

IMPROVING THE COPPER NANOWIRE FILTERING PROCESS BY ADDING A PHASE SEPARATION FILTRATION STEP

Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Thi Lan, Nguyen Duy Cuong*

Hanoi University of Science and Technology

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	11/6/2025	In this study, copper nanowires (CuNWs) were successfully synthesized via a simple hydrothermal method. However, the obtained product contained nanowires and nanoparticles due to the difficulty in controlling the Cu nucleation process. To obtain high-purity CuNWs, a phase separation filtration step was introduced during the washing process. After sedimentation under gravity, the final product consisted solely of pure CuNWs, with no remaining copper nanoparticles. The resulting CuNWs had diameters ranging from 40 nm to 60 nm and lengths of up to 150 μm . Notably, the electrical and optical properties of the CuNWs electrode were significantly improved, as the nanoparticle impurities do not contribute to electrical conductivity. Specifically, the sheet resistance decreased from 40.5 $\Omega/\square$ to 25.8 $\Omega/\square$ and the transmittance increased from 79.23% to 86.80% at a wavelength of 550 nm. These results indicate that phase-separation filtration combined with sedimentation under gravity is a promising approach for obtaining high-purity CuNWs.
Revised:	14/11/2025	
Published:	18/11/2025	
KEYWORDS		
Transparent conductive electrodes		
Copper nanowires		
Separation filtration		
Hydrothermal		
Doctor-blade		

CẢI THIỆN QUY TRÌNH LỌC DÂY NANO ĐỒNG BẰNG CÁCH BỔ SUNG BƯỚC LỌC CHÉO PHA

Nguyễn Thị Hồng Nhung, Nguyễn Thị Lan, Nguyễn Duy Cường*

Đại học Bách Khoa Hà Nội

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	11/6/2025	Trong nghiên cứu này, dây nano đồng (CuNWs) được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Tuy nhiên, sản phẩm thu được bao gồm cả dây và hạt nano do quá trình tạo mầm Cu khó kiểm soát. Để thu được dây nano đồng tinh khiết, chúng tôi đã bổ sung một bước lọc tách pha trong quá trình lọc rửa. Sau khi để lắng tự nhiên, sản phẩm cuối cùng chỉ chứa các dây nano đồng tinh khiết và không bao gồm hạt nano đồng. Dây nano đồng thu được có đường kính trong khoảng từ 40 nm đến 60 nm và chiều dài có thể lên tới 150 μm . Đáng chú ý, tính chất điện và quang của điện cực CuNWs cải thiện đáng kể do các hạt nano tạp chất không tham gia vào quá trình dẫn điện. Cụ thể, điện trở bề mặt giảm từ 40,5 $\Omega/\square$ xuống 25,8 $\Omega/\square$ và độ truyền qua tăng từ 79,23% lên 86,80% tại bước sóng 550 nm. Kết quả thu được cho thấy phương pháp lọc chéo pha kết hợp lắng tự nhiên có tiềm năng trong việc thu được dây nano đồng tinh khiết.
Ngày hoàn thiện:	14/11/2025	
Ngày đăng:	18/11/2025	
TỪ KHÓA		
Điện cực dẫn điện trong suốt		
Dây nano đồng		
Lọc chéo pha		
Thủy nhiệt		
In gọt		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.13031>

