NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO, ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT VÀ ỨNG DỤNG VẬT LIỆU CÁC BON CẤU TRÚC NANÔ

Nguyễn Văn Chúc[1], Bùi Hùng Thắng[1], Phan Ngọc Hồng[1], Cao Thị Thanh[1], Phạm Văn Trình[1], Nguyễn Văn Tú[1], Ngô Thị Thanh Tâm[1], Lê Đình Quang[1], Nguyễn Mạnh Hồng[1], Nguyễn Hải Bình[1], Trần Đại Lâm[1,3], Nguyễn Tuấn Dung[4], Đoàn Đình Phương[1], Phan Hồng Khôi[2], Phan Ngọc Minh[1,2,*]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 - Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 - Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[3]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 - Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[4]Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 - Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: pnminh@vast.vn, chucnv@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt. Báo cáo trình bày tóm tắt một số kết quả nghiên cứu công nghệ chế tạo, tính chất và một số thử nghiệm ứng dụng của vật liệu các bon cấu trúc nanô thực hiện tại Viện Khoa học vật liệu, và một số đơn vị hợp tác tại Viện Hàn lâm KHCNVN.

Vật liệu CNTs đơn tường (SWCNTs) đường kính vài nm đã được chế tạo thành công bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) sử dụng vật liệu xúc tác muối sắt phủ trên bề mặt đế Si hoặc hỗn hợp muối sắt với chất hỗ trợ xúc tác Al_2O_3. Đây được xem là kết quả chế tạo vật liệu SWCNTs thành công đầu tiên tại Việt Nam.

Với việc sử dụng vật liệu xúc tác lưới thép hoặc hỗn hợp xúc tác muối sắt $Fe(NO_3)_3.9H_2O/CaCO_3$ và liên tục hóa quá trình CVD trên hệ thiết bị với 04 ống lò phản ứng thép không rỉ, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu CNTs đa tường (MWCNTs) với sản lượng đạt 200-250 gram/ngày. Vật liệu MWCNTs thu được có đường kính vài chục nm, chiều dài từ vài đến hàng chục µm, độ sạch đạt trên 90%. Cấu hình thiết bị và quy trình công nghệ chế tạo CNTs đã được cấp bản quyền sáng chế và có thể mở rộng quy mô sản xuất bằng cách tăng số lượng các ống lò phản ứng.

Vật liệu Graphen dạng màng với số lớp từ 2 đến 10 lớp đã được tổng hợp trên bề mặt đế Cu bằng phương pháp CVD nhiệt. Bằng phương pháp ăn mòn hóa học, các màng Graphen đã được tách ra khỏi đế Cu và chuyển sang các loại đế khác nhau như đế thủy tinh, đế vi điện cực cảm biến. Đây cũng được xem là kết quả chế tạo vật liệu Graphen thành công đầu tiên tại Việt Nam. Bằng phương pháp điện hóa hỗ trợ plasma, vật liệu Graphen dạng bột với sản lượng 200 mg/ngày có thể chế tạo được cho những mục tiêu nghiên cứu ứng dụng.

Các tính chất cơ bản của vật liệu CNTs và Graphen chế tạo được như cấu trúc tinh thể, hình thái học, tính chất tán nhiệt đã được nghiên cứu chi tiết thông qua các phép đo như FESEM, TEM, AFM, phổ tán xạ Raman, phổ nhiễu xạ tia X, v.v…

Một số nghiên cứu định hướng ứng dụng sử dụng vật liệu CNTs và vật liệu Graphen đã được thực hiện với nhiều kết quả lý thú như: ứng dụng CNTs trong chế tạo các đầu phát xạ điện tử, đầu dò dòng xuyên hầm (STM); ứng dụng CNTs trong các vật liệu tổ hợp composite nền kim loại (lớp mạ kim loại Cr, Ni; hợp kim Cu/CNTs) có độ cứng cao, chịu mài mòn; ứng dụng CNTs và Graphen trong vật liệu tản nhiệt cho các bộ vi xử lý hoặc các linh kiện điện tử công suất cao (CPU, LED); Ứng dụng CNTs trong chế tạo dầu nhớn tản nhiệt định hướng ứng dụng trong các thiết bị an ninh – quốc phòng; Ứng dụng màng

Graphen trong cảm biến điện hóa nhằm xác định hàm lượng glucose, cholesterol, atrazine và một số kim loại nặng như chì (Pb), thủy ngân (Hg); ứng dụng màng Graphen trong cảm biến sinh học trên cơ sở hiệu ứng trường nhằm xác định dư lượng thuốc bảo vệ thực vật, v.v...

GIỚI THIỆU

Vật liệu ống nanô cácbon (CNTs) - vật liệu coá cấu trúc một chiều (1D) đã được giới khoa học quan tâm đặc biệt kể từ khi phát hiện vào năm 1991 [1]. Sau gần 25 năm nghiên cứu phát triển, đến nay một số loại sản phẩm công nghệ cao ứng dụng vật liệu CNTs đã được công bố với nhiều tính năng vượt trội [2].

Với cấu trúc độc đáo, tính chất điện tử đặc biệt (kim loại hoặc bán dẫn tuỳ thuộc vào cấu hình của ống) [3], tính dẫn nhiệt tốt (1800-6000 W/mK) [4], tính chất phát xạ điện tử mạnh ở thế phân cực thấp [5-7], v.v... vật liệu CNTs đã và đang mở ra nhiều ứng dụng mới, chẳng hạn chế tạo các đầu phát xạ điện tử kích thước bé [5-7]; màn hình phẳng-công suất thấp [8]; các đầu dò hiển vi xuyên hầm STM [9-11]; vật liệu tản nhiệt trong các linh kiện điện tử công suất cao (CPU, LED) [12-17]. Đặc biệt là với nhiều tính chất cơ học quí (nhẹ, độ cứng cao, độ chịu mài mòn cơ và hoá tốt, diện tích bề mặt lớn) CNTs hiện là vật liệu gia cường lý tưởng cho nhiều loại vật liệu tổ hợp mới nền kim loại, nền polymer, cao su, epoxy với phạm vi ứng dụng rất rộng [18-25].

Bên cạnh vật liệu CNTs, vật liệu Graphen (Gr) - vật liệu có cấu trúc hai chiều (2D) với chiều dày đơn lớp nguyên tử cácbon, cũng đã thu hút được sự quan tâm mạnh mẽ của các nhà khoa học cả về nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết trong những năm gần đây [26-32] kể từ khi được phát hiện vào năm 2004 [33]. Với những tính chất nổi trội như diện tích bề mặt lớn (2630 m^2/g) [34], độ linh động điện tử ở nhiệt độ phòng cao (200000 $cm^2 (V.s)^{-1}$) [35] và độ dẫn nhiệt lớn (>5000 W/mK) [36], vật liệu graphene hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong tổng hợp vật liệu tổ hợp composite [37, 38], vi điện cực cho các cảm biến điện hóa xác định các kim loại nặng [39, 40], cảm biến sinh học điện hóa xác định nồng độ glucose [41, 42], cholesterol [43, 44], v.v...

Phòng thí nghiệm đã tiên phong nghiên cứu đối tượng vật liệu CNTs từ năm 2002 và vật liệu Gr từ năm 2010. Đến nay vật liệu CNTs đơn, đa tường và vật liệu Gr đã trở thành đối tượng nghiên cứu chính của Phòng thí nghiệm cả về nghiên cứu cơ bản, nghiên cứu công nghệ và ứng dụng. Trong bài giới thiệu này, chúng tôi tóm lược một số kết quả chính đã và đang tiến hành tại Phòng thí nghiệm. Các kết quả chi tiết được trình bày trong các công trình công bố ở phần tài liệu tham khảo.

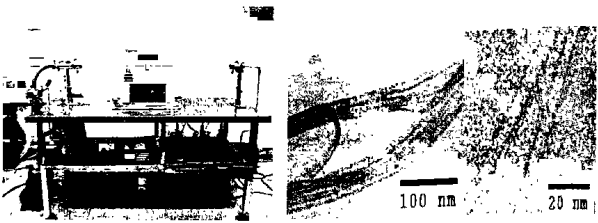
MỘT SỐ KẾT QUẢ CHÍNH

1. Kết quả chế tạo vật liệu CNTs và Graphen

Có nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp vật liệu CNTs như: phóng điện hồ quang trong môi trường khí trơ (arc discharge) [45], bốc bay bằng laser (laser ablation) [46], nghiền bi và ủ nhiệt [47], lắng đọng hoá học pha hơi (Chemical Vapor Deposition-CVD) [48-51]. Phương pháp CVD thường được lựa chọn để tổng hợp lượng lớn vật liệu CNTs với chất lượng tốt và giá thành rẻ.

Hình 1(a) là ảnh chụp hệ thiết bị công nghệ CVD nhiệt buồng phản ứng thạch anh được lắp đặt tại phòng thí nghiệm Vật liệu Cácbon nanô, Viện Khoa học vật liệu. Các khí phản ứng được đưa vào buồng phản ứng bằng các van khí điều khiển tự động với sai số ± 0,1 sccm (cm^3/phút). Nhiệt độ của buồng phản ứng được điều khiển tự động

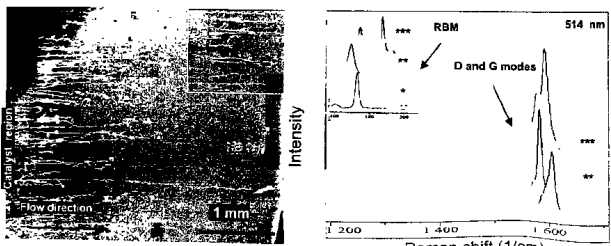
và có thể được khống chế đến 1100 °C với sai số ± 2 °C. Với hệ CVD nhiệt này, vật liệu SWCNTs đã được tổng hợp thành công. Sử dụng vật liệu SWCNTs chế tạo tại Phòng thí nghiệm, trên cơ sở hợp tác với PTN Laboratoire Charles Coulomb, Đại học Montpellier, CH Pháp, chúng tôi đã thu được nhiều kết quả nghiên cứu có giá trị, được công bố trên các tạp chí có chỉ số IF cao, chẳng hạn công trình chung đăng trên tạp chí Nature Communications năm 2013.



Hình 1. *(a) Hệ thiết bị CVD nhiệt và (b) ảnh SEM vật liệu SWCNTs mọc trên chất hỗ trợ xúc tác Al_2O_3 (đường kính sợi khoảng 4nm)*

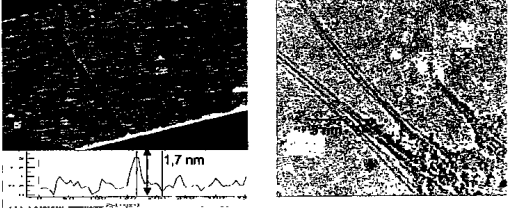
Hình 1(b) là ảnh SEM vật liệu SWCNTs với đường kính xấp xỉ 4 nm với điều kiện công nghệ chế tạo: tỷ lệ hỗn hợp muối xúc tác $Fe(NO_3)_3.9H_2O$: $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$: $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$:Al_2O_3 = 5/3/1/80; tỷ lệ khí phản ứng $Ar/H_2/C_2H_2$ = 300/100/30 sccm, thời gian CVD 30 phút, nhiệt độ CVD 800°C [52].

