

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
BỘ SÁCH CHUYÊN KHẢO
ỨNG DỤNG VÀ PHÁT TRIỂN CÔNG NGHỆ CAO

NGUYỄN ĐỨC NGHĨA

BẢN DẪN HỮU CƠ POLYME

CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO, TÍNH CHẤT VÀ ỨNG DỤNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ

HÀ NỘI - 2007

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**BỘ SÁCH CHUYÊN KHẢO
ỨNG DỤNG VÀ PHÁT TRIỂN CÔNG NGHỆ CAO**

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
BỘ SÁCH CHUYÊN KHẢO

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Chủ tịch Hội đồng: GS.TSKH ĐẶNG VŨ MINH

Phó Chủ tịch Hội đồng: GS.TSKH NGUYỄN KHOA SƠN

PGS.TSKH Nguyễn Tác An, PGS.TS Lê Trần Bình, PGS.TSKH Nguyễn Văn Cư, GS.TSKH Vũ Quang Côn, TS. Mai Hà, GS.VS Nguyễn Văn Hiệu, GS.TSKH Hà Huy Khoái, GS.TSKH Nguyễn Xuân Phúc, GS.TS Bùi Công Quế, GS.TSKH Trần Văn Sung, PGS.TS Phạm Huy Tiến, GS.TS Trần Mạnh Tuấn, GS.TSKH Nguyễn Ái Việt

Lời giới thiệu

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam là cơ quan nghiên cứu khoa học tự nhiên và công nghệ đa ngành lớn nhất cả nước, có thế mạnh trong nghiên cứu cơ bản, nghiên cứu và phát triển công nghệ, điều tra tài nguyên thiên nhiên và môi trường Việt Nam. Viện tập trung một đội ngũ cán bộ nghiên cứu có trình độ cao, cơ sở vật chất kỹ thuật hiện đại đáp ứng các yêu cầu về nghiên cứu và thực nghiệm của nhiều ngành khoa học tự nhiên và công nghệ.

Trong suốt 30 năm xây dựng và phát triển, nhiều công trình và kết quả nghiên cứu có giá trị của Viện đã ra đời phục vụ đắc lực cho sự nghiệp xây dựng và bảo vệ Tổ quốc. Để tổng hợp và giới thiệu có hệ thống ở trình độ cao, các công trình và kết quả nghiên cứu tới bạn đọc trong nước và quốc tế, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam quyết định xuất bản bộ sách chuyên khảo. Bộ sách tập trung vào ba lĩnh vực sau:

- *Nghiên cứu cơ bản;*
- *Phát triển và ứng dụng công nghệ cao;*
- *Tài nguyên thiên nhiên và môi trường Việt Nam.*

Tác giả của các chuyên khảo là những nhà khoa học đầu ngành của Viện hoặc các cộng tác viên đã từng hợp tác nghiên cứu.

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam xin trân trọng giới thiệu tới các quý độc giả bộ sách này và hy vọng bộ sách chuyên khảo sẽ là tài liệu tham khảo bổ ích, có giá trị phục vụ cho công tác nghiên cứu khoa học, ứng dụng công nghệ, đào tạo đại học và sau đại học.