* Corresponding author. Email: cuong.nguyenduy@hust.edu.vn

1. Giới thiệu

Gần đây, dây nano kim loại đặc biệt là dây nano đồng (CuNWs) đã và đang được rất nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu nhờ vào khả năng truyền qua cao ($>90\%$) và điện trở bề mặt thấp ($<10 \Omega/\square$) [1]. Ngoài ra, điện trở suất của đồng khối và bạc khối lần lượt là $1,67 \text{ n}\Omega\text{m}$ và $1,59 \text{ n}\Omega\text{m}$ [2], điều này cho thấy kim loại đồng có tính dẫn điện cao tương đương kim loại bạc. Hơn nữa, kim loại đồng còn có chi phí thấp và nguồn cung cấp ổn định hơn so với kim loại bạc. Do đó, CuNWs ngày càng thu hút sự chú ý của các nhóm nghiên cứu trong và ngoài nước. Các dây nano đồng được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp polyol [3], [4], phương pháp khử tiền chất [5] và phương pháp thủy nhiệt [6], [7]. Trong đó, phương pháp thủy nhiệt được sử dụng phổ biến nhờ quy trình đơn giản và chi phí thấp. Tuy nhiên, phương pháp này không chỉ tạo ra các dây nano mà đồng thời hình thành cả các sản phẩm phụ như hạt nano và thanh nano. Các sản phẩm phụ không mong muốn này thường được hình thành do sự khó khăn trong việc kiểm soát quá trình tạo mầm Cu [8]. Đáng chú ý, các hạt nano đồng không đóng góp vào tính chất điện của điện cực dẫn điện trong suốt (TCE) dựa trên CuNWs mà còn đóng vai trò là tâm tán xạ ánh sáng làm giảm độ truyền qua và độ dẫn điện của TCE CuNWs [9]. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành bổ sung bước lọc chéo pha nhằm loại bỏ hoàn toàn các sản phẩm phụ không mong muốn bằng cách sử dụng các dung môi hữu cơ kỵ nước như n-hexan, toluene, và cloroform. Lọc chéo pha hay còn gọi là lọc tách pha là cơ chế phân tách các pha khác nhau trong cùng hỗn hợp dựa trên sự khác biệt về cấu trúc tinh thể và diện tích bề mặt giữa các pha với nhau khi sử dụng các dung môi kỵ nhau. Ưu điểm của phương pháp là dễ thực hiện và thu được sản phẩm có độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, nhược điểm của lọc chéo pha là thời gian để lắng tự nhiên cần dài để đảm bảo quá trình tách pha hiệu quả. Kết thúc quá trình lọc tách pha, sản phẩm thu được chỉ bao gồm các dây nano đồng tinh khiết. Để chế tạo điện cực dẫn điện trong suốt bằng các kỹ thuật quét phủ, thường sử dụng dung dịch dây nano đồng trong dung môi phân cực, còn được gọi là mực in CuNWs. Ở đây, chúng tôi phân tán dây nano đồng tinh khiết trong dung môi isopropyl alcohol với nồng độ 20 mg/ml để thu được mực in CuNWs. Điện cực CuNWs được chế tạo bằng các phương pháp đơn giản như quay phủ [10], phun phủ [11], và quét phủ bằng que Meyer [12]. Ưu điểm của TCE CuNWs là có thể chế tạo ngay ở điều kiện phòng, tốc độ chế tạo nhanh, kích thước lớn và điện cực thu được cho độ dẫn điện cao.

Trong nghiên cứu này, các CuNWs có chiều dài lên đến $150 \mu\text{m}$ và đường kính khoảng $40 - 60 \text{ nm}$ đã được tổng hợp thành công trong dung môi nước thông qua phương pháp thủy nhiệt tại nhiệt độ phản ứng 110°C trong 8 giờ, điều kiện tổng hợp này dựa trên nghiên cứu trước của nhóm [13]. Phương pháp thủy nhiệt sử dụng tiền chất là đồng clorua và được khử thành mầm Cu bằng glucose. Oleylamine đóng vai trò làm chất hoạt động bề mặt. Tất cả phản ứng được thực hiện trong môi trường nước, sau đó đưa vào bình thủy nhiệt teflon để thực hiện quá trình thủy nhiệt. Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi tập trung nghiên cứu quá trình lọc chéo pha và cơ chế lọc chéo pha của CuNWs. Ngoài ra, chúng tôi so sánh hai mẫu CuNWs lọc chéo pha bao gồm để lắng tự nhiên và quay ly tâm để tìm ra quy trình lọc chéo pha tối ưu. Các đặc trưng điện và quang của điện cực CuNWs cũng được khảo sát trong nghiên cứu này để đánh giá tính hiệu quả giữa mẫu CuNWs có bước lọc chéo pha và không có bước lọc chéo pha.

2. Phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và vật liệu: Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Đồng clorua (CuCl_2) ($\geq 99\%$, Guangdong Chemical – Trung Quốc), oleylamine – OLA ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) ($80 - 90\%$, Aladdin – Trung Quốc), glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) (99% , Trung Quốc), n-hexane (C_6H_{14}) (99% , Trung Quốc), isopropyl alcohol – IPA ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) (99% , Trung Quốc) và cloroform (CHCl_3) (99% , Trung Quốc). Tất cả hóa chất trên được sử dụng trực tiếp mà không cần xử lý trước. Ngoài ra, tất cả các kính đúc sử dụng có kích thước $5,0 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ được rửa sạch bằng acetone ($\geq 99\%$) và nước cất trước khi chế tạo TCE.

Tổng hợp dây nano đồng: Dây CuNWs được tổng hợp thông qua phương pháp thủy nhiệt bao gồm ba bước chính như sau:

Bước 1: Hòa tan hoàn toàn 0,6 g CuCl_2 và glucoso với nồng độ 80 mM trong 40 ml nước khử ion. Tiếp theo, thêm từ từ chất hoạt động bề mặt OLA với nồng độ 8 mM vào hỗn hợp cho tới khi dung dịch tan hoàn toàn và màu dung dịch chuyển từ màu xám sang màu hồng tím. Tất cả các phản ứng được thực hiện trong môi trường nước, sau đó hỗn hợp trên được đưa vào bình thủy nhiệt teflon 50 ml để tiến hành quá trình thủy nhiệt.

Bước 2: Đưa hỗn hợp trên đi thủy nhiệt tại nhiệt độ thủy nhiệt là 110 °C trong 8 giờ và làm nguội tự nhiên hỗn hợp đến nhiệt độ phòng. Sau quá trình thủy nhiệt, màu của dung dịch thay đổi từ màu hồng tím sang màu nâu đỏ cho thấy sự hình thành của CuNWs.

