

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

---



**Nguyễn Thị Thùy Dương**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC POLYMER VÀ KHẢO SÁT  
TÍNH CHẤT CỦA CHÚNG**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

*Hà Nội - 2024*

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**Nguyễn Thị Thuỳ Dương**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC POLYMER VÀ KHẢO SÁT  
TÍNH CHẤT CỦA CHÚNG**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT**

**Ngành: Hoá hữu cơ**

**Mã số: 8440114**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: PGS.TS. Lê Trọng Lư**

**Hà Nội - 2024**

## LỜI CAM ĐOAN

*Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS. Lê Trọng Lư. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.*

Tác giả luận văn



**Nguyễn Thị Thuỳ Dương**

## LỜI CẢM ƠN

Đề tài: “Nghiên cứu chế tạo điện cực polymer và khảo sát tính chất của chúng” được thực hiện tại Phòng Kỹ thuật điện - điện tử - Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành đến PGS.TS. Lê Trọng Lưu đã giao đề tài, hướng dẫn tận tình, cùng với sự quan tâm và hỗ trợ quý báu giúp tôi hoàn thành luận văn này.

Tôi cũng gửi lời cảm ơn đến các anh chị đồng nghiệp tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã luôn chỉ bảo, động viên và tạo điều kiện thuận lợi trong quá trình thực hiện nghiên cứu.

Tôi gửi lời cảm ơn Ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng và các thầy cô tại Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện cho tôi trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận văn.

Cuối cùng, tôi vô cùng biết ơn gia đình và bạn bè đã luôn bên cạnh ủng hộ và động viên tôi trong suốt thời gian hoàn thiện luận văn.

Luận văn được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài độc lập cấp Viện Hàn Lâm mã số ĐL0000.08/22-24.

Dù đã cố gắng hết sức để thực hiện đề tài, nhưng do còn hạn chế về kiến thức và kinh nghiệm, luận văn này chắc chắn không tránh khỏi thiếu sót. Tôi rất mong nhận được sự góp ý quý báu từ quý thầy cô và các bạn để luận văn được hoàn thiện hơn.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

*Hà Nội, ngày 08 tháng 11 năm 2024*

Tác giả luận văn



**Nguyễn Thị Thuỳ Dương**

## MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT .....	i
DANH MỤC CÁC BẢNG .....	ii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ .....	iii
MỞ ĐẦU .....	1
Chương 1: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU .....	3
1.1. MÁY PHÁT ĐIỆN NANO MA SẮT - TENG .....	3
1.1.1. Sự ra đời và phát triển TENG .....	3
1.1.2. Nguyên lý hoạt động của TENG .....	5
1.2. VẬT LIỆU MA SẮT ĐIỆN SỬ DỤNG TRONG TENG .....	8
1.2.1. Điện cực kim loại sử dụng trong TENG.....	10
1.2.2. Điện cực carbon sử dụng trong TENG .....	11
1.2.3. Điện cực polymer sử dụng trong TENG.....	11
1.3. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC .....	18
Chương 2: THỰC NGHIỆM .....	21
2.1. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ .....	21
2.1.1. Nguyên vật liệu, hoá chất.....	21
2.1.2. Dụng cụ và thiết bị .....	21
2.2. THỰC NGHIỆM .....	21
2.2.1. Chế tạo điện cực âm .....	21
2.2.2. Chế tạo điện cực dương .....	22
2.2.3. Thiết kế thiết bị TENG .....	23
2.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH .....	24
2.3.1. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR).....	24
2.3.2. Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) .....	24
2.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM).....	24
2.3.4. Phương pháp phân tích cơ lý.....	25
2.3.5. Đo hiệu ứng ma sát - điện.....	25
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	27
3.1. ĐIỆN CỰC ÂM DỰA TRÊN PVC KẾT HỢP PVDF .....	27
3.1.1. Hình thái và đặc trưng cấu trúc .....	27
3.1.2. Tính chất cơ học của màng polymer .....	30
3.1.3. Tính chất ma sát điện của điện cực polymer blend .....	31
3.2. ĐIỆN CỰC DƯƠNG DỰA TRÊN POLYMER PMMA VÀ PHMG.....	34
3.2.1. Hình thái và đặc trưng tính chất .....	34
3.2.2. Tính chất cơ học của màng polymer .....	39

3.2.3. Tính chất ma sát điện của điện cực polymer blend.....	40
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....	50
KẾT LUẬN .....	50
KIẾN NGHỊ.....	50

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

<b>Kí hiệu</b>	<b>Tiếng Anh</b>	<b>Diễn giải</b>
TENG	Triboelectric nanogenerator	Máy phát điện nano ma sát
PVC	Polyvinylchloride	Polime vinylchloride
PVDF	Polyvinylidene fluoride	Polyme vinylidene floride
PMMA	Polymethyl methacrylate	Polyme methyl methacrylate
NC	Nitrocellulose	Nitrocellulose
PHMG	Polyhexamethylene guanidine	Polyme hexamethylene guanidine
PVA	Polyvinyl alcohol	Polyme vinyl alcohol
GA	Glutaraldehyde	Glutaraldehyde
FEP	Fluorinated Ethylene Propylene	Polyme Fluorinated Ethylene Propylene
PTFE	Polytetrafluoroethylene	Polyme Tetrafluoroethylene
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
TGA	Thermogravimetric Analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Phổ phân tích tia X phân tán năng lượng
$I_{sc}$	Short-Circuit Current	Dòng điện mạch ngắn
$V_{oc}$ , OCV	Open-Circuit Voltage	Điện áp mạch hở
PVC.x/PVDF.y		Màng polymer blend với x; y lần lượt là tỷ lệ khối lượng của PVC và PVDF
NC.a/PMMA.b		Màng polymer blend với a; b lần lượt là tỷ lệ khối lượng của NC và PMMA
PHMG-GA.u/PVA.v		Màng polymer blend với u; v lần lượt là tỷ lệ thể tích của PHMG-GA và PVA

## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Kí hiệu, tỷ lệ thành phần polymer PVC và PVDF .....	21
Bảng 2.2. Kí hiệu, tỷ lệ thành phần polymer NC và PMMA .....	22
Bảng 2.3. Kí hiệu, tỷ lệ thành phần polymer PHMG-GA và PVA.....	22
Bảng 3.1. Kết quả phân tích nhiệt của màng polymer blend PVC/PVDF .....	29
Bảng 3.2. Tính chất cơ học của màng polymer blend PVC/PVDF .....	30
Bảng 3.3. Điện áp của điện cực polymer blend PVC/PVDF electrospinning (E) và đồ khuôn (M) .....	31
Bảng 3.4. Kết quả phân tích nhiệt của màng polymer blend PHMG-GA/PVA.....	39
Bảng 3.5. Tính chất cơ học của màng polymer blend NC/PMMA .....	39
Bảng 3.6. Tính chất cơ học của màng polymer blend PHMG-GA/PVA.....	40
Bảng 3.7. Điện áp của các điện cực polymer blend NC/PMMA.....	40
Bảng 3.8. Giá trị OCV của TENG sử dụng điện cực dương NC.8/PMMA.2 kết hợp điện cực âm FEP và PTFE.....	42
Bảng 3.9. Điện áp của các điện cực polymer blend PMMG-GA/PVA .....	44
Bảng 3.10. OCV và I <sub>sc</sub> của PHMG-GA.8/PVA.1 theo tần số .....	48



## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Máy phát điện nano ma sát (TENG) [8].	4
Hình 1.2: Ứng dụng tiềm năng của TENG [16,17].	5
Hình 1.3. Các chế độ hoạt động cơ bản của TENG.	6
Hình 1.4. Nguyên lý hoạt động của máy phát điện TENG [13].	8
Hình 1.5. Sơ đồ minh họa sự kết hợp các chất nhận và chất cho điện tử.	9
Hình 1.6. Tỷ lệ (%) của chất nhận (A) và chất cho (B) điện tử.	10
Hình 2.1: (A) Minh họa chế độ tiếp xúc của TENG; (B) Thiết bị in 3D; (C) Thiết bị phun electrospinning; (D) Thiết bị TENG nhập - nhả.	23
Hình 2.2. Thiết bị LeCroy Wave Surfer.	26
Hình 3.1. (A). Ảnh màng PVC/PVDF electrospinning và hình thái cấu trúc của màng polymer blend PVC/PVDF electrospinning (B) PVDF; (C) PVC.2/PVDF.8; (D) PVC.5/PVDF.5; (E) PVC.8/PVDF.2; (F) PVC	27
Hình 3.2. Phở hồng ngoại của màng polymer blend PVC/PVDF.	28
Hình 3.3. Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của màng polymer blend PVC/PVDF.	30
Hình 3.4. Biểu đồ điện áp của các điện cực polymer blend PVC/PVDF.	32
Hình 3.5. Điện áp đầu ra (OCV) của các điện cực polymer blend PVC/PVDF.	33
Hình 3.6. Tín hiệu TENG PVC.5/PVDF.5 suy giảm sau 10900 chu kỳ làm việc.	33
Hình 3.7. (A). Ảnh màng NC/PMMA và hình thái cấu trúc của các màng polymer blend các mẫu (B) NC; (C) PMMA; (D) NC.8/PMMA.2.	34
Hình 3.8. (A). Ảnh SEM, EDX và phân bố nguyên tố của bề mặt màng 3D PHMG-GA.8/PVA.1; (B). Ảnh PHMG-GA.8/PVA.1 in trên lá đồng.	35
Hình 3.9. Phở hồng ngoại của màng polymer blend NC/PMMA.	37
Hình 3.10. Phở hồng ngoại của màng polymer blend PHMG-GA/PVA.	38
Hình 3.11. Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của màng polymer blend PHMG-GA/PVA.	38
Hình 3.12. Biểu đồ điện áp của các điện cực polymer blend NC/PMMA.	41
Hình 3.13. OCV và I <sub>sc</sub> của TENG được chế tạo từ điện cực dương NC.8/PMMA.2 với điện cực âm FEP (A, B); PTFE (C, D).	43
Hình 3.14. Tín hiệu TENG NC.8/PMMA.2 suy giảm sau 26200 chu kỳ làm việc.	44
Hình 3.15. (A) Điện áp mạch hở của các điện cực polymer blend PHMG -GA/PVA; (B) Biểu đồ so sánh điện áp giữa các tỷ lệ khác nhau.	46
Hình 3.16. (A) Điện áp mạch hở và (B) dòng điện mạch ngắn TENG theo tần số hoạt động của model PHMG-GA.8/PVA.1	47

Hình 3.17. Thiết bị TENG PHMG-GA.8/PVA.1 - FEP in 3D thấp sáng bóng đèn LED thông qua thao tác thủ công hoặc bộ truyền động điện và suy giảm sau 360000 chu kỳ làm việc. ....49

## MỞ ĐẦU

### 1. Lý do chọn đề tài

Trong bối cảnh nguồn tài nguyên thiên nhiên không tái tạo của thế giới đang dần cạn kiệt bởi sự khai thác quá mức, các nguồn năng lượng nhân tạo ngày càng đóng vai trò quan trọng trong cuộc sống. Trong vài thập kỷ trở lại đây, nhiều công nghệ chuyển đổi/thu năng lượng đã được phát minh và áp dụng vào cuộc sống nhưng chưa đáp ứng được nhu cầu ngày càng lớn của con người. Máy phát điện nano ma sát (triboelectric nanogenerator – TENG) là một công nghệ thu năng lượng cơ học từ môi trường và biến đổi thành điện năng. Với ưu điểm là điện áp đầu ra cao, hiệu suất cao, chi phí thấp và kỹ thuật sản xuất đơn giản của TENG giúp công nghệ này có thể sản xuất trên quy mô lớn. Do đó, TENG được coi là nguồn năng lượng tái tạo và bền vững cho thiết bị điện tử di động công suất nhỏ, thiết bị đeo được và cảm biến tự cấp nguồn. Tuy nhiên, hiệu suất đầu ra tương đối thấp của TENG không thể đáp ứng nhu cầu năng lượng điện lớn cho hầu hết các thiết bị điện tử. Hơn nữa, những thiết bị thu năng lượng này cần phải có độ ổn định tốt và tuổi thọ cao. Đồng thời, mật độ điện tích bề mặt và khả năng chống mài mòn của vật liệu điện ma sát ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất đầu ra và tuổi thọ của TENG, có liên quan chặt chẽ đến các ứng dụng thực tế của TENG. Để nâng cao hiệu suất và độ bền của TENG, việc tối ưu hóa các vật liệu điện cực là một yếu tố quan trọng không thể bỏ qua.

Trong kỷ nguyên công nghệ hiện đại, việc phát triển các vật liệu điện cực là một yếu tố then chốt để nâng cao hiệu suất và độ bền của các thiết bị điện tử và thu năng lượng. Hầu hết các vật liệu hiện có đều thể hiện các đặc tính ma sát điện, trải dài từ kim loại đến polymer, sợi dệt, gỗ, v.v. Tuy nhiên, vật liệu điện cực TENG trên cơ sở polymer ngày càng thu hút sự chú ý của các nhà nghiên cứu nhờ vào tính linh hoạt, khả năng tùy chỉnh và chi phí sản xuất thấp. Với những đặc tính vượt trội, polymer không chỉ đáp ứng được yêu cầu về hiệu suất mà còn mở ra nhiều cơ hội mới trong các ứng dụng công nghệ mới. Polymer với khả năng tạo ra các lớp phủ mỏng, đồng nhất, có tính dẫn điện cao, cho phép phát triển các điện cực có hiệu suất tốt và khả năng tương tác bề mặt tối ưu. Sự linh hoạt trong thiết kế cấu trúc và hóa học của polymer cung cấp một nền tảng vững chắc cho việc chế tạo các điện cực có đặc tính điện và cơ học được cải thiện. Một số polymer như polyvinylidene fluoride (PVDF), polyvinyl chloride (PVC) hoặc polymethyl methacrylate (PMMA) đã được chứng minh có đặc tính ma sát - điện tốt và chống mài mòn. Gần đây, polyhexamethylene guanidine gốc guanidine được các nhà khoa học vật liệu đặc biệt quan tâm nhờ có đặc tính kháng khuẩn mạnh trên phổ rộng. Mặt khác, đây còn là một loại polymer cation có cấu trúc phân tử hứa hẹn khả năng ứng dụng làm điện cực

dương cho linh kiện TENG, tuy nhiên việc nghiên cứu ứng dụng PHMG làm điện cực TENG hiện nay chưa có công trình nào công bố. Do đó, luận văn tập trung nghiên cứu tính chất ma sát - điện của polymer ứng dụng làm điện cực TENG. Với những lí do trên, em lựa chọn đề tài: “*Nghiên cứu chế tạo điện cực polymer và khảo sát tính chất của chúng*”.

## **2. Mục tiêu nghiên cứu**

- Chế tạo được điện cực âm và dương dựa trên vật liệu polymer.
- Đánh giá được đặc tính ma sát điện của chúng ứng dụng làm điện cực TENG.

## **3. Nội dung nghiên cứu**

Nội dung 1: Nghiên cứu chế tạo vật liệu điện cực âm sử dụng polymer polyvinylidene fluoride và polyvinylchloride.

Nội dung 2: Nghiên cứu chế tạo vật liệu điện cực dương sử dụng polymer polymethyl methacrylate; polyhexamethylene guanidine và polyvinyl alcohol.

Nội dung 3: Nghiên cứu, khảo sát các đặc trưng tính chất ma sát - điện của thiết bị sử dụng vật liệu điện cực âm, dương chế tạo được.

## **4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài**

Nghiên cứu này nhằm chế tạo các điện cực polymer và khảo sát các tính chất của chúng trong ứng dụng TENG. Qua việc phát triển các phương pháp chế tạo điện cực polymer và đánh giá các yếu tố như khả năng dẫn điện, khả năng tạo điện - ma sát, độ ổn định và hiệu quả trong điều kiện hoạt động thực tế. Những hiểu biết từ nghiên cứu này không chỉ giúp nâng cao hiệu suất của các thiết bị thu năng lượng mà còn có khả năng mở rộng ứng dụng của công nghệ TENG trong các lĩnh vực công nghệ cao, cảm biến, và năng lượng tái tạo. Do đó, đề tài luận văn vừa mang tính khoa học, vừa mang tính thực tiễn.

## **5. Những đóng góp của luận văn**

- + Điện cực được chế tạo trên các điều kiện tối ưu dựa trên các polymer thân thiện với môi trường và linh hoạt.
- + Nghiên cứu giúp phát triển các loại điện cực polymer mới, có hiệu ứng ma sát - điện tốt và có tiềm năng ứng dụng trong TENG, góp phần mở rộng sự lựa chọn vật liệu trong lĩnh vực này.