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

NGUYỄN ĐỨC NGHĨA

BẢN DẪN HỮU CƠ POLYME
CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO, TÍNH CHẤT VÀ ỨNG DỤNG

Hà Nội - 2007

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu.....	
Phần I. BÁN DẪN HỮU CƠ POLYME.....	1
Chương 1. BÁN DẪN HỮU CƠ POLYME.....	3
1.1. Giới thiệu về polyme dẫn điện thuần	3
1.2. Tính chất dẫn điện.....	4
1.3. Cơ chế dẫn của polyme dẫn điện thuần ICP	6
1.3.1 Mạch phân tử liên hợp.....	6
1.3.2. Cơ chế dẫn điện trong polyme dẫn thuần	8
1.3.2.1. Cơ chế Soliton.....	8
1.3.2.2. Cơ chế polaron.....	10
1.3.3. Một số loại bán dẫn hữu cơ tiêu biểu	12
1.3.3.1. Polyanilin	12
1.3.3.2. Polypyrrol	13
1.3.3.3. Polyphenylen và dẫn xuất.....	14
1.3.3.4. Polythiophene	15
1.3.3.5 Polyme dẫn dạng oxy hóa khử (Redoxpolyme)...	15
1.3.3.6. Bán dẫn hữu cơ dạng phức cơ kim	15
1.3.3.7. Bán dẫn hữu cơ hệ vận chuyển proton - phân tử ổn định kép.....	16
1.3.3.8. Bán dẫn hữu cơ polyme cấu trúc nano và vật liệu lai	17
1.3.4. Chất doping.....	17
1.3.4.1. Chất doping.....	17
1.3.4.2. Quá trình doping	19
1.4. Phương pháp chế tạo polyme dẫn thuần ICP.....	21
1.4.1. Trùng hợp ICP	21
1.4.1.1. Trùng hợp hóa học	21
1.4.1.2. Phương pháp trùng hợp điện hóa học-quang điện	

hóa.....	23
1.4.1.3. Phương pháp trùng hợp plasma	23
1.4.2. Các phương pháp khác	24
1.4.2.1. Phương pháp tự lắp ghép phân tử.	24
1.4.2.2. Phương pháp chế tạo vật liệu lai polyme dẫn cấu trúc nano.....	25
1.5. Phương pháp nghiên cứu ICP	25
1.5.1. Độ dẫn điện của polyme liên hợp ICP	25
1.5.2. Phương pháp điện hóa học.....	26
1.5.2.1. Phương pháp chu kỳ Von-Ampe (Cyclic Voltametry)	26
1.5.2.2. Phương pháp đo tổng trở (Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS).....	27
1.5.3. Phương pháp đo quang phổ hấp thụ	27
1.5.3.1. Quang phổ hấp thụ hồng ngoại.....	27
1.5.3.2. Quang phổ Raman	27
1.5.3.3. Quang phổ tử ngoại - UV Spetroscopy.....	28
1.5.3.4. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai.....	28
1.5.3.5. Các phương pháp quang phổ khác.....	28
1.5.4. Nghiên cứu hình thái học của ICP (Morphology) ..	28
1.6.1. Vật liệu chế tạo nguồn điện.....	30
1.6.2. Vật liệu chế tạo cảm biến (Sensor)	31
1.6.3. Vật liệu phủ đặc biệt.....	31
1.6.3.1. Vật liệu phủ chống ăn mòn kim loại.....	31
1.6.3.2. Màng phủ chống tĩnh điện bề mặt, hấp thụ sóng điện từ	31
1.6.3.3. Ứng dụng trong công nghệ kỹ thuật cao.....	32

Phần II. VẬT LIỆU BÁN DẪN HỮU CƠ POLYME CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT..... 35

Chương 2. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT VẬT LIỆU BÁN DẪN HỮU CƠ POLYME 37