Bước 3: Tiến hành quy trình lọc và rửa sản phẩm thu được bằng n-hexan và nước khử ion và kết hợp với phương pháp lọc chéo pha trong ống ly tâm 15 ml để loại bỏ các tạp chất và sản phẩm phụ không mong muốn.

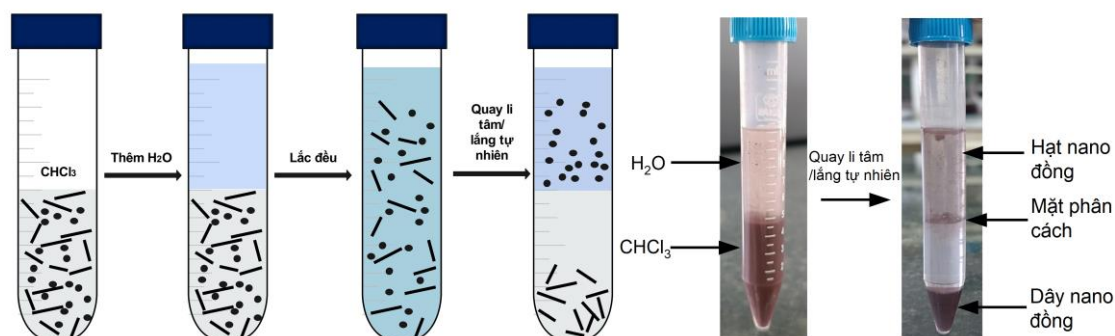
Quá trình hình thành mầm và dây nano đồng (CuNWs) được giải thích như sau: Ban đầu, CuCl_2 được hòa tan trong nước khử ion, tạo ra các ion Cu^{2+} . Sau đó, các ion Cu^{2+} bị khử thành Cu^0 bằng glucoso. Các nguyên tử Cu^0 được sinh ra trong dung dịch sẽ tích tụ và đạt đến trạng thái nồng độ siêu bão hòa tới hạn. Khi đó, xuất hiện hiện tượng hình thành pha mới hay các nguyên tử Cu bắt đầu kết tủa và tạo thành các mầm Cu. Chất hoạt động bề mặt OLA đóng vai trò bao bọc có chọn lọc các mặt tinh thể của mầm Cu, từ đó thúc đẩy quá trình mọc dây CuNWs. OLA bám dính có chọn lọc vì OLA tạo thành liên kết với nguyên tử đồng nhờ nhóm $-\text{NH}_2$ và ưu tiên bám vào mặt mạng (100) vì liên kết giữa OLA và mặt (100) lớn hơn đáng kể so với mặt (111). Khi đó, nguyên tử đồng tạo thành trong dung dịch sẽ ưu tiên sắp xếp vào mặt tinh thể (111) và phát triển dị hướng trở thành dây nano đồng. Quá trình khử tiền chất CuCl_2 bằng glucoso được mô tả bởi phương trình sau: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$.

Quy trình lọc dây nano đồng:

Bước 1: Phân tán dung dịch CuNWs thu được sau quá trình thủy nhiệt vào dung môi IPA với tỉ lệ là 1:1. Sau đó, quay ly tâm hỗn hợp ở tốc độ cao 5000 vòng/phút trong 15 phút [14]. Việc quay với tốc độ cao nhằm đảm bảo sản phẩm thu được bao gồm cả hạt và dây nano đồng, đồng thời loại bỏ dung môi và chất hoạt động bề mặt dư thừa. Khi đó, hỗn hợp dây và hạt nano đồng sẽ lắng xuống đáy ống ly tâm. Sản phẩm bên dưới dễ dàng thu hồi nhờ quay ly tâm tốc độ cao và tránh bị thất thoát khi lọc rửa. Quá trình này lặp lại 3 lần để loại bỏ hoàn toàn các chất dư thừa. Sản phẩm thu được bao gồm các dây, thanh và hạt nano đồng được bao bọc bởi chất hoạt động bề mặt OLA.

Bước 2: Tiếp tục phân tán sản phẩm thu được sau bước 1 vào dung môi n-hexane và quay ly tâm ở tốc độ thấp 1000 vòng/phút trong 5 phút để loại bỏ lớp chất hoạt động bề mặt OLA trên dây và hạt nano đồng [14]. Khi quay với tốc độ thấp, do dây nano có kích thước lớn hơn hạt nano nên chúng có xu hướng lắng xuống trong khi các hạt nano đồng lơ lửng bên trên bị loại bỏ. Quá trình này được lặp lại 3 lần để đảm bảo loại bỏ tối đa các hạt nano và chất hoạt động bề mặt còn bám trên CuNWs. Tuy nhiên, sản phẩm sau cùng vẫn còn chứa một lượng đáng kể các thanh và hạt nano đồng có kích thước lớn. Trên đây là hai bước lọc CuNWs thông thường.