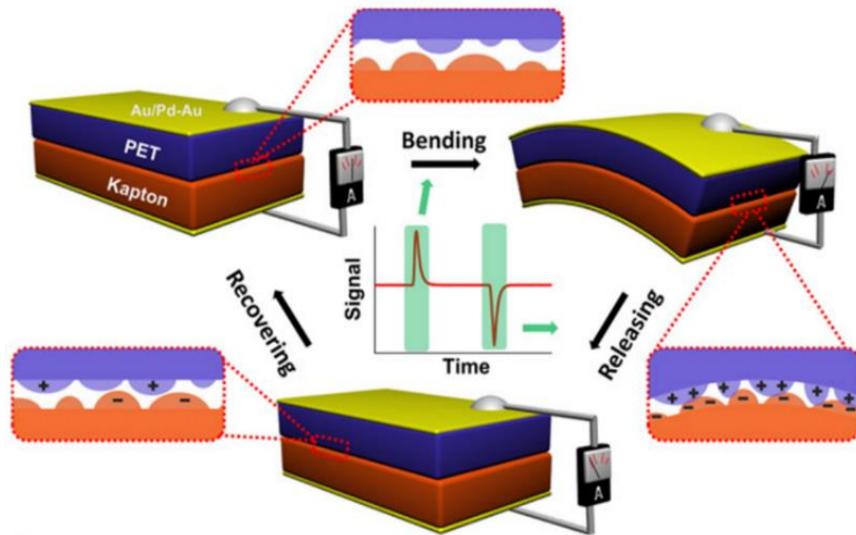
Kết quả từ nghiên cứu sẽ đóng góp quan trọng vào sự phát triển các công nghệ mới, đồng thời đáp ứng nhu cầu ngày càng cao về giải pháp năng lượng bền vững và hiệu quả trong tương lai.

## **Chương 1: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU**

### **1.1. MÁY PHÁT ĐIỆN NANO MA SẮT - TENG**

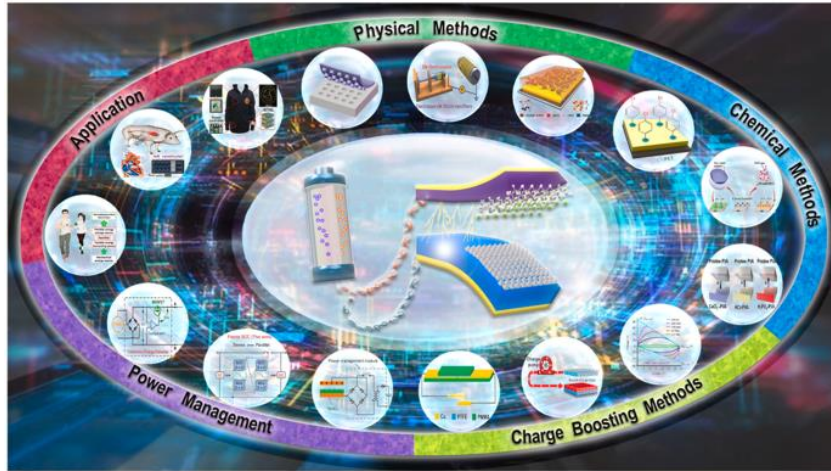
#### **1.1.1. Sự ra đời và phát triển TENG**

Trong cuộc cách mạng công nghiệp lần thứ 4, với sự xuất hiện của Internet vạn vật (IoT), mạng cảm biến không dây (WSN) và trí tuệ nhân tạo (AI), nhu cầu về những thiết bị có độ linh động cao và tự cấp nguồn nhận được nhiều quan tâm [1,2]. Nhiều công nghệ chuyển đổi-thu năng lượng đã được áp dụng vào cuộc sống nhưng vẫn chưa thể đáp ứng nhu cầu ngày càng tăng của con người. Vì vậy, việc tìm kiếm những công nghệ nhân tạo mới luôn là thách thức to lớn. Ngoài ra, đến cuối năm 2025, dự kiến sẽ có khoảng 70 tỷ thiết bị được kết nối internet, như điện thoại di động, máy ảnh kỹ thuật số và thiết bị IoT. Điều này không chỉ gây ra vấn đề về quản lý chất thải điện tử (rác thải điện tử) mà còn làm tăng nhu cầu về nguồn điện. Bên cạnh đó, sự tăng trưởng nhanh chóng trong tiêu thụ năng lượng toàn cầu, việc sử dụng quá mức nhiên liệu hóa thạch làm trầm trọng thêm các vấn đề về môi trường và năng lượng của thế giới. Về vấn đề này, việc tìm kiếm năng lượng xanh và tái tạo là rất quan trọng cho sự phát triển bền vững của xã hội loài người. Hàng chục năm gần đây, việc phát minh các thiết bị sử dụng công nghệ năng lượng mới dựa trên hiệu ứng của quang điện [3], nhiệt điện [4] [5] và điện ma sát [6] luôn là xu thế đi đầu trên thế giới. So với năng lượng mặt trời và năng lượng nhiệt từ môi trường xung quanh, năng lượng cơ sinh học sẵn có hơn nhiều trong cuộc sống hàng ngày của chúng ta, không phụ thuộc vào cả môi trường và thời tiết, khiến nó trở thành nguồn năng lượng tái tạo hấp dẫn cho các thiết bị điện tử đeo được [7]. Do đó, việc thiết lập một hệ thống tự cấp nguồn có khả năng cung cấp điện liên tục cho các thiết bị điện tử đeo được bằng cách chuyển đổi nhiều dạng khác nhau của năng lượng cơ sinh học thành năng lượng điện có thể là một giải pháp năng lượng ưu việt trong kỷ nguyên IoT. Năm 2012, Wang và cộng sự đã phát triển TENG (hình 1.1), có thể chuyển đổi rất hiệu quả các dạng năng lượng cơ học xung quanh thành năng lượng điện bằng cách tuân theo các nguyên tắc tác động kết hợp của cảm ứng tĩnh điện và điện khí hóa tiếp xúc [8].



Hình 1.1. Máy phát điện nano ma sát (TENG) [8].

TENG được coi là một kỹ thuật độc đáo và tiết kiệm chi phí để thu hoạch năng lượng điện ma sát và các thiết bị TENG sẽ trở thành công cụ chính trong lĩnh vực năng lượng xanh và tái tạo, cùng với các nguồn năng lượng tái tạo khác, như năng lượng mặt trời, gió và nước. Thiết bị này tái chế và khai thác hiệu quả năng lượng cơ học để phát điện và có những lợi thế to lớn khi ứng dụng vào các cảm biến tự cấp nguồn [9]. Nhiều hệ thống khác nhau dựa trên TENG đã chứng minh tiềm năng khai thác năng lượng tái tạo từ gió, mưa, sóng và rung động, có thể được sử dụng để giảm sự phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch [10,11]. TENG được báo cáo có dải công suất đầu ra trong khoảng 0,1– 100 mW/m<sup>2</sup>, dòng điện ngắn mạch ( $I_{sc}$ ) là 10 mA, điện áp mạch hở ( $V_{oc}$ ) là 500 V, mật độ điện tích 1020  $\mu\text{C m}^{-2}$ , mật độ công suất diện tích (PD) là 500 W m<sup>-2</sup>, công suất thể tích là 15 MW m<sup>-3</sup> và hiệu suất chuyển đổi tức thời  $\approx 70\%$  [12,13]. So với các công nghệ thu năng lượng khác, TENG có rất nhiều lợi thế như điện áp đầu ra rất cao, hiệu suất đầu ra lớn, trọng lượng nhẹ, giá thành rẻ, linh hoạt và có thể được chế tạo bằng cách sử dụng một hay nhiều loại vật liệu. Đặc biệt TENG cho thấy hiệu quả cao khi vận hành ở mức tần số thấp, làm cho TENG trở thành một trong những bộ phận nguồn năng lượng quan trọng cho các thiết bị tự cấp nguồn sử dụng trong y học [14]. Với ưu điểm có thể đạt hiệu quả cao tại tần số thấp, TENG đã được đề xuất như một giải pháp năng lượng khả thi cho các thiết bị điện tử cảm tay hoặc đeo trên người trong tương lai và cho IoT, bao gồm hàng tỷ thiết bị phân tán với yêu cầu năng lượng từ microwatt đến milliwatt [15]. Do đó, chúng được định hướng ứng dụng rộng rãi trong các hệ thống phân tán và công nghệ năng lượng di động, chẳng hạn như theo dõi chuyển động, sinh lý theo dõi, phục hồi y tế, robot hình người thông minh và tương tác giữa người và máy tính [16,17] (Hình 1.2).