2.1. Polyanilin.....	38
2.1.1. Các phương pháp chế tạo	38
2.1.1.1. Trùng hợp oxy hóa hóa học	39

2.1.1.2. Nghiên cứu tính chất.....	41
2.2. Polypyrrol	44
2.2.1. Các phương pháp chế tạo	44
2.2.2. Trùng hợp hóa học.....	45
2.2.2.1. Thí nghiệm.....	47
2.2.2.2 Nghiên cứu tính chất.....	47
2.2.3. Trùng hợp điện hóa.....	51
2.2.3.1. Trùng hợp điện hóa học Pyrrol	51
2.2.3.2. Thực nghiệm.	52
2.2.3.3. Nghiên cứu tính chất.....	53
 Chương 3. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO BÁN DẪN HỮU CƠ POLYME CẤU TRÚC NANO	 61
3.1. Chế tạo bán dẫn hữu cơ polyme cấu trúc nano theo công nghệ tự lắp ghép phân tử	61
3.1.1. Mở đầu	61
3.1.2. Màng mỏng đơn lớp theo công nghệ tự lắp ghép (Self- Assembled Monolayer - SAM).....	63
3.1.2.1. Màng mỏng tự sắp xếp alkanethiols (SAM of alkanethiols).....	65
3.1.2.2. Màng tự sắp xếp SAM-alkylsiloxanes	68
3.1.2.3. Những màng SAM khác	70
3.1.2.4. Điều chỉnh tính chất bề mặt theo công nghệ SAM	71
3.1.3. Màng nhị phân tử (self-assembled bilayers) và màng cao phân tử tự lắp ghép (self-assembled polymeric monolayers) nhờ hấp phụ vật lý	75
3.1.3.1. Màng nhị phân tử (self-assembled bilayers).....	75
3.1.3.2. Chế tạo các hạt nano dạng nhân-vỏ (core-shell) dùng màng tự lắp ghép làm môi trường.....	77
3.1.4.1. Chế tạo sợi nano bán dẫn hữu cơ polymer trong khuôn zeolite.....	79
3.1.4.2. Zeolitenanotube polymer-nanocomposit	82
3.1.4.3. Triển vọng.....	83
3.1.5. Patterning vi cấu trúc với màng tự lắp ráp.....	83
3.1.6. Kết luận.....	86

3.2. Chế tạo bán dẫn hữu cơ polyme cấu trúc nano theo công nghệ hạt Micell	86
3.2.1. Một số khái niệm cơ bản	86
3.2.1.1. Hệ phân tán hạt micell	86
3.2.1.2. Tính chất cơ bản của hệ phân tán hạt micell	87
3.2.1.3. Tính chất điện tích hệ phân tán micell	88
3.2.2. Chất hoạt động bề mặt	89
3.2.2.1. Chất hoạt động bề mặt ion âm	90
3.2.2.2. Chất hoạt động bề mặt ion dương	90
3.2.2.3. Chất hoạt động bề mặt trung tính không ion	90
3.2.2.4. Chất hoạt động bề mặt lưỡng cực	91
3.2.2.5. Chất hoạt động bề mặt cao phân tử (Polyme điện ly)	91
3.2.3. Công nghệ hạt micell- lò phản ứng điều chế hạt nano	92
3.2.3.1. Micell thuận	92
3.2.3.2. Micell đảo	95
3.2.3.3. Các phản ứng hạt micell nano trong vi nhũ tương	96
3.2.3.4. Tổng hợp hạt nano trong vi nhũ tương	97
3.2.4. Mô tả tính chất của cấu trúc nano tại bề mặt chung lỏng/rắn và tương tác giữa các hạt	99
3.2.4.1. Tính chất của cấu trúc phân tử trên bề mặt các hạt nano	99
3.2.4.2. Tương tác các bề mặt rắn trong pha lỏng	100
3.2.4.3. Đặc tính kết tập và phân tán của hạt micell trong huyền phù nước	108
3.3. Chế tạo màng mỏng nano bán dẫn hữu cơ polyme theo công nghệ Lắng đọng pha hơi hóa học (CVD)	109
3.3.1. Giới thiệu	109
3.3.1.1. Poly-p-xylylenes (Parylenes)	111
3.3.1.2. Poly (p-phenylene vinylene)	119
3.3.1.3. Polyazomethine	124
3.3.2. Chế tạo các copolyme mới bằng CVD nhiệt	129
3.3.3. Chế tạo silicon dioxide-polyme nanocomposite bằng CVD nhiệt	130
3.3.3.1. Cách tổng hợp màng mỏng PPX-C/SiO ₂ nanocomposite	130
3.3.3.2. Tính chất	130