Bước 3: Tiến hành bổ sung quy trình lọc chéo pha bằng cách sử dụng dung môi kỵ nước là CHCl_3 . Nước khử ion và CHCl_3 được trộn theo tỉ lệ 1:1. Sau khi cho thêm dung môi CHCl_3 , pha nước và pha CHCl_3 tách ra ngay lập tức và hình thành một giao diện giữa hai dung môi, trong đó CHCl_3 nằm bên dưới do có khối lượng riêng lớn hơn. Dây nano đồng có xu hướng lắng xuống dưới trong pha CHCl_3 và các hạt và thanh nano đồng có xu hướng lơ lửng ở pha nước do chúng có tính ưa nước hay phân tán tốt trong pha nước. Để quá trình tách pha giữa dây và hạt nano đồng diễn ra hoàn toàn, ta để dung dịch lắng trong 1 tiếng hoặc quay ly tâm sau đó thực hiện quá trình tách dây.



Hình 1. Quy trình bước lọc chéo pha dây nano đồng

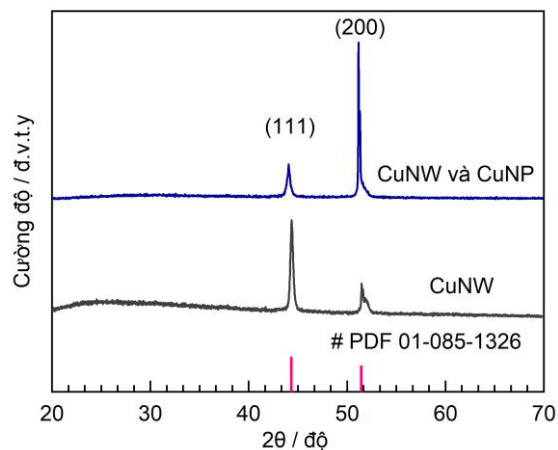
Chế tạo điện cực trong suốt: Sau khi tổng hợp và lọc tách được dây nano đồng tinh khiết, dung dịch mực in CuNWs được chuẩn bị với nồng độ 20 mg/ml trong dung môi IPA để chế tạo TCE. Dây nano được phủ lên kính đức bằng phương pháp in gạt ở nhiệt độ phòng. Mực in được in gạt bằng đĩa thủy tinh với số lần gạt tối ưu là 4 lần. Sau đó, mẫu được sấy khô ở 70 °C trong 1 phút trên hot plate nhằm loại bỏ hoàn toàn IPA. Điện cực trong suốt được hoàn thiện sau quá trình này để kiểm tra cấu trúc, hình thái và đặc tính quang điện của điện cực.

Các phương pháp phân tích: Trong nghiên cứu này, đặc điểm cấu trúc và thành phần của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy D8-Advance, Bruker (Đức) với tia phát xạ Cu-K α có bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ với góc quét 2θ từ 20 ° đến 80 ° và tốc độ quét 0,015 °/giây. Hình thái bề mặt của dây nano đồng sau khi tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi). Điện trở bề mặt của điện cực CuNWs được đo bằng hệ đo bốn mũi dò Jandel RM3000+ với dòng điện 1 mA. Jandel RM3000+ là thiết bị chuyên dụng dành cho đo điện trở bề mặt, cho phép đo các mẫu có điện trở bề mặt trong khoảng 1 m $\Omega/\square$ -100 M $\Omega/\square$. Cuối cùng, phổ truyền qua UV-Vis của các điện cực được đo bằng máy UV/Vis (Cary 5000 UV-Vis-NIR). Phương pháp đo được thực hiện trên mẫu rắn với cơ chế đo truyền qua. Mẫu đo là các điện cực trong suốt, cụ thể là dây nano đồng phủ lên lam kính.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích cấu trúc của dây CuNWs

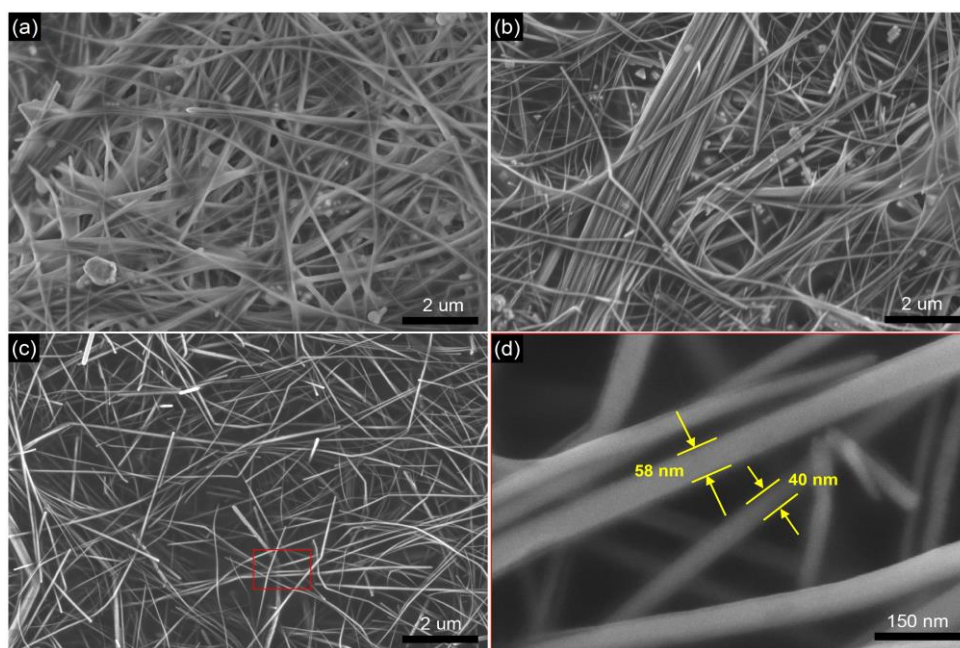
Hình 2 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của dây nano đồng được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 110 °C trước và sau khi thực hiện bước lọc chéo pha bằng dung môi CHCl_3 . Từ kết quả trên, có thể quan sát thấy cả hai mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các góc nhiễu xạ $2\theta = 43,5^\circ$ và $50,5^\circ$, tương ứng với cấu trúc lập phương tâm mặt của Cu với các mặt phẳng tinh thể lần lượt là (111) và (200) (JCPDS #01-085-1326). Tuy nhiên, cường độ của các đỉnh nhiễu xạ giữa hai mẫu khác nhau phản ánh sự khác biệt về hướng phát triển ưu tiên hay cấu trúc tinh thể giữa CuNWs tinh khiết và không tinh khiết. Đối với CuNWs không tinh khiết, cường độ đỉnh nhiễu xạ tại mặt tinh thể (200) cao hơn đáng kể so với mặt mạng (111).