Hình 1.2: Ứng dụng tiềm năng của TENG [16,17].

Năm 2017, nhóm nghiên cứu của Đại học Công nghệ Thiên Tân (Trung Quốc) đã chế tạo thành công hai điện cực ethyl cellulose và thép không gỉ 317 L để ứng dụng trong công nghệ TENG, tạo ra điện áp 150 V, dòng điện ngắn mạch 50  $\mu\text{A}$ , có thể thắp sáng 18 bóng đèn LED [5][18].

Năm 2018, Zong - Hong Lin và các đồng nghiệp đã phát triển cảm biến mồ hôi, cảm biến độ ẩm là TENG gồm điện cực dương chitosan - glycerol và điện cực âm Teflon (PTFE). Kết quả khảo sát cho thấy khi độ ẩm tăng thì điện áp đầu ra giảm. Vì vậy, người dùng có thể chẩn đoán tình trạng sức khỏe bằng cảm biến qua sự đổ mồ hôi. Những người chơi thể thao có thể tối ưu hiệu suất thi đấu với cảm biến độ ẩm được gắn trong giày [16].

Năm 2021, Zhao và các cộng sự đã thử nghiệm TENG để theo dõi tim. Các thiết bị được gắn ở nhiều vị trí động mạch để theo dõi bằng sóng xung và phân tích cơ sinh học. Sự co và giãn của tim định kỳ sẽ kích hoạt các lớp ma sát của TENG, tạo ra điện áp 14 V và dòng điện 5A [19].

### 1.1.2. Nguyên lý hoạt động của TENG

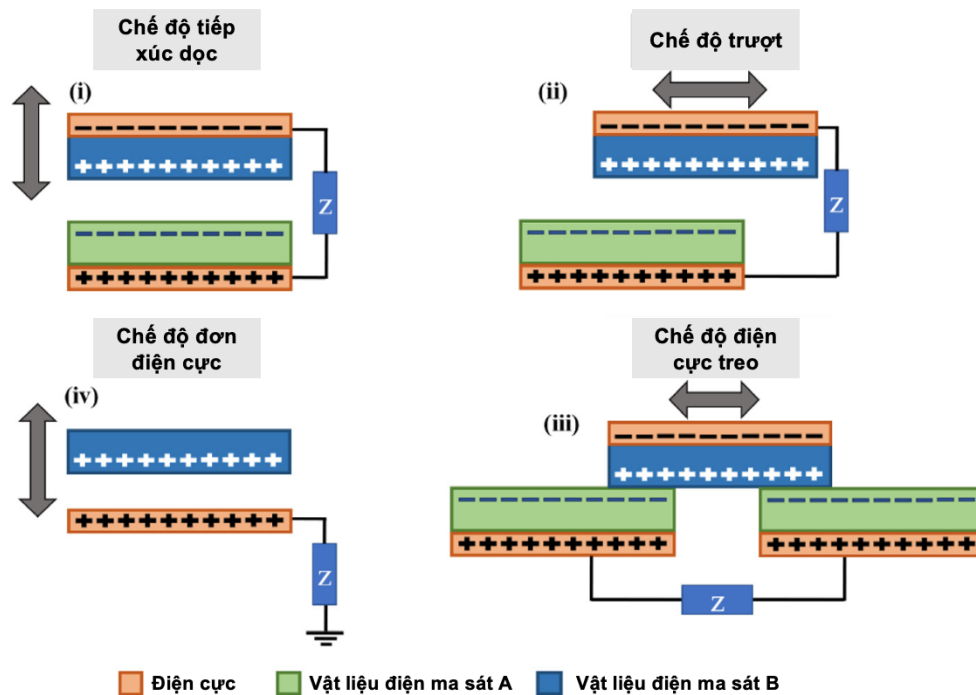
Cơ chế hoạt động của TENG là sự kết hợp giữa hai hiện tượng đó là hiện tượng nhiễm điện tiếp xúc và hiện tượng cảm ứng tĩnh điện [20]. Trong ma sát học, nghiên cứu về ma sát và mài mòn giữa các bề mặt, sự tạo ra điện tích do biến dạng cơ học, đều có thể đóng vai trò trong hiệu ứng điện ma sát, nhưng chúng không phải là cơ chế chính gây ra hiện tượng này. Thay vào đó, sự kết hợp giữa điện khí hóa tiếp xúc và cảm ứng tĩnh điện dẫn đến hiệu ứng ma sát điện [21].

Hiệu ứng ma sát điện (Triboelectric Effect) là hiện tượng điện tích được tạo ra khi hai vật liệu khác nhau tiếp xúc và tách ra khỏi nhau. Khi hai vật liệu này tiếp xúc và chạm vào nhau, các electron có thể chuyển đổi từ một vật liệu sang vật liệu còn lại, các bề mặt bị tách ra có thể tích điện dương hoặc tích điện âm. Tiếp xúc với bề mặt tích điện trái dấu có thể gây ra hiện tượng phóng điện. Do

đó, điện ma sát là sự tạo ra điện giữa hai vật liệu khác nhau do va chạm giữa chúng, tạo ra dòng điện tử cao chạy qua các vật liệu và duy trì hiệu điện thế.

Điện khí hoá tiếp xúc là hiện tượng mà điện tích được tạo ra khi hai bề mặt tiếp xúc với nhau và sau đó tách ra. Khi đó, các electron có thể chuyển từ vật liệu này sang vật liệu khác, gây ra sự phân cực điện tích giữa chúng [22]. Bản chất của quá trình điện hóa là sự truyền electron giữa hai vật liệu tiếp xúc vật lý. Hướng truyền electron phụ thuộc vào sự khác biệt về ái lực electron của hai vật liệu. Vật liệu có ái lực electron cao hơn sẽ thu hút electron từ vật liệu kia, khiến nó trở thành chất nhận electron, vật liệu còn lại là chất cho electron. Ở mạch bên trong, điện thế được tạo ra bằng cách truyền điện tích giữa hai màng hữu cơ/vô cơ mỏng có phân cực ngược nhau và ở mạch ngoài, các electron di chuyển giữa hai điện cực gắn ở mặt sau của màng để cân bằng điện thế.

Hiệu ứng ma sát điện đã mở đường cho sự phát triển máy phát điện ma sát trong năm 2012 tại Viện Công nghệ Georgia [23]. Trong thập kỷ qua, các nhà khoa học đã cố gắng phát triển một thiết bị có thể khai thác năng lượng này và cung cấp cho các thiết bị điện tử, cảm biến và khi được tạo ra trên quy mô lớn, năng lượng này cũng có thể cung cấp năng lượng cho ngôi nhà của chúng ta. Sau khi phát minh ra TENG vào năm 2012, lĩnh vực này đã được nghiên cứu rộng rãi. Các chế độ TENG khác đã được phát minh vào năm 2013 trong quá trình nghiên cứu sâu hơn [24].



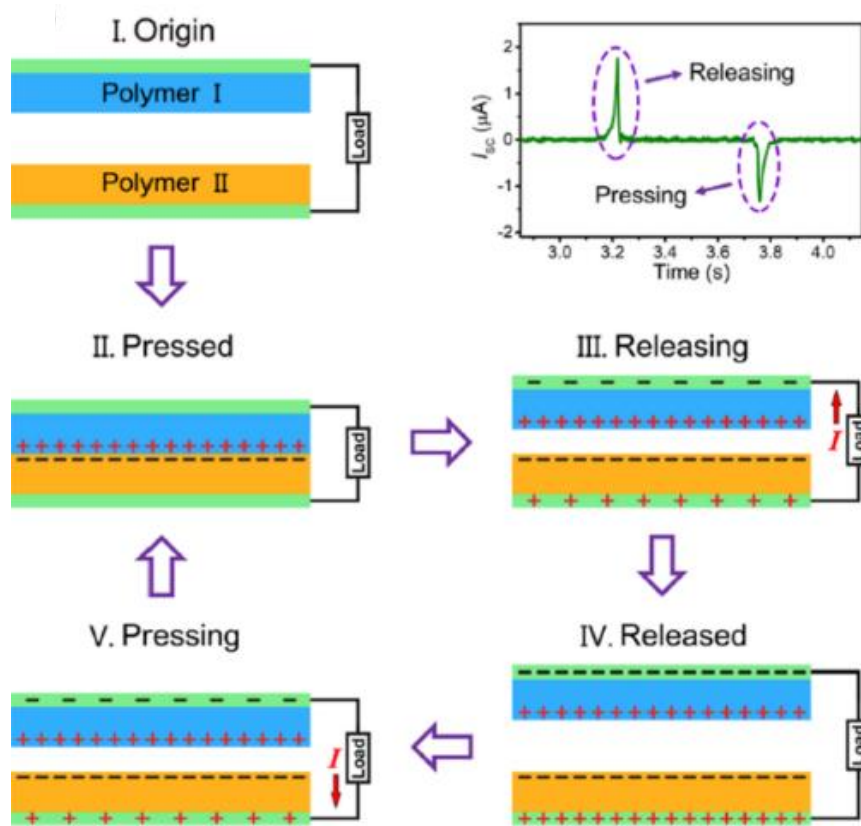
Hình 1.3. Các chế độ hoạt động cơ bản của TENG.