Bằng cách lựa chọn điều kiện công nghệ thích hợp, vật liệu SWCNT đơn sợi, siêu dài đã được tổng hợp thành công. Ví dụ hình 2(a) là vật liệu SWCNTs đơn sợi với chiều dài lên tới 4 mm đã được tổng hợp thành công ở điều kiện công nghệ: xúc tác là muối $FeCl_3$ nồng độ 0,01 M hoặc hỗn hợp của muối $FeCl_3$ với $Co(CH_3COO)_2$ 0,02M, hỗn hợp của muối $FeCl_3$ với Ru $(CH_3COO)_2$ 0,02M được phủ trên bề mặt đế SiO_2/Si; khí phản ứng là mêtan (CH_4) và H_2 với tỷ lệ 1:2; tổng lưu lượng dòng khí 300 sccm; thời gian CVD 60 phút và nhiệt độ CVD 950°C.



Hình 2. *(a) Ảnh SEM và (b) Phổ Raman của vật liệu SWCNTs trên đế SiO_2/Si [53]*

Đường kính của các ống SWCNTs được xác định thông qua các phép đo Raman, AFM và TEM. Hình 2b là kết quả đo phổ Raman dưới bước sóng kích thích 514 nm trên các mẫu SWCNTs mọc trên đế SiO_2/Si với vật liệu xúc tác: (*) hỗn hợp muối $FeCl_3$ với Ru $(CH_3COO)_2$ 0,02M; (**) và (***) muối $FeCl_3$ 0,01M. Phổ Raman của các mẫu trên hình 2b cho thấy ngoài xuất hiện các dải (dải D ứng với số sóng ~ 1300 cm^{-1}, đỉnh đặc trưng cho vật liệu CNTs có cấu trúc mất trật tự và các khuyết tật và dải G dao động từ 1500 cm^{-1}- 1600 cm^{-1} là đỉnh đặc trưng của cấu trúc nanô cácbon mà tất cả các nguyên tử cácbon đều sắp xếp có dạng hình lục giác) còn xuất hiện dải phổ RBM (radial breathing mode) với số sóng từ 100-300 cm^{-1} đặc trưng cho vật liệu SWCNTs. Hình 3a và 3b lần lượt là ảnh AFM và ảnh TEM của vật liệu SWCNTs. Hình 3a và 3b cho thấy đường kính của vật liệu SWCNTs thu được dao động trong khoảng từ 1-2 nm.



(a) (b)

Hình 3. *(a) Ảnh AFM và (b) Ảnh TEM của vật liệu SWCNTs [53]*

Ngoài kết quả chế tạo vật liệu SWCNTs, chúng tôi đã xây dựng hệ thiết bị CVD nhiệt mở rộng để chế tạo lượng lớn vật liệu MWCNTs. Khác với các hệ thống thiết bị CVD phổ biến, điểm mới là chúng tôi sử dụng vật liệu xúc tác rẻ tiền, dễ kiếm (lưới thép, foil thép, muối sắt, vv…); khí phản ứng là acetylene (C_2H_2), hydro (H_2), nitơ (N_2); buồng phản ứng là vật liệu bền cơ học, dễ gia công, chế tạo (ống thép không rỉ) [48, 49]. Các khí phản ứng được đưa vào buồng phản ứng với liều lượng điều khiển được bằng các van điều khiển lưu lượng. Nhiệt độ của buồng phản ứng có thể được khống chế đến 1000°C với sai số dưới 5°C. Hình 4 là ảnh chụp hệ CVD nhiệt tự tạo và sản phẩm CNTs chế tạo được với cấu hình 04 buồng phản ứng lắp đặt tại phòng thí nghiệm Vật liệu Cácbon nanô, Viện Khoa học vật liệu. Với cấu hình thiết bị đó hoàn toàn cho phép tăng sản lượng CNTs bằng cách tăng số lượng các buồng phản ứng, và tối ưu hoá quy trình chế tạo theo mô hình công nghiệp. Kết quả nghiên cứu này đã được cấp bản quyền sáng chế của Cục Sở hữu trí tuệ, Bộ KHCN (Sáng chế số 7713, ngày 11/5/2009 và số 1126 ngày 27/1/2015).

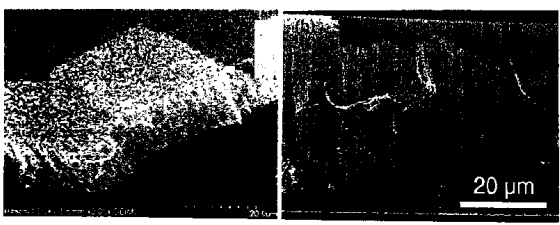
Trong quá trình CVD nhiệt, các thông số như nhiệt độ, tỷ lệ lưu lượng khí và thời gian lắng đọng có ảnh hưởng quyết định đến chất lượng và số lượng của vật liệu CNTs thu được. Chúng tôi đã xây dựng được công nghệ chế tạo tối ưu thông qua hàng loạt các khảo sát điều kiện công nghệ. Các khảo sát chi tiết cho thấy:

- Sử dụng vật liệu xúc tác lưới và phoi thép với 67 wt.% Fe (kiểm tra trên thiết bị huỳnh quang tia X, EDS-XT-99, Viện khoa học vật liệu); nhiệt độ CVD 800 °C; thời gian CVD 30 phút; tỷ lệ khí phản ứng N_2:H_2:C_2H_2 = 300:200:100 sccm, vật liệu CNTs

thu được là đa tường đường kính ống từ 60-150 nm, chiều dài ống từ vài μm đến vài chục μm và độ sạch đạt trên 90% [48].

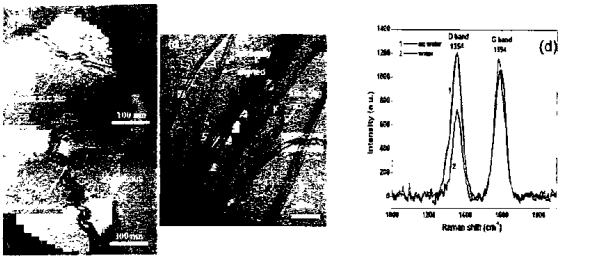
- Sử dụng hỗn hợp xúc tác muối $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và $CaCO_3$ với 5 wt.% Fe; nhiệt độ CVD 800 °C; thời gian CVD 30 phút; tỷ lệ khí phản ứng N_2:H_2:C_2H_2 = 300:100:50 sccm, vật liệu CNTs thu được có đường kính ống từ 10-80 nm, chiều dài ống từ vài μm đến vài chục μm và độ sạch đạt trên 95% [49].

Hình 4. (a) Ảnh chụp hệ thiết bị CVD nhiệt 04 ống lò phản ứng; (b) sản phẩm CNTs đa tường chế tạo được; (c) ảnh SEM sản phẩm CNTs

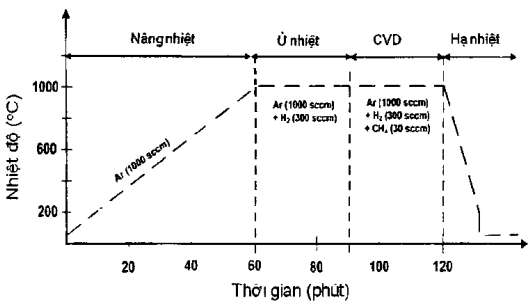


Hình 5. Ảnh SEM vật liệu CNTs mọc định hướng trên đế Si: (a) không có sự hỗ trợ của hơi nước và (b) có sự hỗ trợ của hơi nước trong quá trình CVD

Với điều kiện công nghệ và hệ thiết bị như đã trình bày, chúng tôi có thể tổng hợp được vật liệu CNTs từ lưới thép với sản lượng đạt 10-15g/mẻ, ứng với công suất 240-290 g/ngày và đạt 200-250 g CNTs/ngày ứng với xúc tác hỗn hợp muối $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và $CaCO_3$.



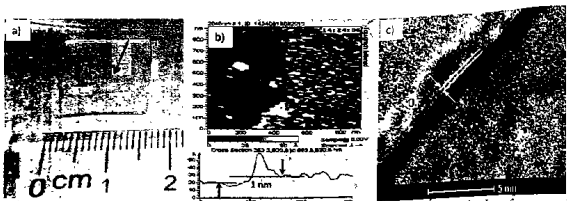
***Hình 6.** Ảnh TEM vật liệu CNTs: (a, b) không có sự hỗ trợ của hơi nước, (c) có sự hỗ trợ của hơi nước. (d) phổ Raman mẫu CNTs (1) không có sự hỗ trợ của hơi nước và (2) có sự hỗ trợ của hơi nước [54]*



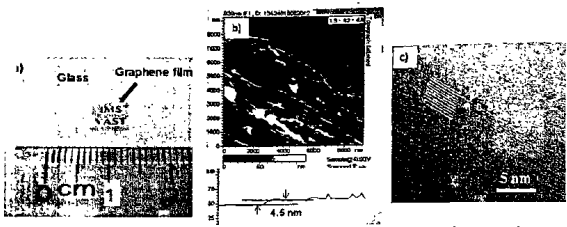
***Hình 7.** Qui trình CVD nhiệt tổng hợp màng Gr trên đế đồng*

Ngoài ra, công nghệ chế tạo CNTs mọc định hướng cho các nghiên cứu tính chất phát xạ điện tử của vật liệu cũng được khảo sát. Các hạt xúc tác nanô Fe_3O_4 được phủ trên bề mặt đế phẳng Si/SiO_2 bằng kỹ thuật spin-coating, mật độ hạt xúc tác trên đế vào khoảng 10^{10} -10^{12} cm^{-2}. Kết quả khảo sát chi tiết cho thấy: ở nhiệt độ 750 °C, CNTs đã được mọc định hướng trên đế Si với chiều dài khoảng 15 µm như chỉ ra trên hình 5a [55]. Độ sạch và chiều dài của CNTs được cải thiện với việc đưa thêm hơi nước vào trong quá trình CVD nhiệt. Chiều dài các sợi CNTs có thể lên tới 40 µm trong trường hợp CVD có thêm hơi nước (hình 5b) [54]. Kết quả phân tích ảnh TEM (hình 6a, b) cho thấy lượng các bon vô định hình bám trên thành sợi CNTs và các hạt xúc tác sắt trong lòng ống đã giảm trong trường hợp CVD có hơi nước. Bên cạnh việc phân tích ảnh TEM, chất lượng cấu trúc cũng như độ sạch của vật liệu CNTs trong quá trình CVD có và không có hơi nước cũng đã được phân tích qua phổ Raman. Kết quả đo phổ Raman (hình 6 c) cho thấy tỷ lệ cường độ I_D/I_G của mẫu CNTs trong trường hợp CVD có hơi nước đã giảm so với mẫu CVD không có hơi nước.