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của dây CuNWs được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt trước (màu xanh) và sau (màu đen) khi lọc chéo pha

Cường độ đỉnh (200) cao cho thấy sản phẩm thu được bao gồm cả dây và hạt nano đồng, trong đó phần lớn các hạt có cấu trúc lập phương bao gồm các mặt (100) của tinh thể đồng cấu thành. Ngược lại, đối với mẫu có bổ sung bước lọc chéo pha, cường độ đỉnh nhiễu xạ tại mặt tinh thể (111) mạnh hơn cường độ đỉnh tại mặt (200) cho thấy sự hình thành dây nano đồng theo mặt (111). Do các dây được phát triển từ mặt (111) dọc theo hướng tinh thể [110] vì OLA ưu tiên bám vào mặt mạng (100) do liên kết giữa OLA và mặt (100) lớn hơn đáng kể so với mặt (111). Khi đó, các hạt phân tử Cu^0 tạo thành trong dung dịch sẽ ưu tiên sắp xếp vào mặt tinh thể (111) và giúp dây dài ra. Ngoài ra, ở mẫu CuNWs tinh khiết không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ liên quan đến các pha phụ như CuO hoặc Cu_2O , chứng tỏ vật liệu thu được có độ tinh khiết cao và tồn tại dưới dạng đơn pha tinh thể đồng.

3.2. Phân tích hình thái của dây CuNWs



Hình 3. Ảnh SEM (a) lọc bằng nước và IPA; (b) sau khi lọc thông thường; (c, d) sau khi lọc chéo pha của CuNWs

Hình 3 thể hiện hình thái của CuNWs: (a) sau khi lọc rửa bằng nước và IPA; (b) trước khi bổ sung bước lọc chéo pha và (c, d) sau khi bổ sung bước lọc chéo pha. Quá trình lọc rửa được đề xuất trong nghiên cứu này bao gồm việc bổ sung bước lọc tách pha sử dụng hai dung môi là nước và CHCl_3 , trong đó OLA được sử dụng làm chất hoạt động bề mặt của CuNWs. Hình 3a là ảnh SEM của dây nano đồng sau khi được lọc rửa bằng nước và IPA. Sản phẩm thu được bao gồm dây, hạt nano đồng và lớp chất hoạt động bề mặt OLA dày bao phủ dây và hạt nano đồng. Do OLA hầu như không tan trong nước, nên mặc dù hỗn hợp thu được sau quá trình thủy nhiệt đã được khuấy trong 1 tiếng với nước và IPA, dung dịch vẫn tồn tại dưới dạng huyền phù (như Hình 3a). Ngược lại, khi hỗn hợp được khuấy trong dung môi n-hexan hoặc CHCl_3 trong 5 phút, phần lớn OLA được hòa tan do OLA tan tốt trong n-hexan hoặc CHCl_3 , cho thấy bản chất kỵ nước và ưa dầu của OLA. Do đó, quá trình lọc chéo pha được đề xuất trong bài báo này tận dụng sự khác biệt về độ hòa tan của OLA trong hai pha nước và CHCl_3 nhằm tách hiệu quả hai pha dây và hạt nano đồng. Hình 3b là ảnh SEM của dây nano đồng sau quá trình lọc rửa bằng n-hexan và nước. Sản phẩm thu được vẫn bao gồm cả dây và hạt nano đồng mặc dù lượng lớn chất hoạt động bề mặt OLA được hoà tan. Sau khi thực hiện lọc chéo pha (Hình 3c, d), sản phẩm thu được chỉ gồm dây nano đồng tinh khiết. Các CuNWs có đường kính trong khoảng từ 40 nm đến 60 nm với chiều dài có thể lên đến 150 μm . Từ các kết quả thu được, có thể thấy rằng việc bổ sung bước lọc