Bốn chế độ hoạt động của TENG đã được đề xuất theo cấu trúc cấu hình và cách thức điều khiển, cụ thể là chế độ tách tiếp xúc theo chiều dọc [25], chế độ trượt ngang [26], chế độ điện cực đơn [27] và chế độ điện cực treo [28] (Hình 1.3).

- **Chế độ tách tiếp xúc dọc** (axial contact mode) trong đó hai bề mặt tiếp xúc và cọ xát theo hướng dọc của trục thiết bị. Khi chúng tiếp xúc và tách rời, một điện trường được tạo ra giữa các bề mặt, sinh ra điện áp và dòng điện. Phương pháp này thường được dùng để thu thập năng lượng từ các chuyển động nhỏ hoặc dao động.
- **Chế độ trượt ngang** (sliding mode) là khi hai bề mặt tiếp xúc và trượt ngang qua nhau. Sự cọ xát khi trượt tạo ra điện tích và điện trường, sinh ra điện áp và dòng điện. Phương pháp này thường được dùng để thu năng lượng từ chuyển động trượt hoặc dao động.
- **Chế độ đơn điện cực** (single-electrode mode) chỉ sử dụng một điện cực, trong khi bề mặt còn lại không cần có điện cực. Khi bề mặt có điện cực tiếp xúc và tách rời khỏi bề mặt không có điện cực, điện tích được chuyển giao, tạo ra điện trường, điện áp và dòng, thu năng lượng từ các nguồn khác nhau, chẳng hạn như đánh máy bằng tay, đi bộ của con người và phương tiện di chuyển.
- **Chế độ điện cực treo** (suspended electrode mode) được phát triển trên cơ sở chế độ điện cực đơn, nhưng nó không sử dụng mặt đất làm điện cực tham chiếu và thay vào đó sử dụng một cặp điện cực đối xứng. Khi điện cực treo tiếp xúc và tách rời khỏi bề mặt cố định, nó tạo ra điện trường và điện áp

Thiết bị TENG đầu tiên được phát triển dựa trên nguyên lý nháp - nhả với Kapton và polyester làm lớp hoạt động (Hình 1.4). Khi ở trạng thái ban đầu (I), các vật liệu ở trạng thái trung hoà về điện. Hai vật liệu có ái lực điện khác nhau, tiếp xúc nhau, sự truyền điện tử từ vật liệu này sang vật liệu khác được xuất hiện, hình thành lớp điện tích trái dấu trên bề mặt gần vị trí tiếp xúc (II). Khi hai vật liệu bị tách ra, một hiệu điện thế giữa chúng sẽ được thiết lập, gây ra một dòng điện chạy giữa hai điện cực nếu nối hai điện cực ngoài (III). Đến khi các bề mặt hoàn toàn tách rời, hệ đạt trạng thái cân bằng (IV). Khi hai bề mặt được tiếp xúc trở lại, các điện tích sẽ chạy trở về thông qua mạch ngoài để bù lại sự thay đổi điện thế.

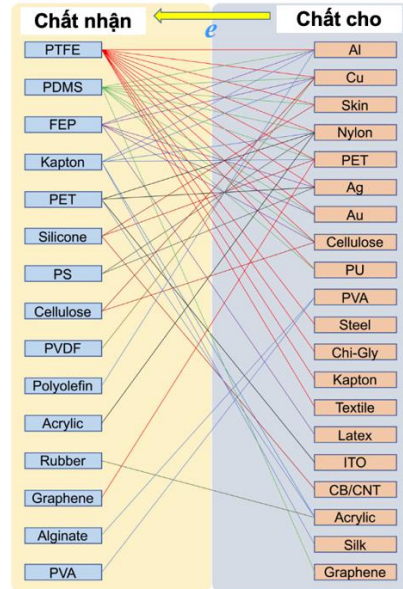


Hình 1.4. Nguyên lý hoạt động của máy phát điện TENG [13].

Tuy nhiên, một trong những nhược điểm lớn của TENG là công suất điện đầu ra thấp so với các thiết bị năng lượng bền vững khác. Sản lượng điện của TENG vẫn rất thấp và thường  $< 500 \text{ W/m}^2$  so với các thiết bị khác có công suất đầu ra tương tự. Thêm vào đó, độ bền thấp, công suất phát ra không ổn định do kích thích tạo ra điện tích có cường độ thay đổi. Vì vậy, thách thức quan trọng nhất là tăng công suất đầu ra và dòng điện của TENG. Sự xuống cấp và hư hỏng cơ học do áp suất cơ học theo chu kỳ là một nhược điểm lớn khác của TENG. Trong TENG, nhiệt độ toả ra giữa các lớp tiếp xúc do ma sát khiến các đặc tính cấu trúc và cơ học có thể bị thay đổi dẫn đến ảnh hưởng hiệu suất đầu ra. Do đó, các vật liệu tự phục hồi đang được sử dụng trong TENG để kéo dài tuổi thọ của TENG [29]. Vì vậy, điều cần thiết là phải nâng cao khả năng của TENG để cung cấp đầu ra tốt hơn bằng cách tối ưu hóa các biến đầu vào, từ đó điều chỉnh hiệu suất đầu ra. Để cải thiện hiệu suất, các vật liệu cung cấp hiệu ứng điện ma sát phải bền và có chất nền có độ thấm thấp khi ở dưới lớp tiếp xúc ma sát [30,31].

## 1.2. VẬT LIỆU MA SÁT ĐIỆN SỬ DỤNG TRONG TENG

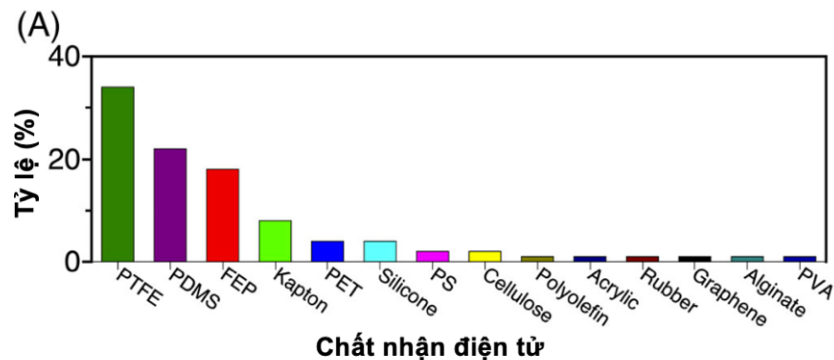
Trong TENG, vật liệu ma sát điện đóng vai trò quan trọng trong việc tạo ra điện năng từ hiện tượng ma sát. Các vật liệu này có khả năng tích điện khi tiếp xúc và tách rời nhau, tạo ra điện trường và điện áp.

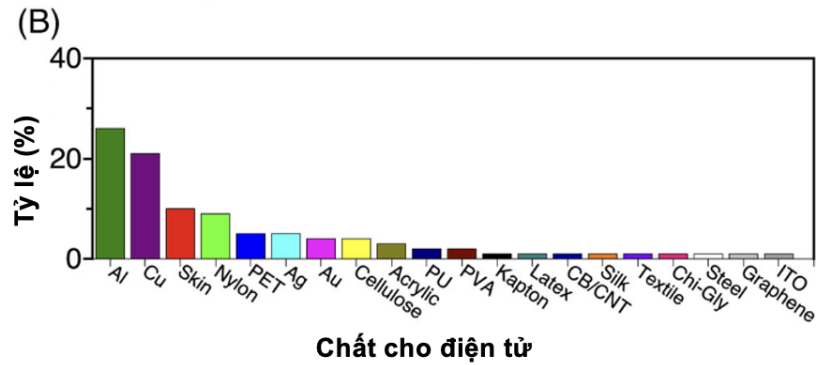


Hình 1.5. Sơ đồ minh họa sự kết hợp các chất nhận và chất cho điện tử.

