hơn do chúng có khả năng chống oxy hoá, ít phản ứng với độ ẩm môi trường. Đối với OLED phát xạ thông qua anốt thì yêu cầu của catốt là tiêm được nhiều điện tử vào mức LUMO và có thể phân xạ được ánh sáng phát ra. Ngoài ra, việc lựa chọn các vật liệu làm catốt còn phải thoả mãn điều kiện rào thế ΔE_C giữa catốt và lớp màng polymer tiếp xúc là nhỏ nhất.

b/ Anốt: Yêu cầu đầu tiên của anốt là phải tạo ra được các lỗ trống tích điện dương để tiêm vào lớp màng polymer, có khả năng cho ánh sáng phát ra đi qua. Do đó, việc lựa chọn các vật liệu làm anốt phải thoả mãn điều kiện rào thế ΔE_a giữa anốt và lớp màng polymer tiếp xúc là nhỏ nhất. Thực tế, ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) hoặc AZO ($\text{ZnO}:\text{Al}$) là các điện cực trong suốt thường được lựa chọn làm anốt trong các linh kiện OLED.

(2) Vật liệu truyền điện tử

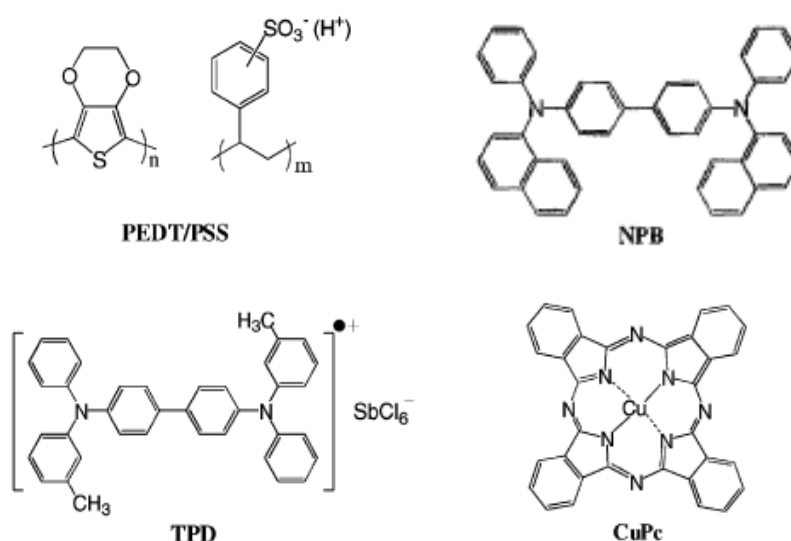


Hình 1.5. Công thức cấu tạo của Alq₃ và một số dẫn xuất.

Vật liệu truyền điện tử thường được sử dụng nhất là Alq₃ [tên viết tắt của tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum] và các dẫn xuất của chúng, có độ linh động xấp xỉ khoảng $10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ tại $4 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$. Vật liệu truyền điện tử đang được nghiên cứu chế tạo theo hướng có tổn thất khi truyền điện tử thấp và có độ hoà tan trong dung môi cao.

(3) Vật liệu truyền lỗ trống

Vật liệu được sử dụng rộng rãi nhất để thực hiện quá trình truyền lỗ trống là PEDOT-PSS, TPD,... Ngoài ra, cũng có thể kể đến một số loại vật liệu khác như PVK, nó thường được sử dụng rộng rãi trong nhiều nghiên cứu do có khả năng truyền hạt tải cao, dễ dàng chế tạo dưới dạng màng mỏng bằng nhiều phương pháp khác nhau, chuyển tiếp thủy tinh cao, khe năng lượng rộng (hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại).



Hình 1.6. Công thức cấu tạo của một số vật liệu truyền lỗ trống điển hình.

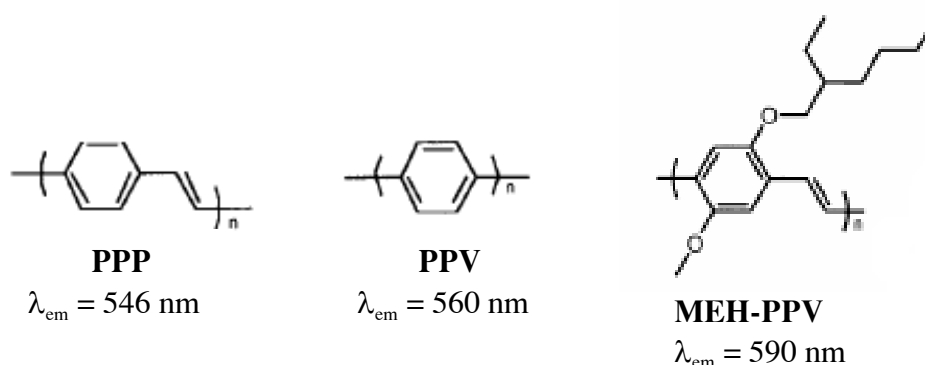
(4) Vật liệu phát quang hữu cơ

Giống như trong chất bán dẫn vô cơ trong các chất bán dẫn hữu cơ người ta cũng đã chứng minh được sự tồn tại của vùng cấm năng lượng, ở đây khái niệm của vùng cấm được định nghĩa là sự khác biệt giữa hai mức năng lượng, các mức HOMO và LUMO (viết tắt của the Highest Occupied Molecular Orbital - quỹ đạo phân tử điền đầy cao nhất và the Lowest Unoccupied Molecular Orbital - quỹ đạo phân tử chưa điền đầy thấp nhất). Chúng có tính chất giống như vùng hoá trị (VB) và vùng dẫn (CB) trong bán dẫn vô cơ. Khi có tác nhân kích thích phù hợp, ví dụ như năng lượng photon ánh sáng tới hay năng lượng điện thì điện tử từ mức HOMO nhảy lên mức LUMO tạo ra cặp điện tử - lỗ trống (exciton). Trong khoảng thời gian ngắn cặp điện tử - lỗ trống tái hợp và phát quang. Giá trị của độ rộng vùng cấm E_g

(tức là sự chênh lệch mức năng lượng giữa HOMO và LUMO) quyết định năng lượng (hay bước sóng) của photon phát ra do kích thích quang hay điện.

Yêu cầu cơ bản đối với vật liệu phát quang hữu cơ là có khả năng tái hợp điện tử - lỗ trống và phát xạ ra ánh sáng, dải phổ ánh sáng phát ra phải thuộc vùng ánh sáng nhìn thấy, đặc biệt là màu sắc ánh sáng do chúng phát ra phải nhạy với mắt người. Ngoài ra, phương pháp chế tạo chúng dưới dạng màng mỏng phải đơn giản, không yêu cầu nhiệt độ cao, có khả năng sản xuất với diện tích lớn, bền với môi trường.

Vật liệu đầu tiên được sử dụng làm chất phát quang là PPP [tên viết tắt của poly(p-phenylene)] với ánh sáng phát ra có bước sóng thuộc vùng ánh sáng màu xanh tại $\lambda_{em} = 460$ nm. PPP có ưu thế là dễ dàng điều khiển được các tính chất phát quang thông qua quá trình điều khiển các thông số của quá trình chế tạo, độ cứng cơ học cao, độ ổn định nhiệt tốt [3]. Tuy nhiên, PPP có hạn chế là không hoà tan được trong các dung môi hữu cơ, màng chế tạo ra có nhiều lỗ hổng.



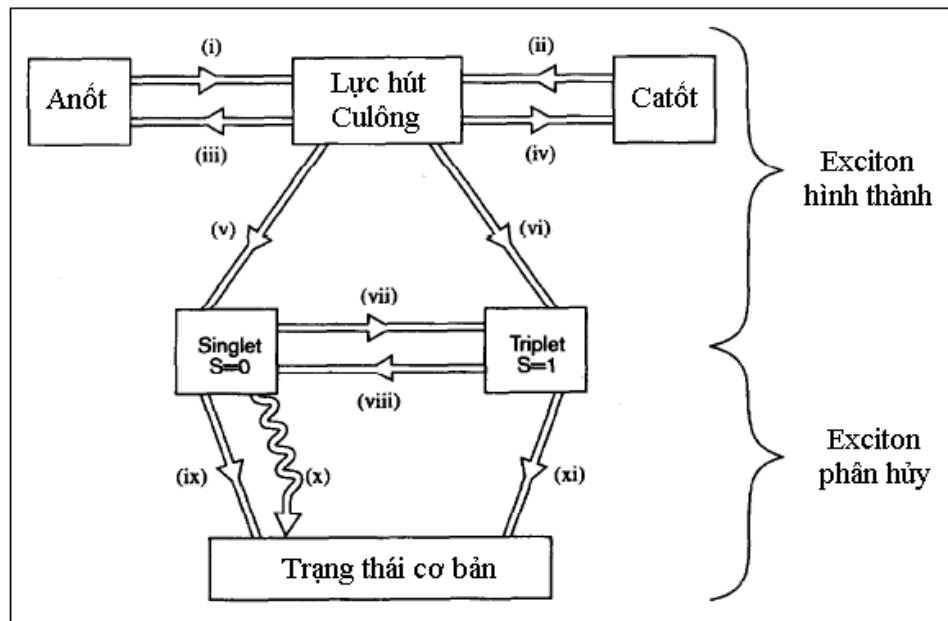
Hình 1.7. Công thức cấu tạo của một số vật liệu phát quang hữu cơ điển hình.

Tận dụng các ưu thế và tìm cách hạn chế các nhược điểm trên của PPP, PPV [tên viết tắt của poly(p-phenylene vinylene)] và các dẫn xuất của chúng như MEH-PPV (tên viết tắt của Poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]), CzEH-PPV, OxdEH-PPV, đặc biệt là MEH-PPV thường hay được sử dụng nhiều nhất để làm lớp phát quang trong OLED. Ưu điểm lớn nhất của các vật liệu này là dễ hoà tan trong các dung môi hữu cơ và quá trình chế tạo thành màng mỏng từ dung dịch không cần xử lý ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, PPV có bước sóng ánh

sáng phát ra là khoảng $\lambda_{em} = 560$ nm và MEH-PPV là khoảng $\lambda_{em} = 590$ nm. Cả hai bước sóng này đều nằm xung quanh độ nhạy mắt người. Do đó chúng có khả năng ứng dụng tốt trong các thiết bị hiển thị OLED.

1.2.1.3. Các quá trình hoạt động của OLED

Các quá trình hoạt động của OLED bao gồm nhiều bước [31] như mô tả trên hình 1.8 dưới đây:



Hình 1.8. Mô hình các quá trình xảy ra trong OLED.

- (i) tiêm và truyền lỗ trống
- (ii) tiêm và truyền điện tử
- (iii) dòng rò điện tử
- (iv) dòng rò lỗ trống
- (v) sự kết hợp điện tử và lỗ trống sinh ra exciton singlet
- (vi) sự kết hợp điện tử và lỗ trống sinh ra exciton triplet
- (vii) truyền nội hệ từ singlet sang triplet
- (viii) hủy triplet - triplet tạo thành trạng thái singlet
- (ix) phân hủy không bức xạ của trạng thái singlet do bẫy dập tắt
- (x) bức xạ của trạng thái singlet tạo ra ánh sáng
- (xi) phân hủy không bức xạ của trạng thái triplet về trạng thái cơ bản

(1) Quá trình tiêm điện tích

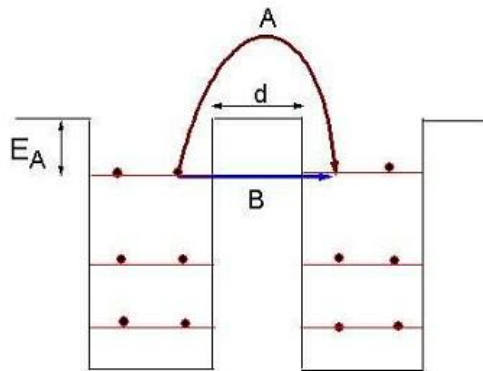
Các lỗ trống và điện tử được tiêm vào từ anốt và catốt tương ứng quá trình (i) và (ii) hình 1.8. Với mục đích làm giảm tối thiểu rào thế, công thoát của điện cực phải được chọn gần nhất có thể với các mức năng lượng của lớp hữu cơ được sử dụng (HOMO và LUMO). Các điện cực ITO hoặc ZnO:Al (ZAO) thường được sử dụng như là điện cực anốt trong suốt cho phép tiêm lỗ trống vào tổ hợp hữu cơ nhờ công thoát lớn của chúng (khoảng 4,8 eV). Ngược lại, quá trình tiêm điện tử cần kim loại có công thoát thấp như Ca (2,9 eV), Ba (2,8 eV) và Mg (3,7 eV). Như vậy, hiệu suất lượng tử đạt cực đại nhận được khi đồng thời anốt và catốt tạo nên tiếp xúc ohmic với vật liệu hữu cơ (nghĩa là không có rào thế ngăn cản việc tiêm điện tích từ điện cực vào vật liệu hữu cơ) và độ linh động của cả hai loại hạt tải là như nhau [89]. Tuy nhiên, trong thực tế rào thế tại giao diện giữa lớp hữu cơ/điện cực là luôn luôn tồn tại và độ linh động của hai loại hạt tải là như nhau trong bán dẫn hữu cơ là hiếm khi đạt được. Dòng rò điện tử (iii) và lỗ trống (iv) (hình 1.8) vẫn xảy ra khi không kịp kết hợp để tạo thành exciton. Vì vậy, độ linh động khác nhau của cả hai loại hạt tải sẽ ảnh hưởng mạnh đến quá trình cân bằng điện tích và hiệu suất tái hợp.

(2) Quá trình chuyển dời điện tích

Các điện tích được tiêm vào từ các điện cực sẽ dịch chuyển theo nguyên tắc “nhảy cóc” từ phân tử này đến phân tử kia. Sự hiện diện của điện trường làm cho rào cản gây bởi cơ chế “nhảy cóc” giảm nhưng vẫn luôn luôn bị tác động bởi xác suất nhảy. Nếu hai phân tử có rào thế phân biệt, thì điện tích trong một phân tử có thể chuyển sang phân tử kia bằng cách xuyên hầm (tunnel) qua rào thế hoặc chuyển qua rào thế bằng trạng thái hoạt hóa - quá trình này được gọi là “nhảy cóc” (hopping) (hình 1.9).

Mối liên quan giữa độ linh động với điện trường phụ thuộc vào bản chất vật liệu. Mô hình Poole - Frenkel tương đối phù hợp với các phép đo thực nghiệm: $\mu(E) = \mu_0 \exp(\gamma E^{1/2})$ (1.1)

Trong đó, E: điện trường; μ_0 và γ : các thông số phụ thuộc tương ứng vào bản chất và nhiệt độ của vật liệu.



Hình 1.9. (A) Nhảy cóc của các điện tích từ trạng thái định xứ này sang trạng thái định xứ khác khi nhận năng lượng kích thích đủ lớn để vượt qua được rào thế hoạt hóa E_A ; (B) Xuyên hầm trực tiếp giữa hai trạng thái.

(3) Quá trình tạo thành exciton

Sau khi tiêm các điện tử và lỗ trống vào màng mỏng bán dẫn hữu cơ, các polaron tự do sẽ được tạo thành với xác suất thống kê, biến đổi thành các cation và anion của singlet và triplet (theo thứ tự lần lượt ký hiệu là S^\pm và T^\pm). Sau khi được tạo thành, các trạng thái này sẽ chịu tác dụng của lực Coulomb của chính bản thân chúng, chúng sẽ liên kết với nhau thành từng cặp, cho đến khi cả điện tử và lỗ trống được định xứ trong bán kính exciton ($r_c(T)$) tương ứng với quá trình (v) và (vi) hình 1.8, bán kính này là hàm của nhiệt độ T . Bán kính này được xác định bởi phương trình:

$$r_c = q^2 / 4\pi\epsilon k_B T \quad (1.2)$$

Trong đó: ϵ là hằng số điện môi của màng mỏng hữu cơ; $k_B T$ là năng lượng Boltzman; q là điện tích của điện tử;

Sau mỗi lần bị bắt giữ, các cặp polaron liên kết trung hòa hoặc trạng thái truyền điện tích CT (charge transfer) sẽ được tạo thành.

(4) Quá trình tái hợp và phát xạ

Quá trình tái hợp của một cặp electron - lỗ trống (phân hủy exciton) thường theo hai cách: tái hợp đơn singlet (hình 1.8 (ix) và (x)) và tái hợp bội ba triplet (hình

1.8 (xi)). Sự khác biệt chính giữa hai cách tái hợp này là singlet có thể tái hợp bức xạ, trong khi đó triplet tái hợp không bức xạ.

Các trạng thái triplet không bức xạ là do nguyên tắc loại trừ Pauli: quá trình hồi phục đòi hỏi các trạng thái spin có thể ngược nhau nhưng không được vi phạm nguyên lý loại trừ Pauli. Các quá trình hồi phục bức xạ của triplet có thời gian quá lớn so với singlet, vì vậy quá trình hồi phục không bức xạ của triplet là trội hơn. Sự tái hợp tạo ra các trạng thái S và T hoàn toàn mang tính chất thống kê. Tuy nhiên, mỗi lần các trạng thái CT được hình thành chúng sẽ tiếp tục định xứ, tạo thành các exciton Frenkel singlet hoặc triplet. Các nhánh biến đổi thành S và T và tỷ lệ quyết định hiệu suất điện phát quang của môi trường huỳnh quang, và do sự bảo toàn spin chỉ có sự dịch chuyển từ trạng thái singlet về trạng thái cơ bản mới phát xạ.

1.2.1.4. Các đặc trưng cơ bản của OLED

- Độ chói (L) là cường độ huỳnh quang trên một đơn vị diện tích được chiếu theo một hướng xác định (đơn vị candela trên mét vuông, cd/m^2). Thông thường, độ chói được đo bằng một quang kế [41].
- Hiệu suất của OLED được đặc trưng bởi hiệu suất huỳnh quang của nó (LE), hiệu suất lượng tử (QE), và hiệu suất năng lượng (PE). Trong đó, LE và QE là quan trọng để đánh giá về vật liệu trong khi PE là quan trọng để đánh giá về linh kiện và thiết kế kỹ thuật.
- Hiệu suất huỳnh quang (LE) của OLED được đo bằng candela trên ampe (đơn vị cd/A) và nhận được trên cơ sở đo cường độ huỳnh quang (đơn vị candela, cd), hoặc độ chói (L, đơn vị cd/m^2) tại một mật độ dòng điện nhất định (J) theo phương trình $LE=L/J$.
- Hiệu suất lượng tử (QE) của OLED là tỷ số giữa số photon phát ra trên số cặp điện tử - lỗ trống được tiêm vào. Trong đó, các photon phát ra khỏi linh kiện liên quan đến hiệu suất lượng tử ngoại (EQE) còn tất cả số photon hình thành trong linh kiện đóng góp vào hiệu suất lượng tử nội (IQE). EQE có thể được xác định theo phương

trình $\eta_{EQE} = \gamma\eta_1\eta_2\eta_3$, trong khi đó IQE có thể được tính theo phương trình

$\eta_{IQE} = \gamma\eta_1\eta_2$. Trong đó:

γ : là hệ số tiêu điện tích kép, phụ thuộc vào quá trình tiêu điện tích, đạt giá trị lớn nhất ($\gamma=1$) nếu đạt được sự cân bằng giữa dòng tiêu điện tử và lỗ trống vào lớp phát quang, nghĩa là số điện tử bằng số lỗ trống được tiêu vào;

η_1 : là hiệu suất tạo thành các exciton singlet từ các polaron âm và dương;

η_2 : là số photon phát ra từ exciton singlet (thông thường bằng 1);

η_3 : là tỷ số giữa ánh sáng thoát ra khỏi bề mặt với ánh sáng hình thành trong khối;

- Hiệu suất năng lượng (PE) của OLED (đơn vị lm/W) được xác định bằng thông lượng ánh sáng phát ra (đơn vị lumen) trên năng lượng linh kiện tiếp nhận vào theo phương trình $PE = \pi \times LE/V$, với V là điện thế áp vào và $1 \text{ cd} = \pi \text{ lm}$.

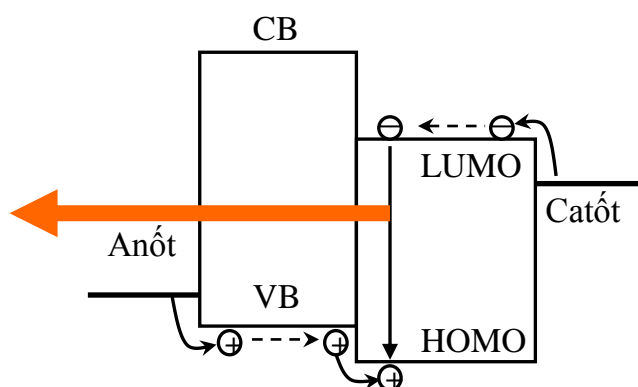
1.2.1.5. Các chuyển tiếp dị chất cấu trúc nano trong linh kiện điện huỳnh quang lai (HLED - Hybrid Light Emitting Diode)

Các điốt sử dụng vật liệu phát quang polymer có ưu điểm vượt trội so với điốt vô cơ là công nghệ chế tạo đơn giản (do sử dụng phương pháp phủ trải hoặc in), có thể chế tạo được linh kiện có kích thước lớn, nhỏ tùy ý, thậm chí chế tạo ngay trên đế dẻo. Tuy nhiên, một số nhược điểm của vật liệu polymer phát quang vẫn còn tồn tại như là:

- Độ bền kém hơn các vật liệu vô cơ, do cấu trúc của chúng không hoàn hảo như vật liệu vô cơ (đơn tinh thể Si hay GaP), chúng thường có nhiều khuyết tật là những tâm bắt điện tử và lỗ trống, dễ bị oxy hóa, là nguyên nhân chính làm cho hiệu suất phát quang thấp, tuổi thọ ngắn hơn các thiết bị được chế tạo bằng vật liệu vô cơ.
- Độ linh động hạt tải kém nên rất khó để tạo ra được sự cân bằng của dòng tiêu điện tử và dòng tiêu lỗ trống. Điều này dẫn đến hiệu suất không cao của các linh kiện sử dụng màng polymer thuần nhất.

Các nhược điểm của linh kiện phát quang hữu cơ thuần nhất đang dần được khắc phục bằng cách kết hợp các polymer phát quang với các nanô tinh thể vô cơ nhằm kết hợp ưu thế tính chất cơ - lý của hạt nanô tinh thể vô cơ với khả năng hoà tan lớn trong các dung môi hữu cơ, chế tạo màng dễ dàng bằng phương pháp quay phủ ly tâm, phủ trải,... của polymer để tạo thành vật liệu lai hữu cơ - vô cơ cấu trúc nanô (gọi tắt là vật liệu lai nanô). Có nhiều phương pháp chế tạo vật liệu lai nanô phụ thuộc vào mục đích tổng hợp cũng như tính chất của các thành phần. Tuy nhiên, việc tạo ra những vật liệu lai như vậy là một công việc hết sức khó khăn đối với các nhà khoa học vật liệu và những thách thức chủ yếu là từ việc tối ưu hóa các điều kiện tổng hợp nhằm đạt tới sự kết hợp tốt nhất các tính chất [74].

a/ Chuyển tiếp dị chất lớp kép trong HLED

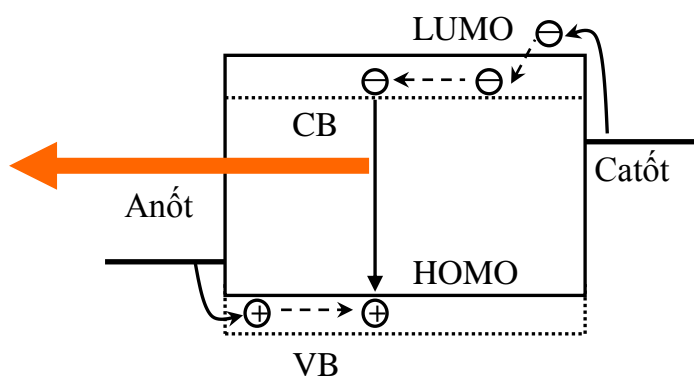


Hình 1.10. Chuyển tiếp dị chất lớp kép trong HLED.

Để làm tăng quá trình tiêm hạt tải, cần phải làm giảm hàng rào năng lượng giữa các điện cực và các vật liệu hữu cơ. Do đó, thay vì sử dụng linh kiện đơn lớp hữu cơ, người ta dùng linh kiện có hai lớp bán dẫn hữu cơ - vô cơ tiếp giáp nhau tạo thành chuyển tiếp dị chất lớp kép như hình 1.10. Trong đó, một lớp được chọn sao cho phù hợp với anốt để thuận lợi cho quá trình tiêm lỗ trống và lớp còn lại phù hợp với catốt để thuận lợi cho quá trình tiêm electron. Các điện tích trái dấu sẽ bị nhốt ở giao diện giữa hai lớp bán dẫn hữu cơ - vô cơ. Sự tái hợp và hình thành các exciton nằm ở vật liệu có khe năng lượng thấp hơn. Cấu trúc hai lớp cho phép exciton chuyển ra xa khỏi các điện cực, điều này cho phép dẫn đến sự tăng hiệu suất phát quang [24, 30, 38, 61, 101].

b/ Chuyển tiếp dị chất khối trong HLED

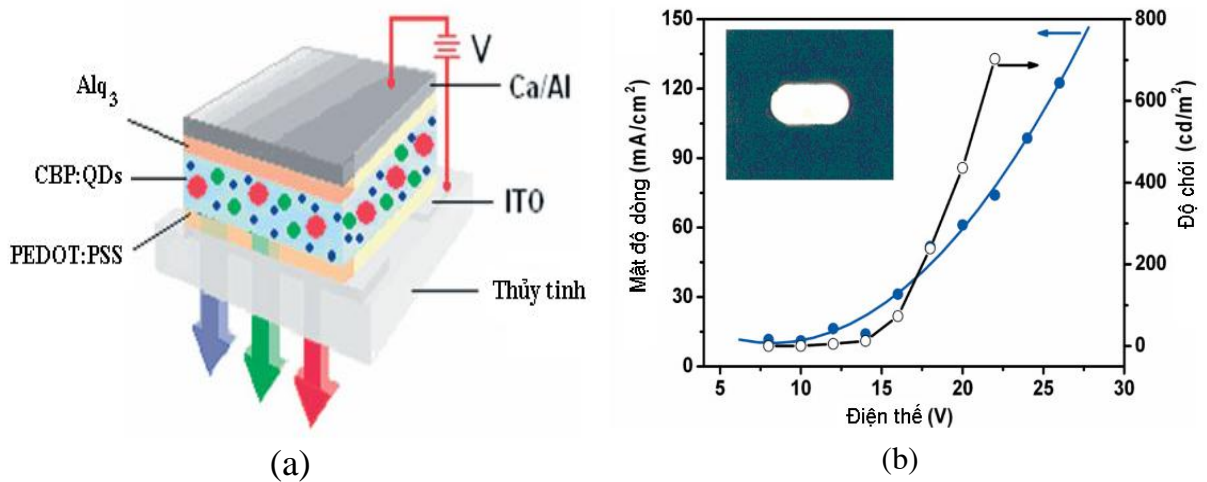
Một trong những hạn chế của OLED là độ bền vật liệu bán dẫn hữu cơ kém dẫn đến tuổi thọ linh kiện ngắn. Đó là do các bán dẫn hữu cơ thường nhạy với các phản ứng hóa học, các quá trình xử lý linh kiện có thể ảnh hưởng đến độ bền của màng: xử lý nhiệt, dẫn điện và quang hóa. Một trong những nguyên nhân chính gây nên sự phân hủy của polymer liên hợp là sự hình thành nhóm keto trong khung polymer do quá trình oxy hóa dẫn đến làm giảm hiệu suất do các exciton bị dập tắt tại các tâm khuyết tật. Để giải quyết vấn đề này, các tính chất của polymer có thể được cải thiện bằng cách thêm vào các phần tử nanô vô cơ vào vật liệu polymer chủ. Thực tế, các polymer như PVK hoặc MEH-PPV và các hạt tinh thể nanô TiO_2 [26, 115], SiO_2 [30], ZnO [61], CdSe [19, 38], v.v... có kích thước nằm trong khoảng 1-100 nm, có dạng cầu và được phân tán trong nền polymer để nhận được các vật liệu lai nanô với chuyển tiếp dị thể khối (hay còn gọi là các vật liệu tổ hợp nanô). Khi các hạt nanô tinh thể này được đưa vào trong các chất polymer chúng sẽ làm thay đổi cấu trúc vùng LUMO – HOMO của polymer dẫn đến sự thay đổi được phổ phát xạ và làm tăng xác suất tái hợp điện tử lỗ trống do đó hiệu suất phát quang sẽ tăng lên (hình 1.11).



Hình 1.11. Chuyển tiếp dị chất khối trong HLED.

Kết quả khảo sát về đặc trưng quang - điện cho thấy khi các hạt nanô tinh thể được đưa vào trong các polymer kể trên thì các đặc trưng I-V, PL, EL của chúng được cải thiện rất lớn theo xu hướng là: giảm thế mở và dòng ngược, tăng cường độ huỳnh quang, thay đổi màu sắc phát quang theo kích thước và cấu trúc vật liệu đưa

vào. Theo nghiên cứu của Yanqin Li và các cộng sự [58], các chấm lượng tử như CdS, CdSe (viết tắt là QDs) có thể thay đổi được phổ phát xạ theo kích thước do đó khi pha vào nền polymer với các tỷ lệ QDs có kích thước khác nhau thì có thể chế tạo được các OLEDs phát ánh sáng trắng (hình 1.12).



Hình 1.12. (a) Cấu tạo của OLED phát ánh sáng trắng ITO/PEDOT:PSS/CBP:QDs(B,G,R,c%=18:2:1)/Alq₃/Ca/Al.
(b) Các đặc trưng I-V và L-V của linh kiện.

1.2.2. Pin mặt trời hữu cơ (OSC)

1.2.2.1. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của pin mặt trời hữu cơ (OSC)

(1) Cấu tạo của pin mặt trời hữu cơ

a/ OSC đơn lớp

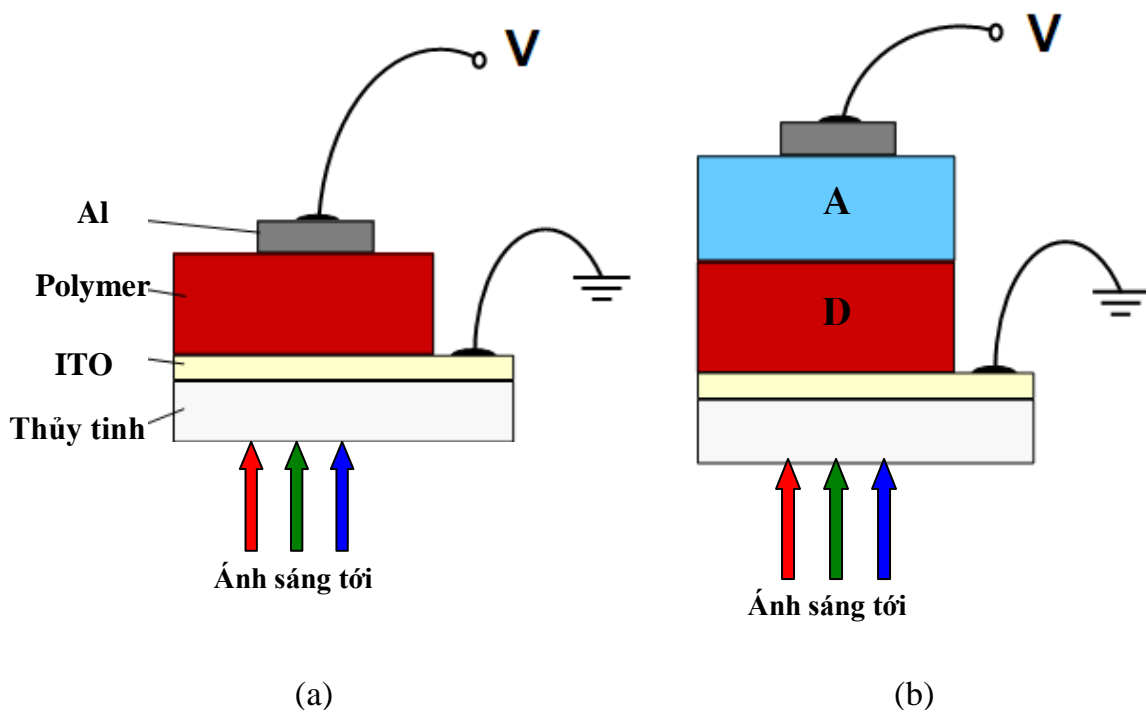
Cấu tạo cơ bản của pin mặt trời hữu cơ đơn lớp bao gồm các thành phần chính: điện cực dương/bán dẫn hữu cơ/điện cực âm như mô tả trên hình 1.13 a.

Điện cực dương thường dùng là ITO.

Điện cực âm thường dùng là kim loại Al, Ca, Ag,...

b/ OSC đa lớp

OSC đa lớp thông thường bao gồm các lớp cho điện tử (Donor - D) và lớp nhận điện tử (Acceptor - A) được kẹp giữa hai điện cực như mô tả trên hình 1.13 b.

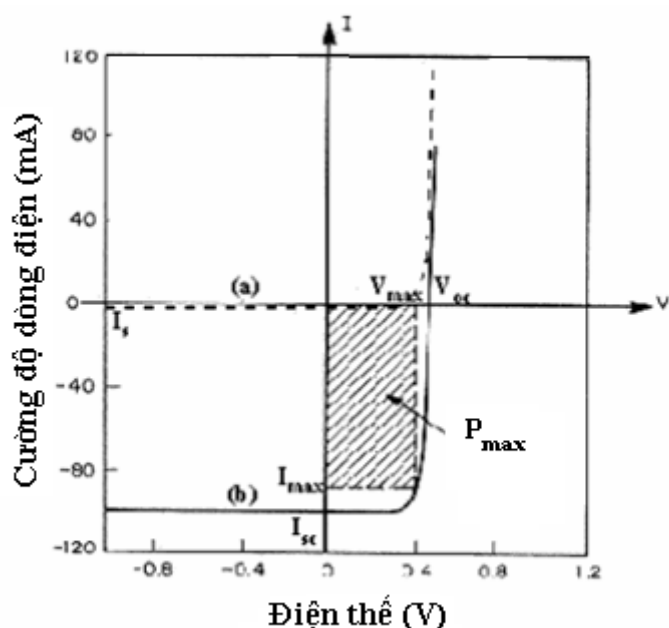


Hình 1.13. Cấu tạo của một OSC đơn lớp (a) và OSC đa lớp (b).

(2) Nguyên lý hoạt động của pin mặt trời hữu cơ

Khi chiếu ánh sáng có năng lượng thích hợp lên pin mặt trời hữu cơ, chất bán dẫn hữu cơ hấp thụ ánh sáng, điện tử từ trạng thái cơ bản π (HOMO) chuyển lên trạng thái kích thích π^* (LUMO) tạo thành cặp điện tử và lỗ trống (e - h). Khác với chất bán dẫn vô cơ, các kích thích quang trong nhóm vật liệu này thường không tự động tạo thành các điện tích tự do mà tạo thành các cặp điện tử và lỗ trống kết cặp (exciton) với năng lượng liên kết khoảng 0,4 eV. Các exciton này cần phải được tách ra trước khi các điện tích dịch chuyển qua màng và tích tụ tại các điện cực. Ví dụ, sự phân tách các exciton có thể xảy ra tại tiếp giáp chỉnh lưu (tiếp xúc Schottky) trong linh kiện đơn lớp hoặc tại bề mặt tiếp xúc giữa vật liệu bán dẫn cho electron (Donor) và nhận electron (Acceptor) trong linh kiện đa lớp. Diện tích bề mặt tiếp xúc này càng lớn thì càng nhiều exciton tới đó và phân ly. Ngoài ra, phạm vi khuếch tán hẹp của các exciton (thông thường là khoảng 10 – 20 nm) so với độ dày màng cần thiết để hấp thụ được phần lớn ánh sáng (thông thường > 100 nm) làm cho hiệu suất chuyển hóa của pin mặt trời hữu cơ thường thấp [45].

1.2.2.2. Các đặc trưng cơ bản của pin mặt trời



Hình 1.14. Đặc trưng I - V của một pin mặt trời lý tưởng ở trạng thái tối (a), và dưới điều kiện được chiếu sáng (b).

Các đặc trưng dòng - thế của pin trong điều kiện tối và chiếu sáng (hình 1.14) cho phép đánh giá hiệu suất quang điện cũng như các tính chất điện của chúng [22]:

- Dòng nối tắt (I_{sc}) là cường độ dòng điện ở trong mạch của pin mặt trời khi hai cực của nó bị nối tắt, nghĩa là điện trở của mạch ngoài bằng không.
- Thế hở mạch (V_{oc}) là hiệu điện thế ở hai cực pin mặt trời khi nó hở mạch, nghĩa là điện trở của mạch ngoài bằng vô hạn, được đo khi dòng của pin bằng 0. V_{oc} còn được gọi là hiệu điện thế quang điện.
- P_{max} là công suất cực đại của pin mặt trời, tức là giá trị cực đại của tích $|I_{max} \times V_{max}|$, mà điểm trên đường cong I - V tạo ra dòng và thế lớn nhất.
- Hệ số lấp đầy (FF) được định nghĩa bằng tỉ số giữa công suất cực đại với các giá trị dòng nối tắt và thế hở mạch:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}; \quad (1.3)$$

- Nếu ánh sáng tới là đơn sắc với bước sóng λ , hiệu suất sinh điện tử trên một photon tới gọi là hiệu suất chuyển đổi quang điện nội:

$$IPCE = \frac{J_{sc}}{G \times \lambda} \times \frac{hc}{e}, \quad (1.4)$$

Trong đó, J_{sc} là mật độ dòng nối tắt, hay để đơn giản hóa

$$IPCE = 1.24 J_{sc} / (G \times \lambda), \quad (1.5)$$

Với đơn vị tính của J_{sc} là $A.cm^{-2}$, G là $W.cm^{-2}$ và λ là μm .

- Hiệu suất chuyển đổi quang điện ngoài PCE của pin mặt trời được định nghĩa như là công suất cực đại của pin P_{max} chia cho công suất của ánh sáng tới P_{in} nhân với diện tích bề mặt S của linh kiện:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in} \times S} \quad (1.6)$$

(thường được biểu diễn dưới dạng phần trăm). Hiệu suất chuyển đổi quang điện ngoài là thông số quan trọng dùng để đánh giá chất lượng của pin mặt trời, cần được xác định chính xác và không được nhầm lẫn với IPCE.

1.2.2.3. Vật liệu sử dụng trong pin mặt trời hữu cơ

(1) Vật liệu điện cực

Yêu cầu đầu tiên đối với điện cực trong OSC, công thoát của điện cực phải được chọn gần nhất có thể với các mức năng lượng của lớp hữu cơ được sử dụng (HOMO và LUMO) để tạo ra các tiếp xúc Ohmic. Ngoài ra, đối với linh kiện pin mặt trời phải có ít nhất một trong hai điện cực trong suốt hoặc bán trong suốt để ánh sáng từ bên ngoài có thể xuyên tới lớp bán dẫn hữu cơ.

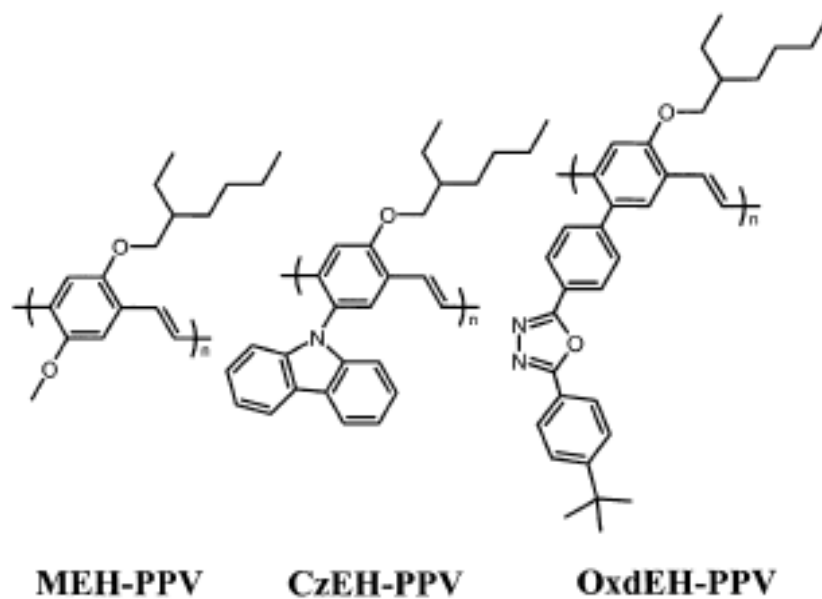
- **Catốt - Điện cực thu điện tử (electron collecting contact):** Là kim loại có công thoát ϕ_C thấp. Vật liệu thường hay được sử dụng là Al, Ca, In và Ag. Việc lựa chọn các vật liệu làm catốt còn phải thỏa mãn điều kiện rào thế ΔE_C giữa catốt và lớp màng polymer tiếp xúc là nhỏ nhất.

• **Anốt - Điện cực thu lỗ trống (hole collecting contact):** Là kim loại có công thoát ϕ_C cao chẳng hạn như Au, ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) hoặc AZO ($\text{ZnO}:\text{Al}$) thường được lựa chọn làm điện cực thu lỗ trống trong các linh kiện OSC. Để nâng cao công thoát cho điện cực ITO ta có thể sử dụng các biện pháp sau: xử lý bề mặt bằng plasma trong môi trường oxy hoặc dung dịch axit H_3PO_4 hoặc phủ chồng lên một lớp vật liệu có công thoát rất lớn như là PANI, PEDOT hoặc PEDOT-PSS.

(2) Vật liệu cho/nhận điện tử (Donor/Acceptor)

• Vật liệu cho điện tử (Donor)

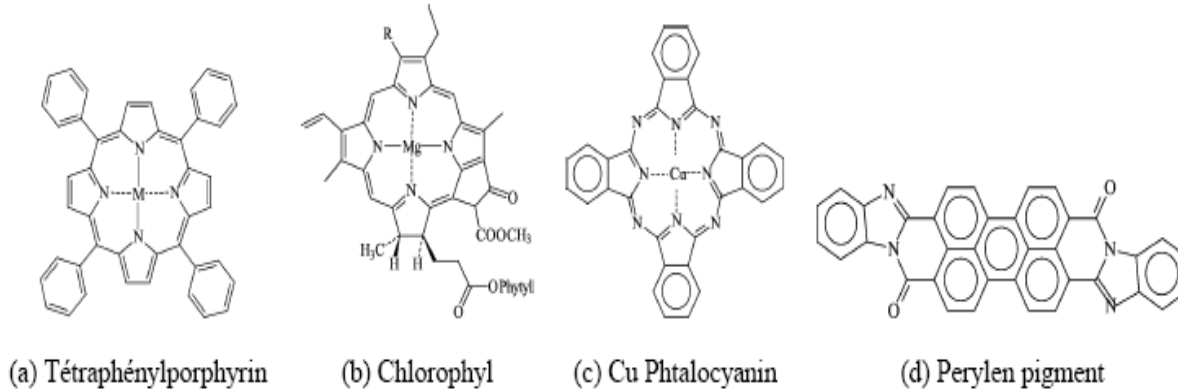
Đây là những vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng tạo ra điện tử. Những vật liệu bán dẫn hữu cơ thường được sử dụng làm Donor trong pin mặt trời hữu cơ điển hình nhất là các dẫn xuất của poly(paraphenylene vinylene) (PPV), dẫn xuất của polythiophen (PT), gần đây có sử dụng thêm một số polymer có độ rộng vùng cấm thấp như polyfluorene và các chất đồng trùng hợp khác [45].



Hình 1.15. Công thức cấu tạo của một số vật liệu polymer Donor điển hình.

Ngoài ra, còn có những chất hữu cơ Donor được sử dụng tiêu biểu như các loại phức hữu cơ Cu phthalocyanine, chlorophyll ... Những chất Donor này có phổ

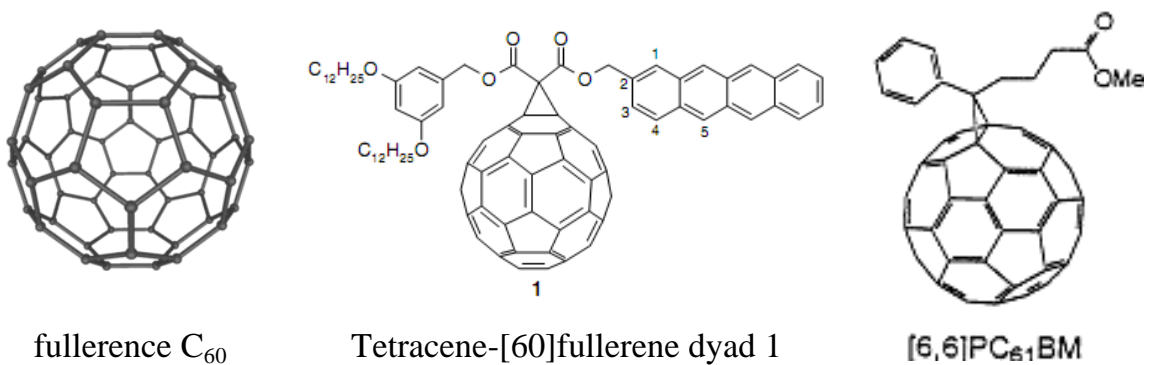
hấp thụ tương ứng với phổ của ánh sáng mặt trời, cường độ hấp thụ lớn, độ linh động điện tử và tính chất vật lý ưu việt.



Hình 1.16. Công thức cấu tạo của một số phức hữu cơ Donor điển hình.

- **Vật liệu nhận điện tử (Acceptor)**

Đây là những vật liệu có khả năng tiếp nhận điện tử. Tiêu biểu là fullarence C_{60} hoặc các dẫn xuất có khả năng tan trong các dung môi hữu cơ của C_{60} , ví dụ như PCBM. Trong đó, dẫn xuất của C_{60} được sử dụng rộng rãi vì nó có khả năng tạo hỗn hợp với các bán dẫn cao phân tử khác để chế tạo pin mặt trời hữu cơ dạng tiếp xúc dị chất.



Hình 1.17. Công thức cấu tạo của một số vật liệu Acceptor điển hình.

1.2.2.4. Các quá trình chuyển hóa năng lượng của OSC

Việc tạo ra điện năng từ ánh sáng mặt trời là kết quả của một chuỗi quá trình bao gồm các bước:

-Hấp thụ ánh sáng và hình thành exciton.

-Khuyếch tán exciton và phân ly điện tử/lỗ trống.

-Chuyển dời điện tích ra điện cực.

Hiệu suất của pin mặt trời phụ thuộc vào hiệu suất của mỗi bước trên và được tối đa hoá bởi sự chọn lọc vật liệu và thiết kế pin.

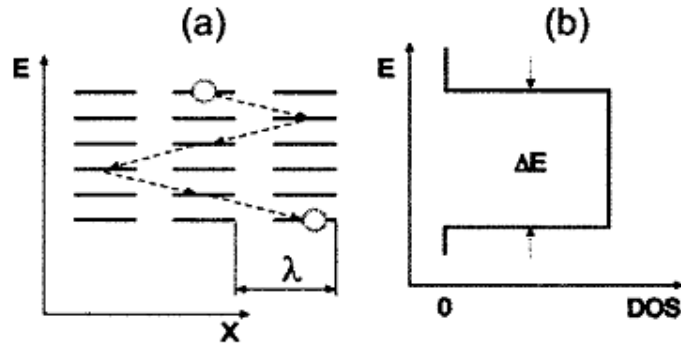
(1) Quá trình hấp thụ ánh sáng và hình thành exciton

Hầu hết các linh kiện hữu cơ chỉ hấp thụ được một phần nhỏ ánh sáng tới do có độ rộng vùng cấm quá cao [29, 96]. Độ rộng vùng cấm vào khoảng 1,1 eV (1100 nm) để hấp thụ được 77% bức xạ mặt trời đến trái đất trong khi đó đa số các bán dẫn hữu cơ có độ rộng vùng cấm lớn hơn 2,0 eV (600 nm), nên chỉ hấp thụ được tối đa 30%. Hơn nữa, lớp hữu cơ lại rất mỏng do chúng có độ linh động hạt tải và exciton thấp nên cần không chế độ dày màng vào khoảng 100 nm. Khi hấp thụ ánh sáng có năng lượng đủ lớn chiếu vào, phân tử bán dẫn hữu cơ bị kích thích, điện tử từ dải HOMO chuyển sang dải LUMO tương ứng với chuyển vị $\pi \rightarrow \pi^*$ sinh ra các trạng thái phân ly điện tích (điện tử và lỗ trống). Sau khi được tạo thành, các trạng thái phân ly điện tích này sẽ chịu tác dụng của lực Coulomb của chính bản thân chúng, chúng sẽ liên kết với nhau thành từng cặp, cho đến khi cả điện tử và lỗ trống được định xứ trong bán kính exciton.