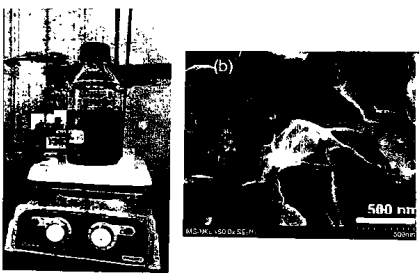
Kết quả tổng hợp màng graphen bằng phương pháp CVD nhiệt:



Hình 8. (a) Ảnh chụp màng Gr hai lớp được tách ra khỏi đế Cu và chuyển sang đế thủy tinh, (b) ảnh AFM và (c) ảnh HRTEM của màng Gr hai lớp [32]



Hình 9. (a) Ảnh chụp màng Gr 11 lớp được tách ra khỏi đế Cu và chuyển sang đế thủy tinh, (b) ảnh AFM và (c) ảnh HRTEM của màng Gr 11 lớp [56]



Hình 10. (a) Ảnh chụp sản phẩm bột graphen được phân tán trong nước cất, (b) ảnh SEM và (c) phổ Raman của bột graphen

Bằng phương pháp CVD nhiệt, các màng graphen (Gr) với chiều dày khác nhau cũng được tổng hợp trên các lá đồng mỏng với nguồn khí các bon là khí metan (CH_4).

Qui trình CVD nhiệt tổng hợp màng graphen được trình bày trên hình 7. Lá đồng được đưa vào trong lòng của ống thạch anh, sau đó nâng nhiệt của lò từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ CVD trong môi trường khí Ar. Khi nhiệt độ của lò phản ứng đạt nhiệt độ CVD, mẫu tiếp tục được ủ ở nhiệt độ CVD trong môi trường hỗn hợp khí Ar và H_2 trong thời gian 30 phút để khử Cu ôxít (CuO, Cu_2O) thành Cu giúp cho quá trình mọc graphen được thuận lợi. Sau 30 phút ủ mẫu trong môi trường hỗn hợp khí Ar+H_2, một lượng khí CH_4 được đưa vào buồng phản ứng để thực hiện quá trình CVD. Sau khi kết thúc quá trình CVD, ngắt khí CH_4 và khí H_2. Nhiệt độ của mẫu được hạ xuống nhiệt độ khoảng 200° C trong thời gian 10 phút (~ 1,33° C/s), sau đó nhiệt độ của mẫu tiếp tục được hạ xuống nhiệt độ phòng trong môi trường khí Ar. Chiều dày của màng Gr phụ thuộc vào tỷ lệ khí phản ứng Ar:H_2:CH_4. Với tỷ lệ khí phản ứng Ar:H_2:CH_4 = 1000:300:20 sccm và 1000:300:30 sccm, màng Gr tương ứng thu được có số lớp tương ứng là 2-5 [32] và 4-11 lớp [56].

Kết quả tổng hợp bột graphen bằng phương pháp điện hóa hỗ trợ plasma:

Phương pháp điện hóa hỗ trợ plasma là một trong những phương pháp mới để tổng hợp các tấm graphen, graphen oxit ở dạng bột [30]. Đây là một trong những phương pháp đơn giản với các trang thiết bị và hóa chất để tổng hợp vật liệu graphen tương đối rẻ tiền và có thể tổng hợp được được lượng lớn graphen (quy mô phòng thí nghiệm với sản lượng vài chục mg/mẻ (200 mg/ngày)). Bằng phương pháp điện hóa hỗ trợ plasma, bước đầu nhóm nghiên cứu cũng đã tổng hợp thành công bột graphen và graphen oxit nhằm định hướng ứng dụng trong chất lỏng tản nhiệt cho các thiết bị điện tử công suất như LED, CPU,... và ứng dụng trong các vật liệu hấp phụ, vật liệu composite, v.v... Hình 10a là ảnh chụp sản phẩm bột Gr được phân tán trong môi trường nước cất và hình 10b, c lần lượt là ảnh SEM và phổ Raman của bột Gr. Kết quả ảnh SEM (hình 10a) và phổ Raman (hình 10b) cho thấy các tấm Gr có chiều dày khoảng 5-10 lớp.

2. Một số kết quả ứng dụng vật liệu CNTs và graphen

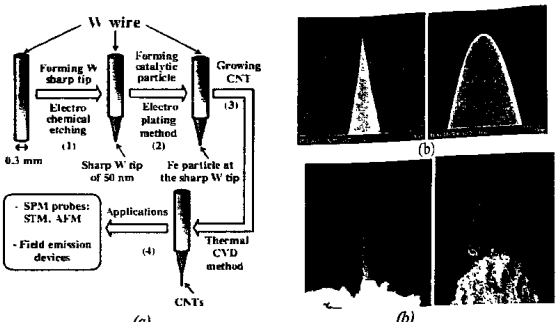
Trước hết vật liệu CNTs và CNTs biến tính là sản phẩm có thể thương mại hoá. Do sử dụng vật liệu xúc tác và công nghệ đơn giản, ngay cả ở quy mô phòng thí nghiệm, vật liệu chế tạo được có giá thành tương đương với sản phẩm thương mại của Trung quốc (0,3-0,5 USD/gram). Giá thành có thể suy giảm tiếp tục nếu vật liệu được sản xuất ở quy mô bán công nghiệp hay công nghiệp. Sử dụng vật liệu CNTs chế tạo được, một số nghiên cứu định hướng ứng dụng sau đã được thử nghiệm với nhiều kết quả lý thú:

- Ứng dụng CNTs làm đầu phát xạ điện tử, đầu dò STM (Mọc CNTs trên đầu típ W kích thước nanomét);
- Ứng dụng vật liệu CNTs trong vật liệu tổ hợp nền kim loại có độ cứng, độ chống mài mòn cao (mạ điện Ni, Cr; hợp kim Cu gia cường CNTs);
- Ứng dụng CNTs làm vật liệu tản nhiệt cho các linh kiện điện tử công suất lớn.

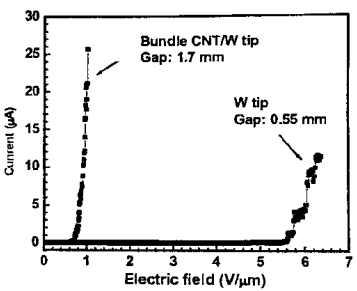
Ứng dụng CNTs làm đầu phát xạ điện tử, đầu dò STM

Như đã trình bày ở phần trên do vật liệu CNTs có tính chất phát xạ điện tử mạnh ở thế rất thấp nên có thể ứng dụng làm đầu phát xạ điện tử. Mặt khác CNTs là vật liệu dẫn điện có kích thước bé nên sẽ là đầu dò STM lý tưởng (hình 11a). Đầu típ W với kích thước dưới 50 nm đã được chế tạo bằng kỹ thuật ăn mòn điện hoá (hình 11b) và ống nanô cácbon được mọc trên đầu típ bằng phương pháp CVD. Kết quả đo đặc trưng phát xạ trường cho thấy đầu típ W ở thế mở là 5,6 V/μm, trong khi CNTs W phát xạ ở

thế mở 0,6 V/μm ứng với mật độ dòng phát xạ 2.5 mA/cm^2 (hình 12). Cấu trúc đơn sợi CNTs/W đang được tập trung chế tạo và ứng dụng làm đầu dò STM phân giải cao đặc biệt là ống nanô cácbon đơn tường.



Hình 11. *Ảnh SEM đầu típ W (a) và CNTs mọc trên các hạt xúc tác Fe gắn trên sợi típ W (b) [10]*

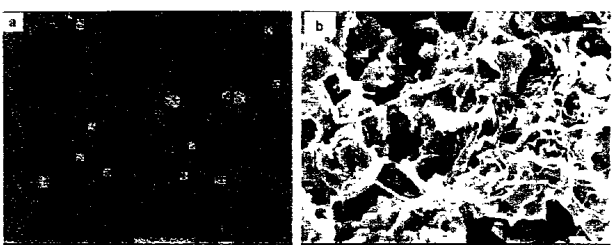


Hình 12. *Đặc trưng phát xạ điện tử của mẫu típ W và típ CNTs/W đo trong chân không 2.10^{-6} Torr, ở các khoảng cách tương ứng 0.55 và 1.7 mm [10]*

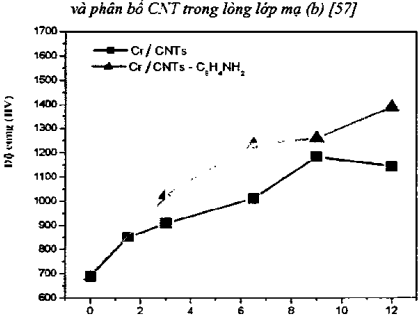
Ứng dụng CNTs tăng độ cứng trong vật liệu tổ hợp composite nền kim loại:

Do có những tính chất vượt trội nên CNTs đã nhận được rất nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu và việc phát triển composite chứa CNTs bắt đầu diễn ra với tốc độ rất lớn. Ý tưởng dùng CNTs để thay thế sợi cácbon trong vật liệu composite là do CNTs có độ bền cao hơn graphit. Có rất nhiều nghiên cứu quan tâm đến việc phát triển vật liệu composite nền polymer, ceramic và kim loại được gia cường bằng CNTs. Ban đầu phần lớn các nghiên cứu tập trung vào composite polymer gia cường bằng CNTs

do quá trình chế tạo composite nền polymer dễ hơn vì có thể thực hiện tại ứng suất nhỏ và nhiệt độ thấp hơn nền kim loại và gốm. Tuy nhiên, các nghiên cứu về composite nền kim loại gia cường bằng CNTs (composite kim loại/CNTs) đã tăng mạnh từ năm 2007 đến nay với hàng trăm công bố mỗi năm và chứng minh được rằng sự gia tăng vượt trội về độ bền và môđun đàn hồi so với các nền polymer và ceramic. Do đó, việc nghiên cứu phát triển nanocomposite kim loại/CNTs được quan tâm nhiều hơn và nghiên cứu trên nhiều nền kim loại khác nhau trong đó chủ yếu là Al, Cu, Ni, Mg. Việc sử dụng CNTs trong các compsoite nền kim loại hứa hẹn tạo ra các composite với trọng lượng nhẹ, độ bền cao và độ cứng cao. Cu, Ni, Cr là những kim loại được quan tâm nhiều nhất cho việc phát triển vật liệu composite có độ dẫn nhiệt cao, dẫn điện cao nhưng có tỷ trọng thấp và độ bền cao.



Hình 13. Ảnh SEM chụp bề mặt lớp mạ Cr có gia cường CNTs (a) và phân bố CNT trong lòng lớp mạ (b) [57]

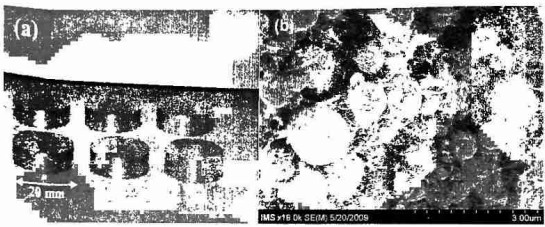


Hình 14. Độ cứng lớp mạ Cr theo nồng độ MWCNTs trong dung dịch mạ [57]

Tại PTN Vật liệu Cacbon nanô, vật liệu CNTs chế tạo đã được thử nghiệm gia cường trong các lớp mạ Ni, Cr nhằm tăng cường độ cứng, độ chịu mài mòn. Để phân tán tốt CNTs vào dung dịch mạ chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu các phương pháp pháp biến tính CNTs để thu được các loại CNTs biến tính khác nhau như dùng hỗn

hợp axit để tạo ra CNTs-COOH và sử dụng muối diazo để tạo ra CNTs-$C_6H_4NH_2$. Lớp mạ crôm gia cường vật liệu CNTs được tạo thành bằng phương pháp mạ điện từ dung dịch mạ có chứa crôm hoá trị IV. Sau đó các phương pháp khảo sát cơ tính như đo độ cứng tế vi, độ bền mài mòn đã được thực hiện để đánh giá tính chất vật việu. Hình 13 là ảnh SEM chụp bề mặt lớp mạ Cr có gia cường CNTs và phân bố CNTs trong lòng lớp mạ. Kết quả bước đầu cho thấy độ cứng và độ chịu mài mòn của lớp mạ Ni, Cr gia cường vật liệu CNTs tăng lên 1,5-2 lần so với lớp mạ thông thường không có gia cường vật liệu biến tính (hình 14). Để tăng khả năng phân tán vật liệu CNTs trong dung dịch mạ, chúng tôi đã biến tính vật liệu CNTs bằng cách gắn nhóm chức $C_6H_4NH_2$ với vật liệu CNTs (CNTs- $C_6H_4NH_2$).