Hình 1.5 cho thấy mạng lưới về cách các chất nhận và chất cho điện tử được ghép nối trong các báo cáo gần đây. Có thể thấy sự kết hợp giữa các chất nhận và chất cho điện tử vô cùng đa dạng, trong đó các vật liệu tích điện âm, chẳng hạn như PTFE, PDMS và FEP, thường được sử dụng. Các vật liệu khác, chẳng hạn như Kapton, PET và silicone, cũng được sử dụng nhưng ít phổ biến hơn các vật liệu trên vì ái lực điện tích của chúng yếu hơn.

Các vật liệu được liệt kê trong Hình 1.6A bao gồm polytetrafluoroethylene (PTFE); polydimethyl-siloxane (PDMS); fluorinated ethylene propylene (FEP) và Kapton là những chất nhận điện tử được sử dụng nhiều nhất [26,32-35]. Trong các báo cáo, 34% sử dụng PTFE làm lớp điện ma sát, trong khi tỷ lệ phần trăm của PDMS và FEP lần lượt là 22% và 18%. Các vật liệu khác, chẳng hạn như polyvinylidene fluoride (PVDF), polyolefin, polystyrene (PS), nitrocellulose, graphene, acrylic và polyvinyl alcohol (PVA) cũng đã được sử dụng trong các nghiên cứu khác nhau [36-39].





Hình 1.6. Tỷ lệ (%) của chất nhận (A) và chất cho (B) điện tử.

Đối với vật liệu cho điện tử (Hình 1.6B) đơn cử như Al, Cu, da và nylon được sử dụng nhiều nhất và tỷ lệ lần lượt là 26%, 20%, 10% và 8%. Ngoài ra, PET, acrylics (PMMA), polyurethane (PU), cellulose (nanofibril, gỗ và giấy), carbon đen/carbon nanotubes (2:1), graphene, PVA, cũng được sử dụng làm chất cho điện tử [17,40-44].

Điện cực là một thành phần quan trọng của TENG vì cảm ứng tĩnh điện xảy ra trong chúng. Việc sử dụng các điện cực có đặc tính điện kém, ví dụ, có độ linh động của hạt mang điện thấp và mật độ hạt mang điện tự do thấp, dẫn đến tổn thất đáng kể năng lượng điện trong vật liệu và do đó làm giảm hiệu suất của TENG. Các yêu cầu chính đối với các điện cực bao gồm độ ổn định về mặt cơ học và nhiệt, hiệu quả về mặt chi phí, tính linh hoạt, độ nhám tự nhiên và khả năng chịu được các điều kiện khắc nghiệt của môi trường, khi sử dụng TENG trong nhà và ngoài trời.

### 1.2.1. Điện cực kim loại sử dụng trong TENG

Với các loại điện cực được sử dụng trong TENG, điện cực được làm bằng kim loại là đơn giản nhất. Điện cực kim loại, với tính dẫn điện cao và khả năng chống ăn mòn tốt, là một lựa chọn phổ biến cho các TENG. Bên cạnh các kim loại được liệt kê điển hình như nhôm, đồng, vàng, bạc được sử dụng rộng rãi, những oxide của kim loại dẫn điện như oxide thiếc indium (ITO) [45] hay hợp kim thép [46] cũng được xem xét trong việc chế tạo điện cực. Xu hướng sử dụng màng kim loại như vậy được lí giải là do hai vật liệu có ái lực điện tích càng khác nhau càng dễ ưa chuộng. Ưu điểm của điện cực kim loại bao gồm độ dẫn điện cao, tính ổn định cơ học, giúp duy trì hiệu suất và kéo dài tuổi thọ của TENG [47]. Đồng và nhôm, mặc dù dễ bị oxy hóa hơn, nhưng chi phí thấp và dễ gia công, khiến chúng phù hợp cho các ứng dụng quy mô lớn. Tuy nhiên, môi trường là một trong những vấn đề quan trọng để đảm bảo hoạt động ổn định của TENG. Ví dụ, sự ăn mòn kim loại xảy ra trong nước hoặc trong môi trường ẩm ướt. Ngoài ra, các điện cực gốc kim loại dễ bị oxy hóa trong điều kiện khắc nghiệt, điều này

có tác động đáng kể đến hiệu suất của TENG [48]. Một nhược điểm đáng kể khác là các màng kim loại thường không thể được sử dụng trong các thiết bị linh hoạt, vì các đặc tính cứng và giòn của chúng gây ra các vết nứt sau khi biến dạng nhiều lần [49].

### 1.2.2. Điện cực carbon sử dụng trong TENG

Các vật liệu carbon như ống nano carbon (CNT), sợi carbon, graphene và graphene oxide khử (rGO) có triển vọng sử dụng làm điện cực trong TENG. Chúng có tính di động cao của các hạt mang điện ( $106 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), độ dẫn điện cao ( $10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), tính chất cơ học tuyệt vời (modun đàn hồi khoảng 1 TPa) và độ ổn định môi trường [50]. Ống nano carbon cũng có những đặc tính tương tự, đồng thời còn có tính linh hoạt cao, giúp cải thiện tính ổn định và hiệu suất của TENG trong quá trình hoạt động [51]. Một ưu điểm nổi bật khác của điện cực carbon là khả năng điều chỉnh và cải thiện hiệu suất thông qua các quá trình biến đổi bề mặt hoặc chức năng hóa [52]. Ví dụ, việc phủ các lớp vật liệu polymer hoặc kim loại trên bề mặt carbon có thể tăng cường tính chất điện ma sát và khả năng tạo điện của TENG. Bên cạnh đó, khả năng chịu nhiệt tốt và kháng hóa chất của carbon giúp TENG duy trì hiệu suất trong môi trường khắc nghiệt. Tuy nhiên, các điện cực carbon có những nhược điểm như độ dẫn điện có thể giảm do sự kết tụ hoặc phân tán không đồng đều trong quá trình sản xuất. Các thách thức khác bao gồm việc kiểm soát cấu trúc và hình thái của carbon để tối ưu hóa hiệu suất của TENG. Để khắc phục, các phương pháp xử lý tiên tiến như chế tạo composite carbon hoặc sử dụng các kỹ thuật in 3D để tạo cấu trúc điện cực phức tạp đang được nghiên cứu và phát triển.

### 1.2.3. Điện cực polymer sử dụng trong TENG

Các vật liệu khác nhau được ứng dụng trong TENG được nghiên cứu mạnh mẽ nhằm cải thiện điện áp, dòng điện và công suất đầu ra. Nổi bật trong số đó là vật liệu polymer, với ưu điểm như nhẹ, dễ gia công, dễ định hình, độ bền, bề mặt có thể điều chỉnh và có tính kháng khuẩn, đã được sử dụng rộng rãi và sâu sắc trong nhiều lĩnh vực bao gồm kỹ thuật hóa học, nông nghiệp, y học, hàng không và du hành vũ trụ, vận tải, xây dựng. Vật liệu polymer có ý nghĩa đặc biệt kể từ khi polymer tổng hợp nhân tạo đầu tiên xuất hiện vào những năm 1830, nhờ các tính chất cơ học, hóa lý đặc biệt và các tính chất độc đáo khác so với kim loại cổ điển và vô cơ. Trong thập kỷ qua, các ứng dụng của polymer cho các thiết bị tạo năng lượng và lưu trữ năng lượng đã tăng theo cấp số nhân. Tiềm năng của polymer hoạt động như chất cách điện hoặc chất điện môi tạo cơ hội để pha trộn với các polymer khác khiến các đặc tính có thể điều chỉnh. Sự phát triển và sử