(2) Quá trình khuyếch tán của exciton và sự phân ly điện tử/lỗ trống

Sau khi các exciton được hình thành, chúng sẽ khuyếch tán trong chất bán dẫn Donor, quãng đường khuyếch tán của nó có độ dài khoảng 10 - 30 nm. Khoảng cách này là rất nhỏ so với độ dày lớp bán dẫn hữu cơ (thông thường là >100 nm). Đây chính là nguyên nhân gây ra hiệu suất chuyển hóa thấp trong pin mặt trời hữu cơ. Cơ chế nhảy cóc (hopping) của các exciton được cho là truyền năng lượng cộng hưởng dipole-dipole bằng cơ chế Förster [15]. Theo cơ chế này, các exciton nhảy cóc sang vị trí bên cạnh có mức năng lượng gần với mức năng lượng ở vị trí ban đầu. Nhờ sự hồi phục cấu trúc xung quanh exciton trong hệ, năng lượng của exciton bị suy giảm sau khi thực hiện bước nhảy, bởi vậy, exciton bị mất năng lượng trong quá trình dịch chuyển. Bằng việc kết hợp giữa dịch chuyển của exciton và sự suy

giảm năng lượng của chúng, nhóm nghiên cứu đã giả thiết một mô hình được trình bày trong hình 1.18(a), trong hình này mô tả sự dịch chuyển exciton trong các hệ mất trật tự như các polymer dẫn.



Hình 1.18. a) Minh họa sự dịch chuyển exciton (mũi tên) trong mạng một chiều với vị trí và các mức năng lượng exciton. Mỗi vị trí chứa các mức năng lượng cách đều nhau, hằng số mạng của hệ có giá trị ngang bằng với khoảng cách nhảy trung bình λ của các exciton trong hệ mất trật tự. b) Mật độ trạng thái (DOS).

Khi exciton được sinh ra có thể khuếch tán theo mọi hướng vì vậy khi đến vùng biên bề mặt D/A hoặc bề mặt tiếp xúc điện cực (tiếp xúc Schottky), sự phân ly điện tử và lỗ trống xảy ra trước khi nó tái hợp với thời gian rất nhanh. Trong trường hợp tái hợp nó sẽ phát ra huỳnh quang và không hình thành dòng quang điện. Vì vậy việc nghiên cứu để thúc đẩy quá trình chuyển động nhanh của exciton giữa Donor và Acceptor là rất quan trọng. Quá trình chuyển điện tích hoạt tính quang (Photo-Induced Charge Transfer : PICT) càng nhanh thì sẽ khắc phục tốt việc tái hợp điện tử và lỗ trống.

(3) Quá trình chuyển dời điện tích ra điện cực

Điện tử và lỗ trống phân ly ở D/A sau đó dịch chuyển và tập trung ở các điện cực. Điện tử chuyển về hướng có ái lực mạnh là Acceptor, còn lỗ trống chuyển về hướng ngược lại Donor. Cứ như vậy các điện tử và lỗ trống chuyển động về hai cực tạo thành dòng điện mạch ngoài.

Tóm lại, muốn pin mặt trời hữu cơ có hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao, ta cần có những điều kiện sau:

- Vật liệu có khả năng hấp thụ tốt photon.
- Khi hấp thụ photon sinh ra exciton.
- Năng lực phân ly điện tử và lỗ trống tại vùng biên.
- Khả năng tái hợp điện tử và lỗ trống nhỏ.
- Khả năng chuyển điện tích nhanh.
- Tiếp xúc Ohmic.

1.2.2.5. Các chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô trong pin mặt trời lai (HSC - Hybrid Solar Cell)

Với những tính ưu việt của pin mặt trời hữu cơ so với pin mặt trời vô cơ, nó đang là đối tượng nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trên thế giới. Tuy nhiên, pin mặt trời hữu cơ vẫn còn những nhược điểm mà các nhà khoa học cần phải nghiên cứu khắc phục.

- Tính bền vững và thời gian sống do đại bộ phận các chất hữu cơ khi gặp bức xạ mặt trời đều bị oxy hóa giảm xuống rõ rệt.
- Quá trình xâm nhập điện tích và vận chuyển điện tích trong bán dẫn hữu cơ chậm
- Dải hấp thụ năng lượng mặt trời của các chất bán dẫn hữu cơ thường hẹp. Vì vậy, lượng photon hấp thụ dẫn đến hiệu suất chuyển hóa năng lượng không cao.

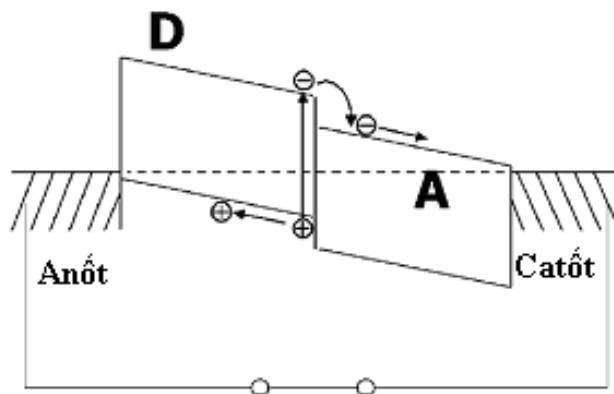
Để khắc phục các nhược điểm trên, các nhà khoa học đã đưa ra nhiều giải pháp chẳng hạn như thay đổi cấu trúc của phân tử hữu cơ theo cách Push-Pull bằng cách ghép thêm nhóm hoạt tính như nhân thơm, kéo dài liên kết đôi liên hợp... nhằm mục đích kéo rộng phổ hấp thụ ánh sáng mặt trời hoặc công nghệ chế tạo thêm màng đệm bắt điện tích (buffer layer) giữa các màng để ngăn chặn sự tái hợp các điện tử và lỗ trống. Ngoài ra, gần đây một hướng cải tiến mới đang được nghiên cứu đó là sử dụng các vật liệu lai có chứa các chuyển tiếp dị chất hữu cơ - vô cơ cấu

trúc nanô [36, 108]. Tùy thuộc vào công nghệ chế tạo mà người ta phân chia thành hai loại sau [101]:

- Cấu tạo lớp kép (bi-layer heterojunction)
- Cấu tạo hỗn hợp khối (bulk heterojunction)

a/ Chuyển tiếp dị chất lớp kép trong HSC

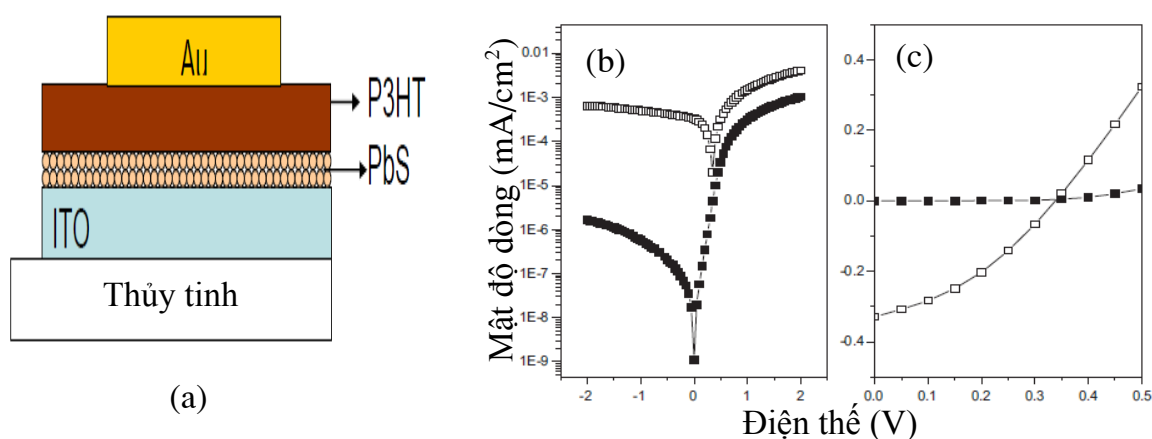
Đối với pin mặt trời lai nanô cấu trúc lớp kép, khi được chiếu ánh sáng có năng lượng đủ lớn, chất Donor là các bán dẫn hữu cơ sẽ hấp thụ ánh sáng tới, điện tử tự do từ trạng thái cơ bản π (HOMO) chuyển lên trạng thái kích thích π^* (LUMO) tạo thành cặp điện tử và lỗ trống (e - h) hay còn gọi là exciton. Các exciton này cần phải được tách ra trước khi các điện tích dịch chuyển qua màng và tích tụ tại các điện cực. Sự phân tách các exciton có thể xảy ra tại bề mặt tiếp xúc giữa hai lớp vật liệu bán dẫn hữu cơ cho electron (Donor) và lớp vật liệu vô cơ cấu trúc nanô nhận electron (Acceptor). Diện tích bề mặt tiếp xúc này càng lớn thì càng nhiều exciton tới đó và phân ly. Do đó, đối với vật liệu có cấu trúc nanô thì các biên tiếp xúc được tăng lên đáng kể làm tăng khả năng phân ly exciton tại đó, dẫn đến làm tăng hiệu suất chuyển hóa của pin mặt trời lai nanô [75, 82, 84, 107].



Hình 1.19. Mô hình chuyển tiếp dị chất lớp kép trong OSC

Hiện nay, trên thế giới đã có nhiều nhóm nghiên cứu các linh kiện pin mặt trời lai [5, 11, 40, 47, 75, 82, 106, 107] chẳng hạn như cấu trúc HSC cấu tạo lớp kép P3HT:nc-PbS do nhóm nghiên cứu của Serap Gunes và cộng sự [93] chế tạo (hình

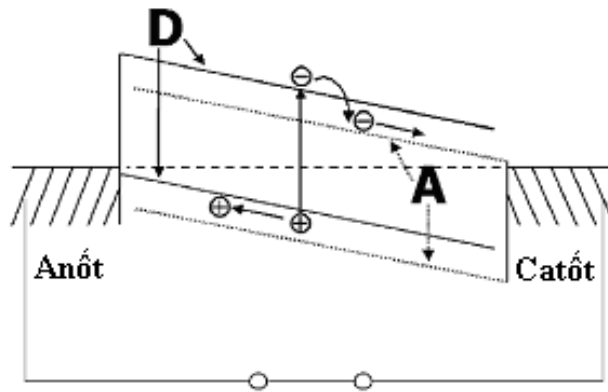
1.20). Tuy nhiên, hiệu suất của các linh kiện pin mặt trời lai nano cho đến nay vẫn còn rất thấp. Các thông số đặc tuyến của pin mặt trời P3HT:nc-PbS nhận được là: thế hở mạch $V_{oc} = 350$ mV, dòng nối tắt $J_{sc} = 0.3$ mA/cm², thừa số lấp đầy $FF = 0.35$ và hiệu suất chuyển đổi quang điện $PEC = 0.04$ %.



Hình 1.20. Cấu trúc HSC cấu tạo lớp kép P3HT:nc-PbS (a) và các đặc trưng IV của linh kiện pin mặt trời (b) và (c) ở điều kiện tối (■) và khi được chiếu sáng (□)

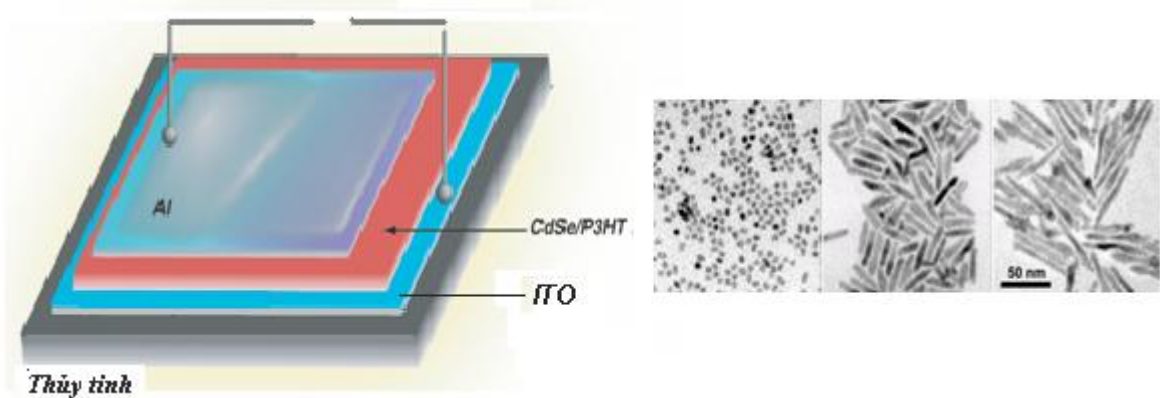
b/ Chuyển tiếp dị chất khối trong HSC

Đối với pin mặt trời lai nano cấu trúc hỗn hợp khối, khi được chiếu ánh sáng có năng lượng đủ lớn, chất Donor là các bán dẫn hữu cơ sẽ hấp thụ ánh sáng tới, điện tử tự do từ trạng thái cơ bản π (HOMO) chuyển lên trạng thái kích thích π^* (LUMO) tạo thành cặp điện tử và lỗ trống (e - h) hay còn gọi là exciton. Những cặp exciton này chuyển động khuếch tán tự do đến bờ biên của chất Acceptor- vật liệu vô cơ cấu trúc nano (nc-TiO₂, CdSe,...). Sự phân tách các exciton có thể xảy ra tại biên tiếp xúc này. Do vật liệu có cấu trúc nano thì các biên tiếp xúc được tăng lên đáng kể làm tăng khả năng phân ly exciton tại đó, dẫn đến làm tăng hiệu suất chuyển hóa của pin mặt trời lai nano. Ngoài ra, chúng cũng có khả năng làm giảm các tâm khuyết tật trong bán dẫn hữu cơ, dẫn đến làm tăng độ bền của lớp màng hữu cơ [11, 47, 64, 69, 70, 93, 103, 108]. Sau đó, điện tử di chuyển về hướng có ái lực mạnh là Acceptor, còn lỗ trống chuyển về hướng ngược lại Donor. Cứ như vậy các điện tử và lỗ trống chuyển động về hai cực tạo thành dòng điện mạch ngoài.



Hình 1.21. Mô hình chuyển tiếp dị chất khối trong OSC

Các nghiên cứu của nhóm Wendy U. Huynh và cộng sự [44, 108, 109] cho thấy các yếu tố như hình dạng, kích thước, bản chất hóa học, sự phân bố, chiều dày màng... của các hạt nano vô cơ là các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất quang điện tử và hiệu suất của linh kiện (hình 1.22). Sự dập tắt quang huỳnh quang trong màng tổ hợp khi có mặt các nano tinh thể dạng que (nano-rods) là mạnh hơn so với các hạt nano dạng cầu (nano-dots). Điều này được giải thích là do các hạt nano tinh thể dạng que có tỷ số diện tích bề mặt/thể tích lớn hơn so với tỷ số đó của các hạt nano tinh thể dạng cầu dẫn đến sự tăng khả năng truyền điện tích tại biên tiếp xúc nano tinh thể vô cơ/polymer và làm tăng hiệu suất của linh kiện.

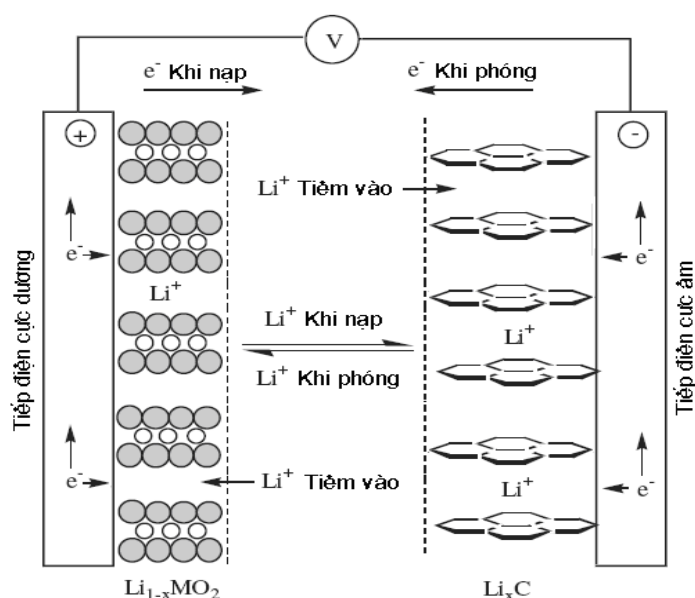


Hình 1.22. Cấu trúc pin mặt trời với chuyển tiếp dị chất khối CdSe/P3HT trong đó CdSe có các hình dạng khác nhau.

1.3. Pin ion Liti

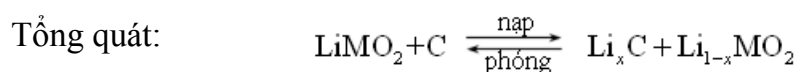
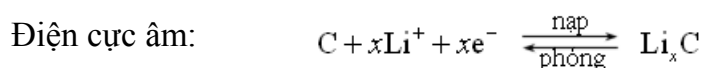
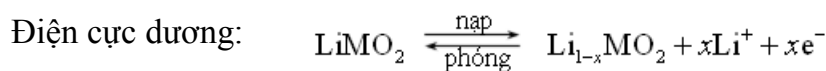
1.3.1. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của pin ion liti

Pin ion liti bao gồm các pin sử dụng các hợp chất có thể thêm/thoát liti vào vật liệu làm điện cực dương (catốt) hoặc âm (anốt) [59, 105]. Khi pin hoạt động (phóng – nạp), các ion liti (Li^+) thêm vào /thoát ra khỏi các điện cực catốt và anốt một cách thuận nghịch (hình 1.23). Người ta ví sự vận chuyển lui/tới của ion Li^+ khi phóng/nạp giữa hai bản cực đối diện nhau giống như dao động của một ghế đu. Do vậy, nguyên lý làm việc này còn được gọi là nguyên lý “ghế đu” (rocking-chair).



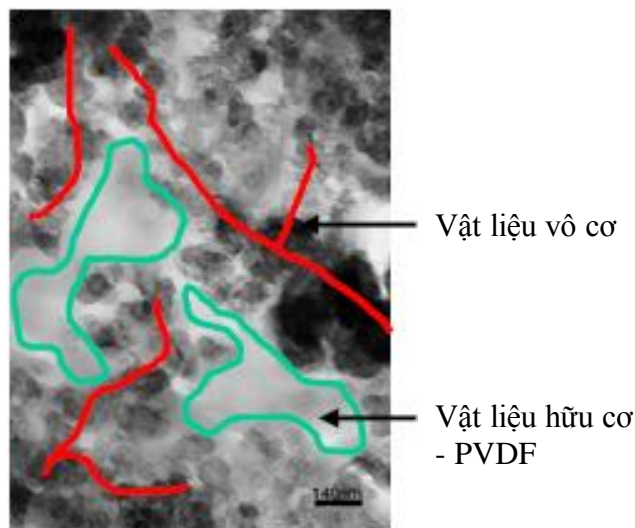
Hình 1.23. Mô hình điện hóa của pin Liti ion.

Khi pin ion liti được nạp điện, vật liệu điện cực dương bị oxi hoá và vật liệu điện cực âm bị khử. Trong quá trình này, các ion Li^+ được rút ra từ vật liệu điện cực dương và thêm vào vật liệu điện cực âm, như mô tả bởi các phương trình phản ứng dưới đây:



Trong các phương trình này, LiMO_2 miêu tả vật liệu điện cực dương ôxit kim loại, chẳng hạn LiCoO_2 , và C là vật liệu điện cực âm cacbon graphit. Quá trình ngược lại được xảy ra trong khi pin phóng điện. Khi liti kim loại không có mặt trong pin, các pin ion liti ít phản ứng hoá học hơn, an toàn, và cho tuổi thọ dài hơn so với các pin liti nạp lại sử dụng kim loại liti làm vật liệu điện cực âm.

Vật liệu điện cực dương trong pin ion liti thường là các ôxit kim loại liti, với cấu trúc xếp lớp (LiCoO_2 , LiNiO_2 ...) hoặc spinel (LiMn_2O_4) [54, 90, 95]. Các vật liệu điện cực âm điển hình là cacbon graphit có cấu trúc xếp lớp hoặc spinel. Các vật liệu dùng làm điện cực thường được bổ sung thêm chất kết dính, như PVDF, EPDM hay CMC [95] để tạo thành vật liệu tổ hợp lai hữu



Hình 1.24. Ảnh TEM của vật liệu tổ hợp lai hữu cơ - vô cơ dùng làm điện cực cho pin ion liti.

cơ - vô cơ dạng sên sệt (hình 1.24), sau đó quét (hoặc phết) lên những bộ góp dòng bằng đồng (với vật liệu điện cực âm) hoặc bằng nhôm (với vật liệu điện cực dương) tạo thành các điện cực cho pin ion liti. Các cực này được đặt cách điện để đảm bảo an toàn và tránh bị tiếp xúc dẫn đến hiện tượng đoản mạch.

1.3.2. Các đặc trưng cơ bản của pin ion liti

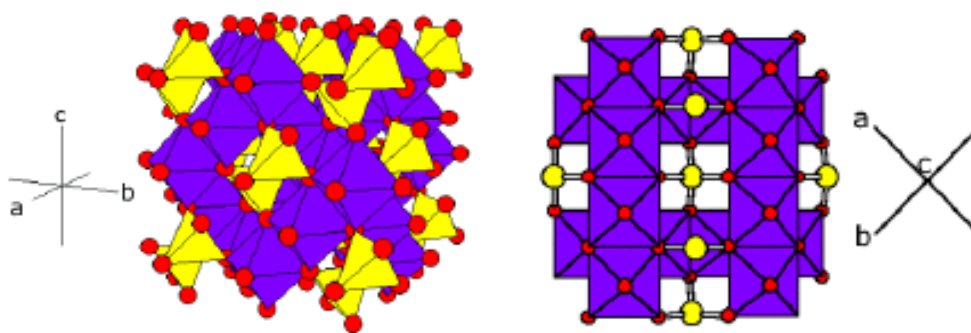
- Dung lượng C [đơn vị Ah] chỉ điện lượng tích trữ được tính bằng tích của cường độ dòng điện I [A] nhân với thời gian t [h]. Để xác định dung lượng định danh của một pin, người ta phóng điện ở $I_{\text{chuẩn}} = \text{const}$ theo thời gian cho đến khi điện thế của pin sụt đến một giá trị điện thế dừng (V_d) quy định. Dung lượng riêng [Ah/kg] hay [mAh/g] là điện lượng tích trữ quy trên đơn vị khối lượng hoặc quy trên đơn vị thể tích chiếm chỗ của pin [Ah/dm³] hoặc [Ah/lít].

- Tỷ lệ C: Tỷ lệ 1C có nghĩa là pin sẽ nạp đầy/phóng hết dung lượng của nó trong 1 giờ. Ví dụ: đối với một pin với dung lượng 100 mAh, 1C tương đương với mức phóng hết là 100 mA trong 1 giờ. Tỷ lệ $C/2 = 50$ mA sẽ cần hai giờ đồng hồ, và tỷ lệ $2C = 200$ mA sẽ cần 30 phút để sạc đầy pin từ trạng thái trống rỗng.
- Công suất P [W] của pin được tính bằng tích của điện thế V_{trb} [V] nhân với cường độ dòng I [A]: $P = V_{\text{trb}} \times I$. Quá trình phóng điện sẽ làm cho điện thế định danh $V_{\text{đđ}}$ (điện thế hở mạch hay sức điện động của pin E_{oc}) của pin giảm dần. Vì vậy để tính công suất P, điện thế V_{trb} sẽ là giá trị trung bình của $V_{\text{đđ}}$ (điện thế định danh) và V_{d} (điện thế dừng). Công suất riêng là đại lượng tính trên đơn vị khối lượng [W/kg] hoặc trên đơn vị thể tích [W/dm³] hoặc [W/lít].
- Mật độ năng lượng E [Wh/kg] hoặc [Wh/dm³] được tính bằng tích của dung lượng riêng [Ah/kg] nhân với điện thế [V].
- Hiệu suất điện hóa η [%] là đại lượng đặc trưng cho hiệu quả của quá trình chuyển hóa năng lượng điện hóa bằng năng lượng thực tế E_{tt} chia cho năng lượng lý thuyết E_{lt} .
- Độ bền chu kỳ S [%] được tính bằng dung lượng tích trữ chu kỳ thứ n (C_n) chia cho dung lượng tích trữ ban đầu (C_0).

1.3.3. Các loại vật liệu sử dụng trong pin ion Liti

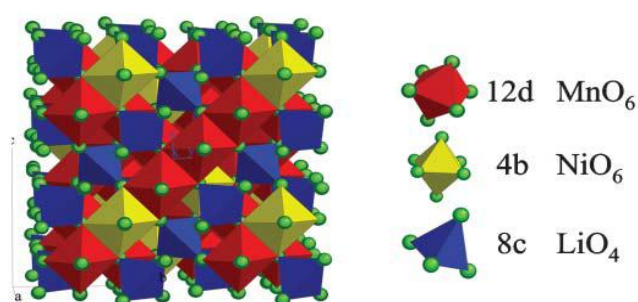
(1) Vật liệu điện cực dương

Vật liệu dùng làm điện cực dương trong pin ion liti là các ôxit kim loại liti hoá dạng LiMO_2 trong đó M là các kim loại chuyển tiếp như Fe, Co, Ni, Mn, ... hay các hợp chất thay thế một phần cho nhau giữa các kim loại M [54]. Pin ion liti đầu tiên được hãng SONY đưa ra thị trường sử dụng LiCoO_2 làm điện cực dương do Godenough và Mizushima nghiên cứu và chế tạo [49, 59]. Gần đây, các pin đã và đang được bán trên thị trường sử dụng các vật liệu rẻ tiền hơn, chẳng hạn spinel LiMn_2O_4 [112] (hình 1.25), LiNiO_2 [37] hoặc các vật liệu có dung lượng tích điện cao hơn, chẳng hạn $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ [48], $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [42, 85, 87].



Hình 1.25. Cấu trúc tinh thể spinel LiMn_2O_4 .

- **Vật liệu điện cực dương spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$**



Hình 1.26. Cấu trúc tinh thể spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ có cấu trúc tương tự với spinel LiMn_2O_4 trong đó các vị trí của Mn được thế chỗ bởi Ni (hình 1.26). Các vật liệu có cấu trúc spinel tạo thành các kênh để các ion Li^+ có thể thâm vào hoặc thoát ra khỏi cấu trúc. Vật liệu điện cực dương spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ có khả năng phóng/ nạp tương ứng với sự thâm vào hoặc thoát ra khỏi cấu trúc của ion Li^+ tại điện thế cao 4,7 V với dung lượng lý thuyết là $\sim 146 \text{ mAh/g}$, giá thành rẻ và thân thiện với môi trường [8, 34, 51-53, 55, 57, 72, 98, 114].

Về cơ bản, các vật liệu sử dụng làm điện cực dương cho pin ion liti phải thỏa mãn các yêu cầu sau [105]:

- Năng lượng tự do cao trong phản ứng với liti;
- Có thể kết hợp một lượng lớn liti;
- Không thay đổi cấu trúc khi tích và thoát ion Li^+ ;
- Hệ số khuếch tán ion Li^+ lớn, dẫn điện tử tốt;

- Không tan trong chất điện ly;
- Được chế tạo từ các chất không đắt, giá thành tổng hợp thấp.

Các đặc trưng điện thế và dung lượng của một số vật liệu điện cực dương thông dụng được thông kê trong bảng 1.2.

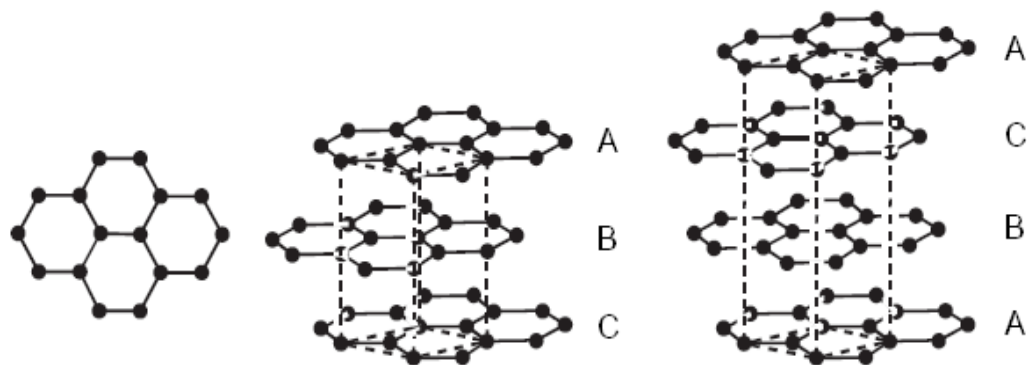
Bảng 1.2. Các đặc tính của một số vật liệu điện cực dương

Vật liệu	Dung lượng riêng (mAh/g)	Điện thế trung bình (V) so với Li ở 0,05 C	Ưu và nhược điểm
LiCoO ₂	155	3,88	Phổ biến nhất, Co đắt
LiNi _{0.7} Co _{0.3} O ₂	190	3,70	Giá trung bình
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	205	3,73	Giá trung bình
LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂	220	3,76	Dung lượng riêng cao nhất
LiNiO ₂	200	3,55	Phân huỷ toả nhiệt mạnh nhất
LiMn ₂ O ₄	120	4,00	Mn rẻ, độ độc thấp, phân huỷ toả nhiệt tối thiểu

(2) Vật liệu điện cực âm

Liti là kim loại kiềm nhẹ có khối lượng riêng 0,543 g/cm³, có thế điện cực chuẩn rất âm (-3.04 V so với NHE), vì vậy đứng đầu về hoạt tính điện hóa (dễ nhường electron để trở thành Li⁺). Là vật liệu anot với dung lượng tích trữ năng lượng thuộc loại cao nhất (~ 3860 mAh/g). Tuy vậy, do tính điện hóa quá mãnh liệt nên liti rất dễ bị oxi hóa trong không khí, phản ứng với rất nhiều các hợp chất vô cơ và hữu cơ, bùng cháy khi gặp nước và có điểm nóng chảy thấp. Để bảo đảm an toàn các hợp kim liti đã được sử dụng thay thế liti kim loại làm điện cực âm. Tuy nhiên, sử dụng các hợp kim liti, chẳng hạn Li/Al, Li/B, Li/Zn, và Li/Mg [10, 21], thường cho dung lượng nhỏ khi hoạt động ở nhiệt độ phòng. Gần đây, cacbon không tróc vảy khi trải qua nạp/phóng lặp lại đã được khám phá như chất nền điện cực âm vì chúng cho độ bền hóa học, cung cấp tuổi thọ chu trình cao và an toàn. Các cacbon này có cấu trúc giả graphite, liti có thể cài vào nó [10, 80, 90]. Loại pin liti ion sử

dụng than cốc làm anôt đầu tiên do hãng SONY sản xuất có dung lượng tương đối cao (180 mAh/g) và bền trong dung dịch điện ly propylen cacbonat (PC). Đến năm 1990, than cốc được thay thế bởi graphite cacbon.



Hình 1.27. Cấu trúc lục giác và cấu trúc trục thoi của graphite carbon.

Ngoài các vật liệu điện cực anôt điển hình trên được sử dụng chủ yếu trong thương mại, rất nhiều các hợp chất khác đã và đang được quan tâm nghiên cứu. Bảng 1.3 liệt kê một số vật liệu điện cực âm cùng với dung lượng và thể làm việc của nó.

Bảng 1.3. Các đặc tính của một số vật liệu điện cực âm.

Vật liệu	Điện thế (V/Li)	Dung lượng lý thuyết (mAh/g)	Dòng điện	Dung lượng thuận nghịch (mAh/g)	Tài liệu T.khảo
Than cốc	0-1,0	372	-	200	[59]
Graphit tổng hợp	0-1,0	372	-	250	[59]
Li _{1,23} C ₆ (ống nanô)	0-1,0	372	-	460	[17]
Sn:BPO ₄ ; Sn:CaSiO ₃	0,01-1,2	700	C/10	500	[1]
Si (sợi nanô)	0-0,5	4200	C/5	3500	[23]
Si-Al (hợp kim)	0-1,4	3200	C/20	2250	[25]
FeSi ₆ :C	0-1,5		-	800	[56]

(3) Vật liệu điện ly

Các nguồn điện liti và nguồn điện ion Li^+ không thể sử dụng chất điện ly chứa nước vì lý do: (i) Kim loại liti phản ứng mãnh liệt với H_2O , bùng cháy và tỏa nhiệt mạnh khi gặp nước, nên chỉ có thể hoạt động trong dung môi không nước. (ii) Đối với các nguồn điện ion Li^+ trên cơ sở vật liệu catốt LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) đều có điện thế làm việc $\geq 3 \text{ V}$, lớn hơn điện thế phân hủy của H_2O ($\approx 1,23 \text{ V}$). Có bốn loại vật liệu điện ly thường được dùng cho các loại pin liti ion, đó là: vật liệu điện ly dạng lỏng, vật liệu điện ly dạng gel, vật liệu điện ly dạng polymer, vật liệu điện ly dạng gốm [21].

- Vật liệu điện ly dạng lỏng: bao gồm các muối chứa ion Li^+ (LiPF_6 , LiClO_4 ,...) được hòa tan vào các dung môi hữu cơ có gốc carbonate (EC, EMC). Để ngăn cách giữa hai điện cực và thấm ướt dung dịch điện ly trong các pin ion liti, vật liệu cách điện thường dùng là những màng xốp mỏng có kích thước các lỗ xốp nhỏ hơn $1 \mu\text{m}$, độ dày từ 10 đến $30 \mu\text{m}$ được chế tạo từ vật liệu “*polyolefin*” bởi vì loại vật liệu này có các tính chất cơ học rất tốt, độ ổn định hóa học tốt và giá cả chấp nhận được.
- Vật liệu điện ly dạng gel: là hệ điện ly được tạo ra bằng cách hòa tan muối và dung môi trong polymer với khối lượng phân tử lớn tạo thành gel.
- Vật liệu điện ly dạng polymer: là hệ điện ly dạng rắn với pha dẫn ion được hình thành thông qua sự hòa tan muối liti trong vật liệu polymer có khối lượng phân tử lớn.
- Vật liệu điện ly dạng gốm: là vật liệu vô cơ ở trạng thái rắn có khả năng dẫn ion liti.

Mỗi loại vật liệu điện ly có các ưu điểm khác nhau, nói chung, chúng phải có khả năng dẫn ion Li^+ tốt, độ dẫn điện tử thấp, độ ổn định cao, ít chịu ảnh hưởng của môi trường như độ ẩm, hơi nước, không khí, ...

a/ Muối dẫn chứa ion Li^+ : là thành phần quan trọng quyết định đến độ dẫn điện của hệ điện ly. Để sử dụng trong pin ion liti thì các muối dẫn chứa ion Li^+ cần phải đạt một số yêu cầu đặc biệt, đó là có độ dẫn ion Li^+ tốt, bền trong quá trình điện hóa (đặc biệt là bền khử đối với kim loại Li), bền nhiệt và ít bị ô nhiễm. Để đạt

độ dẫn điện mong muốn ($\geq 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), các muối dẫn phải tan tốt trong dung môi hữu cơ vốn có hằng số điện môi thấp, độ nhớt cao. Trong các dung dịch điện ly lỏng, gel và polymer, muối hay dùng nhất đều là các muối phức đặc biệt như: LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 .

b/ Dung môi: Các dung môi thích hợp cho pin ion liti trước hết phải là dung môi có cực, không phân ly proton, nhưng lại phải có thông số hóa lý giống như nước, đó là có moment lưỡng cực cao, có hằng số điện môi lớn và có độ nhớt nhỏ cũng như khối lượng riêng thấp. Các thông số này quan trọng vì liên quan đến khả năng tan được của các muối dẫn và nhờ vậy cải thiện được độ dẫn của dung môi hữu cơ vốn rất kém. Ngoài ra các dung môi này phải làm việc bền thời gian, không phản ứng với vật liệu điện cực (Li và các vật liệu khác), không được làm giảm độ linh động của ion Li^+ . Các dung môi đã được khảo sát và có ý nghĩa thực tế bao gồm: Propylen Cacbonat (PC), Ethylen Cacbonat (EC), Diethyl Carbonate (DEC), Ethyl Methyl Carbonate (EMC),... Để tăng khả năng dẫn ion liti, dung dịch điện ly có thể sử dụng hỗn hợp gồm các dung môi hữu cơ pha trộn theo một tỉ lệ thích hợp. Chẳng hạn, LiPF_6 với nồng độ 1M hòa tan trong dung môi EC:MA theo tỉ lệ 1:1 sẽ tạo thành dung dịch có độ dẫn ion Li^+ rất cao ($> 10^{-3} \text{ S/cm}$).

c/ Chất điện ly polymer: Ưu điểm của hệ điện ly polymer là có thể tạo thành màng điện ly mỏng với độ dày $25 \div 100 \mu\text{m}$. Những màng này vừa có tính dẫn ion song lại cách điện tử nên có thể đồng thời thay thế lá cách truyền thống trong pin sử dụng chất điện ly lỏng [20, 21, 50, 117]. Điều này cho phép cải thiện đáng kể nội trở của pin. Các hệ polymer khung được chú ý nhiều nhất là: Polyethylenoxit (PEO), Polypropylenoxit (PPO), Polyacrylonitrile (PAN), Polymerthylmethacrylat (PMMA), Polyvinylidene floride (PVDF), ...

1.3.4. Vật liệu nanô cho pin ion liti

Hóa học của vật liệu nanô là rất quan trọng cho các nghiên cứu trong tương lai của pin ion liti nạp lại, ví dụ, điện cực dương nanô LiFePO_4 và hợp kim thiếc-carbon cấu trúc nanô [60, 76, 78, 94]. Các thế hệ tương lai của pin ion liti nạp lại, có thể đạt năng lượng cao hơn, phụ thuộc vào việc sử dụng vật liệu cấu trúc nanô như

là các vật liệu điện cực và chất điện ly, sẽ là một trọng tâm nghiên cứu trong những năm tới. Dưới đây trình bày các ưu điểm và hạn chế của vật liệu cấu trúc nanô dùng cho pin ion liti.

Ưu điểm:

- Chúng cho phép các phản ứng điện cực có thể xảy ra trong khi không thể diễn ra trong cùng vật liệu ở kích thước micro mét, ví dụ: liti tiêm thoát thuận nghịch vào MnO_2 mesoporous-b mà không phá hủy các cấu trúc rutil.
- Kích thước giảm làm tăng đáng kể tỷ lệ tích/thoát liti, vì những khoảng cách cho ion liti vận tải trong các hạt được rút ngắn. Hệ số đặc trưng cho thời gian khuếch tán được cho bởi công thức $t = L^2/D$, trong đó L là chiều dài khuếch tán và D là hệ số khuếch tán.
- Electron vận tải trong các hạt cũng được tăng cường bởi các hạt có kích thước nanô mét, như được mô tả cho các ion liti.
- Diện tích bề mặt của vật liệu cao cho phép diện tích tiếp xúc cao với các chất điện phân và do đó cho phép một thông lượng lithium-ion cao chuyển qua giao diện.
- Đối với các hạt rất nhỏ, các thể hóa học cho các ion lithium và các điện tử có thể bị thay đổi, dẫn đến sự thay đổi của thể điện cực (nhiệt động lực học của phản ứng).

Nhược điểm:

- Các hạt nanô có thể khó khăn hơn để tổng hợp và kích thước của chúng có thể khó kiểm soát.
- Diện tích bề mặt chất điện ly/điện cực cao có thể dẫn đến nhiều phản ứng phụ hơn với chất điện ly, và tiếp xúc liên kết giữa các hạt khó khăn hơn.
- Mật độ của các bột nanô nói chung là ít hơn đối với cùng một vật liệu hình thành từ các hạt có kích thước micromet. Thể tích của điện cực tăng đối với cùng một khối lượng của vật liệu dẫn đến sự giảm mật độ năng lượng theo thể tích.

1.3.5. Sự tạo thành lớp chuyển tiếp điện cực - dung dịch điện ly (SEI)

a/ Tại điện cực dương:

Sự xen vào của ion Liti xảy ra là do sự khử của các thành phần điện phân tại bề mặt điện cực. Phản ứng này được gọi là lớp chuyển tiếp rắn - điện phân (lớp chuyển tiếp không gian) và các phản ứng xảy ra từ các chất điện phân có trạng thái nhiệt động ổn định. Quá trình đó diễn ra liên tục cho đến khi bề mặt điện cực được bao bọc hoàn toàn và độ dày lớp chuyển tiếp xuất hiện ít nhất đủ để tạo ra hiệu ứng xuyên hầm của các điện tử. Các điều kiện mà từ đó pin được tạo thành quyết định các tính chất và độ dày của lớp chuyển tiếp, độ dày của lớp chuyển tiếp có thể thay đổi ($15 \div 900 \text{ \AA}$) trên cùng một điện cực. Sự tạo thành lớp chuyển tiếp ổn định là điều kiện quyết định tới phẩm chất của pin [32, 55]. Tính chất của lớp chuyển tiếp ảnh hưởng đến một số yếu tố quan trọng của pin như trong quá trình sử dụng: độ an toàn, hiện tượng tự phóng, dung lượng pin và việc sử dụng pin ở nhiệt độ thấp cũng như nhiệt độ cao ...

b/ Tại điện cực âm:

Cả vật liệu âm cực và dung dịch điện phân cũng đóng vai trò quyết định tới quá trình tạo thành lớp chuyển tiếp và các tính chất hóa học của chúng. Các phản ứng với các thành phần khác nhau tại các bề mặt điện cực là vô cùng quan trọng trong việc tìm hiểu rõ hơn về sự tạo thành lớp chuyển tiếp và khống chế các tính chất của nó, đồng thời nâng cao phẩm chất của pin [9, 10, 12, 33, 63, 71, 91]. Nếu không có lớp chuyển tiếp, sẽ rất nguy hiểm bởi các phân tử dung môi cũng tham gia vào quá trình điện cực và dẫn tới sự phá hủy cấu trúc graphite (tróc vỏ, bóc lớp...). Lớp chuyển tiếp cũng quyết định nhiệt độ hoạt hóa trong pin, độ an toàn của pin trong quá trình sử dụng và các phẩm chất của pin.

Kết luận chương 1

1. Sự kết hợp giữa vật liệu hữu cơ và vô cơ cấu trúc nano được phân chia thành hai dạng:
 - + Chuyển tiếp dị chất lớp kép (bilayer heterojunction).
 - + Chuyển tiếp dị chất khối (bulk heterojunction)

Nồng độ, hình dạng, kích thước, bản chất hóa học, sự phân bố, chiều dày màng... của các hạt nano vô cơ là các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất và hiệu suất của linh kiện quang điện tử.

2. Các cách để nâng cao hiệu suất phát quang và tuổi thọ cho OLED:
 - Thiết kế các linh kiện đa lớp, ngoài lớp phát quang (EML) còn có các lớp truyền lỗ trống (HTL) và lớp truyền điện tử (ETL).
 - Sử dụng vật liệu lai nano kết hợp giữa các polymer phát quang và các nano tinh thể vô cơ.
3. Việc sử dụng những hạt nano vô cơ có thể đóng vai trò làm những tâm hoạt động quang - điện, tại mặt biên tiếp giáp giữa các hạt nano vô cơ với bán dẫn hữu cơ sẽ xảy ra sự phân tách exciton hình thành các hạt tải điện tại đó, dẫn đến làm tăng hiệu suất chuyển hóa của pin mặt trời lai nano.
4. Pin ion liti có cấu tạo cơ bản bao gồm lớp vật liệu điện ly được kẹp giữa các lớp vật liệu điện cực dương và điện cực âm tạo thành các lớp chuyển tiếp dị chất. Các phản ứng xảy ra tại các bề mặt điện cực là vô cùng quan trọng trong việc tìm hiểu rõ hơn về sự tạo thành lớp chuyển tiếp và khống chế các tính chất điện hóa của nó nhằm nâng cao phẩm chất của pin.

Việc nghiên cứu sâu hơn các tính chất của các loại chuyển tiếp dị chất cấu trúc nano cho phép nâng cao hiểu biết về nhóm vật liệu này. Qua đó có thể cải tiến công nghệ chế tạo nhằm hoàn thiện cấu trúc của vật liệu và linh kiện để nhận được các tính chất mong muốn, nâng cao hiệu suất và hạ giá thành của linh kiện.

Chương 2.

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU CHỨA CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANÔ

2.1. Công nghệ chế tạo và các kỹ thuật phân tích cấu trúc, hình thái học

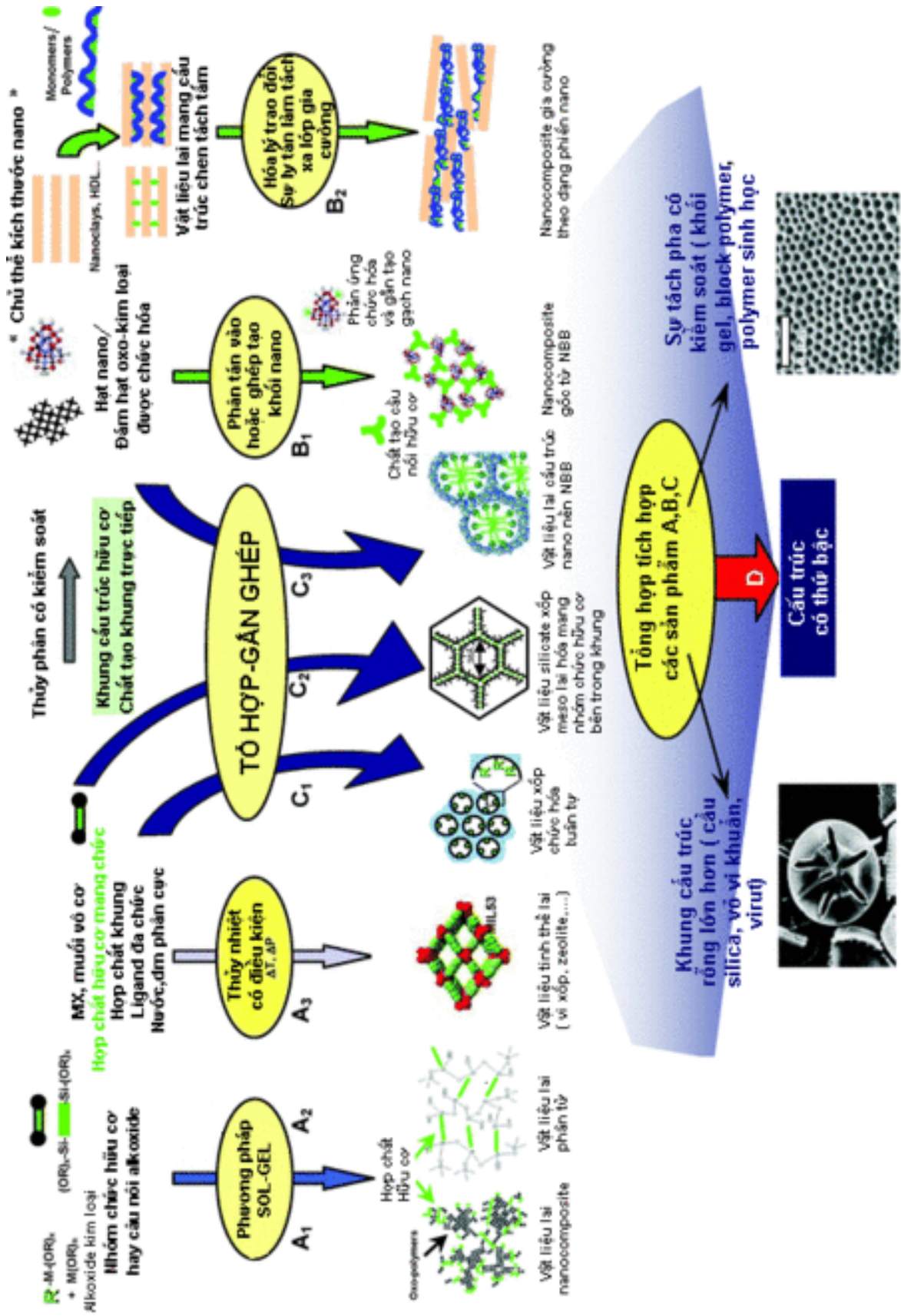
2.1.1. Công nghệ chế tạo vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô

Tùy thuộc vào các mục đích sử dụng, bản chất của biên tiếp xúc dị chất giữa các thành phần hữu cơ và vô cơ mà người ta lựa chọn các phương pháp hóa học phù hợp để chế tạo vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất nanô. Các phương pháp hóa học chính để chế tạo vật liệu loại này được mô tả trên hình 2.1 bao gồm:

a. Phương pháp sol-gel (Phương pháp A): tương ứng với hoá học mềm truyền thống dựa trên các phương pháp bao gồm hóa học sol-gel thông thường và có sử dụng các chất tiền tố cầu nối, đa chức đặc biệt và phương pháp thủy nhiệt.