Bên cạnh việc ứng dụng phương pháp mạ điện, chúng tôi cũng tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu composite Cu/CNTs bằng phương pháp luyện kim bột nhằm tăng cường độ cứng, độ chịu mài mòn. Phương pháp luyện kim bột với các công đoạn chính: sản xuất bột kim loại và hợp kim, nghiền trộn CNTs với bột kim loại, ép và thiêu kết. Bột compozit Cu/CNTs chế tạo bằng phương pháp nghiền năng lượng cao thể hiện sự phân bố đồng đều của CNTs trong hỗn hợp bột như trên hình 15b. Hình 16 mô tả phân bố của CNTs trong vật liệu nền Cu trước và sau khi thiêu kết. Từ hình 16a, ta thấy rằng sự kết đám của CNTs hoàn toàn có thể loại bỏ bằng kỹ thuật nghiền năng lượng cao. Hình 16b thể hiện sự phân bố của CNTs trong nền vật liệu Cu sau khi được kết khối bằng kỹ thuật thiêu kết chân không bằng cách cắt ngang bề mặt mẫu vật liệu.

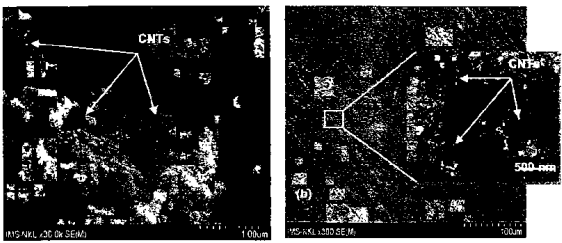


Hình 15. *(a) Ảnh chụp và (b) ảnh SEM bề mặt mẫu tổ hợp composite nền Cu/CNTs với 1wt.% CNTs [58]*

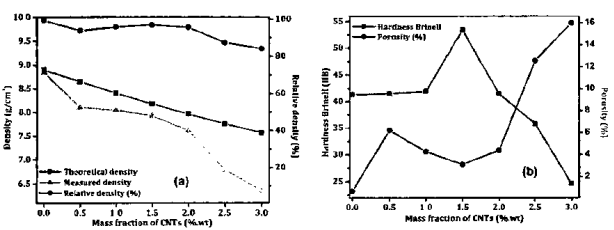
Vật liệu Cu/CNTs dạng bột được đóng kết thành vật liệu compozit Cu/CNTs khối với độ siết chặt cao bằng hai quá trình nén khuôn tạo hình và thiêu kết vật liệu. Trong quá trình thiêu kết, các khe hẹp ở các vùng biên tiếp xúc giữa các biên hạt dần dần được thu hẹp bằng các quá trình co dãn biên hạt khác nhau. Sự co dãn khác nhau xảy ra ở các biên hạt có thể do tác động của một hay nhiều yếu tố sau: các hệ số khuếch tán, áp suất pha hơi, hệ số giãn nở nhiệt của phần tử vi cấu trúc và sự thay đổi thể tích do sự biến đổi về pha khi làm lạnh. Hình 17a thể hiện sự thay đổi tỉ trọng và mật độ tương đối của vật liệu compozit Cu/CNTs theo tỉ lệ gia cường vật liệu CNTs.

Các đường của đồ thị trên biểu diễn tỷ trọng thực tế đo được của vật liệu Cu/CNTs nanocomposite và tỷ trọng tính toán lý thuyết của vật liệu Cu/CNTs với phần trăm về khối lượng CNTs thay đổi từ 0% đến 3.5%. Quan sát trên hình 17a ta có thể thấy, phần trăm CNTs càng tăng thì thì tỷ trọng của vật liệu càng giảm, đường biểu

diễn có xu hướng giảm dần. Kết quả này phù hợp với tính toán, tức là nếu giảm thành phần của đồng (Cu) trong hỗn hợp, tăng phần trăm CNTs thì tỷ trọng vật liệu giảm, do khối lượng riêng của CNTs nhẹ hơn Cu.



Hình 16. Ảnh SEM của sự phân bố CNTs trong a) hỗn hợp bột sau quá trình nghiền năng lượng cao và b)trong nền Cu sau khi kết khối bằng kỹ thuật thiêu kết chân không

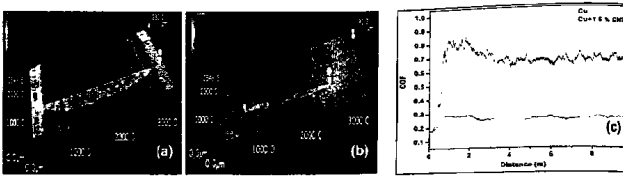


Hình 17. (a) Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tỷ trọng và mật độ tương đối và (b) độ cứng và độ xốp của vật liệu composite Cu/CNT.

Sự thay đổi độ cứng của vật liệu Cu/CNTs nanocomposite theo các tỉ lệ gia cường khác nhau của vật liệu CNTs và nhiệt độ thiêu kết được thể hiện trên hình 17b. Độ cứng của vật liệu được tăng cường bởi thành phần gia cường vật liệu CNTs vào trong nền vật liệu kim loại Cu. Độ cứng của vật liệu gần như tăng tuyến tính với tỉ lệ gia cường vật liệu CNTs cho tới 1.5% và giảm dần với tỉ lệ gia cường lớn hơn 1.5% theo khối lượng. Để giải thích khả năng chịu tải của vật liệu Cu/CNTs nanocomposite, chúng ta giả thiết rằng vật liệu nền Cu có khả năng truyền và phân phối ngoại lực tác dụng cho vật liệu gia cường. Vì vậy, ngoại lực tác dụng lên nền Cu được giảm xuống. Ở đây, vật liệu gia cường là CNTs là loại vật liệu có độ bền cơ học cao do đó kết quả là độ bền cơ học của vật liệu Cu/CNTs được tăng cường và đạt giá trị lớn hơn so với vật liệu nanocomposite chỉ có Cu nguyên chất. Với tỷ lệ gia cường tối ưu là 1.5% CNTs thì độ cứng của vật liệu đạt được là 54.3 HB và lớn hơn 30% so với vật liệu Cu nguyên chất được chế tạo ở cùng một điều kiện. Từ đồ thị trên ta cũng thấy rằng với

mẫu vật liệu có độ xốp lớn thì độ cứng của vật liệu sẽ giảm. Những mẫu có tỷ lệ gia cường lớn hơn 1.5% CNTs có độ xốp lớn hơn do tính chất của CNTs.

Hệ số ma sát của vật liệu composite Cu/CNT được khảo sát với lực tác dụng là 10N, bi thép kích thước đường kính là 3 mm, và khoảng cách khảo sát là 10 mét trong điều kiện môi trường không khí. Kết quả cho thấy với 1.5% CNT được gia cường thì hệ số ma sát giảm đi gần 3 lần so với vật liệu Cu nguyên chất. Như được thể hiện trên hình 18 a và b, khi có thêm thành phần CNT thì bề mặt vật liệu ít bị phá hủy hơn so với mẫu không có CNT.



Hình 18. Ảnh quang học của các rãnh được tạo ra sau quá trình kiểm tra hệ số ma sát a) Cu b) Cu+1.5%CNT và c) hệ số ma sát của vật liệu composite Cu+1.5%CNT và Cu.

Vật liệu composite Cu/CNTs có độ bền cao và có hệ số ma sát thấp có khả năng mở ra những ứng dụng mới trong các lĩnh vực điện, điện tử như các tiếp điểm điện, các điện cực trong các hệ thống điện công suất cao.

Ứng dụng CNTs trong vật liệu tản nhiệt

Một trong những hướng ứng dụng quan trọng của vật liệu CNTs là chế tạo vật liệu tản nhiệt. Hình 19 mô tả ý tưởng sử dụng CNTs làm vật liệu tản nhiệt cho bộ vi xử lý hay các linh kiện điện tử và điốt phát sáng (LED) công suất lớn.

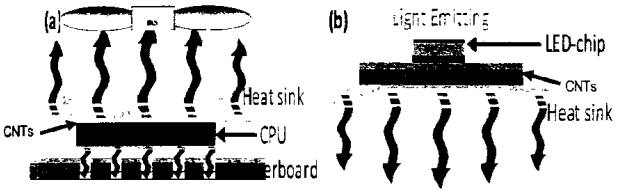
- Ứng dụng CNTs tản nhiệt trong bộ vi xử lý máy tính CPU

Chúng tôi đã thử nghiệm hiệu quả tản nhiệt trực tiếp trên bộ vi xử lý của máy tính (Intel Pentium IV, 3.066 GHz, 512Mb RAM, Windows XP Service Pack 2 Operating System) bằng cách so sánh 3 chế độ: không có vật liệu tản nhiệt, sử dụng keo tản nhiệt thương mại, sử dụng keo tản nhiệt có CNTs. Bằng phương pháp mô phỏng và thực nghiệm, chúng tôi đã xác định và so sánh nhiệt độ của quạt làm mát, cũng như nhiệt độ của CPU khi sử dụng kem tản nhiệt Stars với kem tản nhiệt CNTs/Stars; kem tản nhiệt AS5 với kem tản nhiệt CNTs/AS5.

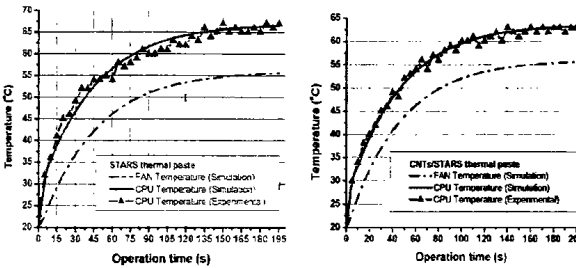
Hình 20a cho thấy, khi sử dụng keo nhiệt Stars, nhiệt độ của quạt làm mát duy trì ở 55,7 °C và nhiệt độ của CPU duy trì ở 66 °C; trong khi nếu sử dụng kem tản nhiệt Stars với 2% CNTs, nhiệt độ của quạt làm mát hầu như không thay đổi, duy trì ở nhiệt độ 55,6 °C, nhiệt độ của CPU duy trì ở 63 °C (hình 20b). Kết quả trên cho thấy nhiệt độ của CPU giảm khoảng 3 °C khi sử dụng kem tản nhiệt Stars với 2% CNTs.