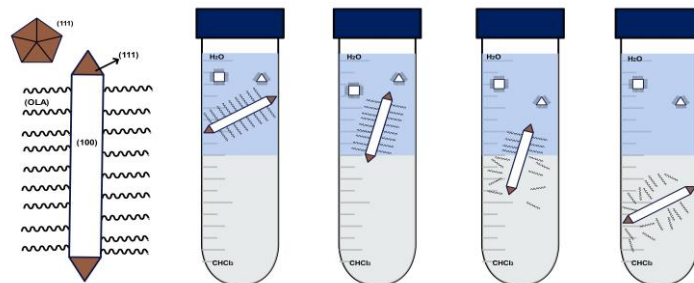
chéo pha giúp loại bỏ hiệu quả các hạt nano đồng và phần lớn chất hoạt động bề mặt OLA bao phủ trên bề mặt CuNWs.

3.3. Cơ chế của quy trình lọc chéo pha

Cơ chế của quy trình lọc chéo pha gồm hai nguyên nhân chính: (1) sự khác biệt về cấu trúc tinh thể và (2) sự khác biệt về diện tích bề mặt giữa dây nano và hạt nano. Ngoài ra, chất hoạt động bề mặt OLA hầu như không tan trong nước nhưng tan dễ dàng trong CHCl_3 , đây cũng là yếu tố quan trọng trong quá trình tách pha.

(1) Nguyên nhân thứ nhất: Trong quá trình tổng hợp dây, OLA đóng vai trò là chất hoạt động bề mặt, có chức năng bao bọc các mầm tinh thể Cu. Mầm Cu ban đầu có dạng khối mười mặt (111) ghép với nhau. OLA tạo thành liên kết với nguyên tử đồng nhờ nhóm $-\text{NH}_2$ và OLA ưu tiên bám dính vào mặt mạng (100) do liên kết giữa OLA và mặt (100) lớn hơn đáng kể so với mặt (111). Khi đó, các hạt phân tử, nguyên tử đồng tạo thành trong dung dịch sẽ ưu tiên sắp xếp vào mặt tinh thể (111) và phát triển thành dây nano theo hướng [011] với mặt tinh thể (111) ít bị bao phủ bởi OLA [15]. Vì vậy, các mặt (111) của dây nano kỵ nước hay khó phân tán trong nước. Ngược lại, toàn bộ bề mặt (100) của hạt nano Cu được OLA bao phủ hoàn toàn và giúp chúng phân tán tốt trong H_2O . Khi dung môi kỵ nước CHCl_3 được thêm vào hỗn hợp nước và lắc đều, sẽ xảy ra hiện tượng tách lớp giữa hai dung môi (Hình 1). Sau khi lắc hỗn hợp trên, hai đầu của dây nano bao gồm các mặt (111) nhanh chóng tiếp xúc với pha CHCl_3 do dây nano đồng phân tán kém trong nước. Đồng thời, OLA bao phủ bề mặt (100) của dây sẽ bị hòa tan vào CHCl_3 , do OLA tan tốt trong dung môi này. Từ đó, khiến các dây đi ra hoàn toàn khỏi pha nước. Kết quả là các dây nano sẽ lắng đọng xuống pha CHCl_3 .

(2) Nguyên nhân thứ hai: Dây nano đồng có diện tích bề mặt lớn hơn nhiều so với các hạt nano đồng do đó sẽ có nhiều khả năng tiếp xúc tại giao diện giữa hai dung môi. Mặc dù một số hạt nano có mặt (111), nhưng do diện tích bề mặt nhỏ, chúng không đủ lực để vượt qua lớp phân cách và đi vào pha kỵ nước. Thay vào đó, chúng bị đẩy ra khỏi bề mặt phân cách do lực căng bề mặt lớn tại mặt phân cách giữa hai pha.