• *Phương pháp A1:* Bằng phương pháp hóa học sol-gel thông thường, hệ mạng lai vô định hình nhận được thông qua quá trình thủy phân và ngưng tụ alkoxide kim loại biến tính hữu cơ. Dung môi có thể có hoặc không chứa các phân tử hữu cơ đặc biệt, thành phần sinh học, hoặc các polyme đa chức có khả năng lưới hoá, bắt giữ các thành phần vô cơ thông qua các tương tác yếu (liên kết yếu hydro, Van der Waals, tương tác π - π). Ưu điểm của phương pháp này là khá đơn giản và rẻ tiền cho phép chế tạo được các vật liệu lai vô định hình. Những vật liệu này thường trong suốt, dễ định dạng tạo thành màng hoặc tạo mẫu khối. Nhược điểm của phương pháp này là khó kiểm soát kích thước của các hạt phân tán và không đồng nhất về thành phần hoá học.

• *Phương pháp A2:* Sử dụng các chất tiền tố cầu nối chẳng hạn như silsesquioxanes $X_3Si-R'-SiX_3$ (trong đó R' là thành phần hữu cơ, $X = Cl, Br, OR$) để tạo thành vật liệu lai hữu cơ - vô cơ phân tử đồng nhất. Sự kết hợp giữa các thành phần cầu nối hữu cơ của nhóm alkyl hoặc nhân thơm và nhóm ure cho phép tự sắp xếp tốt hơn thông qua việc thiết lập mạng lưới liên kết hydro mạnh và đóng gói hiệu quả thông qua các tương tác π - π hoặc tương tác không ưa nước.



Hình 2.1. Các phương pháp hóa học chính chế tạo vật liệu lai nano [18]

- **Phương pháp A3:** Phương pháp thủy nhiệt trong dung môi có cực (nước, formamide,...) với sự có mặt của các chất tạo khuôn hữu cơ như zeolite. Các vật liệu này có diện tích bề mặt rất lớn (từ 1000 tới 4500 m²g⁻¹). Các hệ mạng lai cơ kim (Metal Organic Framework - MOF) cũng rất có triển vọng ứng dụng làm xúc tác hoặc hấp thụ khí tốt.

b. Phương pháp phân tán - lắp ghép (Phương pháp B): tương ứng với quá trình lắp ghép (**Phương pháp B1**) hoặc phân tán (**Phương pháp B2**) của các khối nanô hoàn toàn xác định (Nano building blocks - NBB), những dạng này có thể bảo toàn được trong sản phẩm cuối cùng. Đây là phương pháp thích hợp để có được sự xác định rõ ràng hơn của thành phần vô cơ (các đám, các hạt nanô hoặc các cấu trúc nanô dạng lớp) có khả năng xen vào các thành phần hữu cơ. Các NBB đó được bao phủ bởi những phối tử có khả năng polyme hoá, hoặc nối qua vùng đệm hữu cơ, như những phân tử telechelic, hoặc polyme hoặc các dendrimer chức năng (hình 2.1). Việc sử dụng loại vật liệu như vậy có một số ưu điểm:

- Chúng thể hiện khả năng phản ứng thấp đối với quá trình thủy phân hoặc trước sự tấn công của các tác nhân nucleophilin hơn là các alkoxide kim loại;
- Các khối nanô có kích thước nanô và đơn phân tán với cấu trúc xác định và hoàn hảo, chúng làm thuận lợi cho việc đặc tính hoá các sản phẩm cuối.

c. Phương pháp tổ hợp - gắn ghép (Phương pháp C): Tương ứng với các quá trình tự lắp ghép.

- **Phương pháp C1:** Khoảng 10 năm gần đây, một phương pháp mới đã được khám phá đó là chế tạo các mạng vô cơ hoặc vật liệu lai từ khuôn là chất hoạt động bề mặt hữu cơ (hình 2.1, **Phương pháp C1**). Phương pháp này thành công ở chỗ là cho phép các nhà khoa học vật liệu có thể điều chỉnh được các bề mặt phân cách vật liệu lai.

- **Phương pháp C2:** là phương pháp tạo khuôn (với chất hoạt động bề mặt) các vật liệu lai xộp sử dụng các chất tiền tố cầu nối silsesquioxanes. Vật liệu lai sẽ được kiểm soát tốt về độ xộp tạo ra cấu trúc meso xộp và có mức độ trật tự cao.

•**Phương pháp C3:** là quá trình tự lắp ghép của các khối nano vào các khuôn mẫu hữu cơ nên có thể điều khiển được giai đoạn lắp ghép.

d. Phương pháp tích hợp (Phương pháp D): cho phép điều khiển việc thiết kế và sắp xếp các vật liệu lai trong phạm vi từ 1 Å đến 500 Å. Gần đây, các phương pháp đúc khuôn micro đã và đang được phát triển, trong đó sử dụng các hiện tượng phân tách pha có kiểm soát, nhỏ giọt nhũ tương hóa, chất tạo khuôn keo hóa,... dẫn đến khả năng kiểm soát được hình dạng vật thể ở kích cỡ micro. Kết hợp với các phương pháp A, B và C ở trên sẽ cho phép tạo thành các vật liệu sắp xếp có thứ bậc về cấu trúc và chức năng.

➔ Trên cơ sở phân tích các phương pháp chế tạo vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất nano và màng mỏng cho các linh kiện quang điện tử (OLED, OSC) và pin ion liti phù hợp với điều kiện trang thiết bị trong Khoa Vật lý kỹ thuật và công nghệ nano (Đại học Công nghệ, ĐHQG HN), Phòng Vật liệu & linh kiện năng lượng và Phòng thí nghiệm trọng điểm (Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam) và một số cơ sở đào tạo khác như Khoa Hóa học (Đại học Rome, Italy), Viện Khoa học Vật liệu (Đại học Nantes, Pháp). Chúng tôi đã lựa chọn chế tạo vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất nano bằng các phương pháp tổng hợp sol-gel (*phương pháp A*) sử dụng các chất tiền tố cầu nối chẳng hạn như polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) để tạo thành vật liệu lai POSS-PF hoặc phân tán các khối nano hoàn toàn xác định (nc-TiO₂, nc-MoO₃, CNTs, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄) vào trong nền thành phần hữu cơ (*phương pháp B*).

2.1.2. Công nghệ chế tạo màng mỏng

Ngày nay có nhiều phương pháp công nghệ khác nhau để chế tạo các vật liệu ở dạng màng mỏng với chiều dày mong muốn, từ kích thước micromét đến vài nanô mét thậm chí có những màng mỏng được chế tạo có chiều dày chỉ cỡ vài chục ăngstrom (cỡ một vài chục lớp nguyên tử). Các phương pháp chế tạo màng mỏng được sử dụng phổ biến hiện nay là: lắng đọng pha hơi vật lý (Physical Vapour Deposition - PVD), lắng đọng pha hơi hoá học (Chemical Vapour Deposition - CVD) và các phương pháp sol-gel, điện hoá, quay phủ li tâm v.v... Tuy nhiên sự lựa

chọn công nghệ thích hợp phụ thuộc vào đối tượng vật liệu quan tâm. Trong điều kiện thực tế ở Việt Nam và trên cơ sở trang thiết bị sẵn có để chế tạo màng mỏng của các lớp chuyển tiếp dị chất hữu cơ - vô cơ cấu trúc nanô chúng tôi sử dụng chủ yếu các phương pháp sau đây:

- Phương pháp quay phủ li tâm
- Phương pháp bốc bay nhiệt
- Phương pháp bốc bay chùm tia điện tử

2.1.2.1. Phương pháp quay phủ li tâm

Trong suốt quá trình quay phủ li tâm, lực li tâm và lưu lượng xuyên tâm của dung môi có tác dụng kéo căng, dàn trải và tán mỏng dung dịch, chống lại lực kết dính của dung dịch và tạo thành màng. Sau khi kết thúc quá trình quay, nhiều ứng dụng đòi hỏi sự xử lý nhiệt hoặc nung đối với lớp màng được trải phủ. Phương pháp quay phủ li tâm có ưu điểm là công nghệ đơn giản, không yêu cầu chân không cao như các phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý. Đặc biệt là với ưu thế giữ được cấu trúc phân tử của các polyme, nên phương pháp này thường được lựa chọn cho việc chế tạo các màng mỏng hữu cơ, ví dụ như các màng mỏng MEH-PPV, PF, PVK,... ứng dụng cho các linh kiện OLED hay OSC.

2.1.2.2. Phương pháp bốc bay nhiệt

Bốc bay chân không sử dụng nguồn nhiệt trực tiếp từ thuyề điện trở để hoá hơi vật chất thành các phân tử (nguyên tử, phân tử hay ion), các phân tử này lắng đọng lên trên bề mặt vật rắn (gọi là đế) được gọi là bốc bay nhiệt. Thông thường phương pháp bốc bay nhiệt được sử dụng để chế tạo các điện cực màng kim loại, các màng mỏng đơn chất. Để chế tạo màng mỏng của các vật liệu hợp chất hoặc nhiều thành phần thì phương pháp này gặp nhiều khó khăn trong việc đảm bảo hợp thức hoá học do mỗi thành phần có nhiệt độ hoá hơi khác nhau.

Các kỹ thuật chế tạo màng mỏng bằng phương pháp bốc bay nhiệt được chúng tôi tiến hành trên hệ thiết bị Ulvac VPC 260 của Khoa Vật lý kỹ thuật và công nghệ nanô (Đại học Công nghệ, ĐHQG HN) hoặc thiết bị tại Phòng Vật liệu & linh kiện năng lượng (Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam).

2.1.2.3. Phương pháp bốc bay chùm tia điện tử

Đặc điểm nổi bật của phương pháp chùm tia điện tử khác với các phương pháp bốc bay nhiệt hay phún xạ catốt là sử dụng năng lượng của chùm điện tử được hội tụ trực tiếp vào vật liệu nguồn nhờ tác dụng của từ trường điều khiển, khi đó vật liệu được hoá hơi rồi lắng đọng lên đế. Ở đây do chùm tia điện tử có năng lượng rất lớn và diện tích hội tụ nhỏ vì vậy vật liệu gần như được hoá hơi tức thì. Chính đặc điểm này cho phép nó có thể tạo được màng mỏng của hầu hết các vật liệu đặc biệt là đối với các vật liệu nhiều thành phần.

Có thể nhận thấy những ưu điểm chính của phương pháp này là:

- Môi trường chế tạo mẫu sạch nhờ có chân không cao từ 10^{-4} - 10^{-7} Torr;
- Độ tinh khiết của màng so với vật liệu gốc được đảm bảo do các phân tử gần như bay hơi tức thời dưới tác dụng nhiệt nhanh của chùm tia điện tử;
- Bốc bay được hầu hết các loại vật liệu vì chùm tia điện tử hội tụ có năng lượng rất lớn;
- Có thể điều chỉnh áp suất, thành phần khí và nhiệt độ đế, cũng như dễ theo dõi quá trình lắng đọng;

Phương pháp này có thể sử dụng rất ít vật liệu gốc (dưới 100 mg) để bốc bay, cho nên trong các trường hợp tiến hành nhiều thực nghiệm để tìm kiếm công nghệ chế tạo vật liệu mới sẽ tiết kiệm đáng kể nguyên vật liệu quý hiếm.

Các kỹ thuật chế tạo màng mỏng bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử (EBD - Electron Beam Deposition) được chúng tôi tiến hành trên hệ thiết bị YHB-74, Phòng Vật liệu & linh kiện năng lượng, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.1.3. Các kỹ thuật phân tích cấu trúc tinh thể và hình thái học

2.1.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng phổ biến nhất để nghiên cứu cấu trúc vật rắn, vì tia X có bước sóng ngắn, nhỏ hơn khoảng cách giữa các nguyên tử trong vật rắn. Khảo sát cấu trúc tinh thể của mẫu bằng nhiễu xạ tia X sẽ góp phần

điều chỉnh chế độ công nghệ chế tạo vật liệu để nhận được cấu trúc tinh thể mong muốn. Các phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện trên thiết bị SIEMENS 5000, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Đối catốt được sử dụng là ống Cu ($K_{\alpha} = 1.5406\text{\AA}$).

2.1.3.2. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)

Đây là phương pháp tốt để nghiên cứu các đặc điểm bề mặt của vật liệu dựa trên nguyên tắc tạo ảnh từ các điện tử phát xạ thứ cấp khi quét một chùm điện tử gia tốc trong điện trường có cường độ lớn và hội tụ thành một điểm lên trên bề mặt của mẫu. Độ phân giải của ảnh SEM phụ thuộc vào khả năng hội tụ của chùm điện tử, chùm tia càng nhỏ độ phân giải càng cao. Ngoài việc nghiên cứu về các đặc trưng bề mặt ảnh SEM còn có thể cho ta các thông tin về hình thái bề mặt của vật liệu và sự phân bố của chúng.

Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (Field Emission Scanning Electron Microscope viết tắt là FE-SEM), là một công cụ cho phép ta có thể quan sát được những cấu trúc có kích thước rất nhỏ. FE-SEM sử dụng nguồn phát xạ trường cung cấp cho ta hình ảnh rõ nét hơn và ít bị méo mó do tĩnh điện. Với thiết bị S-4800 của hãng Hitachi, Nhật bản tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam mà chúng tôi sử dụng thì kích thước có thể quan sát được có độ phân giải là 2 nm.

2.1.3.3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Phổ kế hồng ngoại (IR) trong phòng thí nghiệm thường dùng loại quét dải sóng từ 2,5 μm đến 25 μm tức là từ 4000 cm^{-1} đến 400 cm^{-1} . Trước đây dùng phổ kế hồng ngoại tán sắc còn hiện nay hầu hết là phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), việc điều khiển máy và xử lý tín hiệu đều qua máy tính nhờ các chương trình phần mềm. Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) đóng vai trò quan trọng trong việc xác định định tính cũng như định lượng của các nhóm liên kết trong mạch phân tử hợp chất hữu cơ hay vật liệu lai bằng các đặc trưng của những bước sóng và cường độ đỉnh hấp thụ. Sự dịch chuyển tần số đặc trưng và thay đổi cường độ hấp thụ phản ánh các quá trình tương tác làm mất đi hoặc hình

thành liên kết mới. Các phép đo quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được chúng tôi thực hiện trên thiết bị Bruker Vertex 70, tại Viện Vật liệu Nantes - IMN, Trường Đại học Nantes, Pháp.

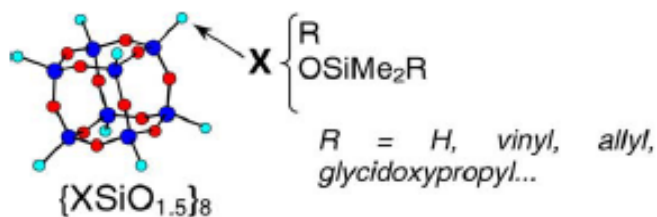
2.1.3.4. Phổ tán xạ Raman

Tương tự phổ hồng ngoại, phổ tán xạ Raman liên quan tới chuyển động dao động và quay của phân tử. Tuy vậy, do quy tắc chọn lọc trong phổ Raman và trong phổ hồng ngoại là khác nhau. Do đó, những thông tin nhận được từ phổ Raman thường bổ sung cho những thông tin nhận được từ phổ hồng ngoại và cung cấp cho ta nhiều dữ kiện để khảo sát cấu trúc phân tử. Đây là phương pháp cho ta thấy được các đặc điểm vi cấu trúc của vật liệu nghiên cứu, mối liên kết hoá học giữa các nguyên tử trong phân tử của vật liệu. Ưu điểm của phương pháp này là có thể đo mẫu ở dạng bột hoặc dạng màng mỏng với lượng mẫu nhỏ. Với quang phổ Raman từ những đặc trưng peak tán xạ, ta có thể lý giải cấu trúc phân tử của vật liệu cần nghiên cứu, so sánh sự thay đổi trong cấu trúc vật liệu khi kết hợp hai thành phần vô cơ và hữu cơ để tạo thành vật liệu lai. Các phép đo tán xạ Raman được chúng tôi thực hiện trên thiết bị LABRAM (Jobin-Yvon, Pháp), Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam hoặc hệ thiết bị Bruker RFS 100, Viện Vật liệu Nantes - IMN, Trường Đại học Nantes, Pháp.

2.2. Thực nghiệm chế tạo và khảo sát cấu trúc của vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất nanô ứng dụng cho các linh kiện quang điện tử

2.2.1. Chế tạo và khảo sát cấu trúc của vật liệu POSS-PF

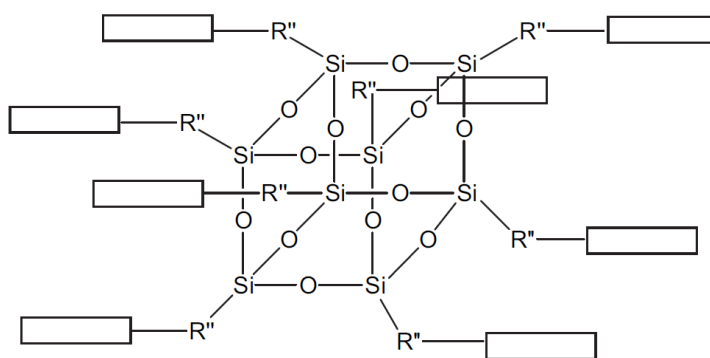
Chất tiền tố cầu nối polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) với công thức chung $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ được chúng tôi sử dụng để tạo thành vật liệu lai hữu cơ - vô cơ phân tử đồng nhất. Sự kết hợp giữa các thành phần cầu nối hữu cơ của nhóm alkyl hoặc nhân thơm cho phép tự sắp xếp tốt hơn thông qua việc thiết lập mạng lưới liên kết hydro mạnh và đóng gói hiệu quả thông qua các tương tác π - π hoặc tương tác không ưa nước [4, 79, 97, 110]. Thông thường sự có mặt của POSS trong các vật liệu lai sẽ làm gia tăng độ bền cơ nhiệt của vật liệu.



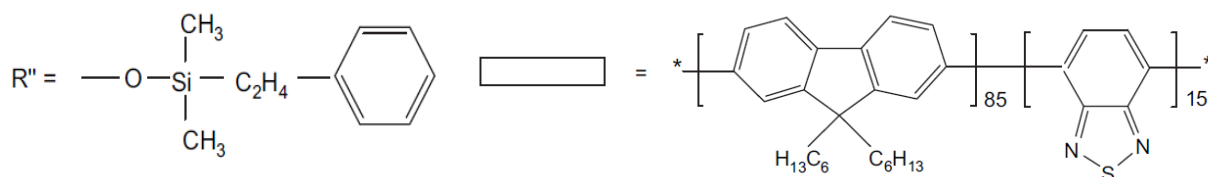
Hình 2.2. Công thức cấu tạo của POSS [18, 88].

•Quy trình chế tạo vật liệu POSS-PF:

Phần lõi POSS được trộn vào polyme polyfluorene PF (tỉ lệ 4% theo khối lượng) trong quá trình chưng cất hồi lưu ở 85°C trong 48 giờ. Tỉ lệ này được cho là có thể làm tăng khả năng phát quang của linh kiện mà không làm giảm đáng kể cường độ dòng. Sau đó, 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-ylbenzene được thêm vào như là tác nhân bọc vỏ cho vật liệu lai và tiếp tục chưng cất hồi lưu ở 70°C trong 24 giờ. Vật liệu lai POSS-PF nhận được sau khi đổ dung dịch này vào dung môi methanol và lọc lấy kết tủa. POSS-PF được tinh chế bằng cách hòa tan vào dung môi THF rồi tái kết tinh từ dung dịch methanol 2 lần. Bột POSS-PF được sấy khô trong chân không ở 60°C trong 24 giờ. Công thức cấu tạo của POSS-PF được chúng tôi mô phỏng trong hình 2.3 dưới đây.



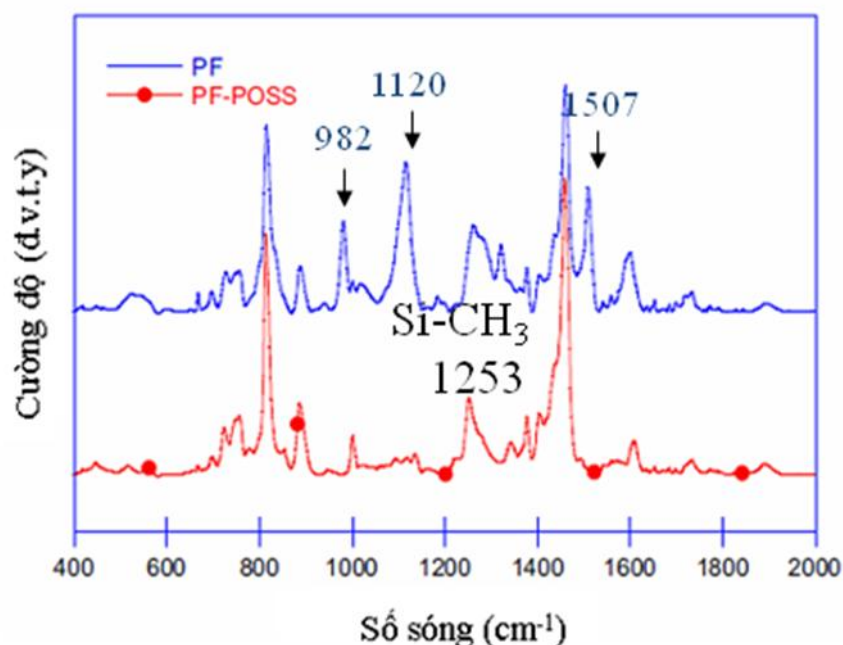
trong đó:



Hình 2.3. Công thức cấu tạo của POSS-PF.

•Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) của màng mỏng PF thuần nhất và vật liệu lai POSS-PF được nghiên cứu để phân tích cấu trúc phân tử vật liệu lai POSS-PF (hình 2.4).



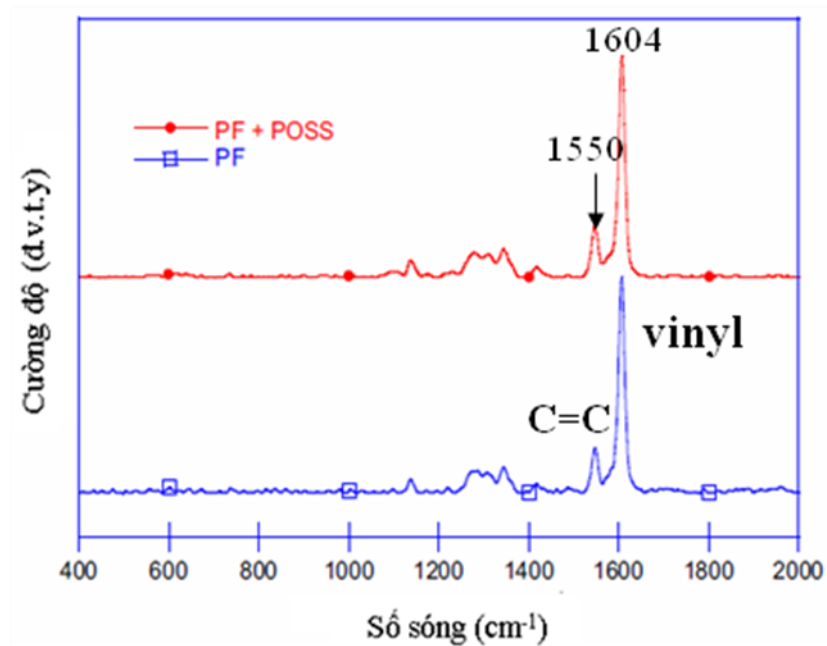
Hình 2.4. Phổ FT-IR của màng mỏng PF và POSS-PF.

Các đám hấp thụ của thành phần polyme được quan sát thấy với cường độ mạnh và che lấp các đám hấp thụ của thành phần POSS đặc trưng ở 2250 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị của liên kết Si-H, 1120 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị của liên kết Si-O-Si và 860 cm^{-1} ứng với dao động biến dạng (dao động uốn) của liên kết Si-H [83]. Các đám hấp thụ Si-O-Si và Si-C thường nằm trong khoảng $1000\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ và tại 1074 cm^{-1} đã không quan sát thấy. Mặt khác, chúng tôi đã quan sát thấy đám hấp thụ Si-CH₃ tại 1253 cm^{-1} , điều đó chứng tỏ rằng POSS-PF được liên kết với nhau thông qua các nhóm methyl [2].

Có một điểm đáng chú ý rằng có sự suy giảm cường độ đáng kể của các đám hấp thụ tại 982 , 1120 và 1507 cm^{-1} đối với mẫu màng vật liệu lai POSS-PF. Những thay đổi này được cho là do các dao động của benzothiadiazole bị ngăn cản bởi các khối POSS [67].

•Phổ tán xạ Raman của vật liệu lai POSS-PF

Phổ tán xạ Raman của màng mỏng PF và POSS-PF (hình 2.5) được nghiên cứu để bổ sung cho các phân tích từ phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR). Các quan sát cho thấy ở cả 2 mẫu đều chỉ có các đám dao động của polyme. Với các so sánh cả về hình dạng và vị trí của các đám dao động đó trong cả 2 mẫu PF và POSS-PF cho thấy cấu trúc phân tử của polyme PF không có sự thay đổi nào đáng kể khi kết hợp với POSS. Đặc biệt, tại 2 vùng 1550 cm^{-1} (đặc trưng cho dao động của liên kết đôi C=C) và 1604 cm^{-1} (đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm vinyl) không bị thay đổi đối với mẫu màng POSS-PF chứng tỏ rằng các chuỗi polyme không bị chia cắt bởi POSS [100].



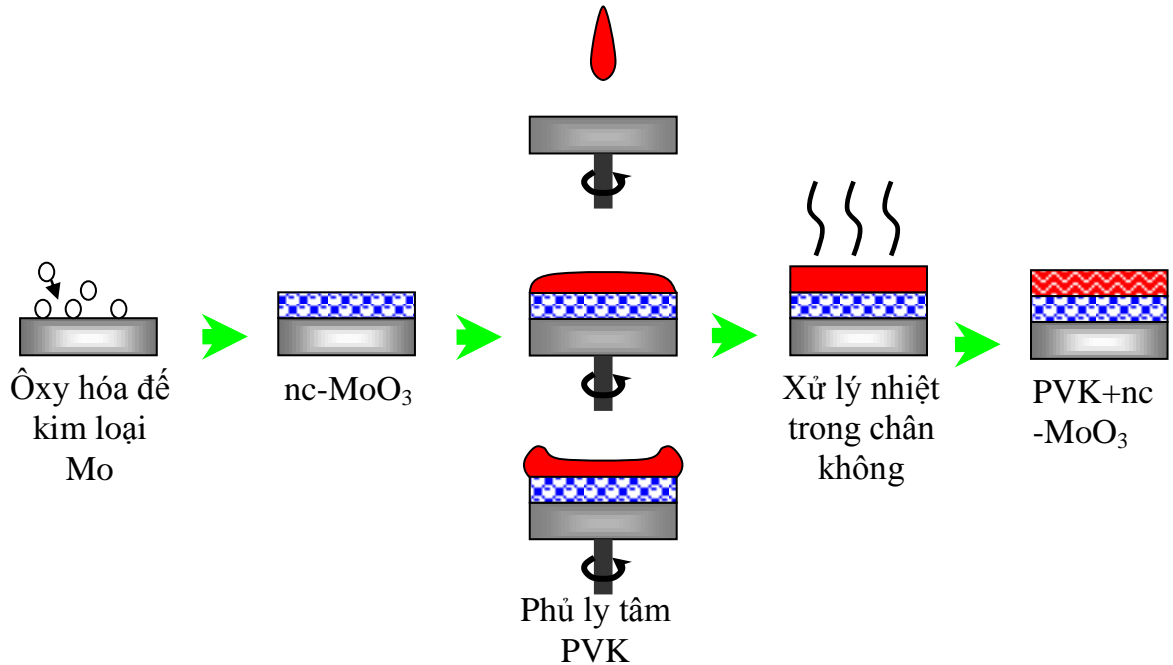
Hình 2.5. Phổ Raman của màng mỏng PF và POSS-PF.

2.2.2. Chế tạo và khảo sát cấu trúc vật liệu PVK+nc-MoO₃

•Quy trình chế tạo vật liệu PVK+nc-MoO₃ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép:

Để chế tạo vật liệu PVK+nc-MoO₃ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép chúng tôi thực hiện các bước như sau (hình 2.6): trước tiên cần chế tạo lớp màng MoO₃ cấu trúc nanô trên đế kim loại Mo tinh khiết, sau đó quay phủ ly tâm lớp

polymer PVK lên trên kết hợp xử lý nhiệt trong chân không ta sẽ thu được lớp vật liệu lai PVK+nc-MoO₃ (k là PNM) chuyển tiếp dị chất lớp kép.



Hình 2.6. Quy trình chế tạo vật liệu PVK+nc-MoO₃ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép

(1) Chế tạo màng MoO₃ cấu trúc nano:

Xử lý để kim loại Mo tinh khiết: Vật liệu làm để được sử dụng là mảnh kim loại Mo tinh khiết (độ sạch 4N) kích thước 1 x 1 cm². Để Mo được ngâm trong dung dịch KOH đặc để tẩy sạch bề mặt, sau đó đánh bóng bằng bột kim cương nhân tạo kích thước hạt mịn cỡ 1,5 μm. Sau đó để được rửa bằng cách rung siêu âm 10 phút trong nước khử ion, 10 phút trong dung môi axeton, sấy khô, cuối cùng xử lý bằng kỹ thuật phóng điện lạnh.

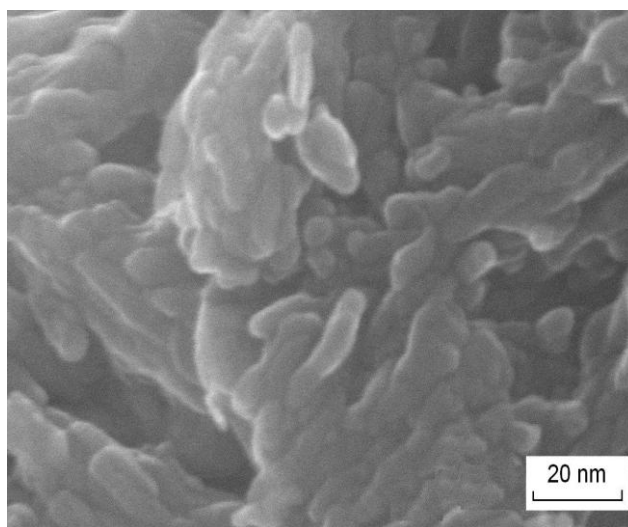
Ôxy hóa nhiệt tạo thành màng MoO₃ cấu trúc nano: Vật liệu màng MoO₃ được chế tạo trên đế Mo đã được xử lý như mô tả ở phần trên bằng phương pháp ủ nhiệt trong môi trường ôxy sạch, tại các nhiệt độ khác nhau như 300°C, 450°C, 600°C trong 2 giờ và 800°C trong 30 phút. Kết quả khảo sát hình thái học cho thấy, khi ủ ở nhiệt độ 600°C và 800°C thì bề mặt màng ôxy hóa không đồng đều, kém bám dính lên trên Mo, độ xốp vĩ mô cao. Còn khi ủ ở nhiệt độ 300°C thì tốc độ mọc

màng quá chậm, màng không hình thành dưới dạng cấu trúc nanô. Mẫu ôxy hóa tại 450° cho kết quả tốt hơn cả: màng nhận được có bề mặt tương đối đồng đều, mịn và có màu đen xám.

(2) Chế tạo vật liệu PVK+nc-MoO₃ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép (bilayer heterojunction):

PVK được hòa tan trong cloroform theo tỷ lệ trọng lượng WR = 0,35. Dung dịch này được phủ ly tâm lên trên lớp màng MoO₃ ôxy hóa nhiệt vừa chế tạo được. Sau khi để khô trong khoảng 15 phút, mẫu được cho vào lò chân không ủ nhiệt dưới áp suất 1x10⁻³ Torr tại nhiệt độ 100°C trong 1 giờ nhằm loại bỏ hết dung môi và kết dính 2 lớp vật liệu với nhau. Mẫu màng vật liệu PVK+nc-MoO₃ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép được ký hiệu là PNM. Để đo đặc tuyến IV, một số mẫu được tạo điện cực nhôm lên trên cùng bằng phương pháp bốc bay nhiệt.

•Hình thái học của màng nc-MoO₃

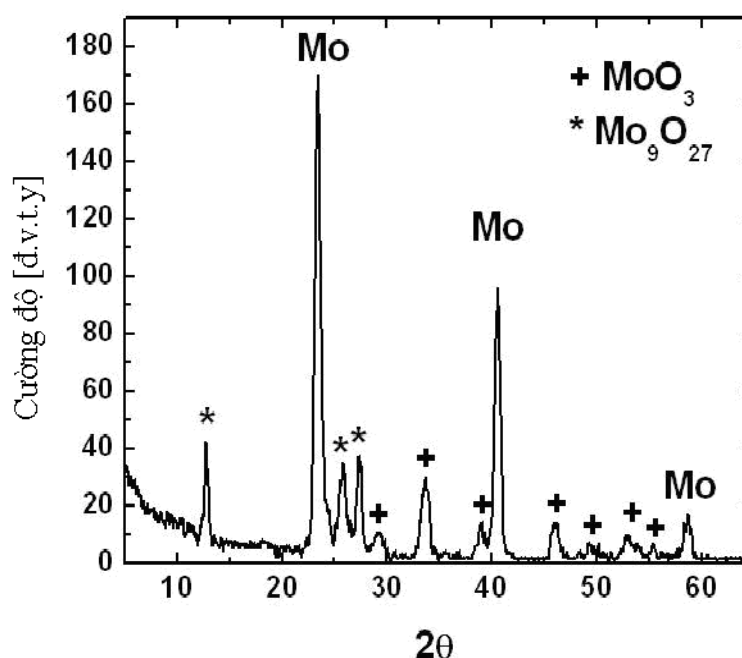


Hình 2.7. Ảnh SEM của vật liệu màng MoO₃ chế tạo theo phương pháp ôxy hóa nhiệt ở 450°C.

Phân tích ảnh SEM cho thấy, bề mặt kim loại Mo dùng làm đế có độ gồ ghề cỡ 1-2 μm. Sau khi ôxy hóa nhiệt, ở thước đo micro-mét, bề mặt mẫu trở nên mịn hơn rất nhiều. Khi tăng độ phóng đại lên thước đo nanô-mét, bề mặt của màng thể hiện cấu trúc xốp rất rõ ràng (hình 2.7), các hạt có hình hạt đậu.

•Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng nc-MoO₃

Trên hình 2.8 là giản đồ nhiễu xạ tia X của màng ôxy hóa nhiệt. Trong số 11 đỉnh nhiễu xạ có đến 7 đỉnh thuộc mạng tinh thể lục giác MoO₃, còn lại 4 đỉnh thuộc tinh thể Mo. Các đỉnh MoO₃ có bề rộng vạch tại nửa chiều cao của đỉnh (gọi tắt là bề rộng bán vạch - BRBV) lớn hơn so với các đỉnh Mo. Như vậy, lớp ôxy hóa được hình thành hỗn hợp hai loại vật liệu, trong đó xen giữa các tinh thể MoO₃ cấu trúc nanô là các tinh thể kim loại Mo.



Hình 2.8. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu màng MoO₃ chế tạo theo phương pháp ủ nhiệt tại 450°C.

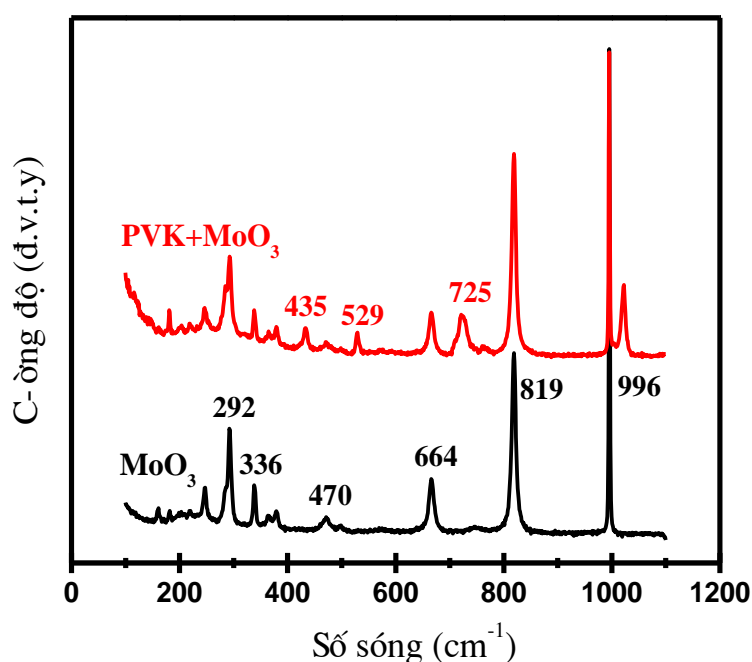
Để tính kích thước hạt, d , chúng tôi sử dụng công thức công thức Scherrer:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

trong đó: λ là bước sóng tia X phát ra từ cực đối Cu, có giá trị bằng 0,1504 nm, θ là góc nhiễu xạ và β là giá trị BRBV tính theo radian.

Thay các giá trị thực nghiệm vào công thức trên, kích thước của các hạt nanô tinh thể MoO₃ định hướng (020) và (110) tính được, tương ứng là 17 nm và 12 nm.

•Phổ Raman của vật liệu PVK+nc-MoO₃



Hình 2.9. Phổ Raman của vật liệu màng PVK+nc-MoO₃

Phổ tán xạ Raman của màng mỏng MoO₃ và vật liệu màng PVK+nc-MoO₃ được nghiên cứu để phân tích cấu trúc phân tử vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất lớp kép PVK+nc-MoO₃ (hình 2.9). Các đám dao động đặc trưng của vật liệu vô cơ MoO₃ là (292, 336, 470, 664, 819, 996 cm⁻¹) [92] và các đám dao động đặc trưng của vật liệu PVK là (435, 529, 725, 1022 cm⁻¹) [6] đều được quan sát thấy trong phổ tán xạ Raman của vật liệu màng PVK+nc-MoO₃ và không có đỉnh đặc trưng nào khác ngoài các đỉnh của PVK và MoO₃. Điều đó chứng tỏ vật liệu PVK đã bao phủ một lớp rất mỏng lên trên vật liệu vô cơ MoO₃ tạo thành tổ hợp polymer và ôxít vô cơ trong đó các hạt nanô ôxít được bao bọc bởi polymer. Cấu trúc này tạo ra các biên tiếp xúc vô cơ/hữu cơ, mật độ biên tiếp xúc càng lớn thì cường độ quang huỳnh quang của tổ hợp đạt giá trị càng cao.

2.2.3. Chế tạo và khảo sát cấu trúc vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂

2.2.3.1. Chế tạo vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối

Vật liệu điện huỳnh quang MEH-PPV (tên viết tắt của Poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]) dạng bột khô được cung cấp bởi

Phòng thí nghiệm Vật lý tinh thể, Viện Vật liệu Nantes - IMN (CNRS, Pháp). Ưu điểm lớn nhất của vật liệu này là dễ hoà tan trong các dung môi hữu cơ và quá trình chế tạo thành màng mỏng từ dung dịch không cần xử lý nhiệt. Ngoài ra, MEH-PPV có bước sóng ánh sáng phát ra là ($\lambda_{em} = 590$ nm) nằm trong vùng độ nhạy mắt người. Do đó chúng có khả năng ứng dụng tốt trong các thiết bị hiển thị OLED.

• Quy trình chế tạo vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối

Bột MEH-PPV được hòa tan vào trong dung môi chloroform thành dung dịch với tỷ lệ là 2 mg MEH-PPV trong 1 ml cloroform bằng cách khuấy từ và rung siêu âm trong 5 giờ. Vật liệu lai MEH-PPV+nc-TiO₂ nhận được bằng cách phân tán bột nano TiO₂ kích thước 5 nm (Aldrich, USA) với các tỉ lệ khác nhau (10, 25 và 50% theo khối lượng so với MEH-PPV) trong dung dịch MEH-PPV bằng phương pháp rung siêu âm và khuấy từ trong 5 giờ.

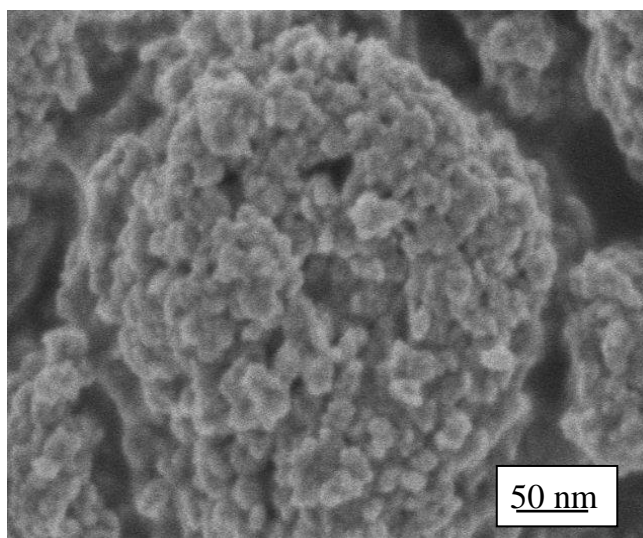
Sau đó dung dịch này được phủ ly tâm lên trên đế ITO/thủy tinh. Chế độ quay phủ ly tâm như sau:

- Thời gian chờ: 120 giây,
- Thời gian tăng tốc: 20 giây,
- Tốc độ quay: 1500 vòng/phút,
- Thời gian quay: 60 giây,

Sau khi để khô trong khoảng 15 phút, mẫu được cho vào lò chân không ủ nhiệt dưới áp suất 1×10^{-3} Torr tại nhiệt độ 100°C trong 1 giờ nhằm loại bỏ hết dung môi và kết dính 2 lớp vật liệu với nhau.

• Nghiên cứu cấu trúc, hình thái học vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối

Phân tích ảnh FE-SEM của màng mỏng MEH-PPV và MEH-PPV+nc-TiO₂ được bao phủ lên đế thủy tinh ta thấy có bề mặt mịn, độ đồng đều cao và bám dính tốt lên đế. Trên hình 2.10 là ảnh FE-SEM của màng mỏng vật liệu lai MEH-PPV+nc-TiO₂ (tỉ lệ 50% về khối lượng) với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối (bulk heterojunction).



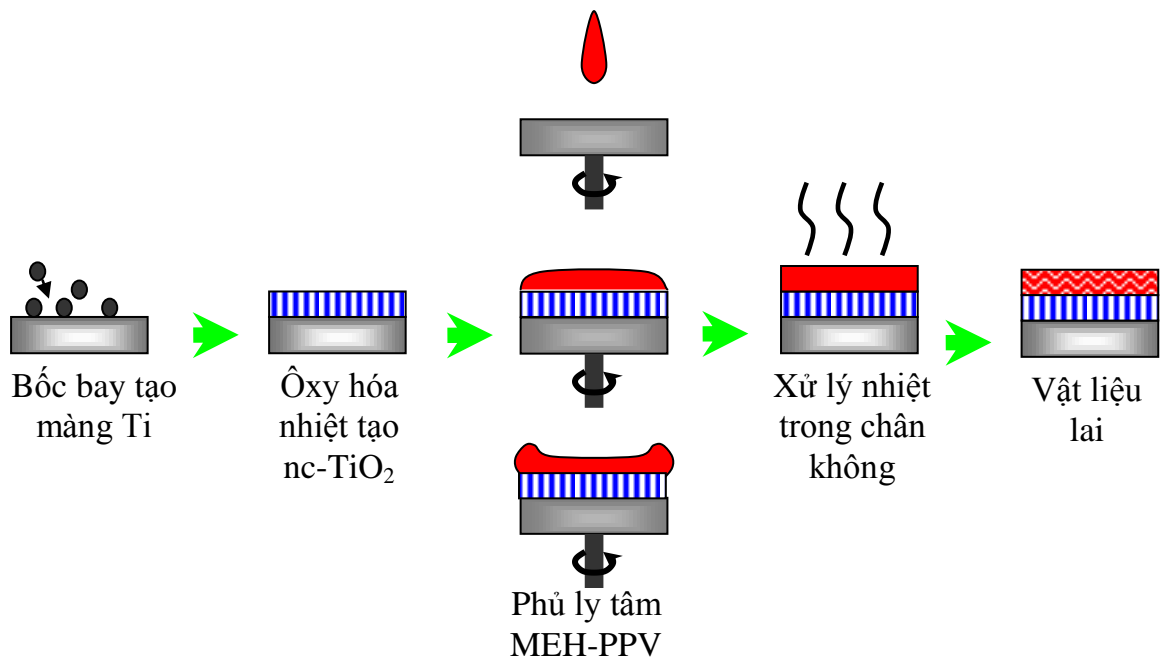
Hình 2.10. Ảnh FE-SEM của màng mỏng MEH-PPV+nc-TiO₂ chuyển tiếp dị chất khối.

Ở thang đo nanô-mét, ta quan sát thấy các hạt nanô TiO₂ có kích thước đồng đều được bao phủ trong MEH-PPV và có xu hướng tụ đám khi tỉ lệ của nc-TiO₂ càng tăng. Với trường hợp vật liệu lai MEH-PPV+nc-TiO₂ có tỉ lệ thành phần nc-TiO₂ lớn nhất (50% về khối lượng) ta thấy xuất hiện một vài đám hạt nanô kích thước khá lớn làm tăng độ nhám của màng.

2.2.3.2. Chế tạo vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép (bilayer heterojunction)

•Quy trình chế tạo vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép:

Các bước chế tạo vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép được thực hiện như sau (hình 2.11):



Hình 2.11. Quy trình chế tạo vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép

(1) Chế tạo màng TiO₂ cấu trúc nano:

Màng TiO₂ cấu trúc nano được chế tạo theo phương pháp ôxi hóa nhiệt từ kim loại Ti gồm hai công đoạn.