dụng polymer trong ngành năng lượng đã được tăng tốc và mở rộng rõ rệt trong những thập kỷ qua, do những tiến bộ chưa từng có trong một loạt cải tiến kỹ thuật về chuyển đổi năng lượng sang các nguồn năng lượng tái tạo đa dạng (năng lượng mặt trời, địa nhiệt, gió, thủy triều). Với khả năng phục hồi về trạng thái ban đầu, polymer đã được xem xét trong nhiều thiết bị chức năng khác nhau có đặc tính tự phục hồi, chẳng hạn như pin, siêu tụ điện và đa điện tử. Việc sử dụng polymer như một thành phần của điện cực trong TENG giúp tăng khả năng dẫn điện đồng thời tối ưu hoá quá trình chuyển đổi năng lượng từ ma sát. Điều này đã thúc đẩy việc sử dụng các hệ thống vật liệu polymer như một nền tảng mạnh mẽ để tạo ra năng lượng, phù hợp với các ứng dụng điện tử cấp thấp như cảm biến và thiết bị điện tử thu nhỏ. Bên cạnh đó, theo biểu đồ thống kê vật liệu được sử dụng trong TENG, phần lớn các vật liệu trong danh sách thuộc nhóm polymer, có tất cả các loại nhóm chức năng, chẳng hạn như flourine ( $-F$ ), nhóm cyano ( $-CN$ ), nhóm ester ( $-COOR$ ), nhóm axyl ( $-CON-$ ), carboxyl ( $-COOH$ ), và nitro ( $-NO_2$ ) là nhóm hút điện tử, và amidogen ( $-NH_2$ ), nhóm amit ( $-CONH$ ), oxhydroly ( $-OH$ ) và alkoxy ( $-OR$ ) là nhóm nhường điện tử. Tất cả các nhóm chức năng này có thể đóng vai trò chính trong việc truyền điện tích và thu điện tích trong quá trình điện khí hóa tiếp xúc bằng các cấu hình lai hoá orbital độc đáo của chúng.

Điện cực polymer thiên nhiên đang nhận được sự quan tâm lớn trong nghiên cứu và ứng dụng của TENG nhờ vào đặc tính bền vững, thân thiện với môi trường, và khả năng tái tạo. Các loại polymer thiên nhiên như cellulose, chitosan, silk fibroin, và gelatin được sử dụng rộng rãi do tính chất điện hóa đa dạng, khả năng phân hủy sinh học, và dễ dàng tương thích với các vật liệu khác trong TENG [53]. Cellulose được xem như một trong những polymer phổ biến nhất, mặc dù tính dẫn điện thấp nhưng khi được kết hợp với các chất dẫn điện như graphene hoặc ống nano carbon, nó có thể tạo ra điện cực linh hoạt với hiệu suất cao [54]. Nitrocellulose, một dẫn xuất của cellulose được nitrát hóa, là một polymer có tính chất độc đáo như khả năng tạo màng mỏng, độ dẻo, và khả năng dẫn điện thấp. Trong lĩnh vực TENG, nitrocellulose được nghiên cứu và ứng dụng nhờ vào khả năng ma sát điện tốt, nghĩa là khả năng tạo và tích trữ điện tích khi tiếp xúc hoặc ma sát với các vật liệu khác. Nitrocellulose có thể tạo ra các lớp màng mỏng linh hoạt, nhẹ và có bề mặt rộng, từ đó nâng cao hiệu suất thu nhận và chuyển đổi năng lượng cơ học thành năng lượng điện [51]. Một ưu điểm lớn của nitrocellulose là khả năng biến đổi bề mặt dễ dàng thông qua các quá trình xử lý hóa học, cho phép điều chỉnh các tính chất ma sát điện và tối ưu hóa hiệu suất của TENG. Điều này giúp nitrocellulose trở thành một lựa chọn tiềm năng trong việc chế tạo các TENG

linh hoạt và hiệu quả cao, đặc biệt trong các ứng dụng thu hoạch năng lượng từ các chuyển động nhỏ hoặc không đều [55]. Silk fibroin và gelatin cũng được nghiên cứu nhiều trong các ứng dụng TENG do đặc tính linh hoạt, khả năng hình thành màng mỏng, và khả năng cải thiện hiệu suất ma sát điện [56]. Các polymer này có thể được chế tạo thành các cấu trúc phức tạp như màng xấp hoặc nanofiber để tăng diện tích bề mặt, từ đó nâng cao khả năng thu nhận điện tích. Một ưu điểm lớn của polymer thiên nhiên là khả năng điều chỉnh tính chất bề mặt thông qua các quy trình xử lý đơn giản như cross-linking hoặc doping, giúp tối ưu hóa tính chất ma sát điện của điện cực [57]. Tuy nhiên, các điện cực polymer thiên nhiên thường có độ dẫn điện thấp hơn so với các vật liệu tổng hợp hoặc kim loại, làm hạn chế hiệu suất của TENG trong một số ứng dụng đòi hỏi độ dẫn điện cao. Ngoài ra, độ bền cơ học và khả năng chịu nước của các polymer thiên nhiên có thể bị ảnh hưởng bởi môi trường, gây ra sự suy giảm hiệu suất theo thời gian. Để khắc phục, các nghiên cứu đang tập trung vào việc biến tính polymer hoặc kết hợp với các vật liệu dẫn điện khác để cải thiện độ bền và hiệu suất của điện cực [58].

Nhiều polymer hút điện tử có khả năng uốn cong và thay đổi hình dạng mà không bị gãy, điều này giúp chúng phù hợp cho các ứng dụng cần sự biến dạng cơ học, như trong các thiết bị di động hoặc các bề mặt không phẳng. Các polymer này thường có khả năng chống thấm nước tốt, giúp bảo vệ các bề mặt điện cực khỏi sự xâm nhập của nước và độ ẩm, điều này quan trọng cho hiệu suất lâu dài của thiết bị. Độ phân cực và cường độ của điện tích phụ thuộc vào vật liệu. Điều này có thể là kết quả của một số yếu tố, chẳng hạn như điện khí hóa tiếp xúc, trong đó điện tích được truyền giữa hai vật liệu khi chúng tiếp xúc và cảm ứng tĩnh điện, trong đó điện tích được phân phối lại bên trong vật liệu do tác động của điện tích sự có mặt của điện trường ngoài. Do đó, các polymer có chứa flourine (F), chlorine (Cl), chẳng hạn như polytetrafluoroetylen (PTFE), fluorinated etylen propylene (FEP), polyvinylidene fluoride (PVDF), polyvinylchloride (PVC) luôn được sử dụng làm phần hút điện tử của TENG do lực hút điện tử mạnh của nguyên tố trong nhóm halogene.

PTFE là vật liệu có độ âm điện phổ biến nhất ở giai đoạn hiện nay và do đó đã được sử dụng trong phần lớn các trường hợp để chế tạo TENG. Tuy nhiên, bề mặt PTFE có độ trơn cao và khó kết dính với các vật liệu khác. Điều này làm cho việc chế tạo và kết nối các điện cực PTFE với các thành phần khác của TENG trở nên khó khăn. Yang và cộng sự đã báo cáo kết quả dựa trên màng PTFE hữu cơ để thu năng lượng âm thanh bằng bộ cộng hưởng Helmholtz, có thể được sử dụng như một micrô tự cấp nguồn để ghi lại giọng nói [59]. Kết quả thu được

điện áp mạch hở là 60,5 V và dòng điện ngắn mạch là 15,1  $\mu\text{A}$ , với mật độ công suất đầu ra tối đa là 60,2  $\text{mWm}^{-2}$ . Lý và cộng sự đã mô tả TENG giao diện rắn-lỏng (LSTENG) ( $8\text{cm} \times 10\text{cm}$ ) hiệu suất cao với hình dạng một chiếc phao để chuyển đổi năng lượng xanh tần số thấp [60]. Sản phẩm được làm bằng màng PTFE và điện cực kim loại (Ag), nhẹ, chi phí thấp, ổn định về mặt vật lý/hóa học và bền về mặt cơ học trong không gian kín trong đại dương. Khi LSTENG di chuyển lên xuống trong nước, dòng điện ngắn mạch ( $I_{sc}$ ), điện tích truyền ( $Q_{sc}$ ) và điện áp mạch hở ( $V_{oc}$ ) bên ngoài có thể đạt tới 40  $\mu\text{A}$ , 1000 nC và 400 V tương ứng, có thể thắp sáng gần 100 đèn LED.