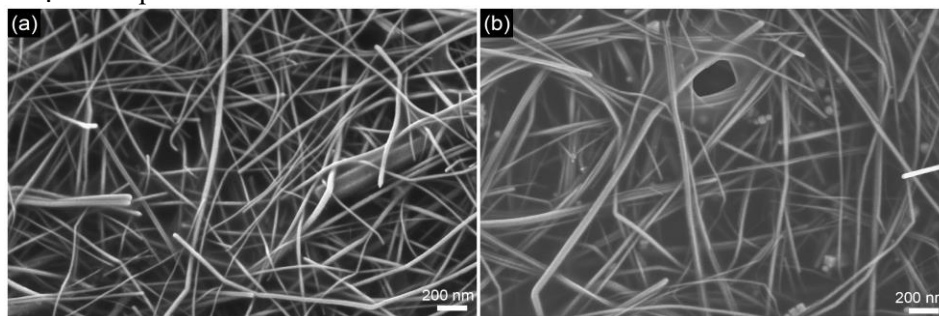


Hình 4. Cơ chế của quy trình lọc chéo pha dây nano đồng

3.4. Ảnh hưởng của quá trình lắng dây CuNWs

Hình 5 mô tả ảnh SEM của dây CuNWs được bổ sung bước lọc chéo pha, bao gồm: (a) để lắng tự nhiên trong vòng 1 tiếng và (b) quay ly tâm với tốc độ thấp. Từ ảnh SEM có thể thấy rằng, khi để lắng tự nhiên, sản phẩm thu được chỉ bao gồm các dây CuNWs tinh khiết và không bao gồm các sản phẩm phụ. Ngược lại, khi quay ly tâm ở tốc độ 500 vòng/phút trong vòng 5 phút, sản phẩm thu được bao gồm cả dây và hạt nano đồng. Điều này là do trong quá trình quay ly tâm, một phần các hạt nano đồng có kích thước tinh thể lớn sẽ bị lắng xuống cùng với dây CuNWs. Bên cạnh đó, lớp OLA bao bọc bên ngoài không được loại bỏ hiệu quả như trong trường hợp để lắng tự nhiên, do thời gian tiếp xúc giữa hỗn hợp dây và hạt với dung môi CHCl_3 ngắn hơn. Vì vậy, để loại bỏ hoàn toàn các hạt nano đồng cũng như chất hoạt động bề mặt OLA bao bọc bên ngoài dây, cần để hỗn hợp lắng tự nhiên trong một tiếng để đảm bảo tách hoàn toàn hai pha là dây CuNWs và hạt nano Cu, đồng thời hoà tan OLA. Khi đó, tính chất điện và quang của

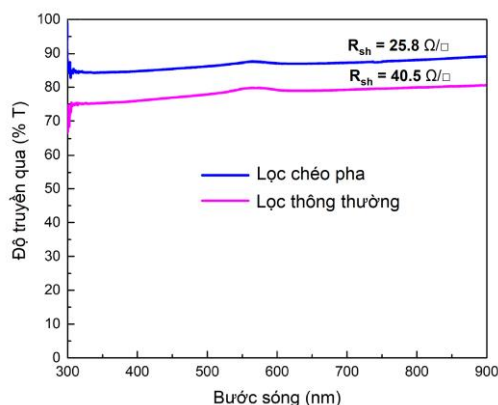
điện cực CuNWs sẽ cải thiện do các hạt nano đồng không tham gia vào quá trình dẫn điện. Trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào nghiên cứu quá trình lọc chéo pha và đặc trưng quang điện của điện cực CuNWs để đánh giá hiệu quả giữa mẫu có và không có bước lọc chéo pha. Từ đó, có thể làm rõ mức độ cải thiện tính chất điện và quang của điện cực CuNWs khi bổ sung bước lọc chéo pha.



Hình 5. Ảnh SEM dây nano đồng (a) để lắng tự nhiên 1 tiếng và (b) ly tâm 5 phút tại 500 vòng/phút

3.5. Đặc tính quang và điện của điện cực trong suốt CuNWs

Hình 6 thể hiện sự khác biệt về điện trở bề mặt và độ truyền qua của hai mẫu CuNWs được lọc bằng hai phương pháp: lọc chéo pha và lọc thông thường. Sau khi lọc chéo pha, đặc tính quang điện của CuNWs được cải thiện đáng kể. Cụ thể, điện trở bề mặt giảm từ $40,5 \Omega/\square$ xuống $25,8 \Omega/\square$, trong khi độ truyền qua tăng từ 79,23% lên 86,80% tại bước sóng 550 nm. Sự cải thiện này là do sản phẩm sau lọc chéo pha chỉ bao gồm các dây nano đồng tinh khiết và không còn chứa các hạt nano đồng. Quá trình vận chuyển điện tích trong điện cực dẫn điện trong suốt dựa trên các mối nối liên tục giữa các dây nano đồng. Nhờ cấu trúc nano một chiều, độ kết tinh tốt và chiều dài đáng kể, các dây nano giúp quá trình vận chuyển điện tích hiệu quả.



Hình 6. Phổ truyền qua của các điện cực trong suốt sử dụng dây nano đồng được lọc chéo pha và lọc thông thường