- Trước tiên màng titan kim loại được lắng đọng trên các đế bằng kỹ thuật bốc bay chùm tia điện tử (EBD – Electron Beam Deposition) trên hệ thiết bị YHB-74. Trong trường hợp này đế được sử dụng là Si và thủy tinh quang học có phủ màng dẫn điện trong suốt ITO. Các đế được làm sạch bằng cách rung siêu âm lần lượt trong cồn, acetôn và nước khử ion mỗi lần 10 phút, sau đó được xử lý tiếp bằng kỹ thuật phóng điện trong khí kềm trước khi tiến hành lắng đọng tạo màng. Quá trình bốc bay tạo màng Ti được thực hiện trong buồng chân không với áp suất $P \sim 10^{-5}$ torr, năng lượng của chùm điện tử ≈ 6 keV, tốc độ bốc bay được khống chế khoảng 500 nm/h, chiều dày màng được khống chế vào khoảng 500 nm bằng việc sử dụng thiết bị đo chiều dày dùng dao động thạch anh.

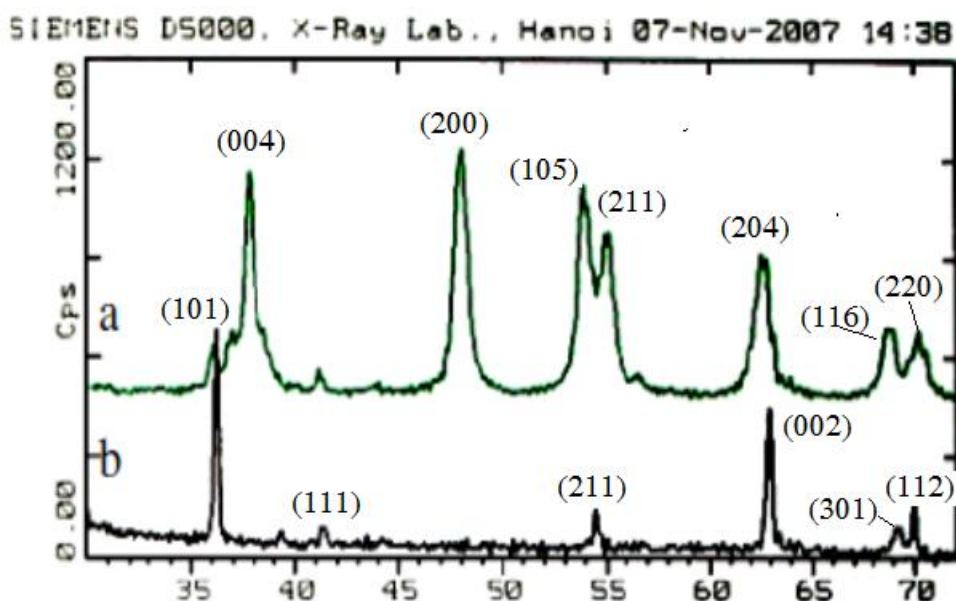
- Tiếp theo màng Ti kim loại được đưa vào ủ nhiệt trong không khí ở các nhiệt độ khác nhau là 300°C, 450°C, 750°C trong 8 giờ nhằm oxy hóa lớp màng Ti thành lớp màng ôxít TiO₂.

(2) Chế tạo vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép (bilayer heterojunction):

Bột MEH-PPV được hòa tan vào trong dung môi chloroform với tỷ lệ là 2 mg MEH-PPV trong 1 ml cloroform bằng cách khuấy từ và rung siêu âm tạo thành dung dịch đồng nhất. Dung dịch này được phủ ly tâm lên trên lớp màng TiO₂ oxy hóa nhiệt vừa chế tạo được. Sau khi để khô trong khoảng 15 phút, mẫu được cho vào lò chân không ủ nhiệt dưới áp suất 1×10^{-3} Torr tại nhiệt độ 100°C trong 1 giờ nhằm loại bỏ hết dung môi và kết dính 2 lớp vật liệu với nhau.

•Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng nc-TiO₂

Trên hình 2.12 là giản đồ nhiễu xạ tia X của màng TiO₂ nhận được sau khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau. Có thể nhận thấy rằng tại nhiệt độ ủ ở 450°C màng TiO₂ tồn tại ở pha anatase và có tồn tại một phần nhỏ pha Rutil. Độ rộng của vạch phổ là khá lớn, điều này cho thấy màng nhận được có cấu trúc nanô. Đối với màng ủ tại 750°C, màng TiO₂ chuyển hoàn toàn sang pha rutil và các vạch phổ bị thu hẹp lại. Rõ ràng là khi tăng nhiệt độ ủ quá trình kết tinh tốt hơn dẫn đến làm tăng kích thước hạt và màng TiO₂ chuyển dần từ pha anatase sang rutil, tại 750°C màng chỉ còn lại duy nhất pha rutil.

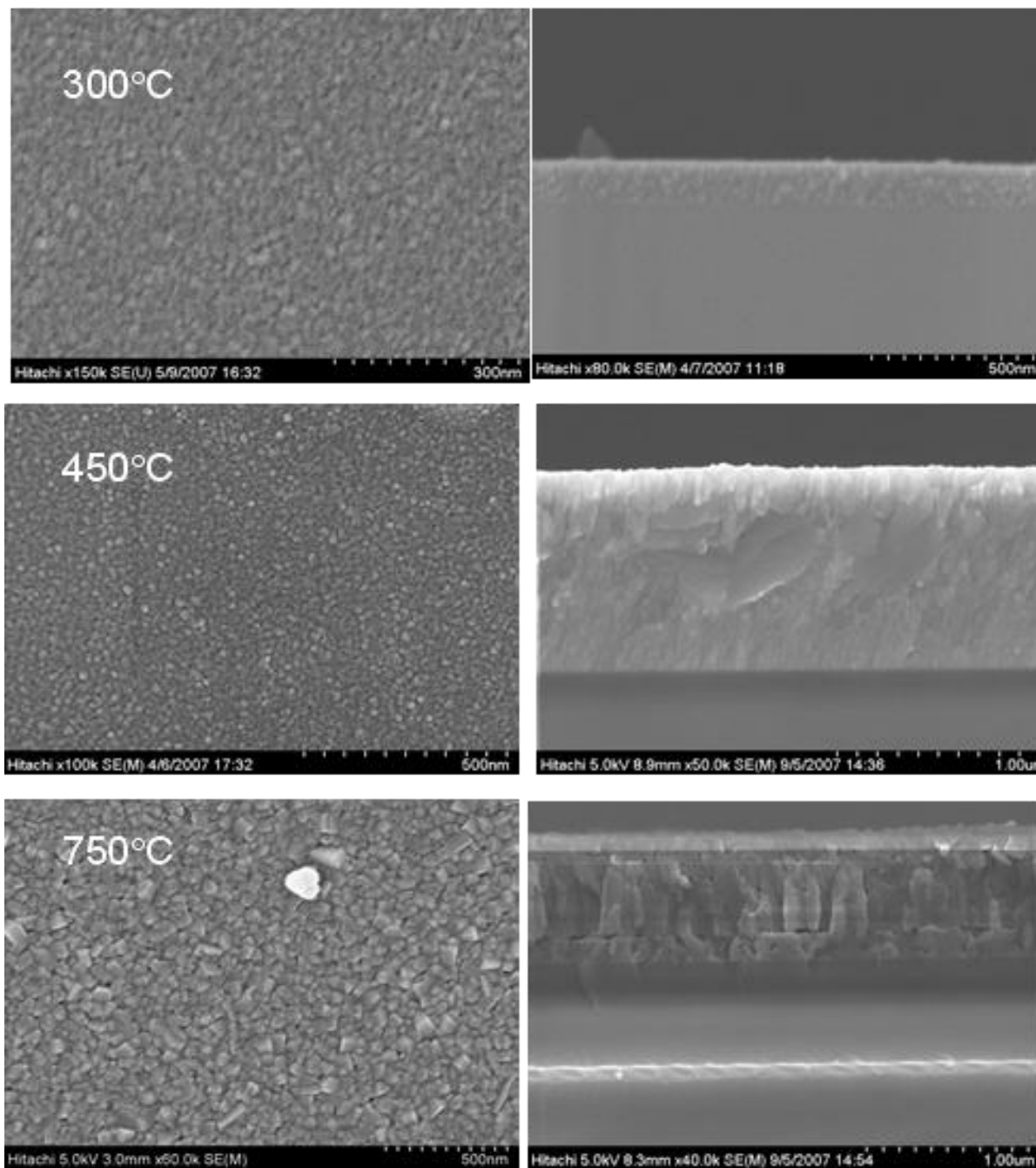


Hình 2.12. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của màng TiO_2 nhận được sau khi ủ ở các nhiệt độ 450°C (a) và 750°C (b)

•Hình thái học của màng nc- TiO_2

Trên hình 2.13 là ảnh FE-SEM bề mặt (a) và mặt cắt (b) của màng TiO_2 theo các nhiệt độ ủ khác nhau. Dễ dàng thấy rằng tại nhiệt độ ủ thấp (300°C), ảnh bề mặt và mặt cắt cho thấy màng có cấu trúc hạt với kích thước đồng đều và vào khoảng dưới 10 nm. Ở nhiệt độ ủ ở 450°C bề mặt màng gồm các hạt có cùng hình dạng và kích thước được phân bố đều trên toàn bộ màng. Kích thước của các hạt vào khoảng $15 \div 30$ nm. Trong khi đó trên ảnh mặt cắt của màng cho thấy các hạt được kéo dài từ bề mặt mẫu vào sâu trong màng, chiều dài của chúng vào khoảng $100 \div 300$ nm. Các sợi TiO_2 này xấp xỉ song song với nhau và vuông góc với bề mặt đế. Khi nhiệt độ ủ tăng lên đến 750°C cả ảnh bề mặt cũng như mặt cắt đều cho thấy có sự lớn lên rõ rệt của kích thước hạt và chiều dài của các hạt chiếm hết chiều dày của màng và độ rộng của chúng vào khoảng $50 \div 100$ nm. điều này hoàn toàn phù hợp với các kết quả từ phân tích cấu trúc của màng khi tăng nhiệt độ ủ tới 750°C các vạch phổ bị thu rất hẹp. Như vậy có thể thấy nhiệt độ ủ ở 450°C là rất thích hợp cho quá trình phát triển của màng ôxit TiO_2 có cấu trúc sợi nanô từ màng Ti kim loại.

Kích thước của các sợi có đường kính $\phi = 15 \div 30$ nm và chiều dài có thể đạt tới vài trăm nanô mét.

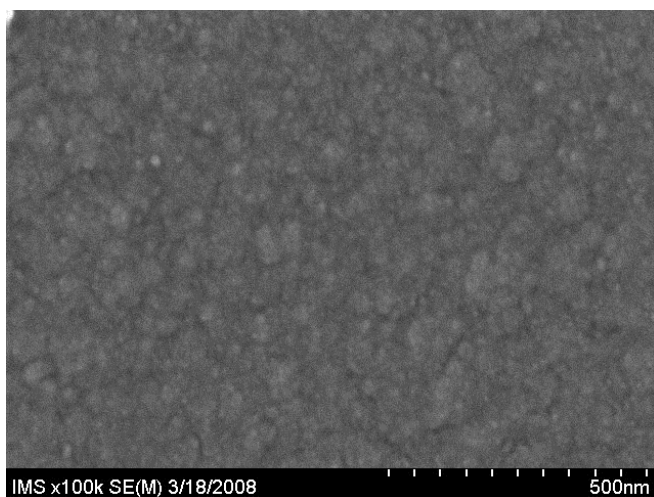


(a)

(b)

Hình 2.13. Ảnh FE-SEM bề mặt (a) và mặt cắt (b) của màng TiO_2 theo các nhiệt độ ủ khác nhau (300°C , 450°C và 750°C).

•Nghiên cứu cấu trúc, hình thái học vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép



Hình 2.14. Ảnh FE-SEM bề mặt của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép

Sau khi khảo sát các quá trình phát triển của màng ôxit TiO₂ chúng tôi nhận thấy nhiệt độ ủ ở 450°C là rất thích hợp cho có cấu trúc sợi nano từ màng Ti kim loại. Kích thước của các sợi có đường kính $\phi = 15 \div 30$ nm và chiều dài có thể đạt tới vài trăm nanô mét. Do đó, trong các quá trình tiếp theo, chúng tôi chỉ sử dụng màng ôxit TiO₂ ủ ở nhiệt độ 450°C để chế tạo và nghiên cứu tính chất của vật liệu và linh kiện MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép.

Phân tích ảnh FE-SEM của màng mỏng vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép (hình 2.14) ta thấy có bề mặt mịn, độ đồng đều cao và bám dính tốt lên đế. Ở thang đo nanô-mét, ta quan sát thấy các sợi nano TiO₂ có kích thước đồng đều được bao phủ trong polymer MEH-PPV.

2.2.4. Chế tạo và khảo sát cấu trúc vật liệu MEH-PPV+CNTs

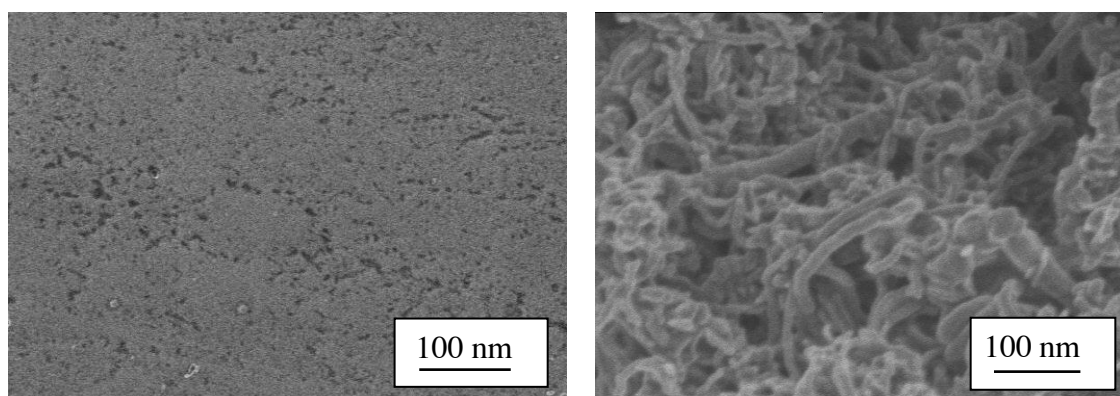
•Quy trình chế tạo vật liệu MEH-PPV+CNTs với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối:

Vật liệu ống nano cacbon (CNTs) được chế tạo theo phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) ở 800°C từ hỗn hợp khí ban đầu C₂H₂, H₂ và N₂ do Phòng

thí nghiệm Vật liệu cacbon nano, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam cung cấp. Vật liệu có cấu trúc ống nano cacbon đa tường, đường kính ống khoảng 5 nm, độ dài cỡ 1 μm , độ dẫn nhiệt rất lớn khoảng 2000 W/mK. Qua các tài liệu tham khảo [46, 62, 118] thì độ dẫn của vật liệu ống nano cacbon đa tường vào khoảng 20 ÷ 200 S/m.

Bột MEH-PPV được hòa tan vào trong dung môi chloroform thành dung dịch với tỷ lệ là 2 mg MEH-PPV trong 1 ml chloroform bằng cách khuấy từ và rung siêu âm trong 5 giờ. Vật liệu lai MEH-PPV+CNTs nhận được bằng cách phân tán bột CNTs với các tỉ lệ khác nhau (10, 25 và 50% theo khối lượng) trong dung dịch MEH-PPV bằng cách khuấy từ và rung siêu âm trong 5 giờ.

•Hình thái học của màng MEH-PPV+CNTs



(a)

(b)

Hình 2.15. Ảnh FE-SEM của màng MEH-PPV (a) và màng lai MEH-PPV+CNTs tỉ lệ 50% theo khối lượng kiểu chuyển tiếp hỗn hợp khối (b).

Phân tích ảnh FE-SEM của màng mỏng MEH-PPV (hình 2.15(a)) được bao phủ lên để thủy tinh ta thấy có bề mặt mịn, độ đồng đều cao và bám dính tốt lên đế. Quan sát ảnh FE-SEM của màng mỏng vật liệu lai MEH-PPV+CNTs các tỉ lệ khác nhau (10, 25 và 50% theo khối lượng) ở thang đo nano-mét, ta thấy các ống nano có kích thước đường kính ống cỡ 10-20 nm, độ dài 1 - 2 μm được bao phủ trong MEH-PPV, tương đối đồng đều và có xu hướng tụ đám khi tỉ lệ của CNTs càng tăng. Hình 2.15(b) biểu diễn ảnh FE-SEM của màng mỏng vật liệu lai MEH-PPV+CNTs tỉ lệ 50% theo khối lượng.

2.3. Thực nghiệm chế tạo và khảo sát cấu trúc vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ứng dụng cho pin ion Liti

2.3.1. Thực nghiệm chế tạo vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Vật liệu điện cực dương spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ có thể được chế tạo theo nhiều phương pháp khác nhau như quay phủ ly tâm [8], tổng hợp đốt cháy cacbon [57] ... Dưới đây chúng tôi trình bày một số phương pháp khác nhau đã được thực hiện (bảng 2.1). So sánh kết quả nhận được từ các phương pháp chế tạo khác nhau để từ đó tìm ra các phương pháp và điều kiện tối ưu chế tạo vật liệu điện cực dương spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cho pin ion liti.

Bảng 2.1. Các phương pháp chế tạo vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Tên mẫu	Phương pháp chế tạo
SS-800	Tổng hợp pha rắn ($800^\circ\text{C}/20\text{h}$)
CS-800	Tổng hợp đốt cháy cacbon ($800^\circ\text{C}/20\text{h}$)
WeC-800	Tổng hợp hóa ướt ($800^\circ\text{C}/20\text{h}$)
SG-AA-500	Sol-gel (ascrobic acid, $500^\circ\text{C}/10\text{h}$)
SG-AA-800	Sol-gel (ascrobic acid, $800^\circ\text{C}/20\text{h}$)
SG-RF-800	Sol-gel (resorcinol+formaldehyde, $800^\circ\text{C}/20\text{h}$)

2.3.1.1. Phương pháp tổng hợp pha rắn (SS)

Mặc dù phương pháp sol-gel có thể tạo ra các vật liệu điện cực dương với kích thước hạt nhỏ song với khối lượng vật liệu nhiều và có thể áp dụng trong sản xuất công nghiệp thường dùng phương pháp phản ứng pha rắn (hay còn gọi là phương pháp gồm). Các vật liệu điện cực dương LiMO_2 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni} \dots$) và $\text{LiCo}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_2$ ($N = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn} \dots$) chế tạo bằng phương pháp gồm sử dụng vật liệu ban đầu là các muối cacbonat của Liti, Côban, hoặc là từ ôxít của các kim loại trên với độ sạch cao (99,9 %). Các vật liệu ban đầu được cân theo một định lượng nhất

định, sau đó được nghiền trộn để đảm bảo độ đồng đều của các muối. Khi quá trình nghiền trộn kết thúc mẫu được ép thành viên và nung thiêu kết ở nhiệt độ cao (khoảng 800°C - 900°C) trong nhiều giờ để tạo thành sản phẩm [53].

Trong các thí nghiệm của chúng tôi, vật liệu điện cực dương $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn sử dụng các vật liệu ban đầu khác nhau là các muối acetate (ký hiệu là SS-acetates) hoặc là các muối nitrate của Liti, Niken, Mangan (ký hiệu là SS-nitrates) hoặc là từ ôxít của các kim loại trên với độ sạch cao (>99,9 %) (ký hiệu là SS-oxides) (bảng 2.2). Mục đích để khảo sát sự ảnh hưởng của các nguyên liệu gốc tới sự tạo thành sản phẩm cuối cùng (thành phần cấu tạo, hình thái học, tính chất điện hóa).

Bảng 2.2. Các nguyên vật liệu gốc khác nhau để chế tạo vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ theo phương pháp tổng hợp pha rắn.

Tên mẫu	Vật liệu gốc
SS-acetates	$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
SS-nitrates	LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$
SS-oxides	Li_2O , NiO , MnO

Quy trình chế tạo vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ theo phương pháp tổng hợp pha rắn (SS) được thực hiện như sau:

- Vật liệu gốc được cân và trộn lẫn cơ học với nhau theo tỉ lệ chính xác về mol như sau $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni} = 1.0:1.5:0.5$.
- Hỗn hợp sau đó được nghiền trộn trong cối mã nã theo phương pháp nghiền bi năng lượng cao ở tốc độ 580 vòng/phút trong 30 phút.

- Phản ứng pha rắn xảy ra khi nung hỗn hợp vật liệu đã được nghiền trộn trong không khí ở nhiệt độ 800°C/20 giờ. Với tốc độ gia nhiệt 3°C/phút và tốc độ làm nguội 1°C/phút.

2.3.1.2. Phương pháp tổng hợp đốt cháy (CS)

Phương pháp tổng hợp đốt cháy chỉ đơn giản là sự cải tiến của phương pháp tổng hợp pha rắn mà trong đó có thêm vào các chất đóng vai trò là nhiên liệu đốt cháy giúp cho phản ứng pha rắn xảy ra dễ dàng hơn. Ở đây chúng tôi sử dụng nhiên liệu cháy là cacbon. Chính phản ứng cháy của cacbon với oxy tỏa nhiệt mạnh ($\Delta H = 393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) sẽ giúp ích cho phản ứng tổng hợp pha rắn [57].

Quy trình chế tạo vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ theo phương pháp tổng hợp đốt cháy (CS) được thực hiện như sau:

- Vật liệu gốc $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ được cân và trộn lẫn cơ học với nhau theo tỉ lệ chính xác về mol như sau $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni} = 1.0:1.5:0.5$.
- Cacbon đóng vai trò là nhiên liệu cháy được cân chính xác bằng 10 % tổng khối lượng hỗn hợp ban đầu. Hỗn hợp sau đó được nghiền trộn trong cối mã não theo phương pháp nghiền bi năng lượng cao ở tốc độ 580 vòng/phút trong 30 phút.
- Phản ứng tổng hợp đốt cháy xảy ra khi nung hỗn hợp vật liệu đã được nghiền trộn trong không khí ở nhiệt độ 800°C/20 giờ. Với tốc độ gia nhiệt 3°C/phút và tốc độ làm nguội 1°C/phút.

2.3.1.3. Phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC)

Về cơ bản phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC) chính là dựa trên phản ứng sol-gel đi từ thủy phân các muối trong dung dịch nước, các muối thường dùng là các muối của axit nitric, axit acetic hay axit clohidric do chúng dễ tan trong nước. Ưu điểm của phương pháp này là giá thành rẻ do các muối thường được sử dụng là rẻ tiền, do vậy giá thành của sản phẩm sẽ rẻ. Tuy nhiên, các muối nitrat, acetate và các muối clorua thường là các chất điện giải mạnh nên tương tác ion sau phản ứng

để xúc tác quá trình phát triển của mầm, do vậy khó điều chỉnh để tạo được vật liệu có kích thước hạt nhỏ [72].

Bảng 2.3. Các ký hiệu mẫu tương ứng với tỉ lệ và nhiệt độ nung khác nhau để chế tạo vật liệu spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ theo phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC).

Tên mẫu	Li:Mn:Ni Tỉ lệ theo mol	Nhiệt độ nung (°C)
WeC-Ac-400-Li 1	1:1,5:0,5	400°C
WeC-Ac-700-Li 1	1:1,5:0,5	700°C
WeC-Ac-800-Li 1	1:1,5:0,5	800°C
WeC-Ac-400-Li 1,05	1,05:1,5:0,5	400°C
WeC-Ac-700-Li 1,05	1,05:1,5:0,5	700°C
WeC-Ac-800-Li 1,05	1,05:1,5:0,5	800°C
WeC-Ac-400-Li 1,1	1,1:1,5:0,5	400°C
WeC-Ac-700-Li 1,1	1,1:1,5:0,5	700°C
WeC-Ac-800-Li 1,1	1,1:1,5:0,5	800°C

Quy trình chế tạo vật liệu spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ theo phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC) được thực hiện như sau:

- Trộn lẫn hỗn hợp vật liệu gốc $Li(CH_3COO).2H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ (ký hiệu Ac = Acetates) theo các tỉ lệ như trên (bảng 2.3) và hòa tan chúng trong nước khử ion.
- Khuấy từ ở nhiệt độ 80°C cho đến khi tạo thành gel.
- Làm khô gel ở 110°C trong 10 giờ và sau đó ủ sơ bộ ở 400°C trong 5 giờ. (WeC-Ac-400)
- Nghiền hỗn hợp trong cối mã nã và nghiền bi năng lượng cao để tạo thành bột mịn.
- Nung trong không khí ở các nhiệt độ khảo sát khác nhau 700°C trong 20 giờ (WeC-Ac-700) hoặc 800°C trong 20 giờ (WeC-Ac-800) với tốc độ gia nhiệt 3°C/phút và tốc độ làm nguội 1°C/phút.

2.3.1.4. Phương pháp tổng hợp sol-gel (SG)

Trong khoảng thời gian 20 năm trở lại đây, công nghệ sol-gel được sử dụng rộng rãi để chế tạo các dạng vật liệu có kích thước nhỏ. Các sản phẩm tổng hợp nhờ công nghệ sol-gel rất đa dạng: các vật liệu dạng hạt, dạng màng, dạng khối... đã được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực khoa học kỹ thuật, công nghệ và trong cuộc sống.

Bản chất của phương pháp sol-gel là dựa trên phản ứng thủy phân và ngưng tụ của các tiền chất bằng cách điều chỉnh tốc độ của hai phản ứng thủy phân và ngưng tụ. Từ dung dịch sol ban đầu bao gồm các tiền chất đưa vào phản ứng được hòa tan với nhau trải qua quá trình thủy phân và ngưng tụ lại tạo thành gel. Quá trình sol-gel có thể cho sản phẩm gel chứa toàn bộ các chất tham gia phản ứng và dung môi ban đầu hoặc kết tủa gel tách khỏi dung môi và có khi còn có cả các chất sau phản ứng [112].

Trong các thí nghiệm của chúng tôi, vật liệu điện cực dương $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ chế tạo bằng phương pháp tổng hợp sol-gel sử dụng các vật liệu gốc là các muối acetate của Liti, Niken, Mangan (đó là $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Sau khi cân các muối thành phần theo tính toán, hỗn hợp muối được cho vào một cốc thủy tinh có chứa 150 ml nước để tạo thành dung dịch đồng nhất với các chất tạo phức khác nhau là Acid ascorbic (SG-AA), hoặc resorcinol+formaldehyde (SG-RF). Đặc điểm của quá trình sol-gel đi từ thủy phân các phức chất là liên kết giữa các phối tử trong phức chất thường là liên kết phối trí. Năng lượng liên kết phối trí thường nhỏ hơn năng lượng liên kết ion, do đó tính phân cực giảm nên dễ đạt được sự hòa trộn phân tử giữa các thành phần phản ứng. Sản phẩm của phản ứng phân bố đều và kích thước hạt vật liệu nhỏ.

Quy trình cụ thể chế tạo vật liệu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ theo phương pháp tổng hợp sol-gel (SG) với các tiền chất khác nhau được thực hiện như sau:

(1) Phương pháp sol-gel với ascorbic acid (SG-AA)

- Hỗn hợp vật liệu gốc $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ được cân và trộn lẫn cơ học với nhau theo tỉ lệ chính xác về mol như sau $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni} = 1,0:1,5:0,5$ và hòa tan chúng trong nước khử ion.
- Ascorbic acid cũng được hòa tan trong nước khử ion trước khi được trộn lẫn với hỗn hợp nói trên và điều chỉnh đến $\text{pH} \sim 8$ bằng dung dịch amoniac.
- Khuấy từ ở nhiệt độ 80°C cho đến khi tạo thành gel màu nâu. Làm khô gel ở 110°C .
- Nung trong không khí ở các nhiệt độ khảo sát khác nhau 500°C trong 10 giờ (SG-AA-500) hoặc 800°C trong 20 giờ (SG-AA-800) với tốc độ gia nhiệt $3^\circ\text{C}/\text{phút}$ và tốc độ làm nguội $1^\circ\text{C}/\text{phút}$.

(2) Phương pháp sol-gel với resorcinol+formaldehyde (SG-RF)

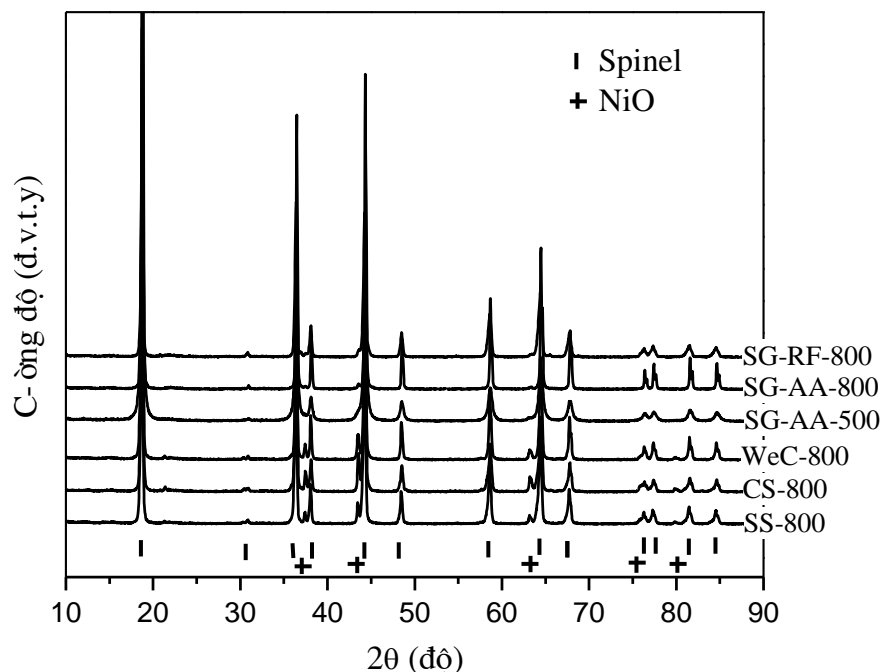
- Hỗn hợp vật liệu gốc $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ được cân và trộn lẫn cơ học với nhau theo tỉ lệ chính xác về mol như sau $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni} = 1,0:1,5:0,5$ và hòa tan chúng trong nước khử ion.
- Ascorbic acid cũng được hòa tan trong dung dịch formaldehyde trước khi được trộn lẫn với hỗn hợp nói trên.
- Khuấy từ ở nhiệt độ 60°C cho đến khi tạo thành gel màu nâu nhạt.
- Nung trong không khí ở 800°C trong 20 giờ (SG-RF-800) với tốc độ gia nhiệt $3^\circ\text{C}/\text{phút}$ và tốc độ làm nguội $1^\circ\text{C}/\text{phút}$.

2.3.2. Phân tích cấu trúc tinh thể

2.3.2.1. Ảnh hưởng của phương pháp công nghệ chế tạo

Phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện với các mẫu được chế tạo các phương pháp khác nhau với cùng một nguyên liệu gốc là các muối acetates của Liti, Niken, Mangan, nhằm mục đích khảo sát độ đơn pha, cấu trúc tinh thể đồng thời qua đó

tìm hiểu và so sánh kích thước hạt vật liệu của các mẫu spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ chế tạo được.



Hình 2.16. Giản đồ nhiễu xạ tia X của 6 mẫu chế tạo theo các phương pháp khác nhau

Quan sát các phổ nhiễu xạ trên hình 2.16 ta thấy cả 6 mẫu chế tạo theo các phương pháp khác nhau đều có thành phần chính là spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (cF56) với nhóm không gian $\text{Fd}3\text{m}$ [52]. Tuy nhiên, các mẫu chế tạo theo phương pháp phản ứng pha rắn (SS-800), tổng hợp đốt cháy (CS-800) và tổng hợp hóa ướt (WeC-800) vẫn thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của thành phần ôxít NiO hay $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ (cF8) [52, 57]. Các mẫu chế tạo theo phương pháp sol-gel thể hiện là có độ đơn pha tốt hơn so với các mẫu chế tạo theo các phương pháp khác. Nguyên nhân xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của NiO là do trong quá trình nung mẫu, một phần Li (dưới dạng LiOH) bị bay hơi ở nhiệt độ cao. Do đó, lượng ion Li^+ còn lại không đủ để phản ứng hết với lượng ion Ni^{2+} , Mn^{2+} vì vậy khi nung ở nhiệt độ cao trong không khí chúng sẽ có thể phản ứng với ôxi tự do tạo thành các thành phần pha khác như NiO hay $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, Li_2MnO_3 . Một điểm cũng cần chú ý nữa đó là lượng Ni cũng có thể bị mất mát thông qua việc tạo thành khí $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nhất là khi ở trong môi trường có

mặt khí CO [68]. Các thông số cấu trúc mạng của thành phần cF56 spinel và cF8 $Ni_{1-x}Li_xO$ tính toán từ số liệu nhiễu xạ tia X của 6 mẫu bằng phần mềm Maud [66] được đưa ra trong bảng 2.4. Trong đó, ta thấy thành phần pha $Ni_{1-x}Li_xO$ của các mẫu chế tạo theo phương pháp sol-gel là ít hơn hẳn so với các phương pháp còn lại. Kích thước tinh thể học của thành phần spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (cF56) cũng thay đổi theo từng phương pháp và đều lớn hơn 150 nm khi ủ ở nhiệt độ 800°C, trong đó lớn nhất là 272 nm với mẫu SG-AA-800. Chỉ có với phương pháp sol-gel SG-AA-500 kích thước tinh thể đạt được nhỏ hơn rất nhiều 37 nm. Chứng tỏ là với phương pháp sol-gel ta có thể điều chỉnh được kích thước tinh thể của vật liệu spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (cF56) theo ý muốn thông qua việc điều chỉnh nhiệt độ ủ.

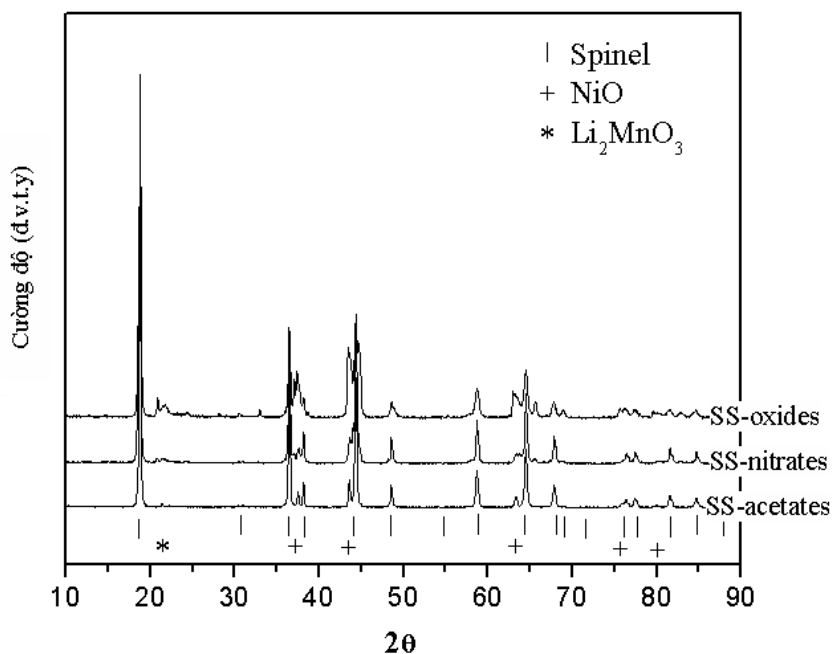
Bảng 2.4. Các thông số cấu trúc mạng của thành phần cF56 spinel và cF8 $Ni_{1-x}Li_xO$ tính toán từ số liệu nhiễu xạ tia X của 6 mẫu chế tạo theo các phương pháp khác nhau.

Tên mẫu	cF56 spinel		cF8 $Ni_{1-x}Li_xO$	
	a / Å	d / nm	a / Å	wt%
SS-800	8.186	212	4.160	3.7
WeC-800	8.177	199	4.158	4.9
CS-800	8.179	154	4.152	6.1
SG-AA-500	8.173	37	4.162	1.5
SG-AA-800	8.166	272	4.155	0.6
SG-RF-800	8.178	227	4.150	2.9

2.3.2.2. Ảnh hưởng của các vật liệu gốc

Giải đồ nhiễu xạ tia X (hình 2.17) cho thấy sự ảnh hưởng của việc sử dụng các nguyên liệu gốc khác nhau (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides) để chế tạo

vật liệu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ theo cùng một phương pháp phản ứng pha rắn đến cấu trúc của thành phẩm cuối cùng.

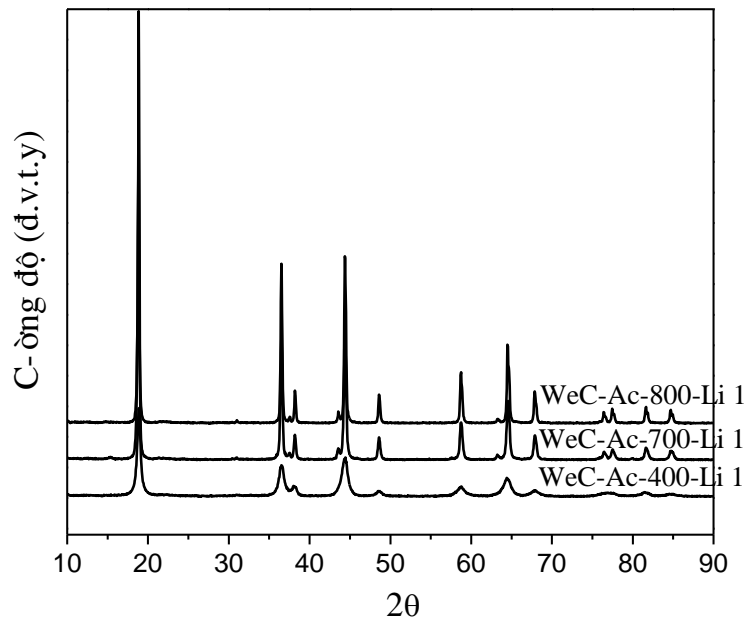


Hình 2.17. Giảm đồ nhiễu xạ tia X các mẫu chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn (SS-Acetates, SS-Nitrates and SS-Oxides)

Trong số các mẫu, mẫu chế tạo từ các muối acetate (SS-Acetates) cho thành phẩm có độ đơn pha tốt nhất, hầu như không có thành phần pha Li_2MnO_3 , tuy nhiên vẫn còn tồn tại pha NiO với lượng rất nhỏ. Còn lại các mẫu SS-Nitrates và SS-Oxides ta thấy có độ đơn pha kém hơn, ngoài sản phẩm chính là vật liệu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ còn xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Li_2MnO_3 và NiO.

2.3.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ

Quan sát giảm đồ nhiễu xạ tia X (hình 2.18) ta thấy sự ảnh hưởng nhiệt độ ủ khác nhau trong việc chế tạo vật liệu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ theo cùng một phương pháp tổng hợp hóa ướt từ các muối acetate đến cấu trúc của thành phẩm cuối cùng.



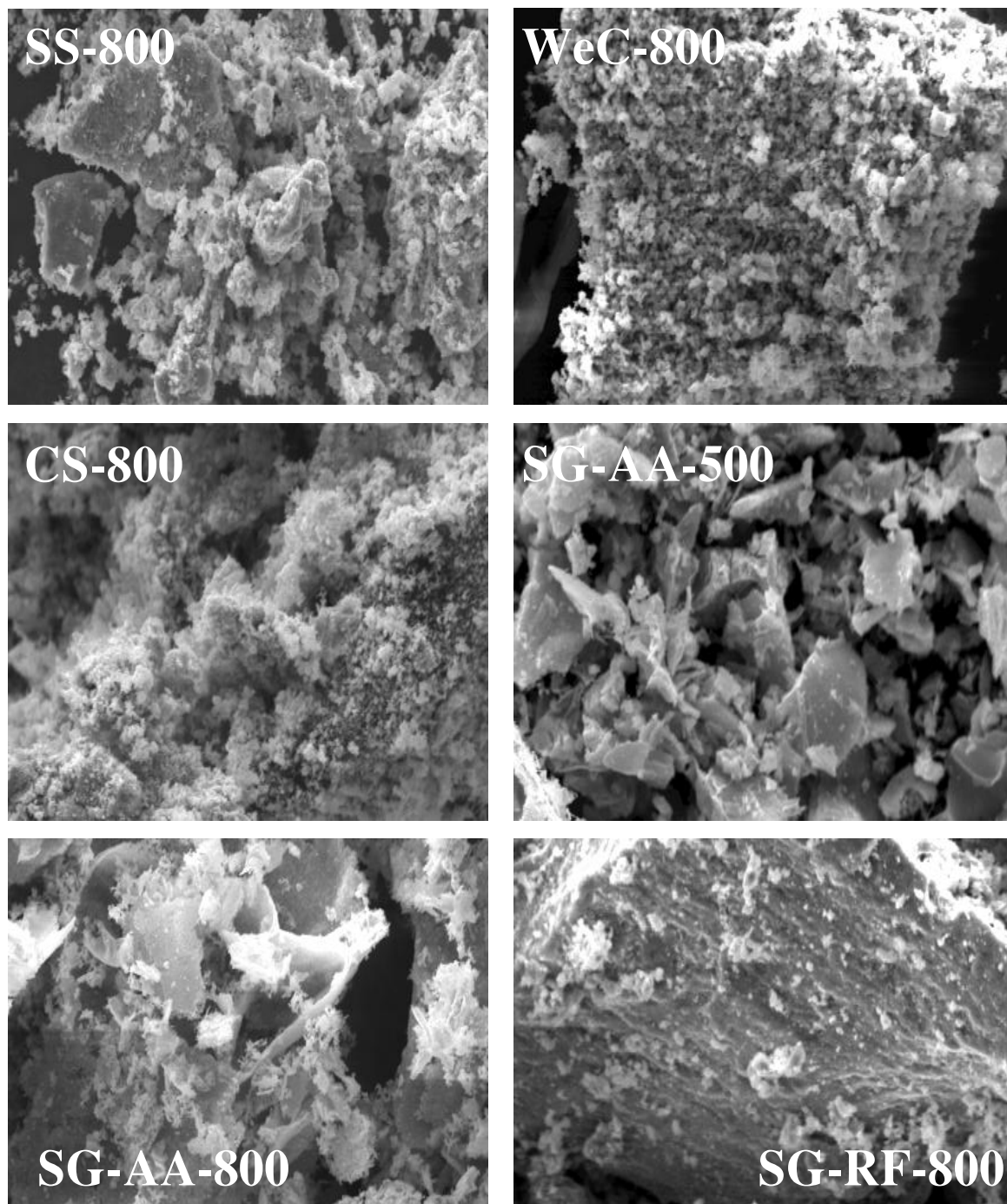
Hình 2.18. Giảm độ nhiễu xạ tia X các mẫu WeC-Ac-Li 1 chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt ở các nhiệt độ nung khác nhau 400°C, 700°C và 800°C

Theo phương pháp này, các mẫu spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thu được có độ đơn pha khá tốt, không có thành phần pha Li_2MnO_3 và pha NiO còn lại với hàm lượng rất ít. Ở nhiệt độ 400°C, quan sát trên giảm độ nhiễu xạ tia X ta đã thấy các tinh thể spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ đã bắt đầu được hình thành. Ở nhiệt độ càng cao 700°C và 800°C, các đỉnh nhiễu xạ của mẫu rõ nét hơn và có cường độ cao hơn ở cùng vị trí góc 2θ .

2.3.3. Phân tích hình thái học

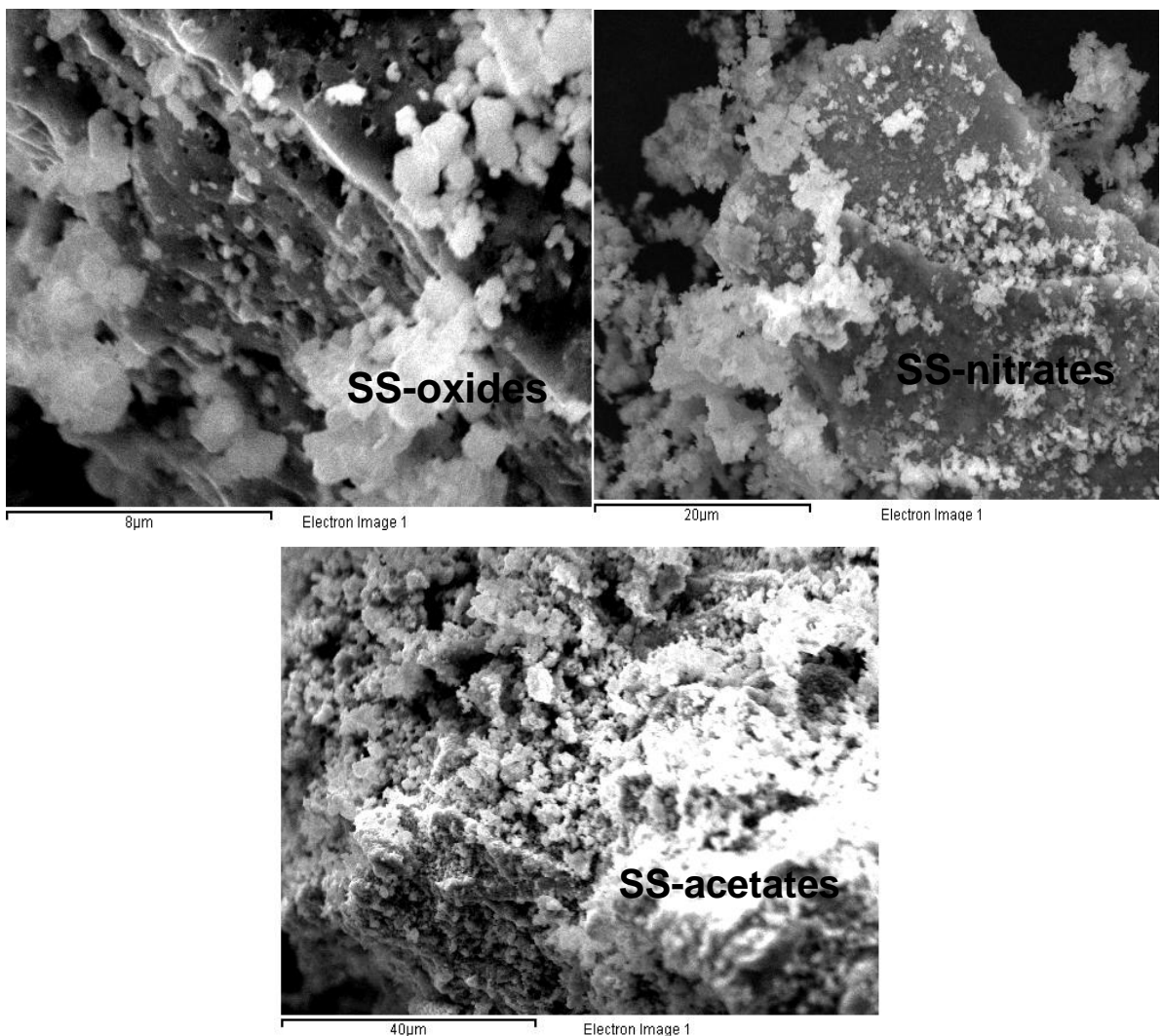
Hình 2.19 biểu diễn các ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của sáu mẫu đã chế tạo bằng các phương pháp khác nhau với độ phóng đại 1000 lần. Mẫu SS-800 có hình thái học không đồng nhất, vật liệu tạo thành bao gồm những hạt nhỏ bao xung quanh những đám lớn kích thước micro. Hình thái học của hai mẫu WeC-800 và CS-800 cho thấy chúng gồm các hạt nhỏ tập hợp lại. Trong đó, mẫu WeC-800 có độ đồng đều tốt hơn. Tương tự như mẫu SS-800, các mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp sol-gel cũng có hình thái học bao gồm các hạt nhỏ bao xung quanh những

đám lớn kích thước micro. Đặc biệt, riêng mẫu SS-RF-800 cho thấy có những đám đa tinh thể rất lớn và đặc chắc.



Hình 2.19. Ảnh SEM của sáu mẫu chế tạo bằng các phương pháp khác nhau với độ phóng đại (1000X).