Hình 21a cho thấy, khi sử dụng keo nhiệt AS5, nhiệt độ của quạt làm mát duy trì ở 55,7 °C và nhiệt độ của CPU duy trì ở 58 °C; trong khi nếu sử dụng kem tản nhiệt AS5 với 2%CNTs. nhiệt độ của quạt làm mát hầu như không thay đổi, duy trì ở nhiệt độ

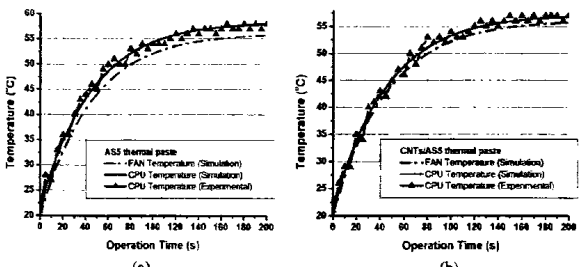
55,6 °C, nhiệt độ của CPU duy trì ở 56 °C (hình 21b). Kết quả trên cho thấy nhiệt độ của CPU giảm khoảng 2 °C khi sử dụng kem tản nhiệt AS5 với 2% CNTs.



Hình 19. Ứng dụng vật liệu CNTs làm vật liệu tản nhiệt trong: (a) thiết bị CPU, (b) linh kiện LED.

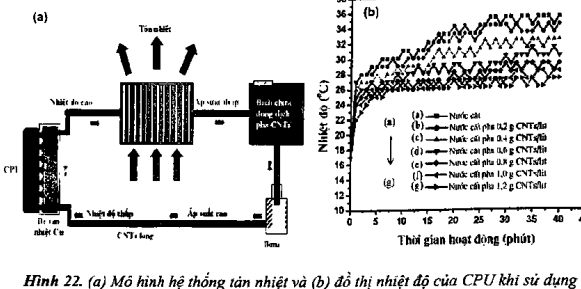


Hình 20. Kết quả mô phỏng và đo nhiệt độ của quạt FAN và nhiệt độ của CPU: (a) trường hợp sử dụng keo nhiệt Stars, (b) dùng keo nhiệt Stars với 2%CNTs [12]



Hình 21. Kết quả mô phỏng và đo nhiệt độ của quạt FAN và nhiệt độ của CPU: (a) trường hợp dùng keo nhiệt AS5, (b) dùng keo nhiệt AS5 với 2%CNTs [12]

Để nâng cao hiệu quả tản nhiệt cho CPU, chúng tôi đã mô phỏng và thiết kế cấu hình tản nhiệt chất lỏng sử dụng vật liệu CNTs. Hình 22a là mô hình hệ thống tản nhiệt của CPU khi sử dụng phương pháp tản nhiệt bằng chất lỏng chứa thành phần CNTs.



Hình 22. (a) Mô hình hệ thống tản nhiệt và (b) đồ thị nhiệt độ của CPU khi sử dụng phương pháp tản nhiệt bằng chất lỏng chứa thành phần CNTs.

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi sử dụng nước cất trong hệ thống tản nhiệt bằng chất lỏng thì nhiệt độ CPU ở chế độ nhàn rỗi là 19 °C. Khi sử dụng chất lỏng chứa thành phần CNTs thì nhiệt độ CPU giảm xuống, cụ thể là nước chất pha 0,2g CNTs/lít-0,6g CNTs/lít thì nhiệt độ CPU ở chế độ nhàn rỗi là 18 °C, và với nước cất pha 0,8-1,2g CNTs/lít thì nhiệt độ CPU ở chế độ nhàn rỗi là 17 °C (hình 22b).

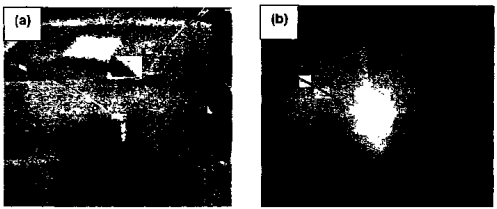
Khi sử dụng nước cất ở trạng thái CPU hoạt động 100% nhiệt độ bão hòa của CPU đạt 35 °C sau khoảng thời gian 30 phút. Khi sử dụng chất lỏng chứa thành phần CNTs thì nhiệt độ bão hòa của CPU giảm xuống. Cụ thể, tương ứng với nước cất pha 0,2g CNTs/lít, 0,4g CNTs/lít, 0,6 g CNTs/lít, 0,8g CNTs/lít, 1,0g CNTs/lít và 1,2g CNTs/lít thì nhiệt độ bão hòa của CPU lần lượt là 34 °C, 32 °C, 30 °C, 29 °C, 28 °C và 28 °C. Kết quả trên chứng tỏ so với sử dụng kem tan nhiệt, nhiệt độ của CPU khi sử dụng chất lỏng tản nhiệt giảm 27 °C.

- Ứng dụng CNTs tản nhiệt trong linh kiện LED

Chúng tôi đã sử dụng chíp LED loại InGaN với diện tích hoạt động 0,5 mm x 0,5 mm, bước sóng ánh sáng kích thích 460 nm và công suất làm việc 0,5 W. Hình 23a là ảnh SEM bề mặt của lớp VA-CNTs sau khi được tách ra khỏi đế SiO_2/Si và được gắn trên đế Cu. Hình 23b là ảnh SEM chíp LED được gắn lên trên bề mặt của đế Cu/VA-CNTs.

Công suất sáng đầu ra của các gói LED duy trì một mối quan hệ tuyến tính với dòng đầu vào nếu nhiệt tạo ra từ các mô-đun LED được phân tán tốt. Tuy nhiên, lượng nhiệt sinh ra do dòng đầu vào tăng sẽ làm giảm hiệu suất quang LED, kết quả là năng lượng ánh sáng đầu ra đạt giá trị bão hòa. Thông thường, đối với các chip InGaN LED sử dụng trong thí nghiệm này, công suất ánh sáng của các gói LED sử dụng các vật liệu tản nhiệt thương mại không tuyến tính với dòng đầu 300 mA và đạt đến một giá trị bão hòa tại 350 mA. Bằng cách sử dụng VA-CNTs thay vật liệu tản nhiệt thương mại, công suất ánh sáng đầu ra của gói LED có thể tăng tuyến tính mà không đạt đến độ bão hòa ngay cả khi dòng đầu vào có thể cao hơn 500 mA.

Hình 23. Các ảnh SEM của (a) lớp màng VA-CNTs. (b) chip LED gắn lên trên lớp màng VA-CNTs hoặc kim cương [59]

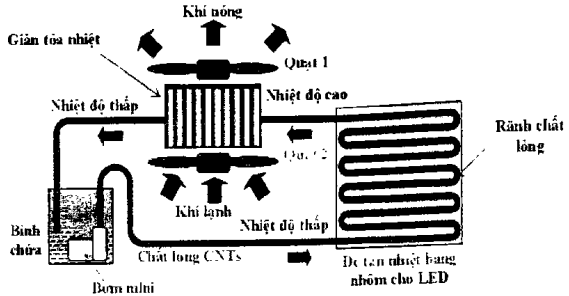


Hình 24. Ảnh chụp độ sáng từ linh kiện LED với dòng đầu vào (a) 100, (b) 500 mA sử dụng màng VA-CNTs như là vật liệu tản nhiệt [59]

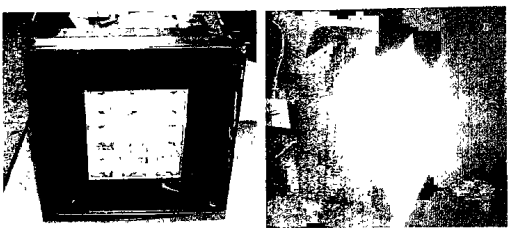
Các kết quả nghiên cứu và thử nghiệm bước đầu cho thấy khả năng phân tán nhiệt rất tốt của vật liệu CNTs và mở ra triển vọng ứng dụng tốt cho các linh kiện điện tử công suất lớn.

Bên cạnh sử dụng vật liệu CNTs dạng kem tản nhiệt cho LED công suất nhỏ 0,5 W, chúng tôi cũng đã sử dụng vật liệu CNTs dạng lỏng để tản nhiệt cho các LED công suất cao.

Chúng tôi phát triển một hệ thống tản nhiệt sử dụng chất lỏng MWCNTs cho đèn pha LED công suất 450 W (hình 25). Trong hệ thống này, đế tản nhiệt bằng nhôm được tiếp xúc trực tiếp với với 9 chip LED, các rãnh bên trong đế tản nhiệt được chế tạo để cho phép chất lỏng chảy qua nó và lấy nhiệt từ các chip LED. Chất lỏng MWCNTs được bơm vào để tản nhiệt với lưu lượng 3 cm^3/s. Tổng công suất của bơm trong hệ thống tản nhiệt là 1,8 W. Kích thước và tổng công suất của quạt tản nhiệt lần lượt là 120 x 120 x 38 mm và 3,6 W. Thể tích của bình chứa chất lỏng là 500 ml. Giàn tỏa nhiệt của đèn pha LED được làm từ vật liệu nhôm với kích thước là 150 x 120 x 25 mm. Kích thước của đế tản nhiệt và chip LED lần lượt là 210 x 210 x 17 mm và 40 x 40 x 3 mm. Công suất của chip LED và tổng công suất của đèn pha LED lần lượt là 50 W và 450 W. Nhiệt độ của môi trường được giữ ở 20 °C cho mọi phép đo bằng cách sử dụng máy điều hòa nhiệt độ. Nhiệt độ của chip LED được đo trực tiếp bằng cách sử dụng cảm biến nhiệt độ gắn trên chip LED và thiết bị điều khiển nhiệt WH7016E [14].



Hình 25. Sơ đồ hệ thống tản nhiệt bằng chất lỏng chứa thành phần CNTs cho đèn pha LED công suất 450W

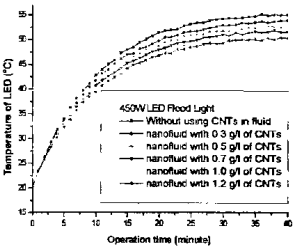


Hình 26. Đèn pha LED công suất 450 W sử dụng chất lỏng tản nhiệt chứa thành phần MWCNTs [14]

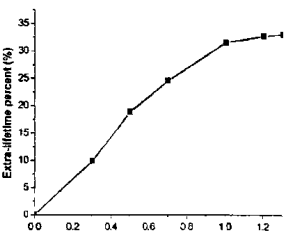
Hình 26 là ảnh của đèn pha LED công suất 450 W sử dụng chất lỏng tản nhiệt chứa thành phần MWCNTs. Kết quả thực nghiệm quá trình tản nhiệt cho đèn pha LED 450 W với các nồng độ khác nhau của MWCNTs trong chất lỏng nanô được thể hiện như trên hình 27. Tại thời điểm ban đầu nhiệt độ của chíp LED là 20°C, sau đó nhiệt độ của chíp LED đạt tới giá trị bão hòa với thời gian hoạt động 40 phút. Khi sử dụng hỗn hợp EG/DW cho quá trình tản nhiệt thì nhiệt độ bão hòa của chíp LED đạt khoảng 55°C. Nhiệt độ bão hòa của chíp LED đạt 53,7°C, 52,5°C, 51,9°C và 50,6°C tương ứng với nồng độ MWCNTs trong chất lỏng nanô lần lượt là 0,3 g/l, 0,5 g/l, 0,7 g/l, 1,0 g/l và 1,2 g/l. Những kết quả trên cho thấy bằng cách đưa MWCNTs-OH với nồng độ 1,2 g/l vào chất lỏng nanô, nhiệt độ bão hòa của chíp LED giảm xuống 4,5°C khi so sánh với trường hợp sử dụng chất lỏng không chứa thành phần MWCNTs [14].