Ngược lại, các hạt nano đồng với kích thước nhỏ sẽ nằm rải rác và cô lập trong mạng lưới dây nano. Đáng chú ý, chúng không tham gia vào quá trình dẫn điện mà còn là tâm bẫy điện tử, tán xạ Mie hoặc Rayleigh (tùy vào kích thước của hạt nano đồng) [9], [16] khiến tính chất quang điện của điện cực giảm. Ngoài ra, so với nghiên cứu trước đây của chúng tôi, việc bổ sung bước lọc chéo pha giúp giảm điện trở bề mặt đáng kể từ khoảng $41 \Omega/\square$ xuống $25,8 \Omega/\square$ [17]. Do đó, bước xử lý này giúp loại bỏ các sản phẩm phụ không mong muốn giúp mạng lưới chỉ còn lại các dây nano đồng tinh khiết, tạo mối nối tốt hơn và giảm thiểu sự tán xạ ánh sáng giúp cải thiện đặc tính quang điện của điện cực dẫn điện CuNWs.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, một phương pháp lọc chéo pha đơn giản đã được tiến hành để tách hai pha gồm dây nano đồng (CuNWs) và hạt nano đồng trong hai dung môi nước và CHCl_3 , nhằm thu được CuNWs có độ tinh khiết cao. Cơ chế của bước lọc chéo pha là do sự khác biệt về cấu trúc tinh thể và diện tích bề mặt riêng giữa dây và hạt nano đồng. Để thu được dây nano tinh khiết và không bao gồm hạt nano đồng cần bổ sung bước lọc chéo pha kết hợp với quá trình lắng tự nhiên trong vòng 1 tiếng. Dây nano đồng thu được có đường kính trong khoảng từ 40 nm đến 60 nm và chiều dài lên đến 150 μm . Việc loại bỏ hoàn toàn hạt nano đồng giúp cải thiện tính chất điện của điện

cực, do các hạt nano đồng không tham gia vào quá trình dẫn điện của điện cực. Do đó, việc bổ sung bước lọc chéo pha đóng vai trò rất quan trọng trong việc sản xuất CuNWs tinh khiết, đồng thời mở ra tiềm năng ứng dụng làm điện cực dẫn điện trong suốt cho các thiết bị quang điện.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST) trong đề tài mã số T2023-TĐ-022.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] X. Li *et al.*, “Copper nanowires in recent electronic applications: progress and perspectives,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 3, pp. 849–872, Dec. 2019.
- [2] V. B. Nam and D. Lee, “Copper Nanowires and their Applications for Flexible, Transparent Conducting Films: a review,” *Nanomaterials*, vol. 6, no. 3, Mar. 2016, Art. no. 47.
- [3] Y. Zhao *et al.*, “Soft synthesis of single-crystal copper nanowires of various scales,” *New Journal of Chemistry*, vol. 36, no. 1, pp. 130–138, Nov. 2011.
- [4] S. Ye *et al.*, “How copper nanowires grow and how to control their properties,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 49, no. 3, pp. 442–451, Feb. 2016.
- [5] D. V. R. Kumar *et al.*, “Promising wet chemical strategies to synthesize Cu nanowires for emerging electronic applications,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 41, pp. 17195–17210, Jan. 2015.
- [6] J. Yang *et al.*, “Synthesis and application of silver and copper nanowires in high transparent solar cells,” *Advanced Powder Materials*, vol. 1, no. 4, Mar. 2022, Art. no. 100045.
- [7] P. V. Arsenov *et al.*, “Synthesis of copper nanowires and facile fabrication of nanostructured conductors with high transparency in 400–2500 nm spectral range,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 41, Dec. 2024, Art. no. 101429.
- [8] M. Jin *et al.*, “Shape-Controlled Synthesis of Copper Nanocrystals in an Aqueous Solution with Glucose as a Reducing Agent and Hexadecylamine as a Capping Agent,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 45, pp. 10560–10564, Sep. 2011.
- [9] S. Boscarino *et al.*, “Cu metal nanoparticles in transparent electrodes for light harvesting in solar cells,” *Applied Surface Science*, vol. 655, Feb. 2024, Art. no. 159547.
- [10] D. V. R. Kumar *et al.*, “Room temperature curable copper nanowire-based transparent heater,” *ACS Omega*, vol. 8, no. 23, pp. 21107–21112, 2023.
- [11] M. J. Chiu *et al.*, “Highly stable copper nanowire-based transparent conducting electrode utilizing polyimide as a protective layer,” *ACS Applied Energy Materials*, vol. 6, no. 9, pp. 5058–5066, 2023.
- [12] W. Li *et al.*, “Recent progress in silver nanowire networks for flexible organic electronics,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 14, pp. 4636–4674, 2020.
- [13] T. H. N. Nguyen *et al.*, “Synthesis of copper nanowires by hydrothermal method,” *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 229, no. 10, pp. 376–382, Jul. 2024.
- [14] Y. Zhang, J. Guo, D. Xu, Y. Sun, and F. Yan, “Synthesis of ultralong Copper nanowires for High-Performance Flexible Transparent Conductive Electrodes: The effects of Polyhydric alcohols,” *Langmuir*, vol. 34, no. 13, pp. 3884–3893, Mar. 2018.
- [15] H. J. Yang *et al.*, “Self-Seeded Growth of Five-Fold twinned Copper nanowires: Mechanistic Study, characterization, and SERS Applications,” *Langmuir*, vol. 30, no. 2, pp. 602–610, Dec. 2013.
- [16] D. J. Lockwood, “Rayleigh and Mie scattering,” in *Encyclopedia of Color Science and Technology*, Springer, 2016, pp. 1097–13107.
- [17] T. H. N. Nguyen and D. C. Nguyen, “Fabrication and survey of characteristics of flexible transparent conductive electrode based on copper nano wire,” *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 229, no. 14, pp. 167–174, Oct. 2024.