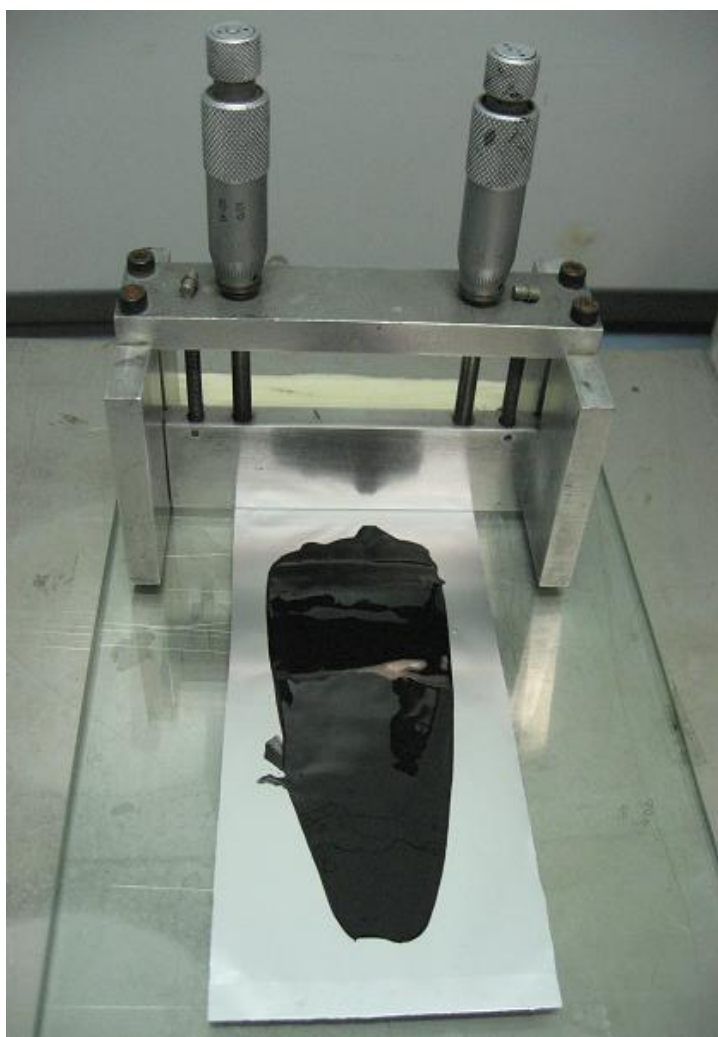
Hình 2.20 biểu diễn các ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides cùng chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn với các nguyên liệu gốc khác nhau. Mẫu SS-Acetates cho thấy có độ đồng đều hơn cả. Còn lại mẫu SS-Nitrates có hình thái học bao gồm các hạt nhỏ bao xung quanh những đám lớn kích thước micro. Đặc biệt mẫu SS-Oxides có quan sát thấy tập hợp các hạt nhỏ xung quanh những đám đa tinh thể rất lớn, đặc chắc và có dạng cấu trúc xếp lớp.



Hình 2.20. Ảnh SEM của các mẫu chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn.

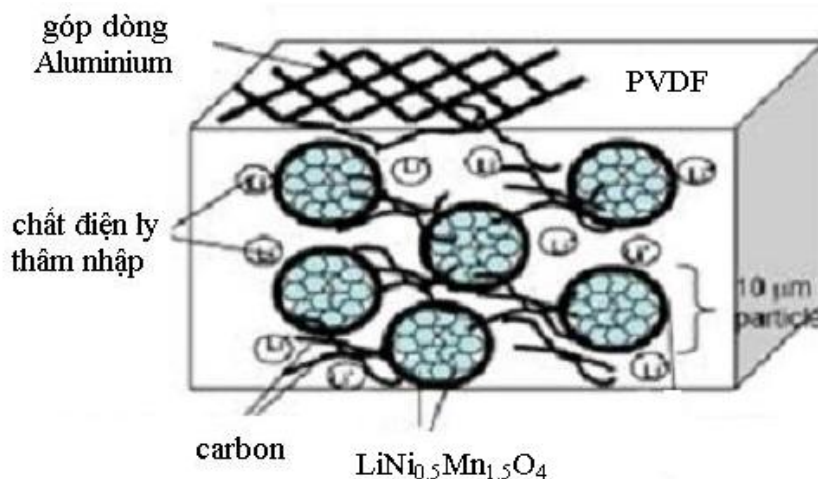
2.3.4. Thực nghiệm chế tạo tổ hợp vật liệu điện cực dương $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{carbon}/\text{PVdF}$

Các mẫu bột $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ vừa được chế tạo bằng các phương pháp nói trên được nghiền mịn trong cối mã nã. Hỗn hợp 80% vật liệu $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, 10% polyvinyl-difluoride (PVdF 6020 Solvay Solef) và 10% SuperP carbon được trộn lẫn trong dung môi N-methylpyrrolidinone (NMP), khuấy từ cho đến khi tạo thành một hỗn hợp dạng sệt đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp dạng sệt nói trên được phủ trải lên trên một tấm góp dòng Aluminium rồi sấy khô ở 60°C trong không khí.



Hình 2.21. Hỗn hợp dạng sệt $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{carbon}/\text{PVdF} + \text{NMP}$ được phủ trải (doctor-blading) lên trên một tấm góp dòng Al.

Các màng mỏng điện cực được cắt thành hình tròn với đường kính 10 mm, sau đó được sấy khô trong chân không ở 90°C trong 5 giờ nhằm loại bỏ hết lượng vết nước và dung môi NMP.



Hình 2.22. Cấu trúc tổ hợp điện cực dương $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ /carbon/PVdF.

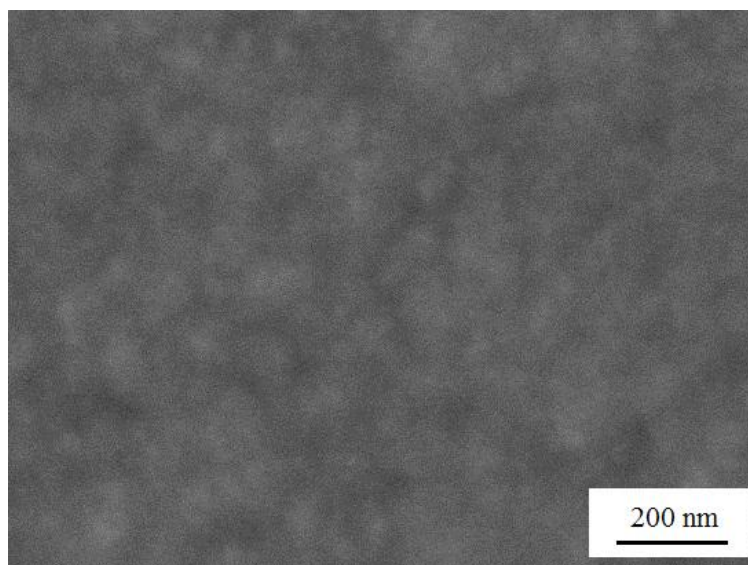
• **Phân tích hình thái học của tổ hợp vật liệu điện cực dương $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ /carbon/PVdF**

Vai trò của từng thành phần trong tổ hợp vật liệu $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ /carbon/PVdF với tỉ lệ 80% vật liệu $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$, 10% poly-vinyl-difluoride (PVdF 6020 Solvay Solef) và 10% SuperP cacbon:

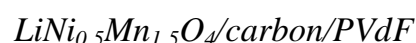
- $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$: là vật liệu có khả năng tích thoát thuận nghịch ion Li^+ , ảnh hưởng chính yếu đến các tính chất điện hóa của pin ion Liti, tuy nhiên nó có khả năng dẫn điện kém.
- SuperP cacbon: là vật liệu có tác dụng tăng độ dẫn điện cho điện cực.
- Poly-vinyl-difluoride (PVdF): là vật liệu có vai trò kết dính được sử dụng phổ biến trong pin ion Liti. Nó có độ tinh khiết cao, khả năng hòa tan tốt trong dung môi NMP (N-methylpyrrolidinone), có độ bền cơ học, bền acid, không tham gia vào các phản ứng điện hóa của pin ion Liti tuy nhiên nó có độ bền nhiệt kém và độ dẫn điện rất kém.

Các nghiên cứu trước đây [27] cho thấy tỉ lệ của các chất hoạt động, chất phụ gia dẫn điện và polymer kết dính (PVdF) đóng vai trò quan trọng tới tính chất dẫn

điện và trao đổi ion Liti của vật liệu tổ hợp. Nếu như tỉ lệ polymer kết dính bị thiếu thì nó sẽ ảnh hưởng đến tính chất cơ học, làm bề mặt của điện cực bị nứt, còn nếu như tỉ lệ polymer kết dính quá nhiều sẽ làm cản trở quá trình dẫn điện và trao đổi ion Liti của vật liệu tổ hợp.



Hình 2.23. Ảnh SEM của tổ hợp vật liệu điện cực dương



Sau quá trình khảo sát thử nghiệm, chúng tôi lựa chọn tỉ lệ 80% vật liệu $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$, 10% poly-vinyl-difluoride (PVdF 6020 Solvay Solef) và 10% SuperP cacbon để chế tạo điện cực. Với tỉ lệ này thì các điện cực chế tạo được có bề mặt mịn, màu đen xám, bám dính tốt lên bề mặt tấm góp dòng Al. Quan sát ảnh SEM của tổ hợp vật liệu điện cực dương trên hình 2.23 ta thấy bề mặt khá mịn, lớp vật liệu polymer kết dính đã bao phủ một lớp mỏng trên các hạt vật liệu vô cơ.

Kết luận chương 2

1. Về công nghệ vật liệu, chúng tôi đã sử dụng các phương pháp thực nghiệm và chế tạo thành công các vật liệu chứa các chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nanô sau đây:
 - Các chuyển tiếp dị chất khối: POSS-PF, MEH-PPV+nc-TiO₂, MEH-PPV+CNTs, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/carbon/PVdF.

- Các chuyển tiếp dị chất lớp kép: MEH-PPV+nc-TiO₂ (dạng hạt nano và dạng sợi nano), PVK+nc-MoO₃.
2. Chúng tôi đã sử dụng các phương pháp nghiên cứu hiện đại như nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier, ảnh hiển vi điện tử quét, v.v.... để khảo sát cấu trúc và hình thái học của vật liệu góp phần tìm ra điều kiện công nghệ tối ưu và hoàn thiện phương pháp công nghệ cho từng loại vật liệu.

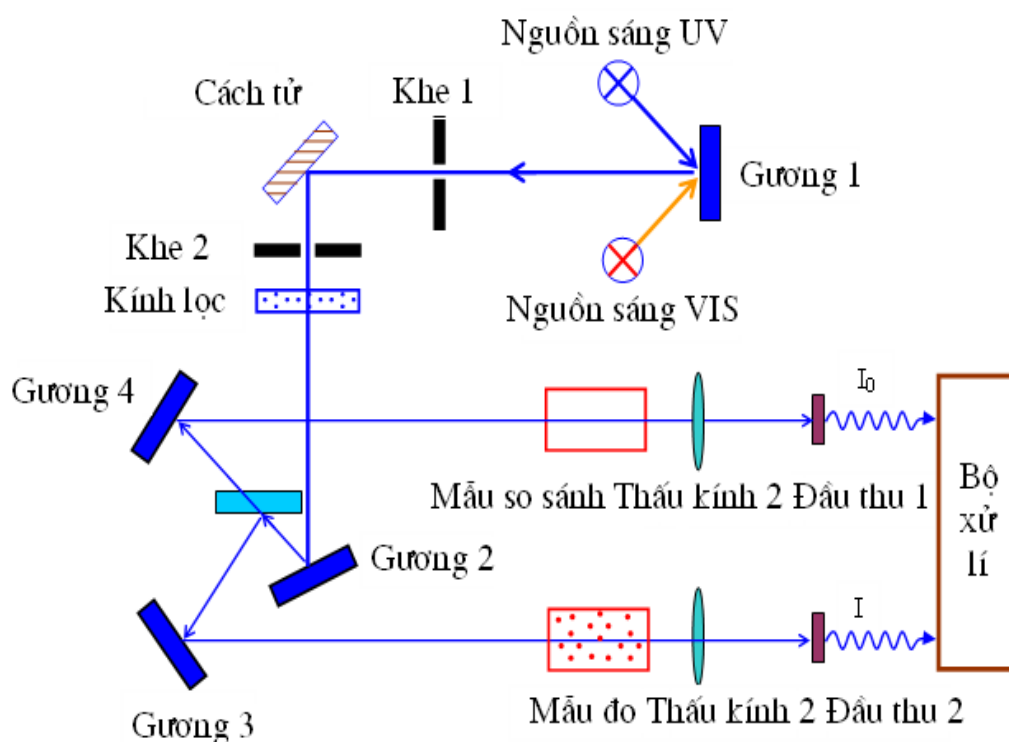
Chương 3.

NGHIÊN CỨU CÁC TÍNH CHẤT QUANG VÀ QUANG ĐIỆN CỦA CÁC LỚP CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANÔ ỨNG DỤNG CHO CÁC LINH KIỆN QUANG ĐIỆN TỬ

3.1. Các kĩ thuật đo đặc tính chất quang và quang điện

3.1.1. Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-vis)

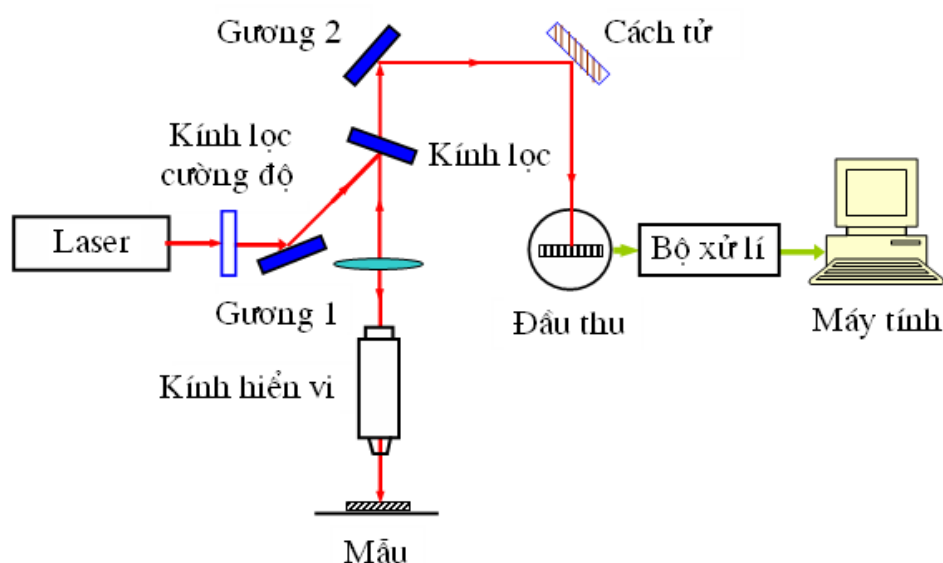
Phổ hấp thụ trình bày mối quan hệ giữa cường độ hấp thụ ánh sáng của vật liệu với bước sóng ánh sáng chiếu vào vật liệu. Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-vis) thông thường được đo ở bước sóng từ 300-800 nm. Phép đo phổ hấp thụ cho ta rất nhiều thông tin về vật liệu như: độ rộng vùng cấm, dự đoán bước sóng huỳnh quang của vật liệu phát quang, các dịch chuyển quang học... Các phép đo phổ hấp thụ được tiến hành trên hệ máy UV-VIS Jasco V570 của Khoa Vật lý kỹ thuật và công nghệ nanô, Đại học Công nghệ, ĐHQG HN, hoặc hệ máy UV-VIS-NIR, nhãn hiệu Cary 5000, Varian (USA) đặt tại Viện khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam, với dải phổ làm việc của máy từ 200 nm đến 3000 nm.



Hình 3.1. Sơ đồ nguyên lý của một hệ đo hấp thụ quang học.

3.1.2. Phổ quang huỳnh quang

Phổ quang huỳnh quang trình bày sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào bước sóng phát xạ dưới sự kích thích bằng ánh sáng với bước sóng nhất định nào đó. Phổ quang huỳnh quang cho phép ta nghiên cứu cấu trúc điện tử và nhiều tính chất quan trọng khác nhau của vật liệu. Sơ đồ của hệ đo huỳnh quang được trình bày trên hình 3.2.



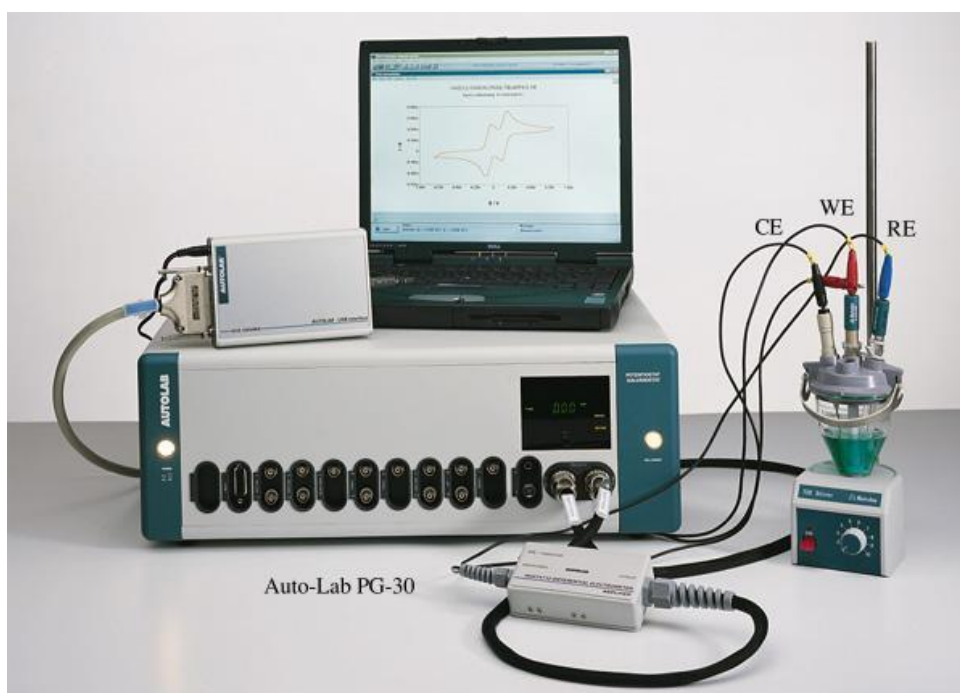
Hình 3.2. Sơ đồ nguyên lý hệ đo huỳnh quang

Ánh sáng từ nguồn kích thích đơn sắc, được chiếu tới mẫu, bức xạ huỳnh quang phát xạ từ mẫu được thu vào một đầu của sợi quang và được đưa vào hệ máy đơn sắc để phân tách thành các bước sóng phát xạ riêng biệt. Sau đó, tín hiệu quang được đưa vào bộ detector và được xử lý để biến đổi thành tín hiệu điện, tín hiệu này được khuếch đại và rồi được đưa vào máy tính xử lý. Các phép đo phổ quang huỳnh quang được tiến hành trên các hệ máy quang phổ nhãn hiệu MicroSpec 2300i và LabRam-1B, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam. Nguồn kích thích quang sử dụng trong nghiên cứu là laser He-Cd phát tại hai bước sóng 325 nm, 422 nm, và laser Ar phát tại bước sóng 488 nm. Hoặc máy quang phổ FL 3 - 22, Khoa Vật lý, trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội và FL 3 - 22, Viện Vật liệu Nantes - IMN, Trường Đại học Nantes, Pháp với nguồn kích thích quang

sử dụng trong nghiên cứu là đèn Xenon có dải phổ 250–1000 nm, bước sóng kích thích được chọn lọc thông qua bộ lọc sắc.

3.1.3. Phép đo đặc tuyến I-V

Trong phương pháp này điện thế được đặt vào hai đầu điện cực catốt và anốt của linh kiện được quét trong một dải điện thế nhất định với tốc độ quét không đổi và khi đó dòng qua điện cực tương ứng được xác định. Trong các nghiên cứu của chúng tôi các phép đo đặc tuyến IV của các linh kiện quang tử (OLED và OSC) được tiến hành trên hệ AutoLab. PGS - 30 tại Phòng Vật liệu và Linh kiện năng lượng, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Để đo các tính chất quang điện của vật liệu và linh kiện pin mặt trời chúng tôi ghép nối hệ đo với thiết bị chiếu sáng là đèn Halogen có công suất $P_{in} = 50 \text{ mW/cm}^2$.



Hình 3.3. Sơ đồ thiết bị AutoLab. PGS - 30

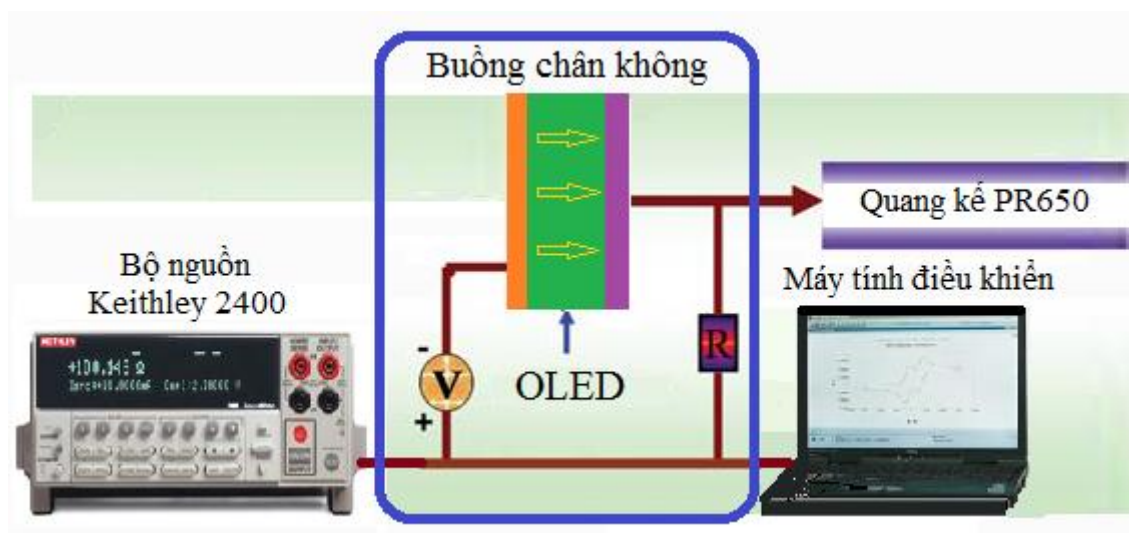
3.1.4. Phép đo đặc tuyến L-V và E – V

Để đo các đặc tuyến L-V (độ chói – điện thế) và E – V (Hiệu suất huỳnh quang – điện thế) của các điốt phát quang chúng tôi sử dụng hệ đo gồm bộ nguồn Keithley 2400 kết hợp với quang kế PR650 (hình 3.4). Trong phương pháp này điện

thể được đặt vào hai đầu điện cực catốt và anốt của linh kiện được quét trong một dải điện thế nhất định với tốc độ quét không đổi và khi đó ánh sáng sinh ra tương ứng được xác định nhờ vào thiết bị quang kế PR650. Trong thời gian đo, chân không của buồng đo được duy trì bằng bơm chân không ở áp suất giới hạn 5×10^{-4} torr.

Từ đó ta sẽ tính toán được độ chói (L) là cường độ huỳnh quang trên một đơn vị diện tích được chiếu theo một hướng xác định (đơn vị candela trên mét vuông, cd/m^2).

Hiệu suất huỳnh quang (LE) của OLED được đo bằng candela trên ampe (đơn vị cd/A) và nhận được trên cơ sở đo độ chói (L, đơn vị candela trên mét vuông, cd/m^2) tại một mật độ dòng điện nhất định (J) theo phương trình $LE=L/J$.



Hình 3.4. Hệ đo các đặc tuyến L-V và E – V của các điốt phát quang.

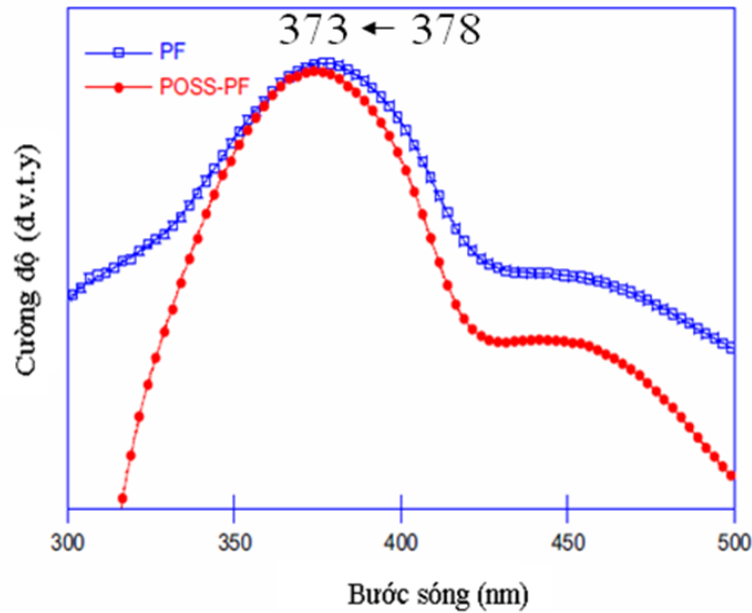
3.2. Các tính chất quang và điện huỳnh quang của vật liệu POSS-PF

3.2.1. Các tính chất quang của vật liệu POSS-PF

3.2.1.1. Phổ hấp thụ UV-vis

So sánh các phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-vis) của màng mỏng PF và POSS-PF (hình 3.5), chúng tôi thấy có sự thu hẹp phổ đối với vật liệu lai POSS-PF, đỉnh phổ hấp thụ dịch về phía bước sóng ngắn (blue shift) từ 378 nm ứng với PF về 373 nm ứng với vật liệu lai POSS-PF. Sự dịch đỉnh phổ này được giải thích hoặc là do chuỗi polymer ngắn lại hoặc là do năng lượng liên kết exciton giảm. Từ các kết

qua phân tích phổ Raman nhận thấy, độ dài kết hợp của chuỗi polymer trong vật liệu lai giảm không đáng kể, do đó sự dịch đỉnh phổ PL của PF phần lớn là do năng lượng liên kết exciton giảm khi POSS kết hợp với PF. Kết quả này cho thấy các chuỗi polymer được sắp xếp trật tự hơn khi bổ sung thêm POSS [99]. Mô hình sắp xếp của chuỗi polymer khi kết hợp với POSS có thể được mô tả theo hình 3.7 [88].

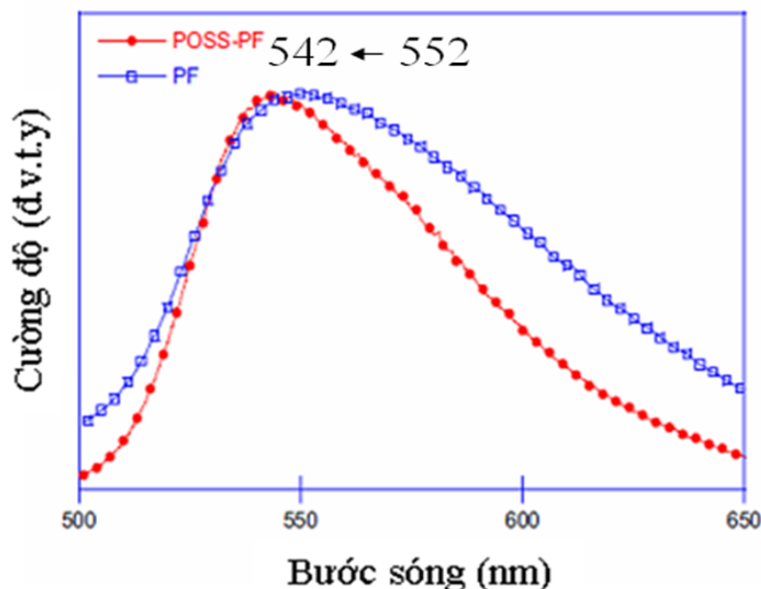


Hình 3.5. Phổ hấp thụ UV-vis của màng mỏng PF và POSS-PF.

3.2.1.2. Phổ quang huỳnh quang

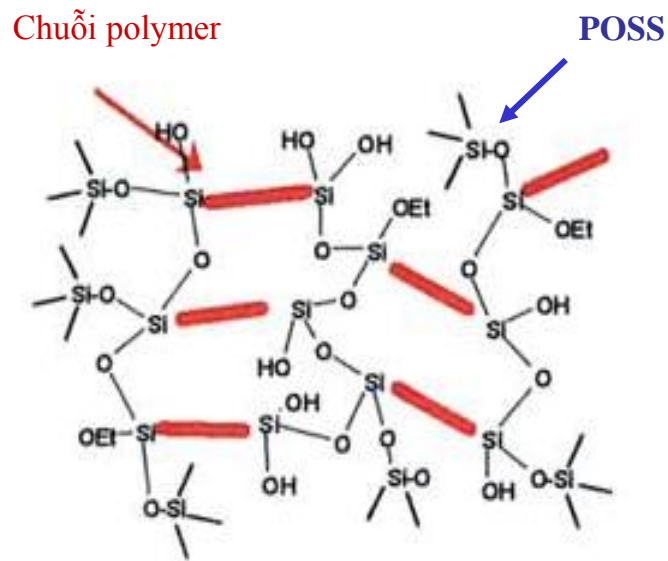
Phổ quang huỳnh quang (PL) của màng mỏng PF và POSS-PF đã được khảo sát (hình 3.6), hình này cũng cho thấy phổ PL của vật liệu lai cũng thu hẹp lại so với phổ của polymer PF thuần khiết. Hiệu ứng blue-shift của đỉnh phổ PL cũng nhận được ở vật liệu POSS-PF với độ dịch đỉnh vào khoảng 10 nm so với đỉnh phổ PL của PF tại 552 nm. Cũng giống hiệu ứng blue-shift quan sát được ở phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-vis), sự dịch đỉnh phổ quang huỳnh quang (PL) này được cho là do chuỗi polymer ngắn lại hoặc là do năng lượng liên kết exciton giảm. Nhưng theo các kết quả phân tích phổ Raman nhận thấy độ dài kết hợp của chuỗi polymer trong vật liệu lai không bị thay đổi đối với mẫu màng POSS-PF chứng tỏ rằng các chuỗi polyme không bị chia cắt bởi POSS. Do đó sự dịch đỉnh phổ PL của PF phần lớn là do năng lượng liên kết exciton giảm khi POSS kết hợp với PF. Các kết quả

này cũng rất phù hợp với các kết quả đã nhận được trước đây trong các công bố của nhóm tác giả Rong-Ho Lee và cộng sự [83].

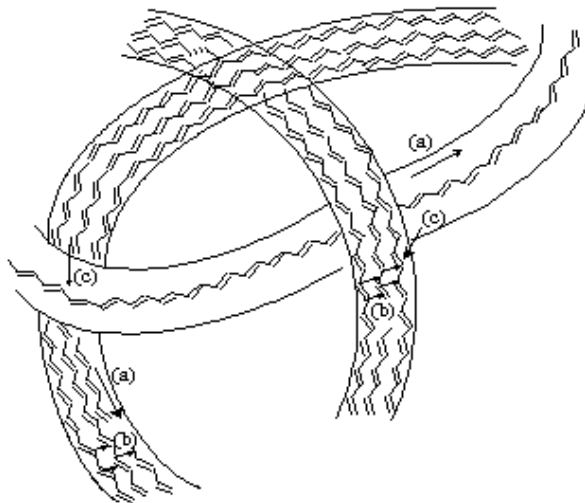


Hình 3.6. Phổ quang huỳnh quang của màng mỏng PF và POSS-PF.

Như vậy, với việc trộn thêm POSS vào PF, tạo ra vật liệu lai POSS-PF, cấu trúc điện tử của polymer PF không bị thay đổi nhưng thành phần vô cơ có tác dụng phân tách các chuỗi PF và sắp xếp chúng một cách trật tự hơn, làm giảm năng lượng liên kết exciton. Mô hình giải thích sự sắp xếp trật tự của các chuỗi polymer PF khi kết hợp với thành phần POSS được trình bày trên hình 3.7[88]. Hơn nữa, có thể nhận thấy các chuỗi polymer PF sắp xếp một cách trật tự sẽ thúc đẩy quá trình truyền dẫn điện tích dọc theo chiều dài của chuỗi polymer, đó là quá trình truyền dẫn nội phân tử. Truyền dẫn nội phân tử là sự truyền điện tích dọc theo một chuỗi polymer kết hợp, còn truyền điện tích giữa các phân tử là sự truyền giữa các phân tử liền kề hoặc chuỗi polymer liền kề (hình 3.8). Truyền dẫn nội phân tử trong các polymer kết hợp cho hiệu quả phát quang cao hơn [65]. Vì vậy, sự sắp xếp trật tự của các chuỗi polymer PF làm giảm năng lượng liên kết exciton và tăng khả năng truyền điện tích nội chuỗi này sẽ làm tăng hiệu suất phát quang của vật liệu lai so với vật liệu thuần khiết.



Hình 3.7. Mô hình sắp xếp của chuỗi polymer khi kết hợp với POSS [88]

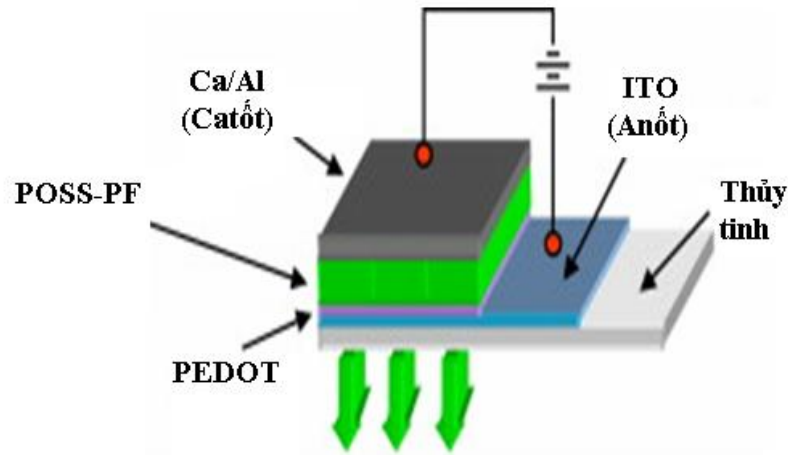


Hình 3.8. Các quá trình truyền dẫn điện tích trong polymer [65]:

- (a) Quá trình truyền dẫn điện tích nội phân tử polymer;
- (b) Quá trình truyền dẫn điện tích giữa các phân tử polymer;
- (c) Quá trình truyền dẫn điện tích giữa các sợi của vật liệu polymer.

3.2.2. Các đặc tuyến của linh kiện điện huỳnh quang POSS-PF

3.2.2.1. Chế tạo linh kiện điện huỳnh quang lai POSS-PF



Hình 3.9. Cấu trúc linh kiện điện huỳnh quang lai ITO//PEDOT//POSS-PF//Ca/Al.

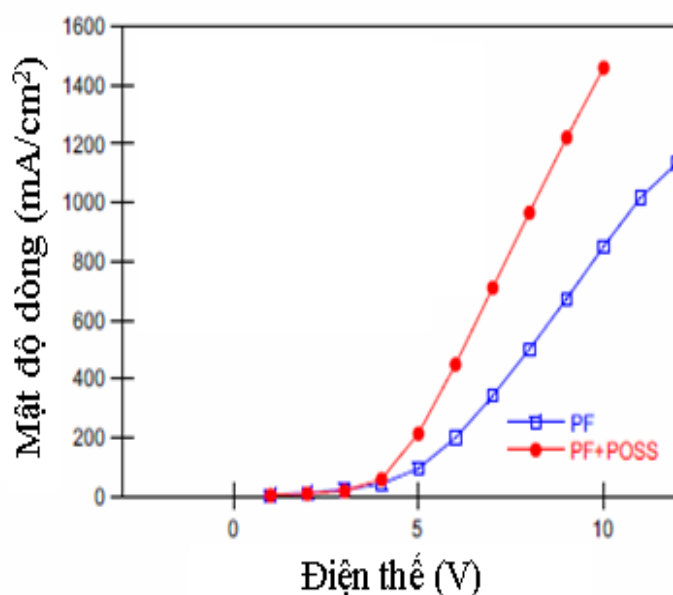
Linh kiện điện huỳnh quang lai với cấu trúc ITO//PEDOT//POSS-PF//Ca/Al được chế tạo theo quy trình như sau:

- Chuẩn bị đế ITO/thủy tinh: Đế dẫn điện trong suốt ITO/thủy tinh được làm sạch bằng cách lần lượt rung siêu âm trong hỗn hợp 2-propanol/nước khử ion (tỉ lệ 1:1 theo thể tích), dung môi toluen, acetone và nước khử ion. Sấy khô.
- Lớp tiêm lỗ trống PEDOT [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)] được quay phủ ly tâm lên trên đế ITO/thủy tinh, sau đó được sấy khô trong chân không ở 150°C trong 1 giờ để loại bỏ hết lượng vết dung môi.
- Lớp phát quang POSS-PF được chế tạo như sau: Bột POSS-PF được sấy khô trong chân không ở 60°C trong 24 giờ, rồi hòa tan trong dung môi toluen với nồng độ 10 mg/ml. Sau đó dung dịch POSS-PF này được quay phủ ly tâm lên trên lớp màng mỏng PEDOT đã chế tạo và được làm khô trong chân không ở 50°C qua đêm. Độ dày lớp màng vật liệu lai POSS-PF này vào khoảng 100 nm.

- Điện cực Ca/Al: Một lớp 35 nm Ca và 100 nm Al kim loại được bốc bay nhiệt trong chân không 10^{-8} mbar lên trên cùng để tạo thành điện cực catốt cho linh kiện OLED. Diện tích hoạt động của linh kiện là 4 mm^2 .

3.2.2.2. Đặc tuyến dòng - điện thế (I-V)

Đặc tuyến I-V của linh kiện với cấu trúc ITO/PEDOT/PF/Ca/Al và linh kiện chứa lớp vật liệu lai ITO/PEDOT/ POSS-PF/Ca/Al được trình bày trên hình 3.10.

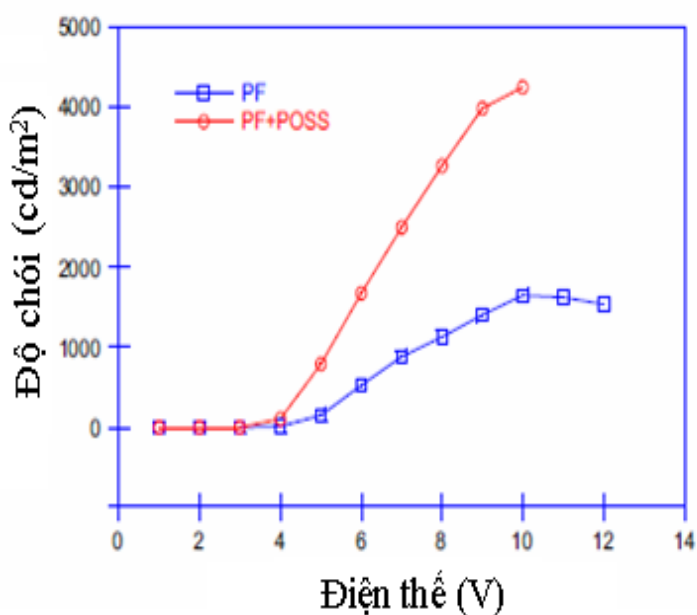


Hình 3.10. Đặc tuyến I-V của các điốt ITO/PEDOT/PF/Ca/Al và ITO/PEDOT/ POSS-PF/Ca/Al ở $T=300K$

So sánh đặc tuyến I-V của hai loại linh kiện có thể nhận thấy, điện áp mở (điện áp hoạt động) của điốt tổ hợp POSS-PF ($\sim 3V$) nhỏ hơn so với điện áp mở của điốt PF ($\sim 4V$). Mặt khác, mật độ dòng của chúng cũng cao hơn tại điện áp cao hơn. Điều này chứng tỏ khả năng tiêm hạt tải được cải thiện. Có thể giải thích bởi hai nhân tố sau, thứ nhất là vì tiếp xúc giữa điện cực và vật liệu lai tốt hơn, tạo ra tiếp xúc Ohmic với điện cực và thứ hai là các lỗ hổng thường gặp ở màng mỏng polymer thuần khiết (bẫy hạt tải) được lấp đầy bởi thành phần vô cơ POSS, cho nên đã giảm thiểu các bẫy hạt tải trong vật liệu tổ hợp POSS-PF.

3.2.2.3. Đặc tuyến huỳnh quang - điện thế (L-V) và hiệu suất huỳnh quang

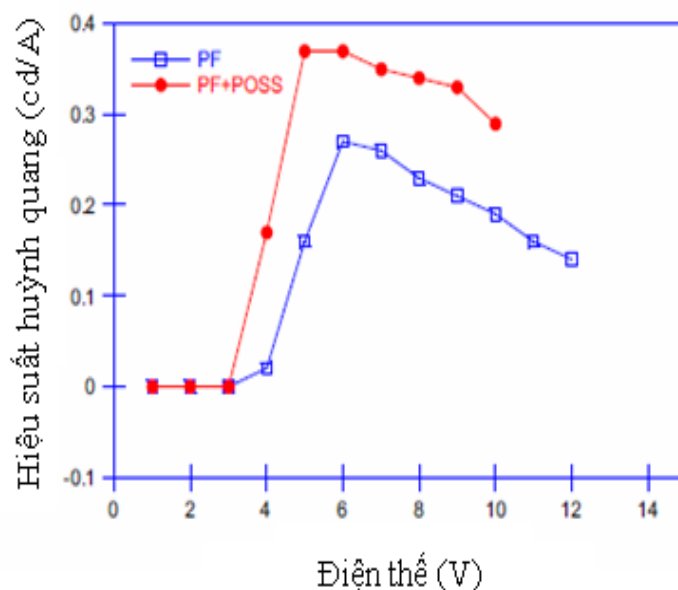
Đặc tuyến L-V của linh kiện với cấu trúc ITO/PEDOT/PF/Ca/Al và ITO/PEDOT/POSS-PF/Ca/Al được trình bày trên hình 3.11. Phổ điện huỳnh quang cũng tương tự như phổ quang huỳnh quang cho thấy bản chất phát quang của vật liệu. Độ chói của linh kiện polymer PF thuần đạt giá trị cực đại là 1650 cd/m^2 , trong khi độ chói của linh kiện lai POSS-PF đạt giá trị cực đại cao hơn hẳn là 4250 cd/m^2 .



Hình 3.11. Đặc tuyến L-V của các điốt ITO/PEDOT/PF/Ca/Al và ITO/PEDOT/POSS-PF/Ca/Al ở $T=300\text{K}$

Hiệu suất huỳnh quang phụ thuộc điện thế của các điốt ITO/PEDOT/PF/Ca/Al và ITO/PEDOT/POSS-PF/Ca/Al được so sánh trên hình 3.12. Giá trị hiệu suất huỳnh quang của linh kiện lai POSS-PF đạt cực đại là $0,36 \text{ cd/A}$ cao hơn hẳn của linh kiện polymer PF thuần khiết là $0,26 \text{ cd/A}$. Nếu so sánh các kết quả thu được từ nhóm nghiên cứu Rong-Ho Lee [83] trên đối tượng vật liệu lai tương tự POSS:MEH-PPV (tỉ lệ 5% POSS theo khối lượng) thì thấy rằng việc kết hợp POSS và MEH-PPV cũng làm tăng hiệu suất huỳnh quang của linh kiện vật liệu polymer thuần lên từ $0,78 \text{ cd/A}$ so với $0,83 \text{ cd/A}$ của vật liệu lai. Như vậy, việc thêm vật liệu vô cơ POSS vào nền vật liệu bán dẫn hữu cơ polymer PF đã làm tăng đáng kể hiệu suất phát quang của linh kiện lai so với linh kiện polymer PF thuần.

Điều này có thể giải thích là do khả năng tiêm hạt tải điện tốt hơn từ điện cực vì tiếp xúc giữa giao diện điện cực/vật liệu lai được cải thiện. Mặt khác, khả năng truyền hạt tải trong vật liệu lai POSS-PF cũng tốt hơn liên quan đến chất lượng của màng tổ hợp tốt hơn do giảm bớt được sự tạo thành các lỗ hổng trên màng so với màng polymer thuần.



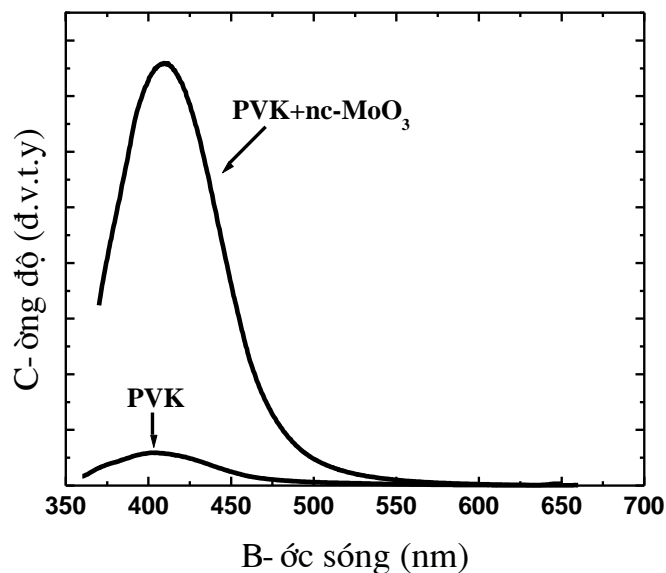
Hình 3.12. Đặc tuyến hiệu suất huỳnh quang - điện thế của các điốt ITO/PEDOT/PF/Ca/Al và ITO/PEDOT/POSS-PF/Ca/Al ở $T=300K$

3.3. Các tính chất quang và điện của vật liệu PVK+nc-MoO₃

3.3.1. Phổ quang huỳnh quang

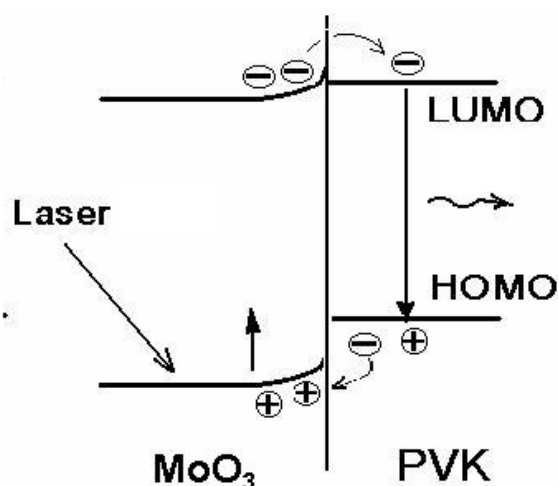
Hiệu ứng quang huỳnh quang tăng cường trong vật liệu lai PVK+nc-MoO₃ cũng đã thể hiện rất rõ rệt (hình 3.13). Với năng lượng kích thích của chùm tia laser He-Cd ($\lambda=325$ nm) lên cả hai mẫu vật liệu PVK thuần và vật liệu lai cấu trúc nanô PVK + nc-MoO₃ (ký hiệu là PNM), cường độ phát xạ quang huỳnh quang của vật liệu lai PNM tăng lên gấp hơn 12,5 lần so với vật liệu PVK thuần. Điều này chứng tỏ, các hạt nanô MoO₃ cũng có vai trò giống như các hạt nanô TiO₂ trong tổ hợp polymer PVK. Cơ chế của hiệu ứng quang huỳnh quang tăng cường có thể được giải thích như sau (hình 3.14): trong cấu trúc tổ hợp polymer/ôxit đã hình thành

nhều biên tiếp xúc bán dẫn - hữu cơ, mà các chất hữu cơ đóng vai trò như các chất điện ly rắn.



Hình 3.13. Đồ thị so sánh phổ quang huỳnh quang giữa vật liệu PVK thuần và vật liệu lai cấu trúc nanô PVK + nc-MoO₃.