Hình 28 là kết quả đo sự phụ thuộc phần trăm kéo dài tuổi thọ của đèn pha LED 450 W vào nồng độ của MWCNTs trong chất lỏng nanô. Kết quả đo cho thấy rằng tuổi thọ của đèn LED được nâng lên khi nồng độ của MWCNTs trong chất lỏng tăng lên. Phần trăm kéo dài tuổi thọ của đèn LED đạt đến giá trị bão hòa ở 33% khi

nồng độ của MWCNTs là 1,2 g/l. Phần trăm kéo dài tuổi thọ của đèn LED gần như không tăng với nồng độ của MWCNTs là 1,3 g/l. Vì vậy chúng tôi xác định 1,2 g/l là nồng độ tối ưu của MWCNTs cho đèn pha LED công suất 450 W [14].



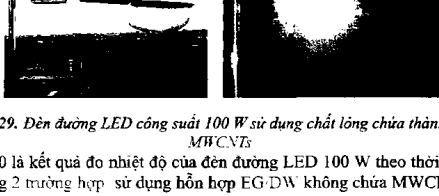
Hình 27. Nhiệt độ của đèn pha LED 450 W đo theo thời gian với các nồng độ khác nhau của MWCNTs trong chất lỏng nano [14]



Hình 28. Sự phụ thuộc phần trăm kéo dài tuổi thọ của đèn pha LED 450 W vào nồng độ của MWCNTs trong chất lỏng nano [14]

Tản nhiệt cho đèn đường LED công suất 100 W

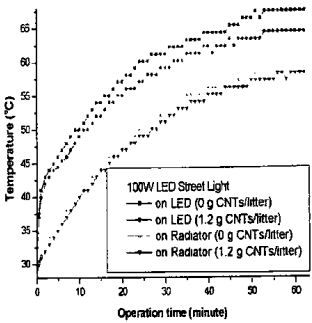
Hình 29 là ảnh của đèn đường LED công suất 100 W sử dụng chất lỏng tản nhiệt chứa thành phần MWCNTs. Trong đèn LED này, để tản nhiệt bằng nhôm được tiếp xúc trực tiếp với chíp LED 100 W, các rãnh bên trong đế nhôm được chế tạo để cho phép chất lỏng chảy qua và lấy nhiệt lượng từ chíp LED. Tổng công suất của bơm tản nhiệt là 1,8 W. Giàn tỏa nhiệt được chế tạo từ vật liệu nhôm với kích thước của giàn tỏa nhiệt là 100 mm x 2000 mm x 45 mm. Nhiệt độ của chíp LED và giàn tỏa nhiệt được đo trực tiếp bằng cách sử dụng cảm biến nhiệt độ gắn trên chíp LED và thiết bị điều khiển nhiệt OMRON. Nhiệt độ môi trường được giữ ở 28°C cho mọi phép đo thử nghiệm.



Hình 29. Đèn đường LED công suất 100 W sử dụng chất lỏng chứa thành phần MWCNTs

Hình 30 là kết quả đo nhiệt độ của đèn đường LED 100 W theo thời gian hoạt động trong 2 trường hợp: sử dụng hỗn hợp EG/DW không chứa MWCNTs và sử dụng hỗn hợp EG/DW chứa MWCNTs với hàm lượng 1,2 g/l. Trong trường hợp không sử dụng MWCNTs trong hỗn hợp EG/DW, nhiệt độ bão hòa của giàn tỏa

nhiệt và của chíp LED lần lượt là 59°C và 67°C. Trong trường hợp sử dụng hỗn hợp EG/DW với nồng độ MWCNTs là 1,2 g/l, nhiệt độ bão hòa của giản tỏa nhiệt và chíp LED lần lượt là 58°C và 64°C. Bằng cách sử dụng MWCNTs trong hỗn hợp EG/DW, nhiệt độ bão hòa của giản tỏa nhiệt và chíp LED lần lượt giảm xuống 1°C và 3°C.



Hình 30. Nhiệt độ của đèn đường LED công suất 100 W khảo sát theo thời gian hoạt động

Ứng dụng CNTs trong dầu bôi trơn tản nhiệt nanô

Vật liệu CNTs có nhiều tính chất ưu việt, đặc biệt với độ dẫn nhiệt cao đã mở ra khả năng ứng dụng trong dầu gốc cùng các phụ gia để tạo ra dầu bôi trơn tản nhiệt nano, giúp làm giảm ma sát, giảm mài mòn, tăng công suất động cơ, tiết kiệm nhiên liệu, kéo dài thời gian sử dụng dầu, giảm khí thải độc hại và nâng cao tuổi thọ và độ bền cho động cơ đốt trong. Dầu bôi trơn tản nhiệt nanô được nhóm nghiên cứu chế tạo dựa trên vật liệu CNTs đa tường biến tính (sản phẩm của Viện Khoa học vật liệu) và dầu gốc PAO cùng một số phụ gia. Hình 31 là ảnh của sản phẩm dầu bôi trơn tản nhiệt chứa thành phần nanô cácbon mà nhóm nghiên cứu đã chế tạo được.

Dầu bôi trơn tản nhiệt nanô cácbon đã được tiến hành đo đạc với nhiều phép đo như: độ nhớt động học, chỉ số nhớt, hàm lượng tro sunfat, khối lượng riêng, v.v... tại Viện Kỹ thuật xăng dầu - Cục xăng dầu (Tổng Cục Hậu Cần, Bộ Quốc Phòng); và các phép đo sức căng bề mặt, điểm chớp cháy cốc hở, v.v... tại Phòng Thí nghiệm lọc hóa dầu (Đại học Mỏ địa chất). Các phép đo đạc khảo sát đã cho thấy dầu bôi trơn tản nhiệt chứa thành phần cácbon nanô cho nhiều tính chất được cải thiện hơn so dầu bôi trơn thông thường về độ nhớt động học, chỉ số nhớt, sức căng bề mặt, v.v... Dầu bôi trơn tản nhiệt nanô đã bước đầu được tiến hành thử nghiệm ứng dụng trên một số trang thiết bị quân sự tại Viện Kỹ thuật Cơ giới Quân sự (Tổng cục Kỹ thuật, Bộ Quốc phòng), bao gồm: động cơ xe tăng T55, động cơ Zil 131, động cơ UAZ của xe thiết giáp, động cơ xe URAL 375D, và động cơ tàu thủy cỡ nhỏ. Hình 32 là ảnh chụp quá trình thử nghiệm dầu bôi trơn tản nhiệt nanô cácbon trên bệ thử động cơ V2 của xe tăng T55. Các kết quả thử nghiệm cho thấy khi sử dụng dầu bôi trơn tản nhiệt nanô thì

nhiệt độ của động cơ giảm xuống khoảng 10°C, nhiên liệu tiết kiệm được 15% và tuổi thọ của dầu nhớt tăng lên trên 20.000 km.

Hình 31. Sản phẩm dầu bôi trơn tản nhiệt chứa thành phần nanô cácbon đã chế tạo được

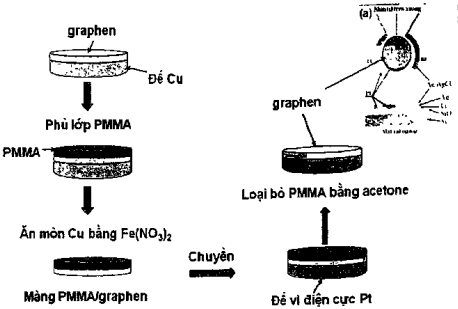
Hình 32. Thử nghiệm dầu bôi trơn tản nhiệt nanô cácbon trên bệ thử động cơ V2 của xe tăng T55

- Ứng dụng màng Gr trong cảm biến điện hóa

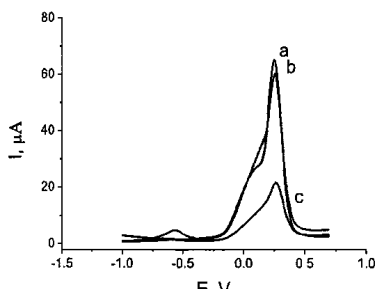
Các màng Gr sau khi được tổng hợp trên lá Cu đã được tách và chuyển sang các đế vi điện cực cảm biến tích hợp platin (Pt) nhằm xác định một số kim loại nặng như chì, thủy ngân và xác định các nồng độ glucose, cholesterol và atrazine. Hình 33 là ảnh vẽ mô tả các bước tách và chuyển màng Gr từ lá Cu sang đế vi điện cực Pt.

Cation Pb(II) trong dung dịch được nhận biết bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot theo kỹ thuật sóng vuông (SWASV) trong dung dịch đệm axetat 0,1M pH=4,5. Hình 34 trình bày đường SWASV ghi trên điện cực Pt/Gr/poly(1,5-DAN) trong dung dịch không có và có Pb(II) nồng độ 1 nmol/L, thế điện phân làm giàu là -1V, thời gian làm giàu là 240 giây. Điện cực Pt/poly(1,5-DAN) cũng được thử nghiệm đồng thời để đối chứng. Đường phản hồi SWASV trên điện cực Pt/Gr/poly(1,5-DAN) thể hiện pic hòa tan chì rất rõ nét tại -0,54 V. Trong điều kiện này, màng poly(1,5-DAN) thuần không có tín hiệu. Như vậy màng graphen có tác dụng tăng hoạt tính điện hoá cho

màng poly(1,5-DAN) và tăng độ nhạy trong phép xác định chì(II) bằng kỹ thuật von-ampe hoà tan. Hàm lượng chì mà cảm biến có thể phát hiện là 1nM/L [56]

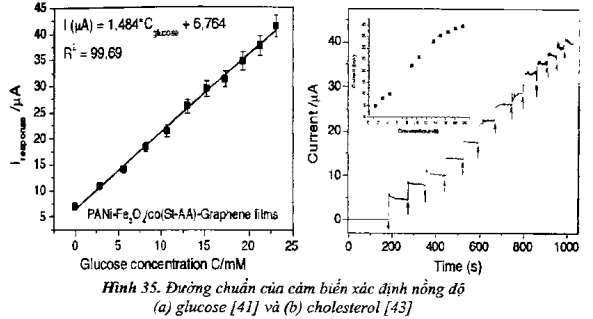


Hình 33. *Các bước tách và chuyển màng Gr từ lá Cu sang đế vi điện cực tích hợp Pt*

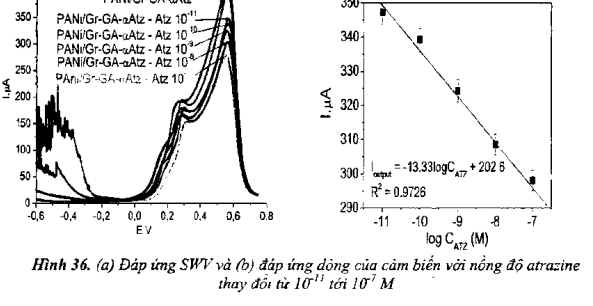


Hình 34. *Đường SWASV hồi đáp của điện cực trong dung dịch đệm axetat 0,1M không có (đường a) và có Pb(II) 1nmol/L (đường b); đường c ghi trên điện cực đối chứng Pt/poly(1,5-DAN) [56]*

Hình 35a cho thấy cảm biến sinh học trên cơ sở màng Gr/PANi đã có đáp ứng ra tuyến tính với nồng độ cơ chất glucose trong khoảng từ 2,9-23mM và tuyến tính với nồng độ cơ chất cholesterol trong khoảng 1,3-19,4 mM. Độ nhạy của cảm biến xác định nồng độ glucose khi không sử dụng và sử dụng lớp màng Gr tương ứng là 10-30 $\mu AmM^{-1}cm^{-2}$ và 47,25 $\mu AmM^{-1}cm^{-2}$ [41]. Hình 35b cho thấy cảm biến sinh học trên cơ sở màng Gr/PANi đã có đáp ứng ra tuyến tính với nồng độ cơ chất cholesterol trong khoảng từ 2,0-20mM và tuyến tính với nồng độ cơ chất cholesterol trong khoảng 2,0-16 mM Độ nhạy của cảm biến xác định nồng độ cholesterol khi sử dụng lớp màng Gr có thể đạt 74 $\mu AmM^{-1}cm^{-2}$ [43].