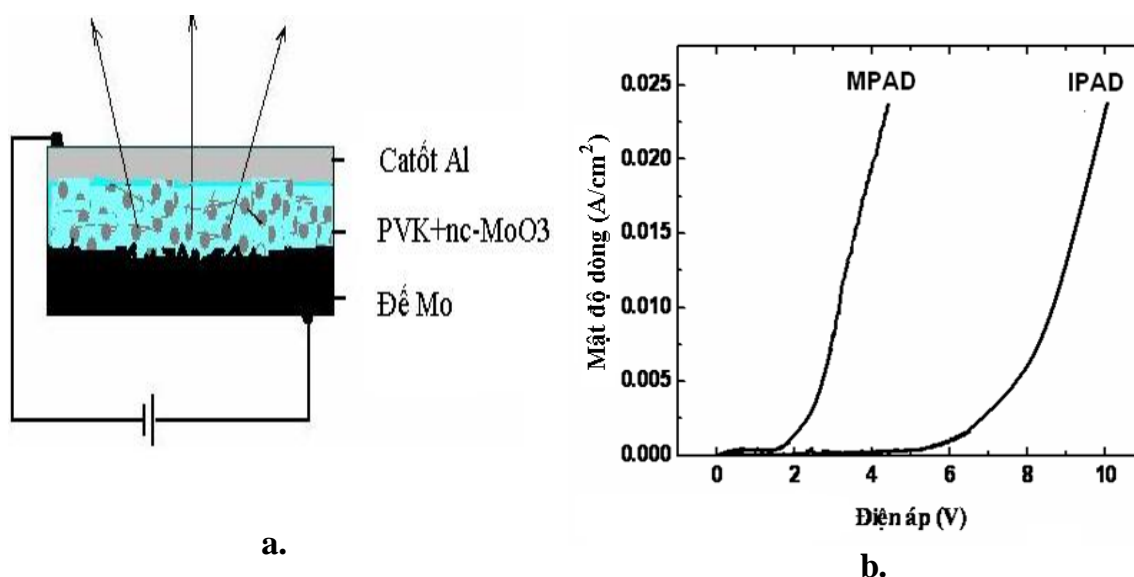
Khi được chiếu dọi chùm tia laser có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm của ôxit thì điện tử từ vùng hoá trị đã nhảy lên vùng dẫn tạo ra điện tử kích thích và lỗ trống ở vùng hoá trị. Đồng thời hàng rào Shottky trên các biên tiếp xúc cũng được hạ thấp xuống, đến mức đủ để các điện và lỗ trống vừa sinh ra có thể khuếch tán vào vùng LUMO và HOMO của PVK, làm giàu các cặp điện tử - lỗ trống trong polymer. Cùng với các cặp điện tử - lỗ trống (exciton) được sinh ra trong PVK bởi kích thích laser, chúng tái hợp và phát xạ ra ánh sáng với bước sóng tương ứng hiệu năng lượng của mức LUMO và HOMO. Do số lượng exciton nhiều lên đáng kể, cho nên cường độ huỳnh quang cũng tăng lên gấp nhiều lần. Trong hiệu ứng quang huỳnh quang tăng cường của một số vật liệu tổ hợp, thí dụ MEH-PPV+nc-TiO₂ chúng tôi còn nhận được hiện tượng dịch đỉnh huỳnh quang về bước sóng ngắn. Đối với các mẫu PNM, chúng tôi không quan sát thấy hiện tượng này.



Hình 3.14. Mô hình giải thích cơ chế của hiệu ứng tăng cường quang huỳnh quang của vật liệu PVK+nc-MoO₃

3.3.2. Linh kiện OLED, đặc tuyến dòng - thế (I-V)

Mẫu để đo đặc tuyến I-V có cấu trúc như một OLED là Mo/nc-MoO₃/PNM/Al (gọi tắt là MPAD). Ở đây Mo thay cho dây dẫn kim loại, nc-MoO₃ có cấu tạo thực chất là MoO₃ pha nguyên tử molipden (MoO₃:Mo), giống như ITO trong điốt cấu trúc ITO/PVK/Al (gọi tắt là IPAD). Vì thế nó đóng vai trò của một anốt, mặt khác nó cũng có tác dụng như một lớp truyền lỗ trống. PNM là lớp phát xạ và Al là catốt. Vì anốt của loại OLED này không trong suốt nên lớp catốt cần được chế tạo dưới dạng màng kim loại bán trong suốt hoặc polymer trong suốt. OLED kiểu này được gọi là OLED phát quang ngược, cấu tạo của OLED ngược được trình bày trên hình 3.15a. So sánh đặc tuyến I-V của OLED có lớp phát quang là vật liệu lai (MPAD) và OLED có lớp PVK thuần khiết (IPAD) như trên hình 3.15b có thể nhận thấy điện áp mở (điện áp hoạt động) của điốt MPAD (bằng 1,8V) nhỏ hơn hẳn so với điện áp mở của điốt IPAD (bằng 5V).



Hình 3.15. Sơ đồ cấu tạo OLED phát xạ ngược (a) và đồ thị so sánh đặc tuyến I-V giữa vật liệu PVK thuần và vật liệu lai cấu trúc nano PVK+nc-MoO₃ (b).

Giá trị dòng dò của điốt MPAD cũng xấp xỉ bằng không, khi điện thế nhỏ hơn thế ngưỡng. Điều này chứng tỏ vật liệu lai cấu trúc nano PVK + nc-MoO₃ có ưu điểm nổi trội hơn hẳn vật liệu PVK thuần. Kết quả này cho phép chúng tôi nghĩ đến một loại anốt trong suốt chế tạo từ vật liệu ôxit kim loại chuyển tiếp pha tạp kim loại chuyển tiếp như MoO₃ : (Mo hoặc W) và WO₃ : (W hoặc Mo).

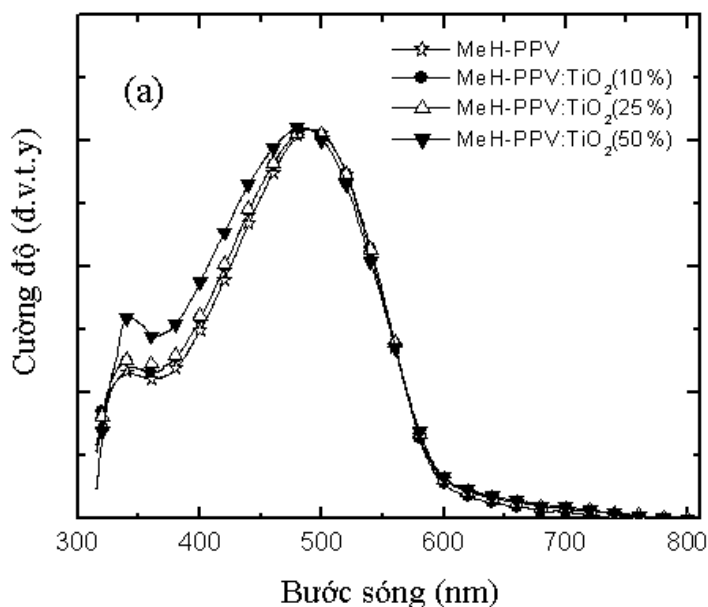
3.4. Tính chất quang và quang điện của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂

3.4.1. Tính chất quang của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối

3.4.1.1. Phổ hấp thụ UV-vis

Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-vis) của vật liệu polymer MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc nano MEH-PPV+nc-TiO₂ với các tỉ lệ nc-TiO₂ khác nhau (10%, 25% và 50% khối lượng) được trình bày trên hình 3.16. Trên đồ thị xuất hiện một đỉnh phổ hấp thụ tại bước sóng 490 nm tương ứng với sự chuyển mức $\pi-\pi^*$ của polymer MEH-PPV thuần đã được ghi nhận [77]. Cường độ hấp thụ ở dải sóng dưới 400 nm chủ yếu là do nc-TiO₂ trộn vào polymer và tăng theo nồng độ nc-TiO₂. Phổ hấp thụ có sự mở rộng và dịch đỉnh phổ về phía bước sóng ngắn thể hiện

mạnh nhất ở mẫu MEH-PPV: nc-TiO₂ (50%). Hiện tượng này có thể được giải thích là do các hạt nanô tinh thể TiO₂ đã cắt ngắn chiều dài kết hợp (conjugation length) của polymer, dẫn đến khe năng lượng giữa LUMO và HOMO mở rộng [113].



Hình 3.16. Phổ hấp thụ của màng mỏng MEH-PPV và MEH-PPV+nc-TiO₂

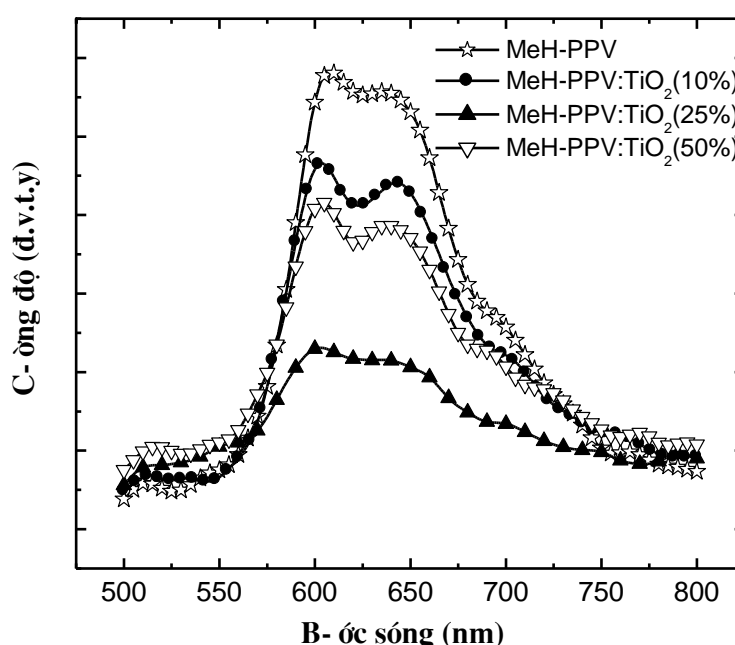
3.4.1.2. Phổ quang huỳnh quang

(a) Hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang:

Phổ quang huỳnh quang sử dụng bước sóng kích thích ở 470 nm của vật liệu polymer MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV+nc-TiO₂ với các tỉ lệ nc-TiO₂ khác nhau (10%, 25% và 50% khối lượng) được trình bày trên hình 3.17. Có thể nhận thấy, hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang xảy ra rất rõ đối với vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV+nc-TiO₂. Cường độ quang huỳnh quang của các mẫu giảm theo chiều tăng của hàm lượng TiO₂ pha vào polymer MEH-PPV (từ 10%, 50% và 25%).

Cơ chế của hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang được giải thích dựa trên gián đồ năng lượng vùng cấm trên biên chuyển tiếp dị chất (xem hình 3.19 a): Các hạt nanô tinh thể TiO₂ phân tán vào nền polymer MEH-PPV làm xuất hiện các biên tiếp xúc giữa các hạt nanô tinh thể bán dẫn vô cơ và polymer. Khi chúng được kích thích bởi chùm photon có năng lượng đủ lớn ($\lambda_{ex}=470$ nm) để các điện tử trong MEH-PPV từ

mức HOMO nhảy lên mức LUMO, hình thành các cặp điện tử - lỗ trống (exciton). Vì mức Ec của TiO₂ thấp hơn mức LUMO của MEH-PPV, tại chuyển tiếp MEH-PPV/TiO₂ điện tử sinh ra từ kích thích trên truyền sang TiO₂, lỗ trống thì chuyển động ngược hướng. Đó là hiện tượng tách hạt tải nhờ chuyển tiếp dị chất [14, 15]. Nếu phủ trên vật liệu tổ hợp một lớp màng dẫn điện trong suốt thì các điện tử này sẽ truyền qua điện cực sinh ra dòng quang điện. Điều này cho thấy, cùng với khả năng ứng dụng vào OLED, các tổ hợp nano lai như MEH-PPV+nc-TiO₂ hoàn toàn có thể sử dụng làm vật liệu cho pin mặt trời trên cơ sở các vật liệu polymer. Loại pin này được gọi là pin polymer hay pin dẻo [7, 14, 69, 82].

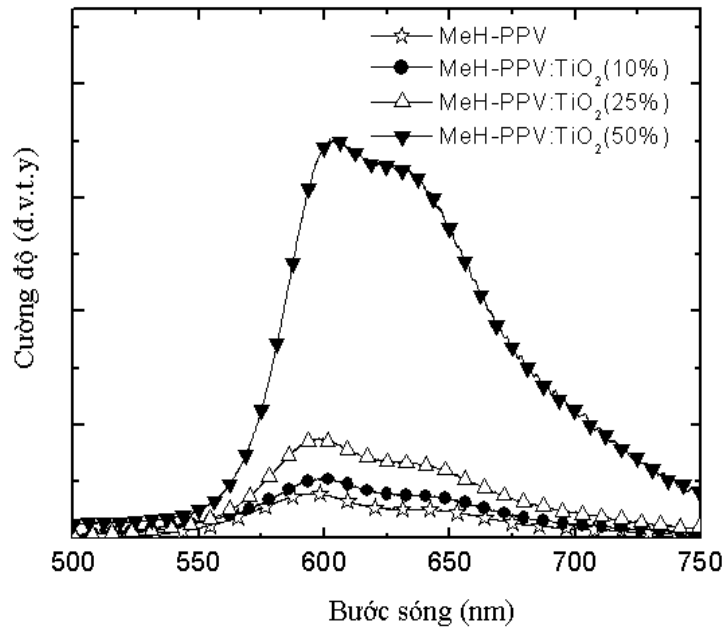


Hình 3.17. Phổ PL của màng mỏng MEH-PPV và MEH-PPV+nc-TiO₂, bước sóng kích thích 470 nm.

(b) Hiệu ứng tăng cường quang huỳnh quang

Với việc kích thích bằng chùm tia laser He-Cd bước sóng ngắn (325 nm), không những không xảy ra hiện tượng dập tắt huỳnh quang, mà còn nhận được hiệu ứng quang huỳnh quang tăng cường đối với vật liệu lai nanô (MEH-PPV+nc-TiO₂) với các tỉ lệ nc-TiO₂ khác nhau (10%, 25% và 50% khối lượng). Kết quả đo PL được trình bày trên hình 3.18. Cường độ PL tăng khi hàm lượng nanô TiO₂ tăng (từ 10% đến 50%). Các hạt nano ôxit làm cho cường độ huỳnh quang của polymer tăng lên

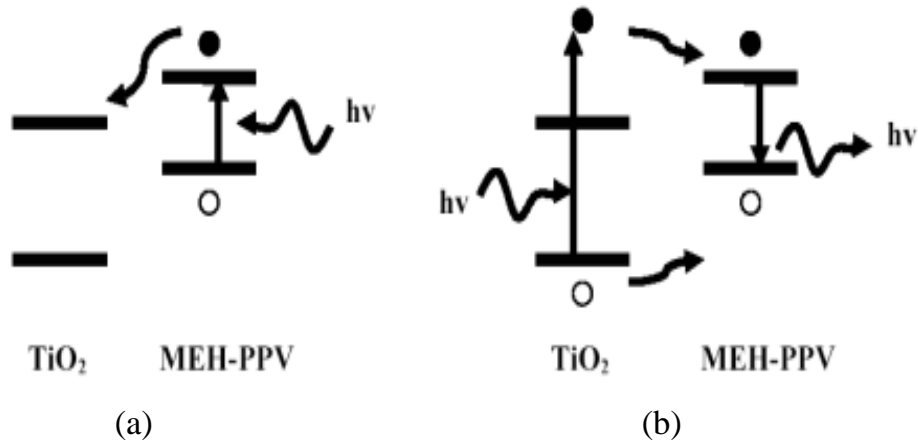
đáng kể. Hiệu ứng tăng cường độ huỳnh quang của polymer khi trộn nano ôxít cũng đã nhận được đối với tổ hợp PVK+nc-MoO₃ như chúng tôi đã trình bày trong mục 3.3.1. Hiện tượng tăng cường độ phát quang trong tổ hợp nanô SiO₂ tương tự như vậy cũng đã được đề cập trong công trình [111], điều này được giải thích là do quá trình chuyển năng lượng cộng hưởng Förster không bức xạ (Förster Resonant Energy Transfer - FRET).



Hình 3.18. Phổ PL của màng mỏng MEH-PPV và MEH-PPV+nc-TiO₂, bước sóng kích thích 325 nm.

Cơ chế của hiệu ứng tăng cường độ phổ huỳnh quang cũng được giải thích trên giản đồ năng lượng vùng cấm (hình 3.19 b). Khác với hiệu ứng dập tắt quang huỳnh quang, khi được kích thích bằng nguồn laser ($\lambda_{ex} = 325$ nm) năng lượng lớn hơn độ rộng vùng cấm của TiO₂ ($E_{ex} > E_g$), trong polymer sinh ra các cặp điện tử - lỗ trống (exciton), mặt khác các điện tử ở vùng hoá trị của TiO₂ cũng nhảy lên vùng dẫn, tạo ra điện tử kích thích trên vùng dẫn và để lại lỗ trống ở vùng hoá trị. Chúng khuếch tán vào mức LUMO và HOMO của polymer hình thành thêm các cặp exciton. Sự tái hợp exciton phát ra ánh sáng. Hơn nữa, các hạt nanô ôxít còn có thể có tác dụng như các bẫy photon làm thay đổi cấu hình của vùng năng lượng của tổ

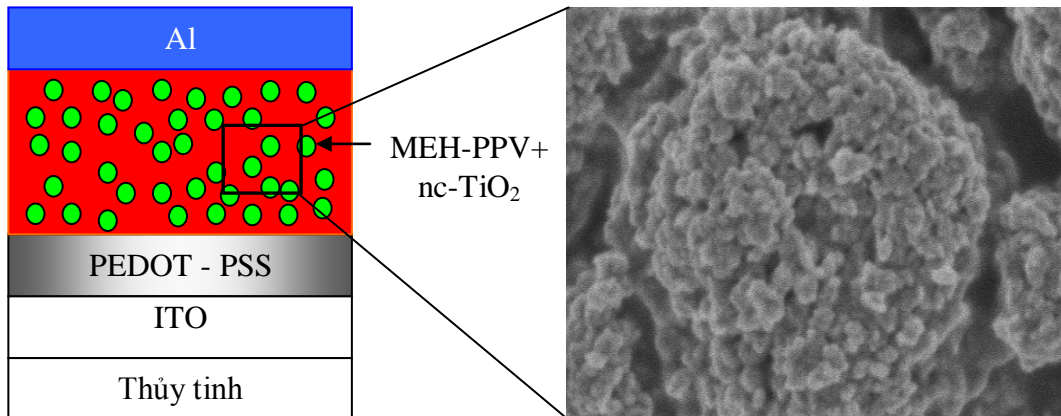
hợp [86]. Từ đó dẫn đến hiện tượng tăng cường quang huỳnh quang ở tổ hợp lai MEH-PPV+nc-TiO₂.



Hình 3.19. Mô hình giải thích cơ chế của hiệu ứng dập tắt (a) và tăng cường quang huỳnh quang (b) của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ [86]

3.4.2. Tính chất quang điện của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối hạt nano

3.4.2.1. Chế tạo linh kiện MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối hạt nano



Hình 3.20. Linh kiện pin mặt trời với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối MEH-PPV+TiO₂ hạt nano.

Để khảo sát các đặc tuyến IV và tính chất quang điện của vật liệu chứa chuyển tiếp dị chất hữu cơ - vô cơ cấu trúc nano chúng tôi chế tạo các linh kiện với

cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối MEH-PPV+TiO₂ hạt nano (hình 3.20). Quy trình chế tạo được thực hiện như sau:

- Chuẩn bị đế ITO/thủy tinh: Đế dẫn điện trong suốt ITO/thủy tinh được làm sạch bằng cách lần lượt rung siêu âm trong dung môi ethanol, acetone và nước khử ion. Sau đó sấy khô.
- Lớp tiêm lỗ trống PEDOT-PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)] được quay phủ ly tâm lên trên đế ITO/thủy tinh, sau đó được sấy khô trong chân không ở 150°C trong 1 giờ để loại bỏ hết lượng vết dung môi.
- Lớp vật liệu lai MEH-PPV+nc-TiO₂ hạt nano chiều dày cỡ 300 nm được quay phủ ly tâm lên trên lớp PEDOT-PSS theo quy trình như sau :
 - Thời gian chờ: 120 giây,
 - Thời gian tăng tốc: 20 giây,
 - Tốc độ quay: 1500 vòng/phút,
 - Thời gian quay: 60 giây,
- Điện cực Al: Một lớp 100 nm Al kim loại được bốc bay nhiệt trong chân không 10⁻⁸ mbar lên trên cùng để tạo thành điện cực catốt cho linh kiện.
- Ký hiệu các mẫu :

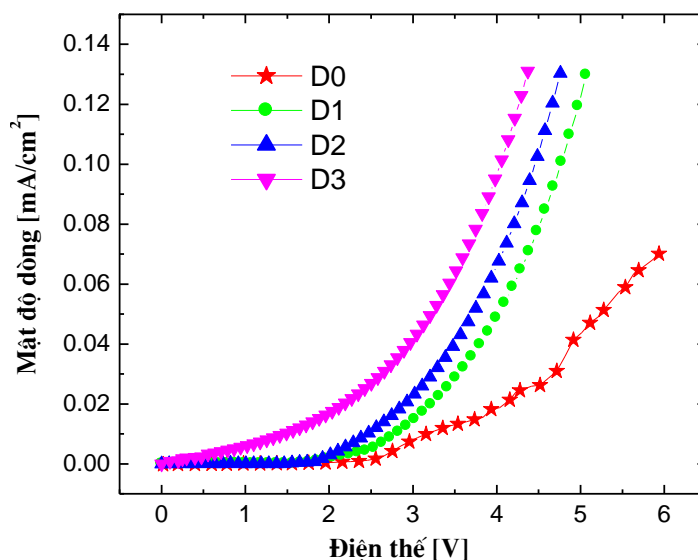
D0: ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al

D1: ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV+nc-TiO₂(10% theo khối lượng)/Al

D2: ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV+nc-TiO₂(25% theo khối lượng)/Al

D3: ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV+nc-TiO₂(50% theo khối lượng)/Al

3.4.2.2. Đặc tuyến I-V của linh kiện MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất nano

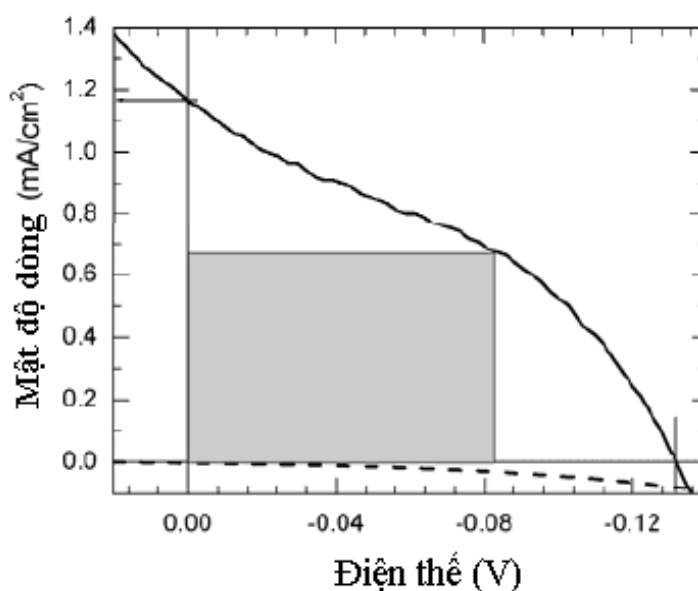


Hình 3.21. Đặc tuyến IV của linh kiện với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối MEH-PPV+TiO₂ hạt nano.

So sánh các đường đặc tuyến IV của linh kiện với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối MEH-PPV+TiO₂ hạt nano (hình 3.21) với các nồng độ khác nhau (10%, 25% và 50% theo khối lượng) ta nhận thấy yếu tố nồng độ của các hạt nano TiO₂ trong lớp màng tổ hợp có ảnh hưởng rõ rệt đến tính chất điện của linh kiện. Khi nồng độ hạt nano TiO₂ tăng thì độ dốc của đường I-V thay đổi nhanh chóng theo tỉ lệ thành phần hạt nano TiO₂. Khi tỉ lệ thành phần hạt nano TiO₂ đạt 50% theo khối lượng so với MEH-PPV ta thấy linh kiện đã bị mất tính chỉnh lưu. Điều này có thể được giải thích như sau khi các hạt nano tinh thể TiO₂ được phân tán vào nền polymer MEH-PPV sẽ làm xuất hiện các biên tiếp xúc giữa các hạt nano tinh thể bán dẫn vô cơ và polymer. Chính khả năng truyền điện tích tại các biên tiếp xúc nano tinh thể vô cơ/polymer làm tăng mật độ dòng của linh kiện lai do hạt nano TiO₂ có độ linh động hạt tải khá lớn dẫn đến làm tăng độ dốc của các đường đặc tuyến IV so với linh kiện MEH-PPV thuần. Với tỉ lệ TiO₂ là 50% theo khối lượng

đã sử dụng là quá lớn dẫn đến sự tụ đám theo các phân tích hình thái học từ ảnh FE-SEM do đó đã làm mất tính chính lưu của điốt.

Hình 3.22 trình bày đặc tuyến I-V ở trạng thái tối và khi được chiếu sáng ($P_{in} = 50 \text{ mW/cm}^2$) của linh kiện pin mặt trời với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối MEH-PPV+TiO₂ hạt nano (25% theo khối lượng). Từ đồ thị ta tính toán được các thông số đặc tuyến của pin mặt trời đó là: thế hở mạch $V_{oc} = 0.125 \text{ V}$, dòng ngắn mạch $J_{sc} = 1.15 \text{ mA/cm}^2$, thừa số lấp đầy $FF = 0.34$ và hiệu suất chuyển đổi quang điện $PEC = 0.15\%$.



Hình 3.22. Đặc tuyến IV ở trạng thái tối và sáng của linh kiện pin mặt trời với cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối MEH-PPV+TiO₂ hạt nano (25% theo khối lượng).

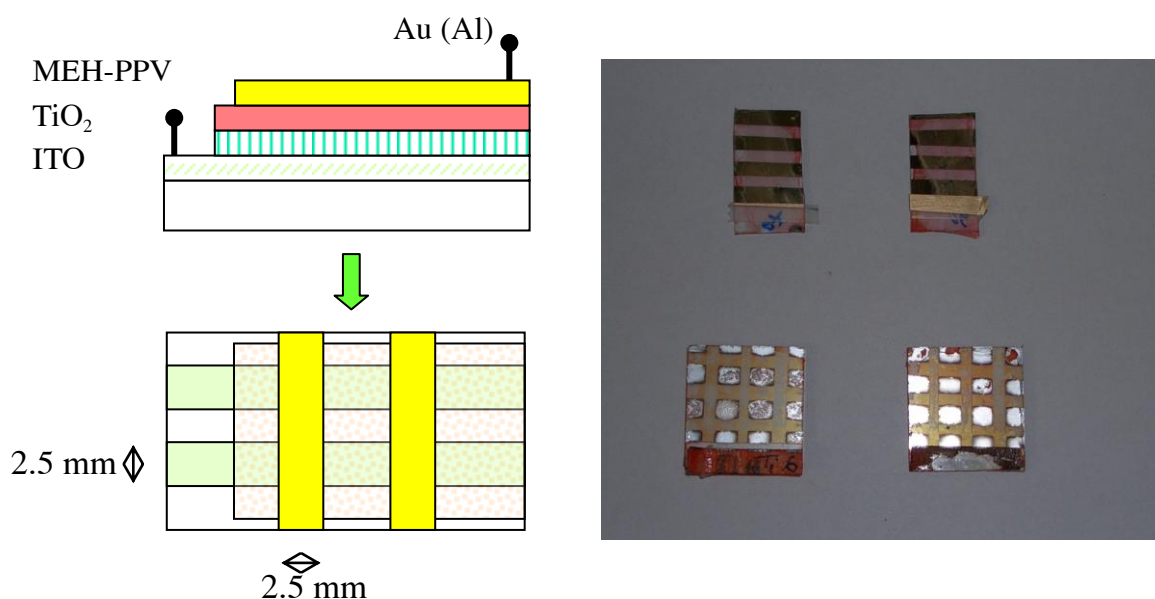
$P_{in} = 50 \text{ mW/cm}^2$, $V_{oc} = 1.15 \text{ V}$, $J_{sc} = 0.125 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.34$, $PEC = 0.15 \%$

3.4.3. Tính chất quang điện của vật liệu MEH-PPV+nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép (bilayer heterojunction)

3.4.3.1. Chế tạo linh kiện pin mặt trời với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép MEH-PPV+nc-TiO₂

Quy trình chế tạo linh kiện pin mặt trời lai với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép ITO/nc-TiO₂/MEH-PPV/Au (hình 3.23) được thực hiện như sau:

- Chuẩn bị đế ITO/thủy tinh: Đế dẫn điện trong suốt ITO/thủy tinh được làm sạch bằng cách lần lượt rung siêu âm trong dung môi ethanol, acetone và nước khử ion. Sau đó sấy khô.
- Lớp vật liệu nc-TiO₂ với cấu trúc dạng hạt nano hoặc dạng sợi nano được chế tạo bằng cách oxy hóa nhiệt từ lớp màng Ti trên lớp ITO/thủy tinh như đã trình bày trong mục 2.2.3.2.
- Lớp vật liệu MEH-PPV/nc-TiO₂ với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép được hình thành sau khi quay phủ ly tâm lớp MEH-PPV với chiều dày khoảng 100 nm lên trên lớp màng nc-TiO₂ và xử lý nhiệt trong chân không.
- Điện cực Au (hoặc Al): Một lớp 100 nm Au kim loại (hoặc Al kim loại) được bốc bay nhiệt trong chân không 10⁻⁸ mbar lên trên cùng để tạo thành điện cực catốt cho linh kiện.

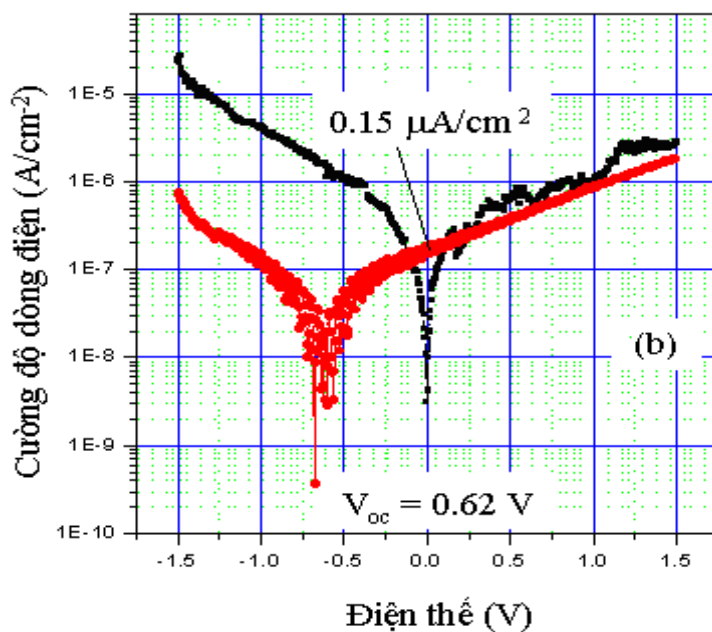
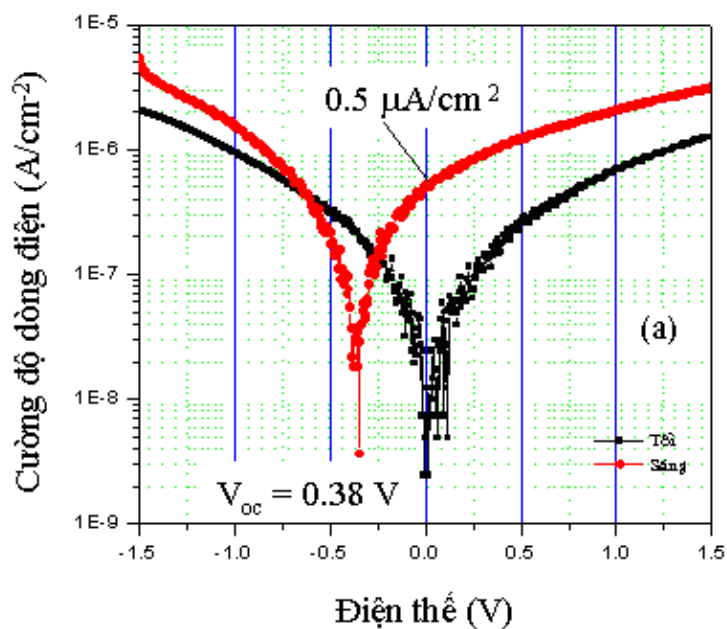


Hình 3.23. Linh kiện pin mặt trời lai với cấu trúc chuyển tiếp dị chất lớp kép MEH-PPV+TiO₂.

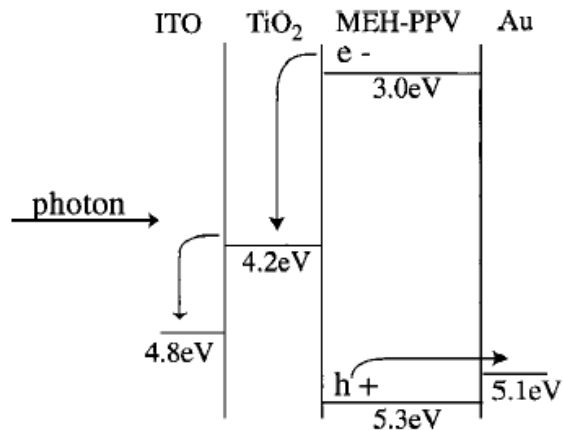
3.4.3.2. Các đặc tuyến IV của linh kiện pin mặt trời chuyển tiếp dị chất lớp kép MEH-PPV+nc-TiO₂ dạng hạt nano so với dạng sợi nano

Kết quả đo đường đặc tuyến I-V trong tối và khi được chiếu sáng của các linh kiện pin mặt trời lai với chuyển tiếp dị chất lớp kép có cấu trúc ITO/nc-TiO₂ (sợi

nanô)/MEH-PPV/Au (hình 3.24 a) và ITO/nc-TiO₂ (hạt nanô)/MEH-PPV/Au (hình 3.24 b) đã được nghiên cứu. Mô hình giản đồ các mức năng lượng của linh kiện được trình bày trên hình 3.25.



Hình 3.24. Đặc tuyến $I-V$ trong tối và khi chiếu sáng của linh kiện pin mặt trời sử dụng màng TiO₂ sợi nanô (a) và màng TiO₂ hạt nanô (b).



Hình 3.25. Mô hình giản đồ các mức năng lượng của linh kiện [14].

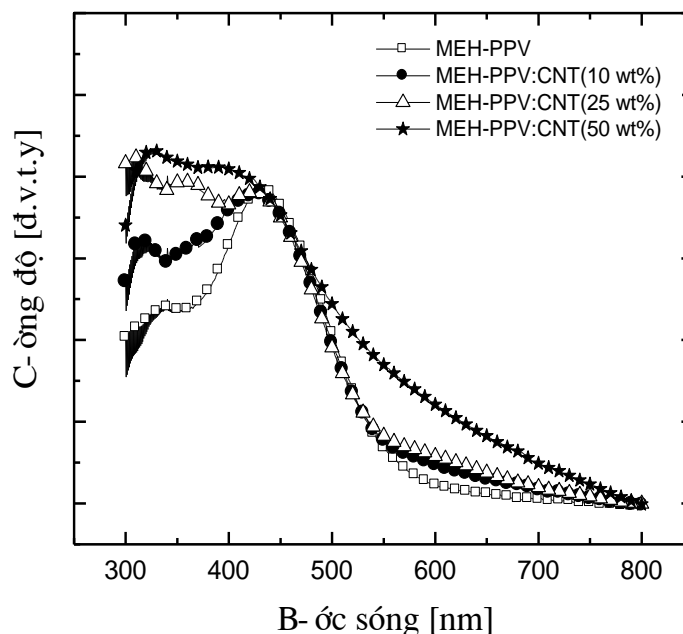
Kết quả cho thấy các linh kiện thể hiện tốt hiệu ứng quang điện. Khi được chiếu sáng linh kiện sử dụng màng TiO_2 sợi nanô cho mật độ dòng ngắn mạch lớn hơn nhiều ($0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) so với linh kiện sử dụng màng TiO_2 hạt nanô ($0.15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) (hơn 3 lần). Điều này được giải thích là khi vật liệu polymer ngấm sâu vào màng TiO_2 thì với màng sợi nanô điều này không chỉ làm tăng diện tích tiếp xúc mà nó còn làm tăng khả năng tách điện tử từ cặp exciton sinh ra trong vật liệu polymer và ngay lập tức chuyển về điện cực ITO [64]. Từ kết quả đo đặc tuyến I-V cho thấy màng TiO_2 sợi nanô rất phù hợp với vai trò chất nhận điện tử và vì vậy hiệu suất của linh kiện được cải thiện đáng kể. Các kết quả của chúng tôi nhận được cũng phù hợp với các nghiên cứu trên các đối tượng tương tự của các nhóm nghiên cứu khác như nhóm Luo Jie và cộng sự công bố sau đó với linh kiện pin mặt trời P3HT/ TiO_2 sợi nanô [64] hoặc nhóm Wendy U. Huynh và cộng sự công bố trên đối tượng P3HT/CdSe cũng cho thấy CdSe sợi nanô có hiệu suất cao hơn hạt nanô [108, 109].

3.5. Các tính chất quang và điện của vật liệu MEH-PPV+CNTs

3.5.1. Phổ hấp thụ

Phổ hấp thụ của vật liệu polymer MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV:CNTs với các tỉ lệ CNTs khác nhau (10%, 25% và 50% theo khối lượng) được trình bày trên hình 3.26. Quan sát đồ thị trên ta thấy xuất hiện một đỉnh phổ hấp thụ tại bước sóng 440 nm tương ứng với sự chuyển mức $\pi-\pi^*$ của polymer

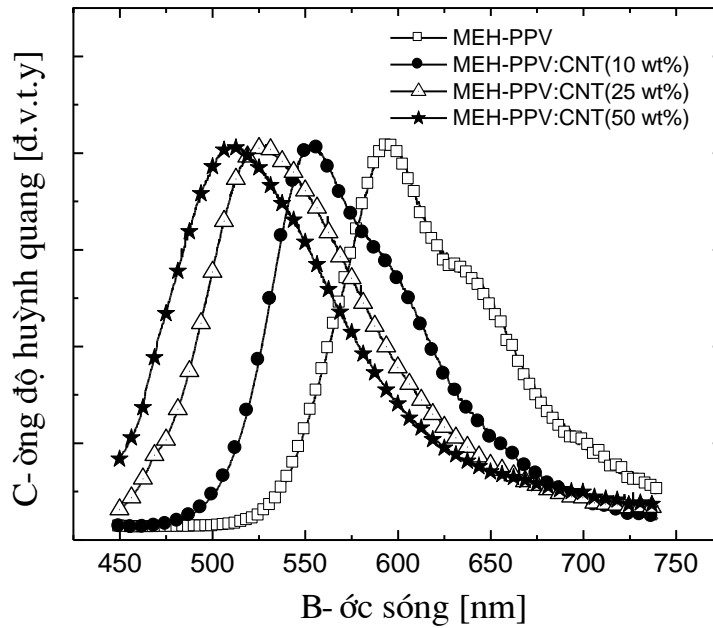
MEH-PPV. Sự hấp thụ ở những bước sóng dưới 350 nm là kết quả chủ yếu của sự thêm vào CNTs trong nền polymer, tăng dần theo nồng độ CNTs pha vào.



Hình 3.26. Đồ thị so sánh phổ hấp thụ giữa vật liệu MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV+CNTs

3.5.2. Phổ quang huỳnh quang

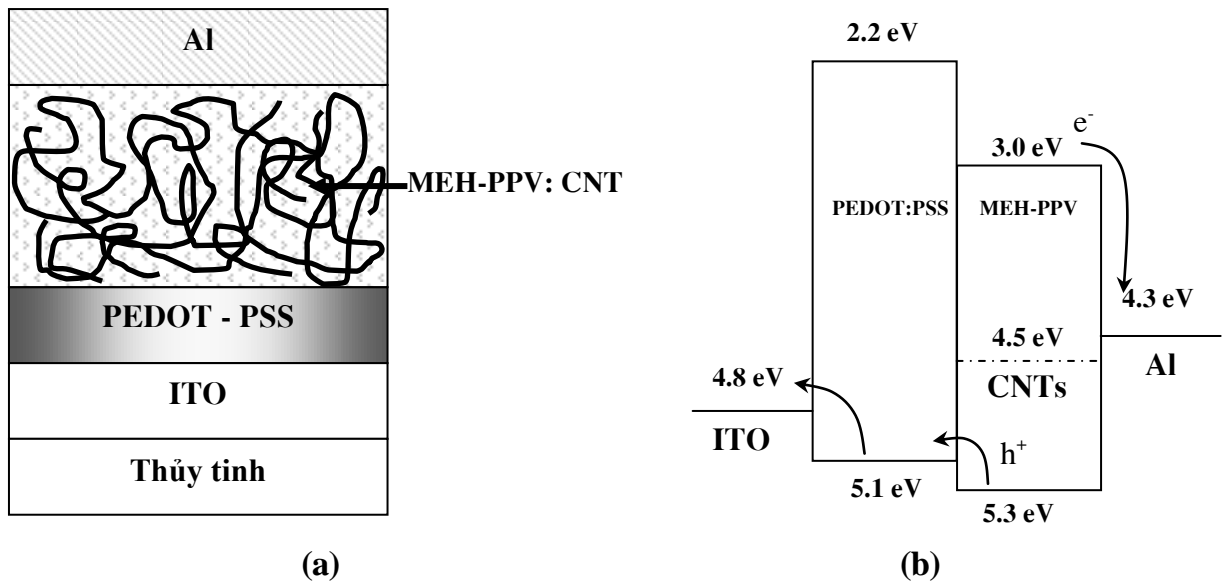
Phổ quang huỳnh quang giữa vật liệu MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV+CNTs với các tỉ lệ CNTs khác nhau (10%, 25% và 50% theo khối lượng) sử dụng bước sóng kích thích 325 nm được trình bày trên hình 3.27. Đồ thị so sánh cho thấy đỉnh phổ phát quang huỳnh quang cực đại của polymer MEH-PPV thuần đạt được ở bước sóng 595 nm và có một đỉnh vai ở bước sóng 630 nm, trong khi đỉnh phổ phát quang huỳnh quang của vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV:CNTs có sự dịch chuyển đáng kể về phía bước sóng ngắn tương ứng với tỉ lệ CNTs tăng dần pha vào nền polymer MEH-PPV. Hiệu ứng dịch đỉnh quang huỳnh quang này có thể được giải thích là do sự cắt ngắn chiều dài chuỗi mạch polymer bởi các phần tử CNTs cũng tương tự như tác dụng của các vật liệu vô cơ cấu trúc nanô khác như TiO_2 hay SiO_2 đã được mô tả bởi Yang S.H. và cộng sự [113] nhưng ở đây CNTs có tác dụng mạnh hơn nhiều.



Hình 3.27. Đồ thị so sánh phổ quang huỳnh quang giữa vật liệu MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc nano MEH-PPV:CNTs, bước sóng kích thích 325 nm.

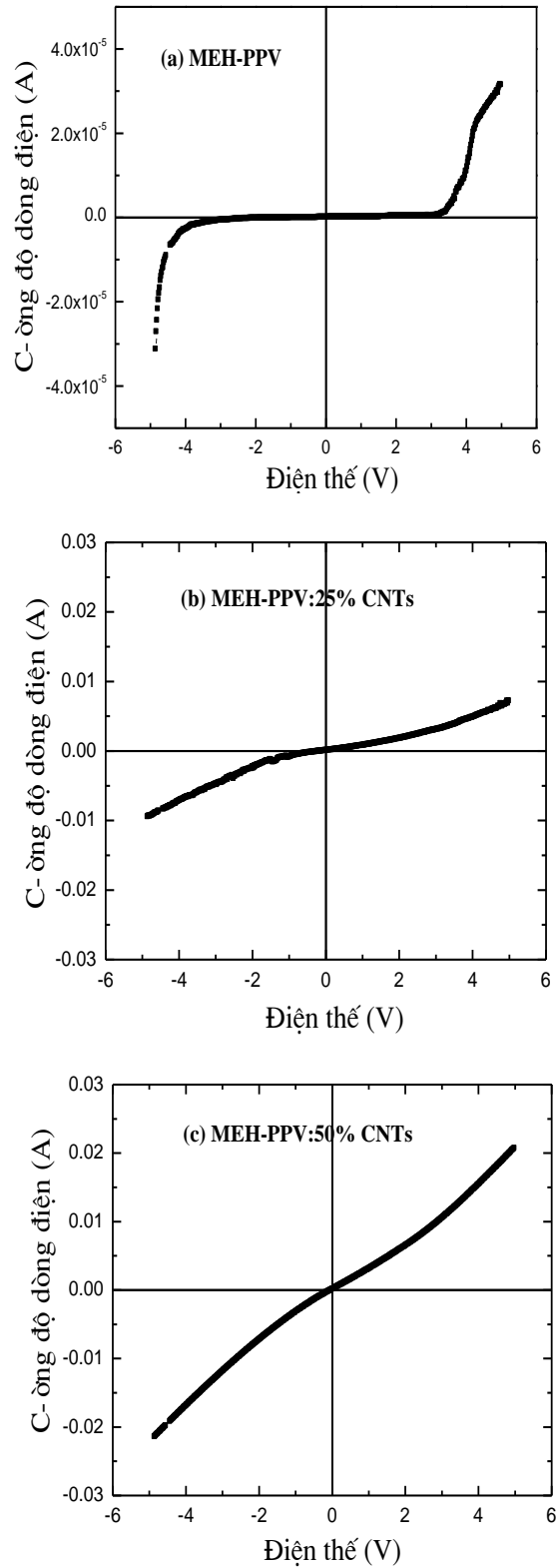
3.5.3. Tính chất điện, đặc tuyến I-V

Để nghiên cứu tính chất điện của vật liệu MEH-PPV:CNTs, chúng tôi đã thiết kế và chế tạo linh kiện chuyển hóa năng lượng với cấu trúc từ các lớp chuyển tiếp dị chất khối ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV+CNTs/Al như hình 3.28 (a) và so sánh với linh kiện polymer thuần không chứa CNTs với cấu trúc tương tự ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al. Chúng tôi cũng vẽ giản đồ mức năng lượng tương ứng của linh kiện ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV+CNTs/Al trên hình 3.28 (b) để giải thích các kết quả nhận được. Đặc tuyến I-V của các linh kiện chứa vật liệu MEH-PPV thuần và vật liệu lai cấu trúc nano MEH-PPV+CNTs với các tỉ lệ khác nhau 25% và 50% được mô tả trên hình 3.29.



Hình 3.28. Cấu trúc linh kiện lai ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV+CNTs/Al (a) và giản đồ mức năng lượng của linh kiện (b).

Trong đó, đặc tuyến I-V của linh kiện polymer MEH-PPV thuần (hình 3.29 (a)) cho thấy tính chỉnh lưu của điốt khá tốt, điện áp mở vào khoảng 3,5V, dòng rò của điốt cũng xấp xỉ bằng không khi điện thế nhỏ hơn thế ngưỡng. Trong khi đặc tuyến I-V của linh kiện trên cơ sở vật liệu lai cấu trúc nanô MEH-PPV+CNTs với các tỉ lệ khác nhau 25% (hình 3.29 b) và 50% (hình 3.29 c) cho thấy sự ảnh hưởng rất mạnh của thành phần CNTs. Độ dốc của đường I-V và giá trị điện áp mở thay đổi nhanh chóng theo tỉ lệ thành phần CNTs. Điều này có thể được giải thích do CNTs có độ linh động hạt tải cao vào khoảng $20 \div 200 \text{ S/m}$, với tỉ lệ CNTs đã sử dụng là quá lớn do đó đã làm mất tính chỉnh lưu của điốt polymer thuần. Hoặc cũng có thể do các ống nanô cacbon có độ dài lớn cũng dẫn đến làm nối tắt linh kiện. Tuy nhiên, các nghiên cứu trên đối tượng vật liệu lai chứa chuyển tiếp dị chất khô cấu trúc nanô MEH-PPV+CNTs cũng đã bước đầu cho thấy các triển vọng ứng dụng để làm lớp màng truyền điện tử cho các linh kiện quang điện. Các nghiên cứu tiếp theo trên đối tượng này chúng tôi cần tập trung theo hướng điều chỉnh nồng độ cũng như không chế độ dài các ống nanô cacbon và tăng độ dày màng polymer.



Hình 3.29. Đặc tuyến I-V của linh kiện chứa vật liệu MEH-PPV thuần (a) và vật liệu lai cấu trúc nano MEH-PPV+CNTs với các tỉ lệ khác nhau 25% (b) và 50% (c).

Kết luận chương 3

1. Đã nghiên cứu các tính chất quang và quang - điện của các chuyển tiếp dị chất trong vật liệu lai POSS-PF, PVK+nc-MoO₃, MEH-PPV+nc-TiO₂ (cấu trúc nanô dạng hạt và dạng que), MEH-PPV+CNTs. Các yếu tố thực nghiệm ảnh hưởng lên tính chất vật liệu cũng đã được khảo sát.
2. Đã chế tạo các linh kiện quang điện tử có chứa các lớp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô với cấu tạo như sau:
 - Điốt điện huỳnh quang lai có chứa chuyển tiếp dị chất khối ITO//PEDOT//POSS-PF//Ca/Al.
 - Điốt điện huỳnh quang lai có chứa chuyển tiếp dị chất khối Mo/nc-MoO₃/PNM/Al.
 - Pin mặt trời lai có chứa chuyển tiếp dị chất khối ITO//PEDOT:PSS// MEH-PPV+nc-TiO₂//Al.
 - Pin mặt trời lai có chứa chuyển tiếp dị chất lớp kép ITO/nc-TiO₂ (sợi nanô)/MEH-PPV/Au và ITO/nc-TiO₂ (hạt nanô)/MEH-PPV/Au.
3. Các kết quả nghiên cứu điện huỳnh quang của vật liệu lai POSS-PF cho thấy việc thêm thành phần vô cơ POSS vào polymer PF đã làm tăng hiệu suất phát quang của linh kiện lai (0,36 cd/A) lên so với linh kiện polymer PF thuần (0,26 cd/A). Các nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang phổ cho thấy các chuỗi polymer được sắp xếp trật tự hơn khi được kết hợp với POSS. Do đó khả năng tiêm hạt tải điện từ điện cực sẽ được cải thiện vì tiếp xúc tốt hơn giữa giao diện điện cực/vật liệu lai và khả năng truyền hạt tải trong vật liệu lai POSS-PF cũng tốt hơn liên quan đến chất lượng của màng tổ hợp tốt hơn do giảm bớt được sự tạo thành các lỗ hổng trên màng so với màng polymer thuần.
4. Các kết quả nghiên cứu pin mặt trời trên cơ sở vật liệu lai chứa chuyển tiếp dị chất MEH-PPV+nc-TiO₂ cho thấy:
 - Chuyển tiếp khối MEH-PPV+nc-TiO₂ (hạt nanô) có tác dụng rất mạnh vào hiệu suất của pin mặt trời hữu cơ. Với tỉ lệ các hạt nanô TiO₂ là 25% khối lượng, các thông số đặc tuyến của pin mặt trời nhận được là: thế hở mạch $V_{oc} = 1.15$ V,

dòng nối tắt $J_{sc} = 0.125 \text{ mA/cm}^2$, thừa số lấp đầy $FF = 0.34$ và hiệu suất chuyển đổi quang điện $PEC = 0.15 \%$.

• Pin mặt trời lai cấu tạo chuyển tiếp dị chất lớp kép ITO/nc-TiO₂ (sợi nanô)/MEH-PPV/Au và ITO/nc-TiO₂ (hạt nanô)/MEH-PPV/Au khi được chiếu sáng linh kiện sử dụng màng TiO₂ sợi nanô cho mật độ dòng ngắn mạch lớn hơn nhiều ($0.5 \mu\text{A/cm}^2$) so với linh kiện sử dụng màng TiO₂ hạt nanô ($0.15 \mu\text{A/cm}^2$) (hơn 3 lần). Kết quả đo đặc tuyến I-V cho thấy, TiO₂ dạng sợi nanô phù hợp hơn dạng hạt trong vai trò là chất donor ứng dụng cho pin mặt trời lai hữu cơ - vô cơ.

Chương 4.

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA CÁC LỚP CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT CẤU TRÚC NANÔ ỨNG DỤNG CHO PIN ION LITI

4.1. Các phương pháp đo điện hóa

4.1.1. Phép đo dòng không đổi (Galvanostatic cyclations - CG)

Trong phương pháp này mật độ dòng qua điện cực làm việc được cố định ở một giá trị thích hợp, điện thế tương ứng giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh được xác định. Giá trị của dòng điện áp đặt vào (I) được tính toán từ khối lượng vật liệu điện cực mang hoạt tính (m), dung lượng lý thuyết của vật liệu điện cực cần khảo sát (TSC) và thời gian được lựa chọn để pin phóng/ nạp (t) theo phương trình:

$$I = \frac{m \times TSC}{t} \quad (4.1)$$

Tốc độ phóng và nạp của pin tương ứng với số giờ (t) mà pin phóng/nạp thường được đặt là C/t (hay còn gọi là tỷ lệ C). Để khảo sát tốc độ phóng/nạp của pin, tức là đo dung lượng của pin tại các tốc độ khác nhau, thì các giá trị t được thay đổi. Trong các nghiên cứu của chúng tôi các giá trị t được lựa chọn đó là: $C/20$; $C/10$; $C/5$; $C/4$; $C/2$; $1C$; $2C$; $5C$; $7,5C$; $10C$.

Trong các nghiên cứu của chúng tôi phép đo CG cho pin ion Li được tiến hành trên hệ đo Maccor Series 4000 Battery Test System, tại Khoa hóa học, trường Đại học Rome, Italy.

4.1.2. Phép đo điện thế quét vòng (Cyclic voltammetry - CV)

Phương pháp đo điện thế quét vòng (CV) điện hoá là một phương pháp được sử dụng phổ biến để nghiên cứu các quá trình điện hoá xảy ra giữa bề mặt của điện cực và chất điện ly. Trong phương pháp này điện thế trên điện cực được quét đi và quét lại trong một dải điện thế nhất định với tốc độ quét không đổi và khi đó dòng qua điện cực tương ứng được xác định.

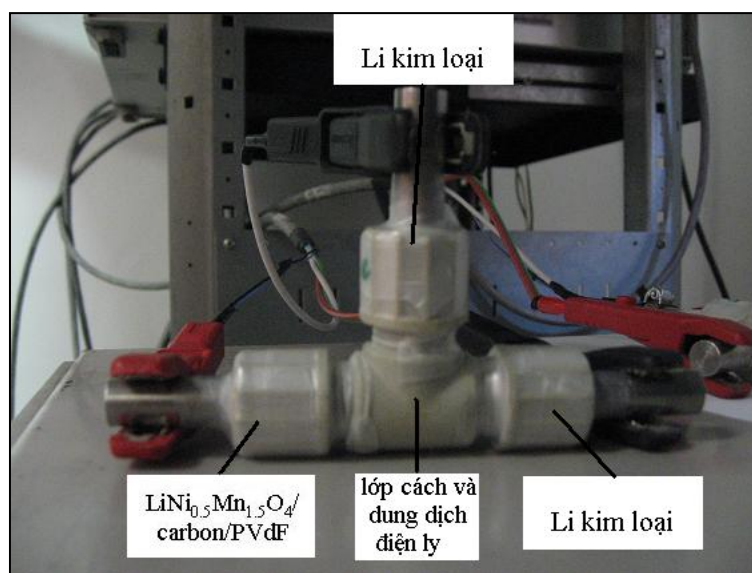
Phổ CV ghi được cho biết các thông tin về các phản ứng oxy hoá khử, các quá trình trao đổi ion v.v.. xảy ra trên điện cực quan tâm. Ngoài ra trong các nghiên cứu về vật liệu phổ CV còn cho phép xác định mật độ điện tích tiêm vào hay thoát

ra khỏi điện cực cũng như tính thuận nghịch trong phản ứng oxy hóa - khử xảy ra và vùng điện thế để vật liệu hoạt động một cách bền vững. Trong các nghiên cứu của chúng tôi phép đo phổ CV được tiến hành trên hệ AutoLab. PGS - 30 tại Phòng Vật liệu và Linh kiện năng lượng, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam và hệ đo Maccor Series 4000 Battery Test System, tại trường Đại học Rome, Italy.

4.2. Chế tạo pin liiti

Để nghiên cứu các tính chất điện hóa của vật liệu điện cực dương spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ chúng tôi chế tạo các pin liiti (hình 4.1) bao gồm các thành phần cấu tạo như sau:

- Điện cực âm: Li kim loại.
- Chất điện ly: dung dịch LiPF_6 1M trong hỗn hợp dung môi EC:DMC 1:1 (Merck) được hấp thụ vào lớp vật liệu cách điện cấu trúc xốp (WhatmanTM).
- Điện cực dương: composite $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /carbon/PVdF.
- Điện cực so sánh: Li kim loại.

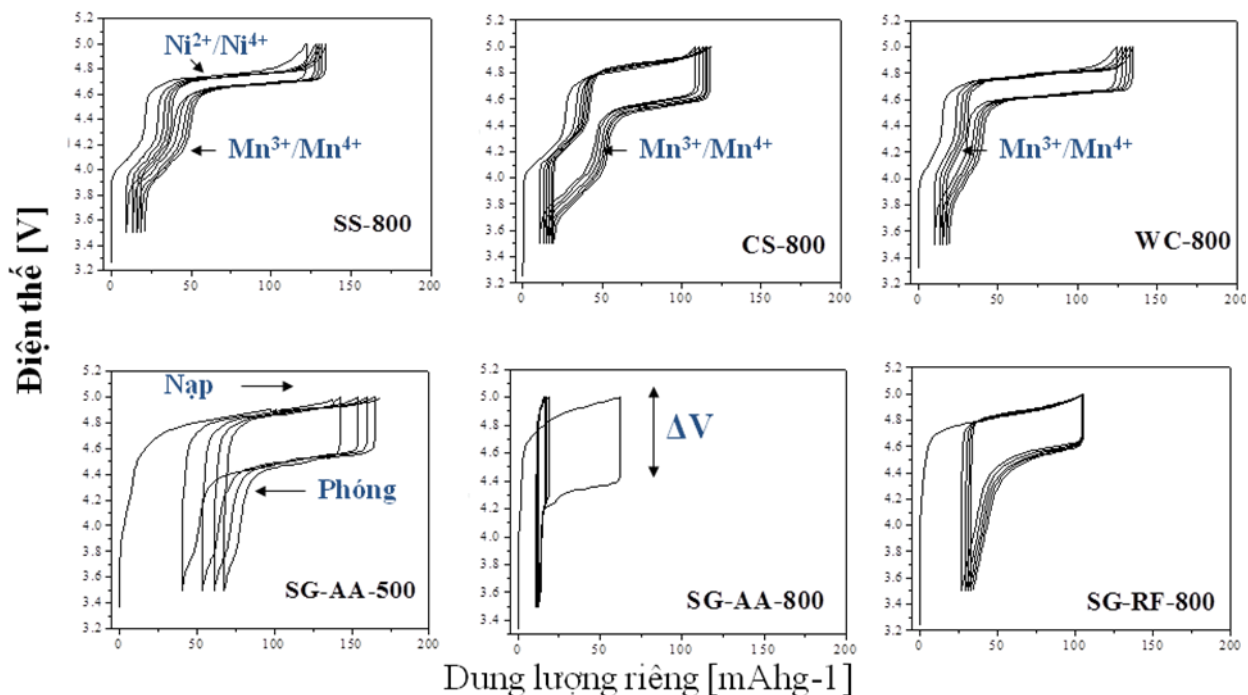


Hình 4.1. Pin liiti với cấu trúc 3 điện cực.

4.3. Các đặc trưng điện hóa của pin Liti

4.3.1. Ảnh hưởng của các phương pháp chế tạo khác nhau

4.3.1.1. Phép đo dòng không đổi



Hình 4.2. Đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của sáu mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF_6 1M/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ chế tạo bằng các phương pháp khác nhau với chế độ đo dòng không đổi ở tốc độ C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.

Sáu mẫu vật liệu đã chế tạo bằng các phương pháp khác nhau được kiểm tra tính chất điện hóa trong cấu trúc pin اللي (Li/EC:DMC 1:1, LiPF_6 1M/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$). Hình 4.2 là đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của sáu mẫu pin với chế độ đo dòng không đổi ở tốc độ C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.

Tất cả các mẫu đều có vùng thế hoạt động ở khoảng 4,8 V tương ứng với trạng thái oxy hóa từ Ni^{2+} thành Ni^{4+} đồng thời với việc lấy đi khỏi mạng tinh thể 2 ion Li^+ [53]. Trong số đó, các mẫu SS-800, WC-800 và CS-800 còn có thêm một vùng thế hoạt động nhỏ hơn ở 4,1-4,2 V do phản ứng oxy hóa từ Mn^{3+} thành Mn^{4+} [53]. Từ đồ thị trên hình 4.2 ta có thể đánh giá được phần đóng góp của sự oxy hóa ion Mn^{3+} so với ion Ni^{2+} vào tổng dung lượng. Từ đó ta suy ra được số oxy hóa trung bình của Mn trong mẫu spinel đã tổng hợp được (bảng 4.1). Kết quả này cũng phù hợp với các tính toán rút ra từ phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử (AA) và phép phân tích khối phổ cộng hưởng plasma (ICP-MS).

Bảng 4.1. Công thức hóa học của 6 mẫu chế tạo theo các phương pháp khác nhau tính toán từ ICP-MS và số oxy hóa trung bình của Mn tính toán từ số liệu phép đo dòng không đổi (GC) và phép phân tích phổ hấp thụ nguyên tử (AA).

Tên mẫu	Công thức hóa học của spinel tính toán từ ICP-MS	Số oxy hóa trung bình của Mn	
		GC	AA
SS-800	$\text{Li}_{0.81}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{1.57}\text{O}_{3.91}$	3.94	3.92
WC-800	$\text{Li}_{0.84}\text{Ni}_{0.46}\text{Mn}_{1.54}\text{O}_{3.92}$	3.96	3.92
CS-800	$\text{Li}_{0.83}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{1.60}\text{O}_{3.91}$	3.93	3.88
SG-AA-500	$\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.46}\text{Mn}_{1.54}\text{O}_{3.93}$	3.97	3.95
SG-AA-800	$\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{1.52}\text{O}_{3.93}$	3.99	3.98
SG-RF-800	$\text{Li}_{0.87}\text{Ni}_{0.47}\text{Mn}_{1.53}\text{O}_{3.94}$	3.99	3.96

Riêng mẫu vật liệu SG-AA-500 có diện tích bề mặt riêng rất lớn so với các mẫu còn lại ($37,95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), do đó có thể chất điện ly đã bị phân hủy tại bề mặt điện cực sau những chu kỳ phóng - nạp đầu tiên, nhất là khi ở thế điện hóa cao [81].

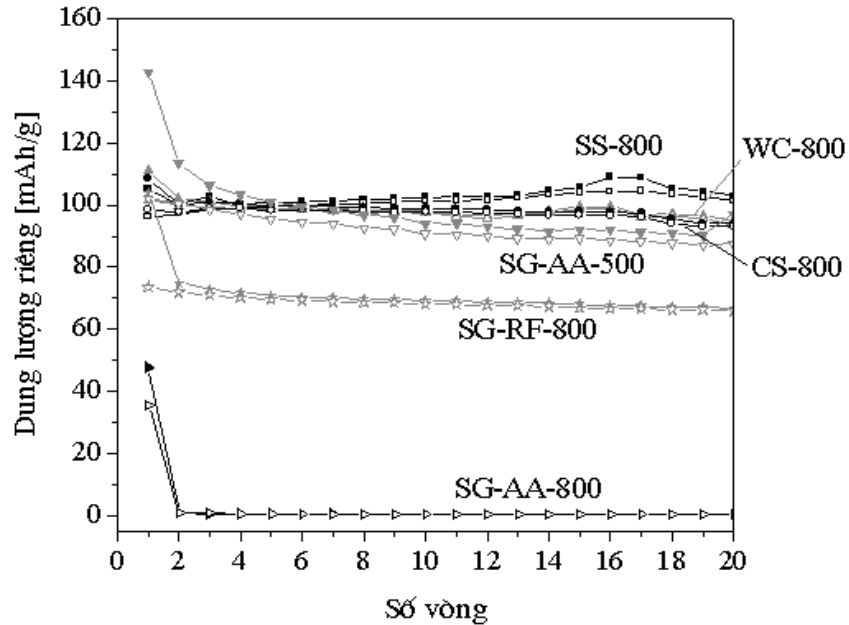
Như vậy, các kết quả nghiên cứu cho thấy tính chất điện hóa của vật liệu phụ thuộc rất mạnh vào các phương pháp tổng hợp khác nhau (tổng hợp pha rắn, tổng hợp đốt cháy, tổng hợp hóa ướt, tổng hợp sol-gel). Trong đó, thế phóng và thế nạp cũng như dung lượng riêng của 6 mẫu rất khác nhau, mẫu vật liệu cho kết quả tốt nhất là SS-800 và WeC-800 đạt dung lượng riêng hơn 120 mAhg^{-1} ở chế độ phóng nạp C/2 (xem hình 4.2).

4.3.1.2. Tính chất phóng nạp của pin

• Tính chất phóng nạp của pin ở tốc độ 1C

Các kết quả nghiên cứu cho thấy tính chất điện hóa của vật liệu phụ thuộc rất mạnh vào các phương pháp tổng hợp khác nhau (tổng hợp pha rắn, tổng hợp đốt cháy, tổng hợp hóa ướt, tổng hợp sol-gel). Trong số các mẫu chế tạo theo các phương pháp tổng hợp khác nhau, các mẫu SS-800, CS-800, WeC-800, SG-AA-500 đạt

dung lượng riêng khá cao ở 20 vòng phóng nạp đầu, còn các mẫu SG-AA-800, SG-RF-800 còn lại thì dung lượng riêng rất thấp (xem hình 4.3).



Hình 4.3. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của sáu mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF₆ 1M/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ chế tạo bằng các phương pháp khác nhau với chế độ đo dòng không đổi ở tốc độ 1C, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng, 20 vòng đầu.

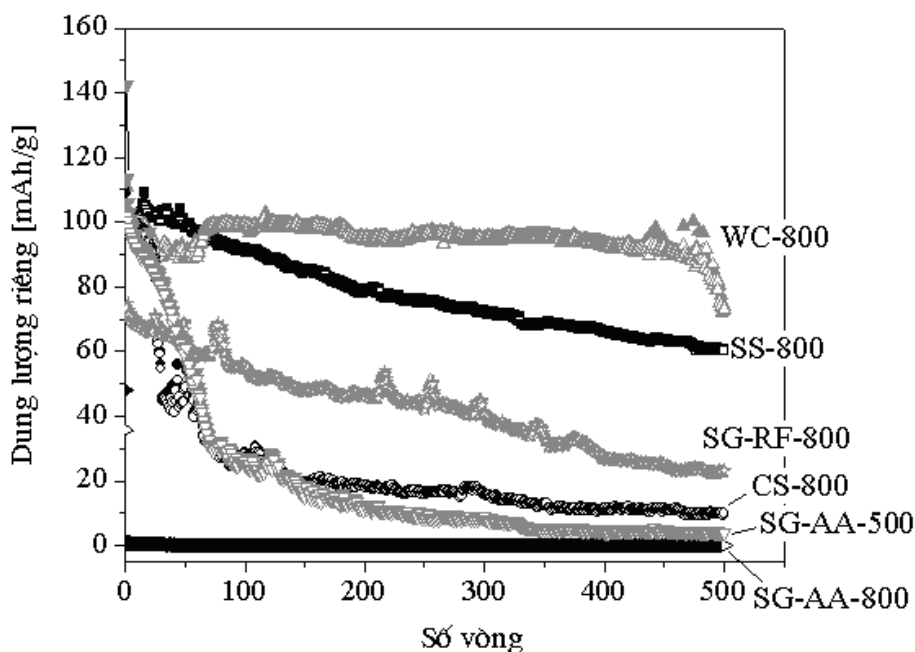
Đặc biệt, mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt WeC-800 thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất đạt dung lượng riêng hơn 100 mAhg⁻¹ trên 400 vòng phóng - nạp ở tốc độ cao 1C (xem hình 4.4). Tiếp đến là mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn SS-800. Các mẫu còn lại chỉ đạt dung lượng cao ở các vòng phóng - nạp đầu còn các vòng phóng nạp sau đó bị tổn hao dung lượng rất nhanh. Tổn hao dung lượng trong các pin spinel có thể do nhiều nguyên nhân gây ra [32]:

1- Tại điện cực dương spinel, Mn được lấy từ bề mặt điện cực spinel đi vào dung dịch theo phản ứng:



2- Sự phân huỷ chất điện ly bao gồm sự phản ứng của dung môi ở bề mặt các điện cực, tạo ra các lớp thụ động (SEI), làm tăng điện trở điện cực, phân cực pin và làm giảm dung lượng.

3- Biến dạng Jahn-Teller trong LiMn_2O_4 khi phóng do sự biến đổi từ nhóm không gian lập phương $\text{Fd}3\text{m}$ sang nhóm tứ giác $\text{I}41/\text{amd}$.

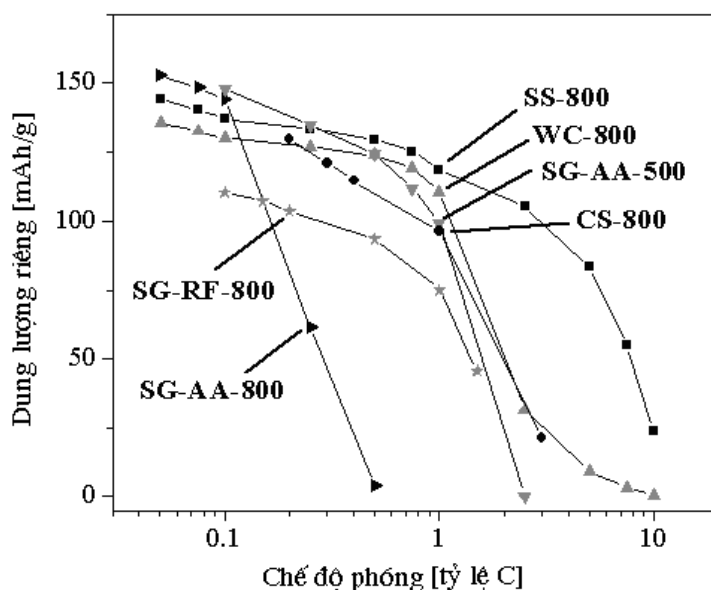


Hình 4.4. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của sáu mẫu pin $\text{Li}/\text{EC}:\text{DMC } 1:1$, LiPF_6 $1\text{M}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ chế tạo bằng các phương pháp khác nhau với chế độ đo dòng không đổi ở tốc độ 1C , khoảng điện thế từ $3,5 - 5,0\text{V}$, nhiệt độ phòng, 500 vòng.

• Tính chất phóng nạp của pin ở các tốc độ khác nhau

Các kết quả nghiên cứu (xem hình 4.5) cho thấy tính chất phóng nạp của pin ở các tốc độ khác nhau của vật liệu phụ thuộc rất mạnh vào các phương pháp tổng hợp khác nhau (tổng hợp pha rắn, tổng hợp đốt cháy, tổng hợp hóa ướt, tổng hợp sol-gel). Trong số các mẫu chế tạo theo các phương pháp tổng hợp khác nhau, mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn SS-800 thể hiện tính chất phóng nạp của pin ở các tốc độ khác nhau là tốt nhất, dung lượng riêng đạt trên $125 \div 146 \text{mAhg}^{-1}$ ở các chế độ phóng nạp $\text{C}/20$; $\text{C}/10$; $\text{C}/5$; $\text{C}/4$; $\text{C}/2$; 1C . Khi phóng nạp ở tốc độ cao 2C , 5C , $7,5\text{C}$ và 10C dung lượng riêng của mẫu SS-800 dần suy giảm xuống các mức tương ứng là 115mAhg^{-1} , 80mAhg^{-1} , 53mAhg^{-1} và 25mAhg^{-1} . Tiếp đến là mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt WeC-800, dung lượng riêng đạt

trên $115 \div 135 \text{ mAhg}^{-1}$ ở các chế độ phóng nạp C/20; C/10; C/5; C/4; C/2; 1C. Nhưng khi phóng nạp ở tốc độ cao 2C, 5C, 7,5C dung lượng riêng của mẫu WeC-800 suy giảm nhanh chóng xuống các mức tương ứng là 30 mAhg^{-1} , 8 mAhg^{-1} , 5 mAhg^{-1} và pin bị mất dung lượng ở 10C. Các mẫu còn lại CS-800, SG-AA-500, SG-AA-800, SG-RF-800 chỉ đạt dung lượng riêng khá cao ở tốc độ nhỏ dưới 1C, còn ở các tốc độ lớn hơn 1C thì dung lượng riêng rất thấp.

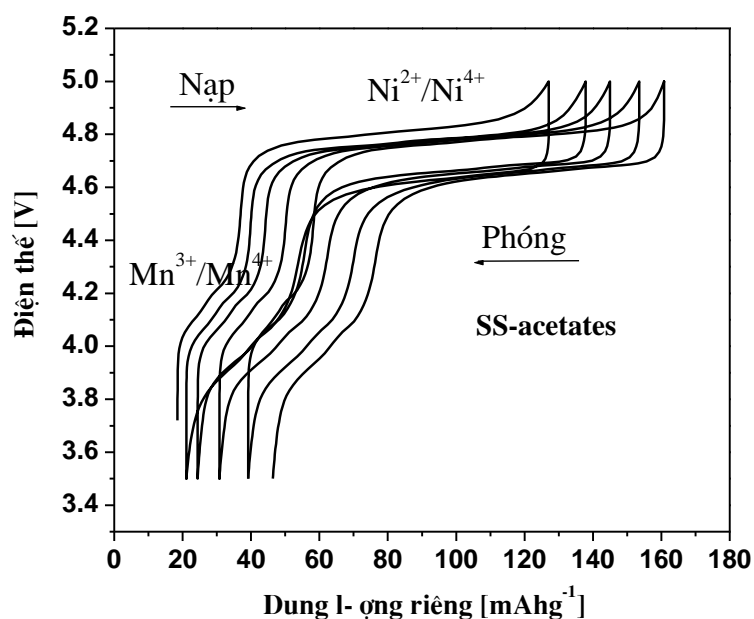


Hình 4.5. Đồ thị dung lượng riêng ở tốc độ khác nhau của sáu mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF_6 1M/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng.

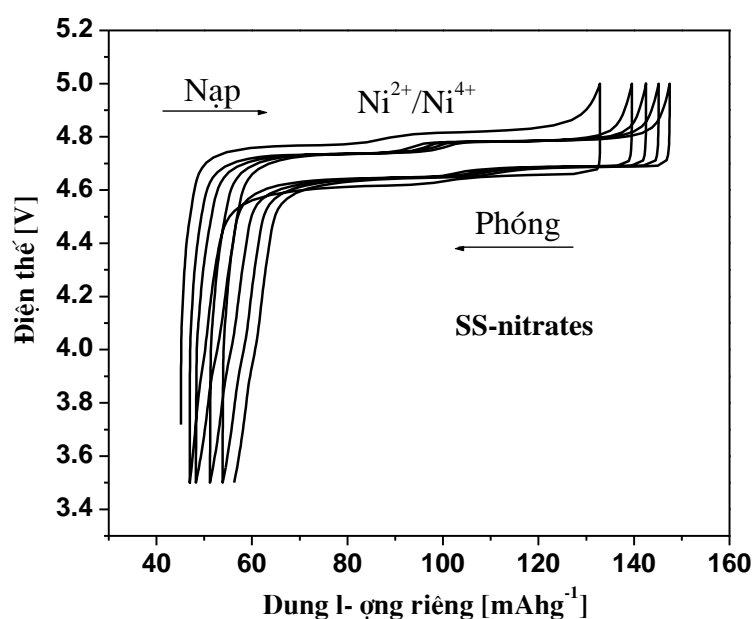
4.3.2. Ảnh hưởng của các nguyên liệu gốc khác nhau

4.3.2.1. Phép đo dòng không đổi (Galvanostatic charge-discharge cycles)

Ba mẫu vật liệu (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides) chế tạo theo cùng một phương pháp phản ứng pha rắn nhưng sử dụng các chất gốc khác nhau được kiểm tra tính chất điện hóa trong cấu trúc pin اللي (Li/EC:DMC 1:1, LiPF_6 1M/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$). Hình 4.6 là đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của mẫu pin SS-Acetates với chế độ đo dòng không đổi ở tốc độ C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V. Theo đồ thị ta thấy vùng thế hoạt động của pin ở khoảng 4,78 V tương ứng với trạng thái oxy hóa từ Ni^{2+} thành Ni^{4+} đồng thời với việc lấy đi khỏi mạng tinh thể 2 ion Li^+ [8, 52]. Ngoài ra còn có thêm một vùng thế hoạt động nhỏ hơn ở 4,1-4,2 V do phản ứng oxy hóa từ Mn^{3+} thành Mn^{4+} [52, 53].



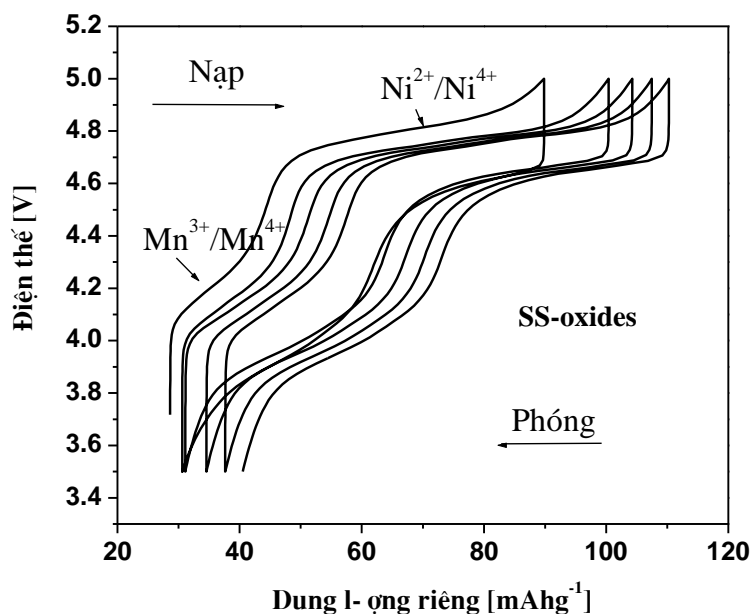
Hình 4.6. Đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF₆ 1M/LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn (SS-Acetates) với chế độ đo dòng không đổi ở C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.



Hình 4.7. Đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF₆ 1M/LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn (SS-Nitrates) với chế độ đo dòng không đổi ở C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.

Hình 4.7 là đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của mẫu pin SS-Nitrates với chế độ đo dòng không đổi ở tốc độ C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V. Theo đồ

thì ta thấy vùng thế hoạt động của pin ở khoảng 4,78 V tương ứng với trạng thái oxy hóa từ Ni^{2+} thành Ni^{4+} đồng thời với việc lấy đi khối mạng tinh thể 2 ion Li^+ [8]. Ngoài ra ta không quan sát thấy vùng thế hoạt động nhỏ hơn ở 4,1-4,2 V do phản ứng oxy hóa từ Mn^{3+} thành Mn^{4+} như ở các mẫu khác.



Hình 4.8. Đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF_6 1M/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn (SS-Oxides) với chế độ đo dòng không đổi ở $C/2$, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.

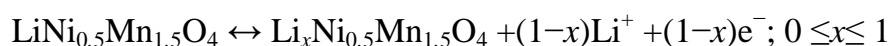
Hình 4.8 là đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của mẫu pin SS-Oxides với chế độ đo dòng không đổi ở tốc độ $C/2$, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V. Theo đồ thị ta thấy vùng thế hoạt động của pin ở khoảng 4,75 V tương ứng với trạng thái oxy hóa từ Ni^{2+} thành Ni^{4+} đồng thời với việc lấy đi khối mạng tinh thể 2 ion Li^+ [8, 52]. Ngoài ra còn có thêm một vùng thế hoạt động nhỏ hơn ở 4,1-4,2 V do phản ứng oxy hóa từ Mn^{2+} và Mn^{3+} thành Mn^{4+} [52], vùng này khá rõ so với mẫu pin SS-Acetates. Sự có mặt của Li_2MnO_3 ở mẫu SS-Oxides cũng thể hiện rõ ở các phân tích nhiễu xạ tia X [104]. Chứng tỏ phần đóng góp của sự oxy hóa ion Mn^{2+} và Mn^{3+} so với ion Ni^{2+} vào tổng dung lượng trong mẫu pin SS-Oxides là khá lớn.

Như vậy, các kết quả nghiên cứu với các mẫu chế tạo theo cùng một phương pháp phản ứng pha rắn nhưng sử dụng các vật liệu gốc khác nhau cho thấy tính chất

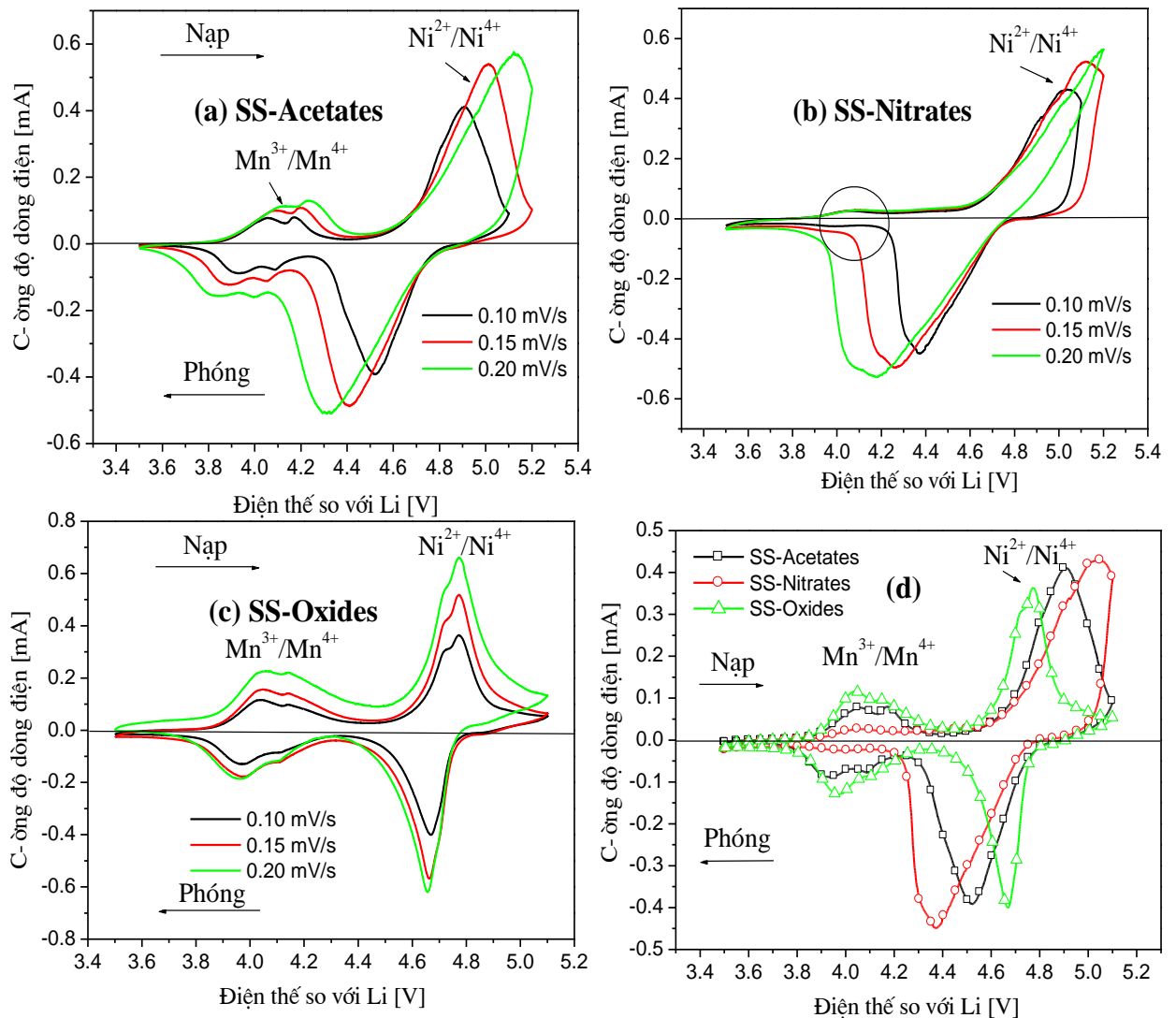
điện hóa của vật liệu cũng phụ thuộc rất mạnh vào các nguyên liệu gốc khác nhau (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides).

4.3.2.2. Phép đo điện thế quét vòng (Cyclic Voltammetry)

Pin الليتium cấu tạo ba điện cực được sử dụng để thực hiện phép đo điện thế quét vòng với ba mẫu vật liệu (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides). Các kết quả đo CV cho thấy có sự phù hợp với các phép đo dòng không đổi. Các mẫu pin đều cho thấy tính chất thuận nghịch của phản ứng điện hóa xảy ra trong pin tương ứng với sự rút ra hay tiêm vào của ion Li^+ .



Các đường cong CV của pin (Hình 4.9) cho thấy có hai vùng thế hoạt động điện hóa. Các vùng đầu tiên ở 4,0 - 4,2 V tương ứng với phản ứng oxy hóa khử của $\text{Mn}^{3+}/^{4+}$ đó là do có một phần nhỏ của Mn trong các spinel định xứ ở trạng thái oxy hóa 3+ như đã được ghi nhận trong các nghiên cứu [54, 57, 78]. Các đỉnh ở 4,9 - 5,1V của pin SS-Acetate và các đỉnh ở 5,0 - 5,2V của pin SS-Nitrate và các đỉnh ở 4,7 - 4,8V của pin SS-Oxide tương ứng với các tốc độ quét thế 0,1 và 0,15 và 0,2 mV/s nhận được do phản ứng oxy hóa khử của $\text{Ni}^{2+}/^{3+}$ và $\text{Ni}^{3+}/^{4+}$ [52]. So sánh cường độ các đỉnh (Hình 4.9d) sẽ cho ta thấy tỉ lệ đóng góp của phản ứng oxy hóa khử ion $\text{Mn}^{3+}/^{4+}$ so với ion $\text{Ni}^{2+}/^{4+}$ vào tổng dung lượng của pin tăng dần theo chiều pin SS-Nitrate < SS-Acetate < SS-Oxide

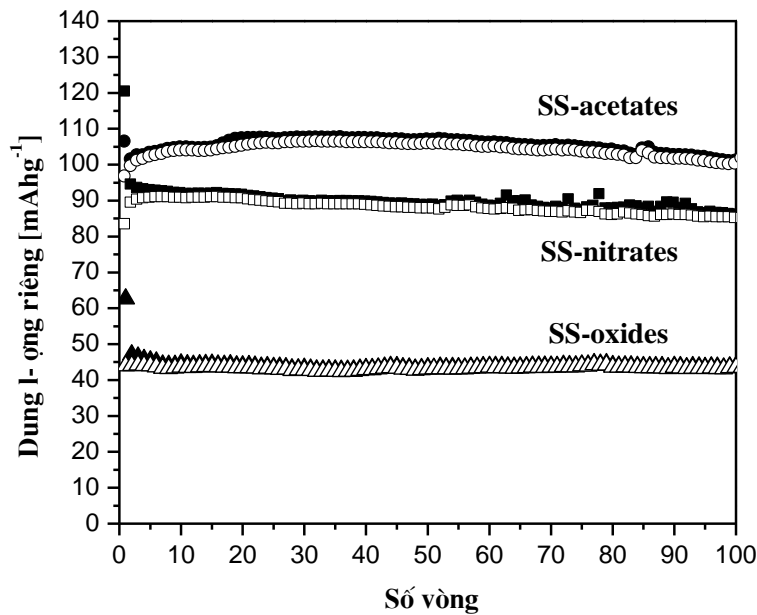


Hình 4.9. Đồ thị điện thế quét vòng (CV) của ba mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF_6 1M/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp pha rắn khác nhau ((a) SS-Acetates, (b) SS-Nitrates và (c) SS-Oxides) ở các tốc độ quét khác nhau (0,1 mV/s; 0,15 mV/s và 0,2 mV/s), và ở cùng một tốc độ quét 0,15 mV/s (d), khoảng điện thế từ 3,5 - 5,1V, nhiệt độ phòng.

4.3.2.3. Tính chất phóng nạp của pin

• Tính chất phóng nạp của pin ở tốc độ 1C

Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của ba mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF₆ 1M/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp pha rắn khác nhau (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides) với chế độ đo dòng không đổi ở 1C, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng, 100 vòng được biểu diễn trên hình 4.10.



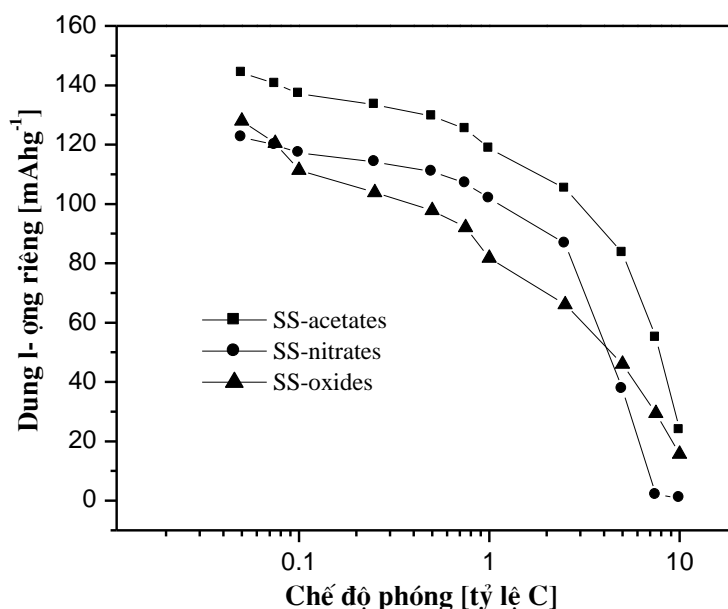
Hình 4.10. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của ba mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF₆ 1M/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp pha rắn khác nhau (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides) với chế độ đo dòng không đổi ở 1C, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng, 100 vòng.

Các kết quả nghiên cứu với các mẫu chế tạo theo cùng một phương pháp phản ứng pha rắn nhưng sử dụng các vật liệu gốc khác nhau cho thấy tính chất điện hóa của vật liệu cũng phụ thuộc rất mạnh vào các nguyên liệu gốc khác nhau (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides). Trong số các mẫu, mẫu chế tạo từ các muối acetate (SS-Acetates) có tính chất điện hóa tốt nhất đạt dung lượng riêng khoảng 100 mAhg⁻¹ trên 100 vòng phóng - nạp ở tốc độ 1C. Trong khi đó, các mẫu SS-

Nitrates chỉ đạt dung lượng riêng khoảng 90 mAhg^{-1} và các mẫu SS-Oxides đạt giá trị dung lượng riêng thấp nhất khoảng 45 mAhg^{-1} .

• **Tính chất phóng nạp của pin ở các tốc độ khác nhau**

Hình 4.11 cho thấy tính chất phóng nạp của pin ở các tốc độ khác nhau (C/20; C/10; C/5; C/4; C/2; 1C; 2C; 5C; 7,5C; 10C) của vật liệu cũng phụ thuộc rất mạnh vào các nguyên liệu gốc khác nhau (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides) với cùng một phương pháp tổng hợp pha rắn. Trong số các mẫu, mẫu chế tạo từ các muối acetate (SS-Acetates) có tính chất phóng nạp của pin ở các tốc độ khác nhau tốt nhất, kể cả ở các tốc độ cao 5C và 7,5C.

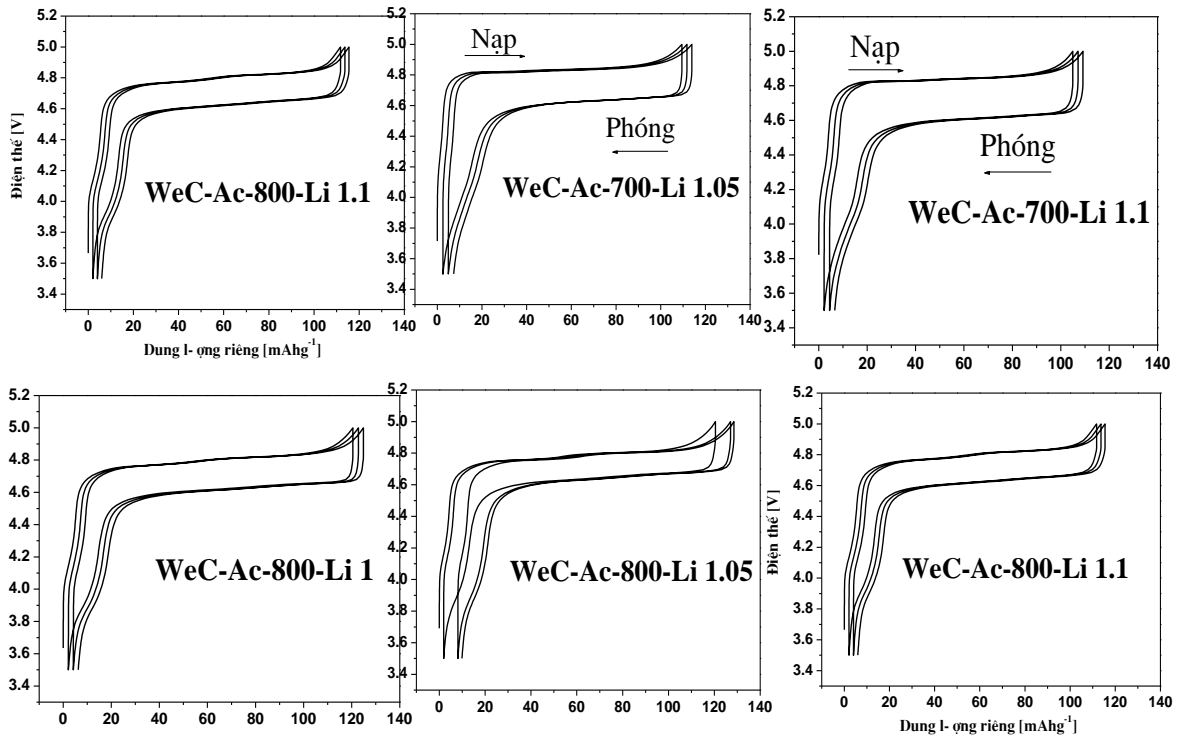


Hình 4.11. Đồ thị dung lượng riêng ở tốc độ khác nhau của các mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp pha rắn khác nhau (SS-Acetates, SS-Nitrates và SS-Oxides), khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng.

4.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ và lượng bù Li⁺

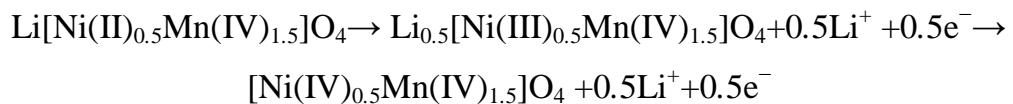
4.3.3.1. Phép đo dòng không đổi (Galvanostatic charge-discharge cycles)

Hình 4.12 là đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của các mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF₆ 1M/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt ở nhiệt độ ủ 700°C và 800°C, lượng bù Li⁺ khác nhau, với chế độ đo dòng không đổi ở C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.