Hình 35. Đường chuẩn của cảm biến xác định nồng độ (a) glucose [41] và (b) cholesterol [43]



Hình 36. (a) Đáp ứng SWV và (b) đáp ứng dòng của cảm biến với nồng độ atrazine thay đổi từ 10^{-11} tới 10^{-7} M

Hình 36a và 36b lần lượt là đường đáp ứng SWV và đáp ứng dòng của cảm biến với nồng độ thuốc bảo vệ thực vật atrazine thay đổi từ 10^{-11} tới 10^{-7} M [60]. Giới hạn của cảm biến Gr/PANi xác định nồng độ atrazine có thể đạt 43 $pg.L^{-1}$, thấp hơn rất nhiều so với tiêu chuẩn xác định của Ủy ban Châu Âu (100μgL^{-1}). Bên cạnh việc thử nghiệm ứng dụng màng Gr trong cảm biến điện hóa, nhóm nghiên cứu cũng đã thử nghiệm chuyển màng Gr từ đế đồng sang các điện cực tranzito hiệu ứng trường (FET) nhằm xác định dư lượng thuốc bảo vệ thực vật atrazine. Kết quả bước đầu cho thấy cảm biến sinh học Gr/FET để phát hiện atrazine có độ nhạy 64.85 (mA/logC_{ATZ}) trong dải đo từ 10^{-7}-10^{-12}M và giới hạn phát hiện LOD là $2.1x10^{-13}$M.

KẾT LUẬN

Vật liệu ống nanô cácbon (CNTs) và vật liệu graphen (Gr) là đối tượng vật liệu mới có nhiều triển vọng trong cả nghiên cứu cơ bản và nghiên cứu ứng dụng. Chúng tôi đã

đạt được một số kết quả khả quan về xây dựng thiết bị và quy trình công nghệ chế tạo vật liệu ống nanô các bon đơn tường, đa tường và vật liệu graphen (dạng màng và dạng bột). Mở rộng quy mô chế tạo, từng bước nâng cao chất lượng, thương mại hoá sản phẩm vật liệu và mở rộng nghiên cứu đặc trưng tính chất và ứng dụng trên cơ sở vật liệu CNTs và vật liệu Gr là mục tiêu của Phòng thí nghiệm.

Trong khuôn khổ của bài giới thiệu, chúng tôi không có điều kiện để trình bày được đầy đủ, các thông tin chi tiết hơn được trình bày trong cuốn sách chuyên khảo: Vật liệu Cácbon cấu trúc nanô và các ứng dụng tiềm năng, NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, năm 2014 [61], và các tài liệu tham khảo kèm theo.

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ tài chính của các đề tài: Nafosted (103.99-2012.15), đề tài cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST 03.06/14-15, VAST.TĐ.AN-QP.03/14-16) và đề tài cấp Phòng thí nghiệm Trọng điểm của Viện Khoa học vật liệu, mã số CSTĐ01.15.

Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn GS. VS. Nguyễn Văn Hiệu đã ủng hộ cho hướng nghiên cứu của phòng thí nghiệm.

Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn sự cộng tác của các thế hệ sinh viên, cao học, nghiên cứu sinh đã thực hiện công việc tại PTN chúng tôi.

Chúng tôi xin cảm ơn sự hợp tác quốc tế của các Gs. Hanjo Lim, Soonil Lee-Đại học Ajou-Hàn Quốc; Gs. L. Sauvajol-Đại học Montpelier-CH Pháp, Gs. Elena D. Obraztsova- Viện Vật lý A.M. Prokhorov, Viện Hàn lâm khoa học CHLB Nga. Chúng tôi xin cảm ơn sự hợp tác của TS. Lê Trọng Lư, Viện Kỹ thuật nhiệt đới trong việc cung cấp các hạt nano sắt từ để tổng hợp vật liệu CNTs định hướng; TS. Đặng Văn Thành, giảng viên trường Đại học Y Dược-Đại học Thái Nguyên trong việc hỗ trợ tổng hợp vật liệu Gr dạng bột bằng phương pháp lắng đọng điện hóa hỗ trợ plasma.

Tài liệu tham khảo

1. S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991)
2. Korean Exhibitors in Nanotech 2008 (www.nanokorea.net); www.teg.frounhofer.de;
3. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., and Eklund P. C. (1996), *"Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes"*, Academic Press (San Diego, Boston, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto), Chapter XIX.
4. Berber S., Kwon Y. K., and Tomanek D., *"Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes"*, Physcial Review Letters, 84 (20), pp. 4613-4616 (2000).
5. Yuan Cheng, Otto Zhou, *"Electron field emission from carbon nanotubes"*, C. R. Physique 4, 1021-1033 (2003).
6. Seong Chu Lim, Kyu Lee, Il Ha Lee, Young Hee Lee, *"Field emission and application of carbon nanotubes"*, Nano: Brief Reports and Reviews, Vol. 2, No. 2 69-89 (2007).
7. Zhidan Li Tolt, Chris Mckenzie, Robert Espinosa, Scott Snyder, and Marjorie Munson, *"Carbon nanotube cold cathodes for application in low current x-ray tubes"*, J. Vac. Sci. Technol. B 26 (2), 706-710 (2008).
8. Jongmin Kim, Yongwan Jin, Intaek Han and Deokhyeon Choe, *"Flat panel display using carbon nanotube"*, XXIInd Int. Symp. On Discharges and Electrical Insulation in Vacuum-Matsue-2006.
9. Lance Delzeit, Cattien V Nguyen, Ramsey M Stevens, Jie Han, and M Meyyappan, *"Growth of carbon nanotubes by thermal and plasma chemical vapour deposition process and applications in microscopy"*, Nanotechnology 13, 280-284 (2002).
10. Phan Ngoc Hong, Bui Hung Thang, Nguyen Tuan Hong, Soonil Lee and Phan Ngoc Minh, *"Electron field emission characteristics of carbon nanotube on tungsten tip"*,

Journal of Physics: Conference Series 187, 012041 (2009).
11. Fa Kuei Tung, Masamichi Yoshimura, and Kazuyuki Ueda, *"Direct fabrication of carbon nanotubes STM tips by liquid catalyst-assisted microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition"*, Journal of Nanomaterials, Vol. 2009, Article ID 612549, 5 pages (2009).
12. Bui Hung Thang, Phan Ngoc Hong, Pham Van Trinh, Nguyen Van Chuc, Ngo Thi Thanh Tam, Phan Hong Khoi, Phan Ngoc Minh, *"Simulation of thermal dissipation in a μ-processor using carbon nanotubes based composite"*, Computational Materials Science 49, S302–S306 (2010).
13. Bui Hung Thang, Pham Van Trinh, Le Dinh Quang, Nguyen Thi Huong, Phan Hong Khoi, and Phan Ngoc Minh, *"Heat dissipation for the intel core i5 processor using multiwalled carbon-nanotube based ethylene glycol"*, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 65, No. 3, 312-316 (2014).
14. Bui Hung Thang, Le Dinh Quang, Nguyen Manh Hong, Phan Hong Khoi, and Phan Ngoc Minh, *"Application of multiwalled carbon nantoube nanofluid for 450 W LED floodlight"*, Journal of Nanomaterials, Vol. 2014, Article ID 347909, 6 pages (2014).
15. Bui Hung Thang, Phan Hong Khoi, and Phan Ngoc Minh, *"Simulation of heat dissipation for high power electronic component using carbon nanotube nanofluids"*, International Journal of Scientific and Research Publications, Vol. 4, Issue 10, 4 pages (2014).
16. Ngoc Minh Phan, Hung Thang Bui, Manh Hong Nguyen and Hong Khoi Phan, *"Carbon-nantobue based liquids: a new class of nanomaterials and their applications"*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 5 (2014) 015014 (5pp).
17. Bui Hung Thang, Phan Hong Khoi, and Phan Ngoc Minh, *"A modified model for thermal conductivity of carbon nanotube-nanofluids"*, Physics of Fluids, 37 (3): 032002. Doi: 10.1063/1.491 4405 (2015).
18. Allaoui A., Bai S., Cheng H. M., and Bai J. B., *"Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composit"*, Composits Science and Technology 62, pp. 1993-1998 (2002).
19. Andrews R., and Weisenberger M. C., "Carbon nanotube polymer composits", Current Opinion in Solid State and Materials Science 8, pp. 31-37 (2004).
20. Samal S. S., and Bal S, *"Carbon nanotube reinforced ceramic matrix composits- A Review"*, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 7(4), pp. 355-370 (2008).
21. Shen Z., Bateman S., Wu D. Y., McMahon P., Dell'Olio M., and Gotama J., *"The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposits"*, Composits Science and Technology 69, pp. 239-244, (2009).
22. R.Kh. Khisamov, K.S. Nazarov, L.R. Zubairov, A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov, I.M. Safarov, S.N. Sergeev, I.I. Musabirov, D.D. Phuong, P.V. Trinh, N.V. Luan, P.N. Minh, N.Q. Huan, *"Carbon nanotubes reinforced copper matrix composites processed by severe plastic deformation"*, Physics of the Solid State 06/2015; 57(6):1185-1191 (2015).
23. Doan Dinh Phuong, Pham Van Trinh, Nguyen Van An, Nguyen Van Luan, Phan Ngoc Minh, Rinat Kh. Khisamov, Konstantin S. Nazarov, Linar R. Zubairov, Radik R. Mulyukov, Ayrat A. Nazarov, *"Effects of carbon nanotube content and annealing temperature on the hardness of CNT reinforced aluminum nanocomposites processed by the high pressure torsion technique"*, J. Alloys Comp. Volume 613, pp. 68-73 (2014).
24. Van Trinh Pham, Van An Nguyen, Hung Thang Bui, Danh Chung Le, Van Chuc Nguyen, Van Luan Nguyen, Dinh Phuong Doan, Ngoc Minh Phan, *"A method to obtain homogeneously dispersed carbon nanotubes in Al powders for preparing Al/CNTs nanocomposite"*, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 4 025015 doi:10.1088/2043-6262/4/2/025015 (2013).
25. Van Trinh Pham, Hung Thang Bui, Bao Trung Tran, Van Tu Nguyen, Dinh Quang Le, Xuan Tinh Than, Van Chuc Nguyen, Dinh Phuong Doan and Ngoc Minh Phan, *"The*

effect of sintering temperature on the mechanical properties of a Cu/CNT nanocomposite prepared via a powder metallurgy method", Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2 (2011) 015006 (4pp), doi:10.1088/2043-6262/2/1/015006 (2011).