Hình 4.12. Đồ thị dung lượng riêng theo điện thế của các mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF_6 1M/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt với chế độ đo dòng không đổi ở C/2, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V.

Từ đồ thị ta thấy phần đóng góp của sự oxy hóa ion Mn^{3+} so với ion Ni^{2+} vào tổng dung lượng trong mẫu pin SS-Oxides là không đáng kể. Khi áp điện thế 4,8 V, quá trình nạp điện sẽ xảy ra khi phản ứng điện hóa của $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ xảy ra tương ứng với trạng thái oxy hóa từ Ni^{2+} thành Ni^{4+} đồng thời với việc lấy đi khỏi mạng tinh thể 2 ion Li^+ [52, 53].

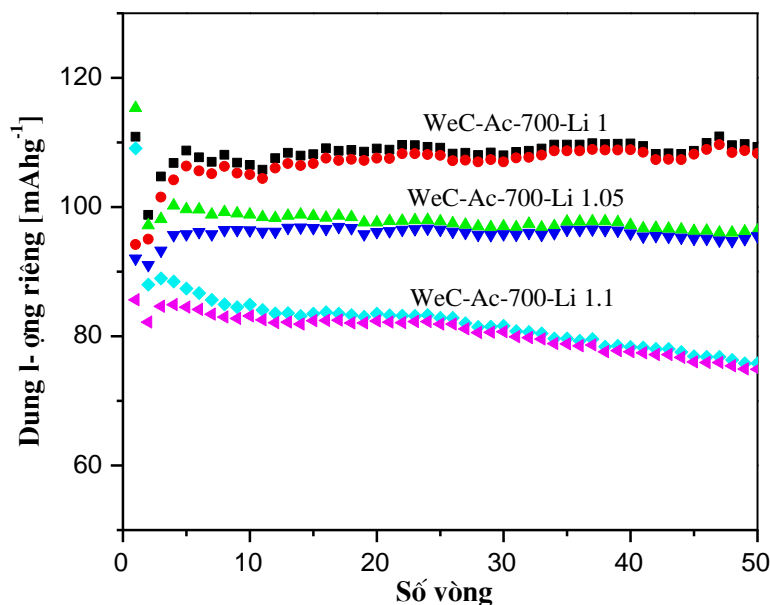


Ngược lại, quá trình phóng điện sẽ xảy ra tương ứng với sự khử Ni^{4+} thành Ni^{2+} đồng thời với việc điền vào mạng tinh thể 2 ion Li^+ [52, 57].

4.3.3.2 Tính chất phóng nạp của pin

• Tính chất phóng nạp của pin ở tốc độ 1C

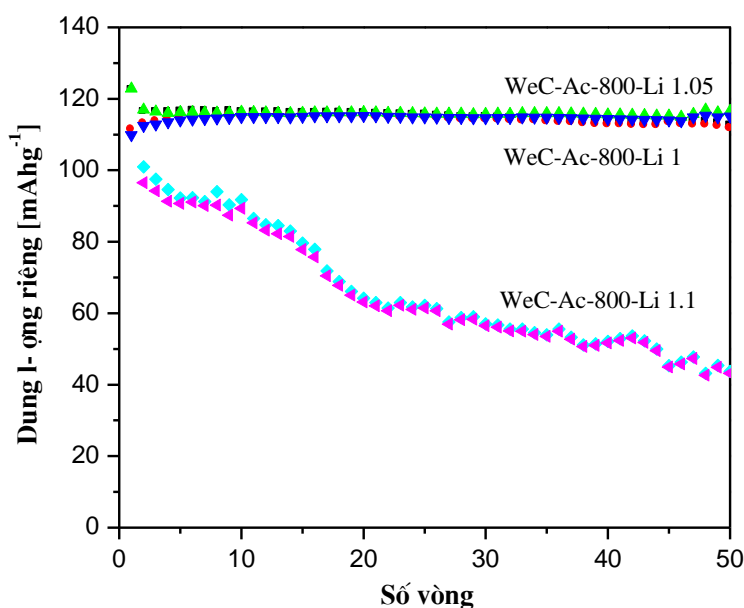
Nhiệt độ ủ 700°C: Các kết quả nghiên cứu (xem hình 4.13) với các mẫu chế tạo theo cùng một phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC) cùng sử dụng vật liệu gốc là các muối acetate (Ac) ủ ở nhiệt độ 700°C cho thấy tính chất phóng nạp của pin ở tốc độ 1C của vật liệu cũng phụ thuộc nhiều vào tỉ lệ lượng dư thành phần bù Li⁺ (WeC-Ac-700-Li 1, WeC-Ac-700-Li 1.05 và WeC-Ac-700-Li 1.1).



Hình 4.13. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của ba mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF₆ 1M/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp hóa ướt ở nhiệt độ ủ 700°C (WeC-Ac-700) phụ thuộc tỉ lệ thành phần Li (1; 1,05 và 1,1), với chế độ đo dòng không đổi ở 1C, khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng, 50 vòng.

Theo các phân tích nhiễu xạ tia X, mẫu chế tạo theo phương pháp tổng hợp hóa ướt từ các muối acetate theo đúng tỉ lệ thành phần ủ ở nhiệt độ 700°C có độ đơn pha rất tốt, hàm lượng các thành phần pha khác là không đáng kể. Do đó, các tính chất điện hóa, phóng nạp của pin cũng là rất tốt. Trong số các mẫu, mẫu WeC-Ac-700-Li 1 có tính chất điện hóa tốt nhất đạt dung lượng riêng khoảng 110 mAhg⁻¹ ở tốc độ 1C. Việc thêm vào lượng dư Li⁺ không thấy có hiệu quả trong trường hợp này, mẫu WeC-Ac-700-Li 1.05 chỉ đạt dung lượng riêng khoảng xấp xỉ 100 mAhg⁻¹ và mẫu WeC-Ac-700-Li 1.1 đạt giá trị dung lượng riêng thấp nhất khoảng 85 mAhg⁻¹ và bị suy giảm nhanh chóng ở các chu kỳ phóng nạp tiếp theo.

Nhiệt độ ủ 800°C: Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của ba mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF₆ 1M/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ chế tạo theo cùng một phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC) cùng sử dụng vật liệu gốc là các muối acetate (Ac) ủ ở nhiệt độ 800°C (xem hình 4.14) cho thấy tổn hao dung lượng của vật liệu cũng phụ thuộc nhiều vào tỉ lệ lượng dư thành phần bù Li⁺ (WeC-Ac-800-Li 1, WeC-Ac-800-Li 1.05 và WeC-Ac-800-Li 1.1).



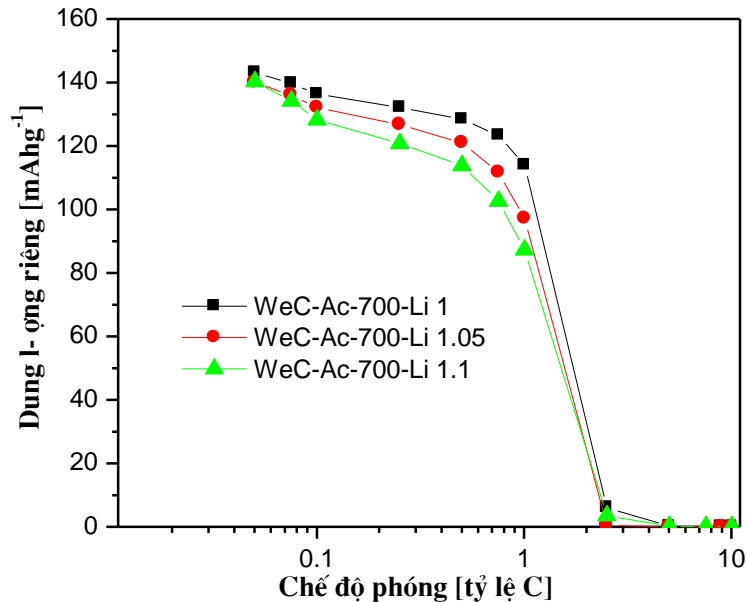
Hình 4.14. Đồ thị dung lượng riêng theo số vòng (phóng-nạp) của ba mẫu pin Li/EC:DMC 1:1, LiPF₆ 1M/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ chế tạo bằng các phương pháp tổng hợp hóa ướt ở nhiệt độ ủ 800°C (WeC-Ac-800) phụ thuộc tỉ lệ thành phần Li (1; 1,05 và 1,1), với chế độ đo dòng không đổi ở 1C, khoảng điện thế 3,5 - 5,0V, 50 vòng.

Theo các phân tích nhiễu xạ tia X, mẫu chế tạo theo phương pháp tổng hợp hóa ướt từ các muối acetate theo đúng tỉ lệ thành phần và bù Li⁺ 5% ủ ở nhiệt độ 800°C có độ đơn pha rất tốt, lượng tạp chất rất nhỏ so với mẫu bù Li⁺ 10%. Do đó, các tính chất điện hóa, phóng nạp của các mẫu pin này cũng là rất tốt. Trong số các mẫu, mẫu WeC-Ac-800-Li 1 và mẫu WeC-Ac-800-Li 1.05 có tính chất điện hóa tốt nhất đạt dung lượng riêng khoảng 115 mAhg⁻¹ ở tốc độ 1C và không hề suy giảm sau chu kỳ 50 vòng phóng - nạp. Lượng bù Li⁺ 10% (mẫu WeC-Ac-800-Li 1.1) không đạt kết quả khả quan, dung lượng riêng chỉ đạt khoảng xấp xỉ 100 mAhg⁻¹ ở

những chu kỳ phóng nạp đầu và bị suy giảm nhanh chóng ở các chu kỳ phóng nạp tiếp theo.

• **Tính chất phóng nạp của pin ở các tốc độ khác nhau**

Nhiệt độ ủ 700°C: Đồ thị dung lượng riêng ở tốc độ khác nhau của các mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt ở cùng nhiệt độ ủ 700°C (WeC-Ac-700) với tỉ lệ thành phần Li khác nhau (1; 1,05 và 1,1) trong khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V được biểu diễn trên hình 4.15.

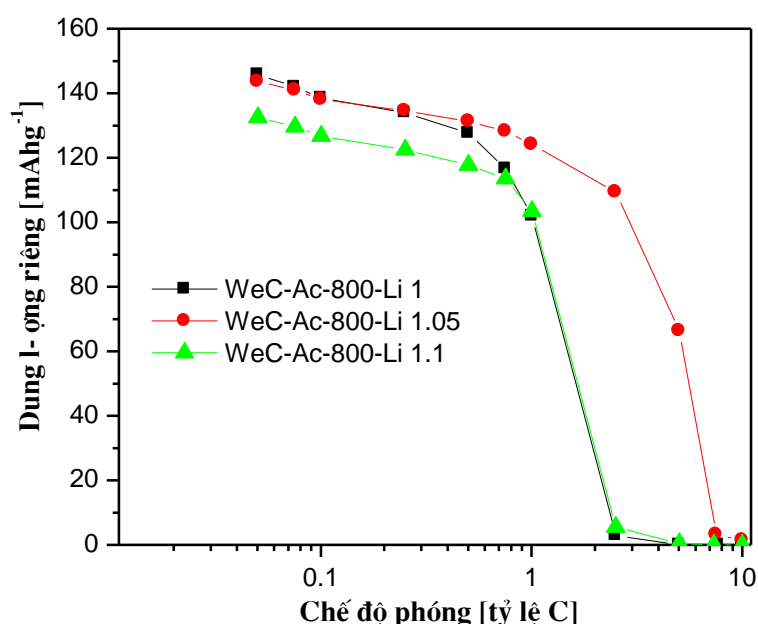


Hình 4.15. Đồ thị dung lượng riêng ở tốc độ khác nhau của các mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC-Ac-700) phụ thuộc tỉ lệ thành phần Li (1; 1,05 và 1,1), khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng.

Từ đồ thị ta thấy tính chất phóng nạp của pin ở các tốc độ khác nhau của các vật liệu này cũng phụ thuộc lượng dư thành phần Li. Tất cả các mẫu đều đạt dung lượng riêng rất cao ở các tốc độ nhỏ hơn 1C. Trong số các mẫu, mẫu WeC-Ac-700 Li 1 có tính chất phóng nạp của pin ở các tốc độ khác nhau tốt nhất, dung lượng riêng đạt trên $125 \div 140 \text{ mAhg}^{-1}$ ở các chế độ phóng nạp C/20; C/10; C/5; C/4; C/2; và đạt dung lượng riêng khoảng 110 mAhg^{-1} ở tốc độ 1C. Tuy nhiên dung lượng riêng vẫn bị suy giảm nhanh chóng ở các tốc độ cao trên 1C, thậm chí bị mất dung

lượng riêng. Như vậy, khi ủ ở nhiệt độ 700°C thì vai trò của lượng bù Li⁺ không như mong muốn là làm giảm lượng Li hao hụt do bay hơi dưới dạng LiOH để từ đó cải thiện được các tính chất điện hóa của pin.

Nhiệt độ ủ 800°C: Đồ thị dung lượng riêng ở tốc độ khác nhau của các mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt ở cùng nhiệt độ ủ 800°C (WeC-Ac-800) với tỉ lệ thành phần Li khác nhau (1; 1,05 và 1,1) trong khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V được biểu diễn trên hình 4.16.



Hình 4.16. Đồ thị dung lượng riêng ở tốc độ khác nhau của các mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt (WeC-Ac-800) phụ thuộc tỉ lệ thành phần Li (1; 1,05 và 1,1), khoảng điện thế từ 3,5 - 5,0V, nhiệt độ phòng.

Từ đồ thị ta thấy tất cả các mẫu đều đạt dung lượng riêng rất cao ở các tốc độ nhỏ hơn 1C, gần đạt bằng dung lượng tối đa theo lý thuyết $130 \div 146 \text{ mAhg}^{-1}$ và đạt dung lượng riêng khoảng 117 mAhg^{-1} ở tốc độ 1C. Trong số các mẫu, mẫu WeC-Ac-800 Li 1,05 có tính chất phóng nạp của pin ở các tốc độ khác nhau tốt nhất, kể cả ở các tốc độ cao như 2,5C và 5C dung lượng riêng tương ứng vẫn đạt 110 và 70 mAhg^{-1} . Như vậy, với phương pháp tổng hợp hóa ướt khi ủ ở nhiệt độ 800°C thì

lượng bù Li^+ khoảng 5% theo khối lượng mol là thích hợp nhất để có thể cải thiện được các tính chất điện hóa của pin.

Kết luận chương 4

Các kết quả nghiên cứu điện cực dương spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /carbon/PVdF cho pin ion Liti và khảo sát các đặc trưng điện hóa của linh kiện cho thấy:

1. Các tính chất điện hóa và cấu trúc vật liệu phụ thuộc rất mạnh vào: các phương pháp tổng hợp khác nhau (tổng hợp pha rắn, tổng hợp đốt cháy, tổng hợp hóa ướt, tổng hợp sol-gel), các vật liệu gốc (các loại muối acetate, nitrate và oxit), tỉ lệ thành phần Li^+ , nhiệt độ ủ.
2. Trong số các mẫu chế tạo theo các phương pháp tổng hợp khác nhau, mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt WeC-800 thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất, đạt dung lượng riêng hơn 100 mAhg^{-1} trên 400 vòng phóng - nạp ở tốc độ cao $1\text{C} = 146 \text{ mA}\text{g}^{-1}$.
3. Các kết quả thực nghiệm cho thấy với phương pháp tổng hợp hóa ướt khi ủ ở nhiệt độ 800°C thì lượng bù Li^+ khoảng 5% theo khối lượng mol là thích hợp nhất để có thể cải thiện được các tính chất điện hóa của vật liệu điện cực dương spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

KẾT LUẬN

1. Về công nghệ vật liệu, chúng tôi đã sử dụng các phương pháp thực nghiệm và chế tạo thành công các vật liệu chứa các chuyển tiếp dị chất có cấu trúc nano sau đây:
 - Các chuyển tiếp dị chất khối: POSS-PF, MEH-PPV+nc-TiO₂, MEH-PPV+CNTs, LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄/carbon/PVdF.
 - Các chuyển tiếp dị chất lớp kép: MEH-PPV+nc-TiO₂ (dạng hạt nano và dạng sợi nano), PVK+nc-MoO₃.
2. Chúng tôi đã tiến hành các nghiên cứu cấu trúc tinh thể, hình thái học và các tính chất phát quang, quang - điện và điện - hóa của vật liệu chứa các lớp chuyển tiếp dị chất. Qua đó tìm ra phương pháp chế tạo và điều kiện xử lý mẫu hợp lý để chế tạo vật liệu lai nano có tính chất phù hợp cho các linh kiện quang điện và điện hoá như tương ứng.
3. Các kết quả nghiên cứu pin mặt trời trên cơ sở vật liệu lai chứa chuyển tiếp dị chất MEH-PPV+nc-TiO₂ cho thấy:
 - Chuyển tiếp khối MEH-PPV+nc-TiO₂ (hạt nano) làm thay đổi đáng kể hiệu suất của pin mặt trời hữu cơ. Với tỉ lệ các hạt nano TiO₂ là 25% khối lượng, các thông số đặc tuyến của pin mặt trời nhận được là: thế hở mạch $V_{oc} = 0.125$ V, dòng nối tắt $J_{sc} = 1.15$ mA/cm², thừa số lấp đầy $FF = 0.34$ và hiệu suất chuyển đổi quang điện $PEC = 0.15$ %.
 - Kết quả đo đặc tuyến I-V cho thấy, chuyển tiếp dị chất lớp kép với TiO₂ dạng sợi nano phù hợp hơn dạng hạt nano để chế tạo pin mặt trời.
4. Về điốt phát quang hữu cơ (OLED) trên cơ sở vật liệu lai POSS-PF, các nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang phổ cho thấy các chuỗi polyme được sắp xếp trật tự hơn khi được kết hợp với POSS. Do đó khả năng tiêm hạt tải điện từ điện cực sẽ được cải thiện vì tiếp xúc tốt hơn giữa giao diện điện cực/vật liệu lai và khả năng truyền hạt tải trong vật liệu lai POSS-PF cũng tốt hơn do đó làm tăng hiệu

suất phát quang của linh kiện lai (0,36 cd/A) lên so với linh kiện polyme PF thuần (0,26 cd/A).

5. Từ chuyển tiếp dị chất nano PVK+nc-MoO₃ đã thiết kế và chế tạo OLED phát sáng qua catốt bán trong suốt (OLED ngược), thay vì sử dụng anốt trong suốt ITO giá thành cao và khó tạo tiếp xúc Ôhmic.
6. Về pin liti, trong số các mẫu chế tạo theo các phương pháp tổng hợp khác nhau, mẫu chế tạo bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt WeC-800 thể hiện các tính chất điện hóa tốt nhất đạt dung lượng riêng hơn 100 mAhg⁻¹ trên 400 vòng phóng - nạp ở tốc độ cao 1C = 146 mA g⁻¹. Các kết quả thực nghiệm còn cho thấy với phương pháp tổng hợp hóa ướt khi ủ ở nhiệt độ 800°C thì lượng bù Li⁺ khoảng 5% khối lượng là thích hợp nhất để có thể cải thiện được các tính chất điện hóa của vật liệu điện cực dương spinel LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄.
7. Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu sinh đã đề xuất các phương pháp thích hợp trong việc ứng dụng các chuyển tiếp dị chất cấu trúc nanô vào công nghệ linh kiện hiển thị OLED, biến đổi quang điện, chuyển hoá và tích trữ năng lượng.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Lê Hà Chi, Nguyễn Năng Định, (2006), "Nghiên cứu chế tạo vật liệu quang huỳnh quang cấu trúc nanô PVK + nc-MoO₃", *Tuyển tập báo cáo Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VI*, tr. 263-266.
2. N.N.Dinh, L.H.Chi, T.T.C.Thuy, D.V.Thanh, T.P.Nguyen, (2006), "Nanostructured polymeric composites used for light emitting diodes", *Proceedings of the 1st International Workshop on Functional Materials and the 3rd International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (1stIWOFM-3rdIWONN)*, pp. 501-502.
3. Phạm Duy Long, Lê Hà Chi, Đặng Trần Chiến, Đỗ Xuân Mai, (2008), "Nghiên cứu chế tạo màng TiO₂ có cấu trúc sợi nano bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử kết hợp quá trình xử lý nhiệt", *Tuyển tập các báo cáo Hội nghị vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ 5, NXB KH&CN*, tr. 699-701.
4. Lê Hà Chi, Nguyễn Năng Định, Phạm Duy Long, Nguyễn Văn Chục, Đặng Trần Chiến, Trần Thị Chung Thuy, (2008), "Electrical and optical properties of the hybrid carbon nanotubes (CNTs) and conjugated polymeric material", *Proceedings of APCTP – ASEAN Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (AMSN 2008)*, pp.717-720.
5. Lê Hà Chi, Nguyễn Năng Định, Phạm Duy Long, Đặng Trần Chiến, Phan Thị Que Anh, Trần Thị Chung Thuy, (2009), "Electrical and optical properties of the hybrid TiO₂ nanocrystals and MEH-PPV thin film", *Communication in physics* 19 (4), pp. 243 – 248.
6. Lê Hà Chi, Nguyễn Năng Định, Phạm Duy Long, Đặng Trần Chiến, Trần Thị Chung Thuy, (2009), "Study on electrical and optical properties of the hybrid nanocrystalline TiO₂ and conjugated polymer thin films", *Proceedings of Nano-Net 2009, Switzerland, LNICST 20*, pp. 84–89.

7. N. N. Dinh, N. Minh Quyen, L. Ha Chi, T. T. Chung Thuy, T. Q. Trung, (2009), “Characterization of Solar Cells using Nano Titanium Oxide and Nanocomposite Materials”, *AIP Conf. Proc.* 1169, pp 25-31.
8. T.P. Nguyen, C.W. Lee, S. Hassen, H.C. Le, (2009), “Hybrid nanocomposites for optical applications”, *Solid State Sciences* 11, pp. 1810–1814.
9. Le Ha Chi, Nguyen Nang Dinh, Sergio Brutti, Bruno Scrosati, (2010), “Synthesis, characterization and electrochemical properties of 4.8 V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material in lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta* 55(18), pp. 5110-5116.
10. Nguyen Nang Dinh, Le Ha Chi and Tran Quang Trung, (2011), “Enhancing the performance of organic light emitting diodes by using nanostructured composite films”, *International Journal of Nano-Technology* 8, pp. 201-213.
11. Nguyen Nang Dinh, Le Ha Chi, Tran Thi Chung Thuy, T.P. Nguyen, (2011), “Spectroscopic and Photoluminescent Properties of Nanostructured Polyfluorenes/ TiO_2 Composite Films used for OLEDs”, *Communication in physics* 21(1), pp. 51-56.

Danh mục này gồm 11 công trình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Aboulaich A., M.M., Robert F., Lippens P.-E., Olivier-Fourcade J., Willmann P., Jumas J.-C., (2007), "New Sn-based composites as anode materials for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources* 174, pp.1224-1228.
2. Afshin Ghanbari-Siahkali, Susanta Mitra, Peter Kingshott, Kristoffer Almdal, Carsten Bloch, and Helle Kem Rehmeier, (2005), "Investigation of the hydrothermal stability of cross-linked liquid silicone rubber (LSR)", *Polymer Degradation and Stability* 90, pp.471-480.
3. Akcelrud Leni, (2003), "Electroluminescent polymers", *Progress in Polymer Science* 28, pp.875-962.
4. Alberto, F., T. Daniela, F. Alberto, and C. Giovanni, (2005), "Polypropylene-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites", *Polymer* 46, pp.7855-7866.
5. Alexi C. Arango, L.R.J., Valery N. Bliznyuk, Zack Schlesinger, Sue A. Carter, Hans-H. Hörhold, , (2000), "Efficient Titanium Oxide/Conjugated Polymer Photovoltaics for Solar Energy Conversion", *Advanced Materials* 12, pp.1689-1692.
6. Ali Eftekhari, (2010), "Nanostructured Conductive Polymers", *John Wiley & Sons*.
7. Arango C., Carter S. A., and Brock P. J., (1999), "Charge transfer in photovoltaics consisting of interpenetrating networks of conjugated polymer and TiO₂ nanoparticles", *Applied Physics Letters* 74, pp.1698-1700.
8. Arrebola J. C., Caballero A., Lourdes H., Montserrat Melero, Morales J., and Enrique R. C., (2006), "Electrochemical properties of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ films prepared by spin-coating deposition", *Journal of Power Sources* 162, pp.606-613.

9. Aurbach D., M.B., Weissman I., Levi E., Ein-Eli Y., (1999), "On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries", *Electrochimica Acta* 45, pp.67-86.
10. Aurbach Doron, Z.E., Cohen Yaron, Teller Hanan, (2002), "A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions", *Solid State Ionics* 148, pp.405-416.
11. Beek W. J. E., Wienk M. M., and Janssen R. A. J., (2004), "Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer", *Advanced Materials* 16, pp.1009-1013.
12. Besenhard J. O., W.M., Yang J., Biberacher W., (1995), "Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes", *Journal of Power Sources* 54, pp.228-231.
13. Braun, D., (2002), "Semiconducting polymer LEDs", *materialstoday*, pp.32-39.
14. Breeze J., S.Z., Carter S. A., Brock P. J. , (2001), "Charge transport in TiO₂/MEH-PPV polymer photovoltaics", *Physical Review B* 64, pp.1252051-1252059.
15. Burlakov V. M., K.K., Assender H. E., Briggs G. A. D., Ruseckas A., Samuel I. D. W., (2005), "Discrete hopping model of exciton transport in disordered media", *Physical Review B* 72, p075206.
16. Carter S.A., S.J.C., Brock P.J., (1997), "Enhanced luminance in polymer composite light emitting devices", *Applied Physics Letters* 71, pp.1145-1147.
17. Claye A.S., F.J.E., Huffman C.B., Rinzler A.G., and Smalley R.E., (2000), "Solid-State Electrochemistry of the Li Single Wall Carbon Nanotube System", *Journal of The Electrochemical Society* 147, pp.2845-2852.
18. Clement Sanchez, B.J., Philippe Belleville, Michael Popall, (2005), "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry* 15, pp.3559-3592.

19. Coe-Sullivan Seth, W.W.-K., Steckel Jonathan S., Bawendi Mounqi, Bulovic Vladimir, (2003), "Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices", *Organic Electronics* 4, pp.123-130.
20. Cohn A.Vincent, (1978), "Polymer electrolyte", *Progress in Solid State Chemistry* 17, pp.145-261.
21. Croce F., D.E.A., Hassoun J., Reale P., Scrosati B., (2003), "Advanced electrolyte and electrode materials for lithium polymer batteries", *Journal of Power Sources* 119-121, pp.399-402.
22. Chamberlain G. A., (1983), "Organic solar cells: A review", *Solar Cells*, pp.47 - 83.
23. Chan C.K., P.H., Liu G., Mcilwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A. and Cui Y., (2008), "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nature nanotechnology* 3, pp.31-35.
24. Chaudhary Sumit, Ozkan Mihrimah, and Chan Warren C. W., (2004), "Trilayer hybrid polymer-quantum dot light-emitting diodes", *Applied Physics Letters* 84, pp.2925 - 2927.
25. Chen L.B., X.J.Y., Yu H.C., Wang T.H., Chen L.B., Xie J.Y., Yu H.C., Wang T.H., (2008), "Si-Al thin film anode material with superior cycle performance and rate capability for lithium ion batteries", *Electrochimica Acta* 53, pp.8149-8153.
26. Chin-Cheng Weng, C.-H.C., Kung-Hwa Wei, Jung Y. Huang, (2006), "Enhanced Electroluminescence of Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) Films in the Presence of TiO₂ Nanocrystals", *Journal of Polymer Research* 13, pp.229–235.
27. D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, and D. Guyomard, (2006), "Critical Role of Polymeric Binders on the Electronic Transport Properties of Composites Electrode", *Journal of the Electrochemical Society* 153, pp.A679-A688.

28. Dabbousi B. O., Bawendi M. G., Onitsuka O., and Rubner M. F., (1995), "Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites", *Applied Physics Letters* 66, pp.1316-1318.
29. Daniel Moses, Arthur Dogariu, and Alan J. Heeger, (2001), "Mechanism of carrier generation and recombination in conjugated polymers", *Synthetic Metals* 116 pp.19-22.
30. Deang Liu, F.T., Zheng Xu, Shengyi Yang, Lei Qian, Qingfang He, Yongsheng Wang, Xurong Xu, (2007), "Enhanced brightness and efficiency in organic light-emitting diodes using SiO₂ as buffer layer and electron-blocking layer", *Journal of Luminescence* 122-123, pp.656-659.
31. Donal Bradley, (1996), "Electroluminescent polymers: materials, physics and device engineering", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 1, pp.789-797.
32. Edstrom K., G.T., Thomas J. O., (2004), "The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery", *Electrochimica Acta* 50, pp.397-403.
33. El Ouatani L., D.R., Ledeuil J. B., Siret C., Biensan P., Desbrières J., Gonbeau D., (2009), "Surface film formation on a carbonaceous electrode: Influence of the binder chemistry", *Journal of Power Sources* 189, pp.72-80.
34. Fang Haisheng, L.L., Li Guangshe, (2007), "A low-temperature reaction route to high rate and high capacity LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄", *Journal of Power Sources* 167, pp.223-227.
35. Friend R. H., G.R.W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Bradley D. D. C., Dos Santos D. A., Brédas J. L., Logdlund M., Salaneck W. R. , (1999), "Electroluminescence in conjugated polymers", *Nature* 397, pp.121-128.
36. Gunes Serap and Sariciftci Niyazi Serdar, (2008), "Hybrid solar cells", *Inorganica Chimica Acta* 361, pp.581-588.
37. Hajime Arai, S.O., Yoji Sakurai, Jun-ichi Yamaki, (1997), "Reversibility of LiNiO₂ cathode", *Solid State Ionics* 95, pp.275-282.

38. Hedi Mattoussi, L.H.R., Bashir O. Dabbousi, Edwin L. Thomas, Mounji G. Bawendi, Michael F. Rubner, (1998), "Electroluminescence from heterostructures of poly(phenylene vinylene) and inorganic CdSe nanocrystals", *Journal of Applied Physics* 83, pp.7965-7974.
39. Heesun Yang and Paul H. Holloway, (2003), "Electroluminescence from hybrid conjugated polymer-CdSe:Mn/ZnS core/shell nanocrystals devices", *The Journal of Physical Chemistry B* 107, pp.9705-9710.
40. Heliotis G., I.G., Murray R., Dawson M. D., Watson I. M., Bradley D. D. C., (2006), "Hybrid inorganic/organic semiconductor heterostructures with efficient non radiative Förster energy transfer", *Advance Materials* 18, pp.334-341.
41. Hongbin Wu, Lei Ying, Wei Yang, and Yong Cao, (2011), "White-Emitting Polymers and Devices", *WOLEDs and Organic Photovoltaics*, Springer, pp.37-78.
42. Hui Xia, H.W., Wei Xiao, Li Lu, M.O. Lai, (2009), "Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material synthesized by a modified Pechini method for high-power lithium-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds* 480, pp.696-701.
43. Hung L.S. and Chen C.H., (2002), "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices", *Materials Science and Engineering R* 39, pp.143–222.
44. Huynh W. U., Peng X., and Alivisatos A. P., (1999), "CdSe nanocrystal rods/poly(3-hexylthiophene) composite photovoltaic devices", *Advanced Materials* 11, pp.923-927.
45. Jean-Michel Nunzi, (2002), "Organic photovoltaic materials and devices", *Comptes Rendus Physique* 3, pp.523-542.
46. Jianguo Deng, Xiaobin Ding, Wenchuan Zhang, Yuxing Peng, Jianhua Wang, Xingping Long, Pei Li, and Albert S.C. Chan, (2002), "Carbon

- nanotube-polyaniline hybrid materials", *European Polymer Journal* 38, pp.2497-2501.
47. Johann Boucle, Punniamoorthy Ravirajan, and Jenny Nelson, (2007), "Hybrid polymer-metal oxide thin films for photovoltaic applications", *Journal of Materials Chemistry* 17, pp.3141-3153.
 48. Julien C., (2003), "Local structure and electrochemistry of lithium cobalt oxides and their doped compounds", *Solid State Ionics* 157, pp.57- 71.
 49. Kang S.G., K.S.Y., Ryu K.S., Chang S.H., (1999), "Electrochemical and structural properties of HT-LiCoO₂ and LT- LiCoO₂ prepared by the citrate sol-gel method", *Solid State Ionics* 120, pp.155-161.
 50. Kim Hyun-Soo, P.P., Moon Seong-In, (2005), "Electrochemical properties of the Li-ion polymer batteries with (PVdF-co-HFP)-based gel polymer electrolyte", *Journal of Power Sources* 141, pp.293-297.
 51. Kim J.-H., Myung S.-T., and Sun Y.-K., (2004), "Molten salt synthesis of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery", *Electrochimica Acta* 49 pp.219-227.
 52. Kim J.-H., Myung S.-T., Yoon C.S., Kang S.G., and Sun Y.-K., (2004), "Comparative Study of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄^δ and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes Having Two Crystallographic Structures: Fd3m and P4₃2", *Chemistry of Materials* 16, pp.906-914.
 53. Koh Takahashi, Motoharu Saitoh, Mitsuru Sano, Miho Fujita, and Koichi Kifune, (2004), "Electrochemical and Structural Properties of a 4.7 V-Class LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Positive Electrode Material Prepared with a Self-Reaction Method", *Journal of The Electrochemical Society* 151, pp.A173-A177.
 54. Koksang R., B.J., Shi H., Saidi M.Y., (1996), "Cathode materials for lithium rocking chair batteries", *Solid State Ionics* 84, pp.1-21.
 55. Lee Hochun, C.S., Choi Sanghoon, Kim Hyeong-Jin, Choi Yongsu, Yoon Soojin, Cho Jeong-Ju, (2007), "SEI layer-forming additives for

- LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/graphite 5 V Li-ion batteries", *Electrochemistry Communications* 9, pp.801-806.
56. Li T., C.Y.L., Ai X.P., Yang H.X., (2008), "Cycleable graphite/FeSi₆ alloy composite as a high capacity anode material for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources* 184, pp.473-476.
 57. Li Zhang, Xiaoyan Lv, YanxuanWen, FanWang, and Haifeng Su, (2009), "Carbon combustion synthesis of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and its use as a cathode material for lithium ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds* 480, pp.802-805.
 58. Li. Y Q, Rizzo. A, Cingolani. R, and Gigli. G, (2006), "Bright white-light-emitting device from ternary nanocrystal composites", *Advanced Materials* 18, pp.2545-2548.
 59. Linden D. and Reddy T.B., (2002), "Handbook of Batteries", *McGraw-Hill, Printed in the United States of America*.
 60. Ling Huang, Jin-Shu Cai, Yang He, Fu-Sheng Ke, and S.-G. Sun, (2009), "Structure and electrochemical performance of nanostructured SnCo alloy/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries", *Electrochemistry Communications* 11, pp.950-953.
 61. Liu J.P., S.C.Q., Zeng X.B., Xu Y., Gou X.F., Wang Z.J., Zhou H.Y., Wang Z.G. , (2007), "Fabrication of ZnO and its enhancement of charge injection and transport in hybrid organic/inorganic light emitting devices", *Applied Surface Science* 253, pp.7506-7509.
 62. Long Yunze, Chen Zhaojia, Zhang Xuotong, Zhang Jin, and Liu Zhongfan, (2004), "Synthesis and electrical properties of carbon nanotube polyaniline composites ", *Applied Physics Letters* 85, pp.1796 - 1798.
 63. Lucas Ivan T., P.E., Kostecki Robert, (2009), "In situ AFM studies of SEI formation at a Sn electrode", *Electrochemistry Communications* 11, pp.2157-2160.

64. Luo Jie, L.C., Yang Shihe, Cao Yong, (2010), "Hybrid solar cells based on blends of poly(3-hexylthiophene) and surface dye-modified, ultrathin linear- and branched-TiO₂ nanorods", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, pp.501-508.
65. M. Aldissi, (1999), "Intrinsically Conducting Polymers: an Emerging Technology", *Kluwer Academic Publishers*.
66. M. Ferrari and L. Lutterotti, (1994), "Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by X-ray diffraction", *Journal of Applied Physics* 76, pp.7246-7255.
67. Mari Carmen Ruiz Delgado, Víctor Hernández, Juan T. López Navarrete, Shoji Tanaka, and Yoshiro Yamashita, (2004), "Combined Spectroscopic and Theoretical Study of Narrow Band Gap Heterocyclic Co-oligomers Containing Alternating Aromatic Donor and o-Quinoid Acceptor Units", *The Journal of Physical Chemistry B* 108, pp.2516-2526.
68. Medvedev V.K., Borner R., and Kruse N., (1998), "Nickeltetracarbonyl formation on non-equilibrium Ni surfaces", *Surface Science* 401, pp.371-374.
69. Mikroyannidis John A., S.M.M., Suresh P., Sharma G. D., (2009), "Efficient hybrid bulk heterojunction solar cells based on phenylenevinylene copolymer, perylene bisimide and TiO₂", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, pp.1792-1800.
70. Mingqing Wang and Xiaogong Wang, (2007), "P3HT/TiO₂ bulk-heterojunction solar cell sensitized by a perylene derivative", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, pp.1782-1787.
71. Moller K. C., S.H.J., Kern W., Yamaguchi S., Besenhard J. O., Winter M., (2003), "In situ characterization of the SEI formation on graphite in the presence of a vinylene group containing film-forming electrolyte additives", *Journal of Power Sources* 119-121, pp.561-566.

72. N. Amdouni, K. Zaghib, F. Gendron, A. Mauger, and C.M. Julien, (2007), "Magnetic properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinels prepared by wet chemical methods", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 309, pp.100-105.
73. Nguyen Nang Dinh, Le Ha Chi, Nguyen Thang Long, Tran Thi Chung Thuy, Tran Quang Trung, and Hyung-Kook Kim, (2009), "Preparation and characterization of nanostructured composite films for organic light emitting diodes ", *Journal of Physics: Conference Series* 187, p012029.
74. Nguyen T. P., L.C.W., Hassen S., Le H. C., (2009), "Hybrid nanocomposites for optical applications", *Solid State Sciences* 11, pp.1810-1814.
75. P. Chartier, H. N. Cong, and C. Sene, (1998), "Hybrid organic-inorganic photovoltaic junctions: case of the all thin-film CdSe/poly(3-methylthiophene) junction", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 52, pp.413-421.
76. Peter G. Bruce, Bruno Scrosati, and J.-M. Tarascon, (2008), "Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries", *Angewandte Chemie International Edition* 47, pp.2930 - 2946.
77. Petrella T.M., Cozzoli P.D., Curri M.L., Striccoli M., Cosma P., Farinola G.M., Babudri F., and Agostiano A., (2004), "TiO₂ nanocrystals - MEH-PPV composite thin films as photoactive material", *Thin Solid Films* 451-452, pp.64-68.
78. Ping Liu, Se-Hee Lee, Yanfa Yan, C. Edwin Tracy, and J.A. Turner, (2006), "Nanostructured manganese oxides as lithium battery cathode materials", *Journal of Power Sources* 158, pp.659-662.
79. Phillips Shawn H., Haddad Timothy S., and Tomczak Sandra J., (2004), "Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8, pp.21-29.
80. R. A. Huggins, (2004), "Lithium Batteries", *Nazri G-Abbas and Pistoia G. (ed.), Kuwer Academic Publishers, Boston.*

81. R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela, and J.L. Tirado, (2002), "Optimizing preparation conditions for 5 V electrode performance, and structural changes in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel", *Electrochimica Acta* 47, pp.1829-1835.
82. Ravirajan P., H.S.A., Durrant J.R., Bradley D.D.C., Nelson J. , (2005), "The Effect of Polymer Optoelectronic Properties on the Performance of Multilayer Hybrid Polymer/ TiO_2 solar cells", *Advanced Functional Materials* 15 pp.609 - 618.
83. Rong-Ho Lee and Hung-Hsiang Lai, (2007), "Enhancing electroluminescence performance of MEH-PPV based polymer light emitting device via blending with organosoluble polyhedral oligomeric silsesquioxanes", *European Polymer Journal* 43 pp.715-724.
84. Ross A. Hatton, N.P.B., Anthony J. Miller, S.R.P. Silva, (2007), "A multi-wall carbon nanotube–molecular semiconductor composite for bi-layer organic solar cells", *Physica E* 37, pp.124-127.
85. Rui Guo, P.S., Xinqun Cheng, Yulin Ma, Zhou Tan, (2009), "Effect of Ag additive on the performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion battery", *Journal of Power Sources* 189, pp.2-8.
86. Salafsky J. S., (1999), "Exciton dissociation, charge transport, and recombination in ultrathin, conjugated polymer- TiO_2 nanocrystal intermixed composites", *Physical Review B* 59, pp.10885-10894.
87. Samarasingha P., T.-N.D.H., Behm M., Wijayasinghe A., (2008), " $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized by the Pechini method for the positive electrode in Li-ion batteries: Material characteristics and electrochemical behaviour", *Electrochimica Acta* 53, pp.7995-8000.
88. Sanchez Clément, Soler-Illia Galo J. De A. A., Ribot François, and Grosso David, (2003), "Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic-inorganic interfaces", *Comptes Rendus Chimie* 6, pp.1131-1151.

89. Scott J. Campbell and George G. Malliaras, (1999), "Charge injection and recombination at the metal–organic interface", *Chemical Physics Letters* 299, pp.115-119.
90. Schalkwijk W. A. van and Scrosati B., (2002), "Advances in Lithium-ion Batteries", *Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York*.
91. Schranzhofer H., B.J., Santner H. J., Korepp C., Moller K. C., Besenhard J. O., Winter M., Sitte W., (2006), "Electrochemical impedance spectroscopy study of the SEI formation on graphite and metal electrodes", *Journal of Power Sources* 153, pp.391-395.
92. Se-Hee Lee, Maeng Je Seong, C. Edwin Tracy, Angelo Mascarenhas, J. Roland Pitts, and Satyen K. Deb, (2002), "Raman spectroscopic studies of electrochromic α - MoO_3 thin films", *Solid State Ionics* 147, pp.129-133.
93. Serap Gunes, K.P.F., Helmut Neugebauer, Niyazi Serdar Sariciftci, Sandeep Kumar, Gregory D. Scholes, (2007), "Hybrid solar cells using PbS nanoparticles", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, pp.420-423.
94. Shichao Zhang, Xiping Qiu, Zhiqi He, Dangsheng Weng, and W. Zhu, (2006), "Nanoparticled $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode material for high-rate lithium-ion batteries ", *Journal of Power Sources* 153, pp.350-353.
95. Spotniz R., (1999), "Handbook battery materials", *T. O. Besenhard (ed.), VCH Wiley, Amsterdam and New York*.
96. Stephen R. Forrest, (2004), "Exciton formation statistics under electrical injection in organic semiconductor thin films", *Journal of Luminescence* 110, pp.378-383.
97. Su Xinyan, Xu Hongyao, Deng Yan, Li Jirong, Zhang Wei, and Wang Pei, (2008), "Preparation and optical limiting properties of a POSS-containing organic-inorganic hybrid nanocomposite", *Materials Letters* 62, pp.3818-3820.

98. Sung Bin Park, Won Sob Eom, Won Il Cho, and Ho Jang, (2006), "Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode after Cr doping", *Journal of Power Sources* 159, pp.679-684.
99. T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, and A. J. Heeger, (1991), "Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene", *Physical Review B* 44, pp.8652-8666.
100. T.P. Nguyen, V.H. Tran, P. Destruel, and D. Oelkrug, (1999), "Optical Spectroscopic Investigations Of Phenylene Vinylene Oligomers", *Synthetic Metals* 101, pp.633-634.
101. Tessler N. , Pinner D. J., and Ho P. K. H., (2001), "Optoelectronic devices based on hybrid organic-inorganic structures", *Optical Materials* 17, pp.155-160.
102. Tomczak Nikodem, J.D., Han Mingyong, Vancso G. Julius, (2009), "Designer polymer-quantum dot architectures", *Progress in Polymer Science* 34, pp.393-430.
103. Tsung-Wei Zeng, Y.-Y.L., Hsi-Hsing Lo, Chun-Wei Chen, Cheng-Hsuan Chen, Sz-Chian Liou, Hong-Yun Huang, Wei-Fang Su, (2006), "A large interconnecting network within hybrid MEH-PPV/ TiO_2 nanorod photovoltaic devices", *Nanotechnology* 17, pp.5387-5392.
104. V. Massarotti, M. Bini, D. Capsoni, A. Altomare, and A.G.G. Moliterni, (1997), "Ab initio structure determination of Li_2MnO_3 from X-ray powder diffraction data", *Journal of Applied Crystallography* 30, pp.123-127.
105. Wakihara M. and Kodansha O. Yamamoto, (1998), "Lithium Ion Batteries", *Wiley, Tokyo*.
106. Waldo J. E. Beek, Martijn M. Wienk, and Rene A. J. Janssen, (2005), "Hybrid polymer solar cells based on zinc oxide", *Journal of Materials Chemistry* 15, pp.2985-2988.
107. Walid A. Daoud and Michael L. Turner, (2006), "Effect of interfacial properties and film thickness on device performance of bilayer TiO_2 -

- poly(1,4-phenylenevinylene) solar cells prepared by spin coating", *Reactive and Functional Polymers* 66, pp.13-20.
108. Wendy U. Huynh, Janke J. Dittmer, and A. Paul Alivisatos, (2002), "Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells", *Science* 295, pp.2425-2427.
 109. Wendy U. Huynh, J.J.D., Nerayo Teclemariam, Delia J. Milliron, A. Paul Alivisatos, Keith W. J. Barnham, (2003), "Charge transport in hybrid nanorod-polymer composite photovoltaic cells", *Physical Review B* 67, p115326.
 110. Xie Kongliang, Zhang Yanli, and Chen Si, (2010), "Synthesis and characterization of reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes (R-POSS) containing multi-N-methylol groups", *Journal of Organometallic Chemistry* 695, pp.687-691.
 111. Y. D. Glinka, S. H. Lin, L. P. Hwang, Y.T. Chen, and N.H.Tolk, (2001), "Size effect in self-trapped exciton photoluminescence from SiO₂ - based nanoscale materials", *Physical Review B* 64, pp.085421-1 ÷ 085421-11.
 112. Yang-Kook Sun, I.-H.O., Kwang Yul Kim, (1997), "Synthesis of Spinel LiMn₂O₄ by the Sol-Gel Method for a Cathode-Active Material in Lithium Secondary Batteries", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, pp.4839-4846.
 113. Yang S.H., Nguyen T.P., Le Rendu P., and Hsu C.S., (2005), "Optical and electrical properties of PPV/SiO₂ and PPV/TiO₂ composite materials", *Composites Part A* 36, pp.509-513.
 114. Yasushi Idemoto, Hirosuke Narai, and Nobuyuki Koura, (2003), "Crystal structure and cathode performance dependence on oxygen content of LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ as a cathode material for secondary lithium batteries", *Journal of Power Sources* 119-121, pp.125-129.
 115. Young Kwan Kim, K.Y.L., Oh Kwan Kwon, Dong Myoung Shin, Byoung Chung Sohn, Jin Ho Choi, (2000), "Size dependence of electroluminescence

- of nanoparticle (rutile-TiO₂) dispersed MEH-PPV films", *Synthetic Metals*, pp.207–211.
116. Yu Xuan, Daocheng Pan, Nana Zhao, Xiangling Ji, and Dongge Ma, (2006), "White electroluminescence from a poly(N-vinylcarbazole) layer doped with CdSe/CdS core-shell quantum dots", *Nanotechnology* 17, pp.4966-4969.
 117. Zaghbi K., C.P., Guerfi A., Shim J., Perrier M., Striebel K., (2004), "Safe Li-ion polymer batteries for HEV applications", *Journal of Power Sources* 134, pp.124-129.
 118. Zdenko Spitalskya, Dimitrios Tasisb, Konstantinos Papagelisb, and Costas Galotis, (2010), "Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties", *Progress in Polymer Science* 35, pp.357-401.