26. V. T. Nguyen, H. D. Le, V. C. Nguyen, T. T. T. Ngo, D. Q. Le, X. N. Nguyen, N. M. Phan, *"Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method"*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 4, 030512 (5pp) (2013).
27. S. Hussain, M. W. Iqbal, J. Park, M. Ahmad, J. Singh, J. Eom, J. Jung, *"Physical and electrical properties of graphene grown under different hydrogen flow in low pressure chemical vapor deposition"*, Nanoscale Research Letters, 9, 546 (9pp) (2014).
28. D. P. Tuyen, D. P. Quan, N. H. Binh, N. V. Chuc, T. D. Lam, L. T. Huyen, N. L. Huy, P. H. Viet, N. T. Loc, T. Q. Huy, *"A highly sensitive electrode modified with graphene, gold nanoparticles, and molecularly imprinted over-oxidized polypyrrole for electrochemical determination of dopamine"*, Journal of Molecular Liquids, 188, pp. 307-312 (2014).
29. D. D. Nguyen, R. N. Tiwari, Y. Matsuoka, G. Hashimoto, E. Rokuta, Y. Z. Chen, Y. L. Chueh, M. Yoshimura, *"Low vacuum annealing of cellulose acetate on nickel towards transparent conductive CNT-graphene hybrid films"*, ACS Applied Materials & Interfaces, 6, pp. 9071-9077 (2014).
30. D. Van Thanh, L. J. Li, C. W. Chu, P. J. Yen, K. H. Wei, *"Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets"*, RSC Advances, 4, pp. 6946-6949 (2014).
31. X. Zhao, P. Zhang, Y. Chen, Z. Su, G. Wei, *"Recent advances in the fabrication and structure-specific applications of graphene-based inorganic hybrid membranes"*, Naoscale, 7, pp. 5080-5093 (2015).
32. N. Van Chuc, C. T. Thanh, N. Van Tu, V.T.Q. Phuong, P. V. Thang, N. T. Thanh Tam, *"A simple approach to the fabrication of graphene-carbon nanotube hybrid films on copper substrate by chemical vapor deposition"*, Journal of Materials Science & Technology, 31, pp. 479-483 (2015).
33. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *"Electric field effect in atomically thin carbon films"*, Science 306, 666-669 (2004).
34. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *"Graphene: The new two-dimensional nanomaterial"*, Angew Chem Int Ed, 48, pp. 7752-7777 (2009).
35. S. Park, R. S. Ruoff, *"Chemical methods for the production of graphenes"*, Nat Nano, 4, pp. 217-224 (2009).
36. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *"Superior thermal conductivity of single-layer graphene"*, Nano Letters, 8, pp. 902-907 (2008).
37. S. C. Tjong, *"Polymer composites with graphene nanofillers: electrical properties and applications"*, J. Nanosci. Nanotechnol. 14, pp. 1154-1168 (2014).
38. T. K. Das, S. Prusty, *"Graphene-based polymer composites and their applications"*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 52, pp. 319-331 (2013).
39. S. Zbeda, K. Pokpas, S. Titinchi, N. Jahed, P. G. Baker, E. I. Iwuoha, *"Few-layer binder free graphene modified mercury film electrode for trace metal analysis by square wave anodic stripping voltammetry"*, Int. J. Electrochem. Sci., 8, pp. 11125-11141 (2013).
40. S. Muralikrishna, K. Sureshkumar, T. S. Varley, D. H. Nagaraju, T. Ramakrishnappa, *"In situ reduction and functionalization of graphene oxide with L-cysteine for simultaneous electrochemical determination of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II) ions"*, Anal. Methods, 6, pp. 8698-8705 (2014).
41. H. B. Nguyen, V. C. Nguyen, V. T. Nguyen, T. T. T. Ngo, N. T. Nguyen, T. T. H. Dang, D. L. Tran, P. Q. Do, X. N. Nguyen, X. P. Nguyen, H. K. Phan and N. M. Phan, *"Graphene patterned polyaniline-based biosensor for glucose detection"*, Adv. Nat. Sci.:

Nanosci. Nanotechnol 3, 025011 (5pp) (2012).
42. M. Zhang, C. Liao, C. H. Mak, P. You, C. L. Mak, F. Yan, *"Highly sensitive glucose sensors based on enzyme-modified whole-graphene solution-gated transistors"*, Scientific Reports, 5, 8311 (2015).
43. H. B. Nguyen, V. C. Nguyen, V. T.Nguyen, H. D. Le, V. Q. Nguyen, T. T. T. Ngo, Q. P. Do, X. N. Nguyen, N. M. Phan and D. L. Tran, *"Development of the layer-by-layer biosensor using graphene films: application for cholesterol determination"*, Adv. Nat. Sci.: Nanotechnol. 4, 015013 (4pp) (2013).
44. M. B. Gholivand, M. Khodadadian, *"Amperometric cholesterol biosensor based on the direct electrochemistry of cholesterol oxidase and catalase on a graphene/ionic liquid-modified glassy carbon electrode"*, Biosensors & Bioelectronics, 53C, pp. 472-478 (2013).
45. Saito Y., and Inagaki M., *"Optical emission studies on chemical species in an arc flame of fullerene/metallofullerene generator"*, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L954-L957 (1993).
46. Daenen M., Fouw R. D., Hamers B., Janssen P. G. A., Schoteden K., and Veld M. A. J., *"The wondrous world of carbon nanotubes"*, Eindhoven University of Technology (2003).
47. Chen Y., Gerald J. F., Chadderton L. T., Chaffron L., and Matastable J., Nanocrystalline Mater. 375, 2 (1999).
48. Chuc N. V., Dung N. D, Hong P. N., Quang L. D, Khoi P. H., and Minh P. N., *"Synthesis of Carbon Nanotubes on Steel Foils"*, Journal of the Korean Physical Society, 52(5), pp. 1368-1371 (2008).
49. Dung N. D., Chuc N. V., Tam N. T. T., Quang N. H., Khoi P. H., and Minh P. N., *"Carbon-nanotube growth over iron nanoparticles formed on $CaCO_3$ support by using hydrogen reduction"*, Journal of the Korean Physical Society, 52(5), pp. 1372-1377 (2008).
50. Chen C. M., Dai Y. M., Huang J. G., and Jehng J. M., *"Intermetallic catalyst for carbon nanotubes (CNTs) growth by thermal chemical vapor deposition method"*, Carbon 44, pp. 1808-1820 (2006).
51. Esconjauregui S., Whelana C. M., and Maex K. *"The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies"* Carbon 47, pp. 659-669 (2009).
52. Thi Thanh Cao, Thi Thanh Tam Ngo, Van Chuc Nguyen, Xuan Tinh Than, Ba Thang Nguyen and Ngoc Minh Phan, *"Single-walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition of C_2H_2 over an Al_2O_3 supported mixture of Fe, Mo. Co catalysts"*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2 (2011) 035007 (5pp), doi:10.1088/2043-6262/2/3/035007 (2011).
53. Than Xuan Tinh, Nguyen Van Chuc, Vincent Jourdain, Matthieu Paillet, Do-Yoon Kim, Jean-Louis Sauvajol, Ngo Thi Thanh Tam, Phan Ngoc Minh, *"Synthesis of individual ultra-long carbon nanotubes and transfer to other substrates"*, Journal of Experimental Nanosicence, Doi:10.1080/17458080.2010.498839 (2011).
54. Thi Thanh Cao, Van Chuc Nguyen*, Thi Thanh Tam Ngo, Trong Lu Le, Thai Loc Nguyen, Dai Lam Tran, Elena D Obraztsova and Ngoc Minh Phan, *"Effects of ferrite catalyst concentration and water vapor on growth of vertically aligned carbon nanotube"*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. ISSN: 2043-6262, volume 5, number 4 (6pp) (2014)
55. Ngo Thi Thanh Tam, Dang Thu Ha, Ngo Thanh Hieu, Nguyen Duc Dung, Phan Ngoc Minh, and Phan Hong Khoi. *"Production of vertically aligned carbon nanotubes by thermal chemical vapor depositon using Fe_3O_4 catalytic nanopaticles"*, Advances in Natural Sciences, Vol. 10, No.2, 199-204 (2009)
56. Nguyễn Văn Chúc, Nguyễn Tuấn Dung, Cao Thị Thanh, Đặng Thị Thu Huyền, Trần Đại Lâm, Phan Ngọc Minh. "Tổng hợp và khảo sát tính nhạy với ion chì (II) của màng tổ hợp

graphen/poly(1,5-Diaminonaphtalen)", Tạp chí hóa học, T. 53 (3E12) 427-432 (2015).
57. Phan Ngọc Minh, Ngô Thị Thanh Tâm, Lê Đình Quang, Đào Đức Khang, Nguyễn Văn Chúc, Phan Ngọc Hồng, Bùi Hùng Thắng, Thân Xuân Tình, Nguyễn Tuấn Hồng, Ngô Quang Minh, Lê Thị Trọng Tuyên, Phan Hồng Khôi, *"Chế tạo và ứng dụng vật liệu ống nanô cácbon"*, Tuyển tập báo cáo kỷ niệm 15 năm thành lập Viện Khoa học Vật liệu-Hà Nội, trang 96-107 (2008).
58. Pham Van Trinh, Tran Bao Trung, Nguyen Ba Thang, Bui Hung Thang, Than Xuan Tinh, Le Dinh Quang, Doan Dinh Phuong, Phan Ngoc Minh, *"Calculation of the friction coefficient of Cu matrix composite reinforced by carbon nanotubes"*, Computational Materials Science 49, S239–S241 (2010)
59. Nguyen Van Chuc, Ngo Thi Thanh Tam, Nguyen Van Tu, Phan Ngoc Hong and Than Xuan Tinh, Tran Tien Dat, and Phan Ngoc Minh, *"Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes and diamond films on Cu substrates for use in high-power electronic devices"*, Int. J. Nanotechnol., Vol. 8, No. 3/4/5, pp. 188-200 (2011).
60. Nguyen Van Chuc, Nguyen Hai Binh, Vu Thi Thu, Cao Thi Thanh, Nguyen Van Tu, Nguyen Le Huy, Nguyen Tuan Dung, Phan Ngoc Minh, and Tran Dai Lam *"Detection of atrazine using electrochemical immunosensor based on graphen/polyaniline"*, submitted to Analytical Methods (2015).
61. Phan Ngọc Minh, *"Vật liệu Cácbon cấu trúc nanô và các ứng dụng tiềm năng"*, NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, 2014 (Sách chuyên khảo).