PVC là loại nhựa polymer tổng hợp được sản xuất rộng rãi thứ ba trên thế giới. PVC có độ kết tinh thấp và độ trong suốt tốt. Hàm lượng chloride cao của polymer tạo ra ưu điểm về khả năng chống cháy, nhiệt độ lệch nhiệt hợp lý, tính chất điện tốt và khả năng kháng hóa chất tốt. Vật liệu TENG được chế tạo bằng PVC và chất hóa dẻo gốc adipate (độ dày 500  $\mu\text{m}$ ) cải thiện độ trong suốt (lên đến 91% ở bước sóng 550 nm) và khả năng co giãn (250%) của PVC cứng. Khi lượng chất hóa dẻo trong PVC-gel tăng lên, PVC-gel không chỉ thể hiện hằng số điện môi được cải thiện cao (cao hơn 90–300 lần so với PVC) mà còn có trạng thái điện áp âm cao (âm hơn perfluoroalkoxy, PFA) góp phần vào hiệu suất TENG nâng cao [61]. Tuy nhiên, các nghiên cứu liên quan đến PVC như một điện cực của TENG dựa trên vật liệu ma sát còn hạn chế. Thêm vào đó, để duy trì hiệu suất đầu ra cao của TENG dựa trên gel PVC với khả năng co giãn và khả năng bám dính cao, việc tích hợp một điện cực có khả năng co giãn cao và nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay đổi điện trở điện cực đối với đầu ra TENG là điều cần thiết. Nghiên cứu liên quan đến PVC như một điện cực của TENG dựa trên vật liệu ma sát còn hạn chế. Việc trong phân tử có nhiều nguyên tử chlorine có xu hướng tách ra dưới tác động của nhiệt trong quá trình xử lý, nhiệt và ánh sáng trong quá trình sử dụng cuối cùng ở thành phẩm, tạo ra sự đổi màu và giòn. Qiang li, Kai Wang và các cộng sự đã cải thiện hiệu suất đầu ra của TENG bằng sử dụng màng nhựa PA, PVC và PE phổ biến nhất làm lớp điện ma sát. Bằng cách bằng cách mạ vàng mặt sau của màng nhựa làm điện cực dẫn điện, điện áp hở mạch và dòng điện ngắn mạch của PA-PVC-TENG có thể lần lượt đạt 35,7 V và 5,85  $\mu\text{A}$  và mật độ công suất đầu ra tối đa là 152,6  $\text{mW/m}^2$ . Điện áp hở mạch và dòng điện ngắn mạch của PA-PE-TENG lần lượt là 27,3 V và 4,71  $\mu\text{A}$ , mật độ công suất đầu ra tối đa là 98,2  $\text{mW/m}^2$ . Điện áp hở mạch và dòng điện ngắn mạch của PVC-PE-TENG có thể lần lượt đạt 14,8 V và 2,45  $\mu\text{A}$  và mật độ công suất đầu ra tối đa là 22,5  $\text{mW/m}^2$ . Kết quả chỉ ra rằng hiệu suất đầu ra của PA-PVC-TENG là



cao nhất khi sử dụng màng nhựa PA và PVC làm vật liệu điện ma sát. Ở tần số 5 Hz, điện áp mạch hở là 35,7 V, dòng điện ngắn mạch là 5,85  $\mu\text{A}$  và mật độ công suất đầu ra tối đa là 152,6  $\text{mW}/\text{m}^2$  [62]. Ở Việt Nam, hướng nghiên cứu về phát điện dựa trên hiệu ứng ma sát điện hầu như chưa có nhiều công bố. Năm 2021, Phan Hải cùng cộng sự cũng bắt đầu có những nghiên cứu thăm dò về TENG được công bố trên một số tạp chí trong nước. Theo đó, nhằm gia tăng diện tích tiếp xúc cục bộ giữa PVC và nhôm, màng PVC cấu thành bởi các sợi nano được chế tạo bằng công nghệ electrospinning để lắng đọng vật liệu PVC có cấu trúc dạng sợi nano lên bề mặt lá nhôm. Khảo sát tín hiệu đầu ra của thiết bị cho kết quả với hiệu điện thế 5,7V cùng dòng điện 0,4  $\mu\text{A}$  ở ngoại lực 2N. Lực tác động càng cao thì tín hiệu điện đầu ra càng lớn, cụ thể, thiết bị cho tín hiệu đầu ra là 31,7V và 6,2  $\mu\text{A}$  ở điều kiện ngoại lực 10N [63].

PVDF có những lợi ích như: tính cơ học và hóa học mạnh mẽ, hằng số điện môi tốt, khả năng chống ăn mòn, kháng mài mòn tốt và độ linh hoạt cao, điều này làm cho nó trở thành vật liệu phù hợp cho các thiết bị TENG [64,65]. Ở nhiệt độ môi trường, pha tinh thể ổn định nhất của PVDF là pha  $\alpha$ , với các chuỗi  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$  ở dạng trans-gauche ( $\text{TG}^+\text{TG}^-$ ) tạo nên pha  $\alpha$ , và các mô men lưỡng cực đối diện của chúng tạo ra mô men lưỡng cực tổng hợp bằng không [66]. Do đó, trong quá trình tiếp xúc và tách rời của TENG, sự tạo ra điện tích bề mặt có thể bị giảm. Sự gia tăng tổn thất điện môi do các mô men lưỡng cực không thẳng hàng có thể làm giảm hiệu suất tĩnh điện. Ngược lại, pha  $\beta$ , có cấu trúc tinh thể hơn với cấu trúc zigzag trans-planar (TTTT), có mô men lưỡng cực tổng hợp tăng lên. Nhiều kỹ thuật, bao gồm cả điện cực hóa và xử lý nhiệt đã được nghiên cứu để chuyển đổi từ pha tinh thể  $\alpha$  sang pha  $\beta$ . Để cải thiện pha tinh thể  $\beta$  và tính chất điện môi, các nhà nghiên cứu đã xem xét các nanocomposite chứa các chất dẫn, bán dẫn và cách điện [65]. Đối với vật liệu tĩnh điện, hằng số điện môi rất quan trọng để nâng cao hiệu suất tĩnh điện, và điều này có thể được cải thiện bằng cách thêm các phụ gia điện môi, thay đổi cấu trúc hoặc tăng cường phân cực như phân cực lưỡng cực đối với PVDF hoặc các polymer cảm ứng điện khác. Thêm vào đó, các vật liệu 2D với lớp cấu trúc tinh thể cực mỏng được sử dụng như các chất độn để nâng cao tính chất điện môi của PVDF. Hiệu suất đầu ra của TENG được cải thiện nhờ việc tối đa hóa điện tích bề mặt mà cấu trúc siêu mỏng, tỷ lệ bề mặt trên thể tích cao của vật liệu 2D cung cấp. Các báo cáo gần đây về TENGs dựa trên PVDF và các co-polymer của nó đã đề cập đến vật liệu 2D như các chất độn để cải thiện hiệu suất đầu ra. Tuy nhiên, có rất ít báo cáo về ảnh hưởng của tỷ lệ phần trăm khối lượng của chất độn thêm vào nền PVDF [66]. Bởi vì lượng chất

độ cũng đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao hiệu suất đầu ra của thiết bị, điều này đã thúc đẩy công việc nghiên cứu hiện tại. Chen và các cộng sự đã tạo ra các hỗn hợp PVDF/PS (polystyrene) bằng phương pháp trộn mô-men xoắn và electrospinning để tạo màng PVDF/PS. Màng này được sử dụng trong TENG và cho thấy hiệu suất đầu ra cao hơn đáng kể so với TENG làm từ PVDF nguyên chất, với dòng điện ngắn mạch, điện áp hở mạch và điện tích chuyển giao tăng lần lượt gấp 2,27, 2,88 và 3,15 lần. Ngoài ra, màng PVDF/PS còn được đề xuất sử dụng làm lớp lọc cho khẩu trang, đạt hiệu quả lọc tốt hơn so với vải không dệt trong khẩu trang thương mại, lọc tới 95% các hạt không khí có kích thước từ 0,3 đến 10  $\mu\text{m}$ . Sau khi mất điện tích, màng PVDF/PS có thể được nạp lại qua ma sát để duy trì hiệu suất lọc [67].

Trong TENG, các polymer nhường điện tử (ma sát dương) đóng vai trò quan trọng trong việc tạo ra điện tích thông qua sự ma sát và tiếp xúc giữa các bề mặt. Các polymer này khi tiếp xúc với các vật liệu ma sát âm, tạo ra sự phân tách điện tích và tạo ra điện áp. Để tối ưu hóa hiệu suất của TENG, việc lựa chọn vật liệu cho điện cực dương là rất quan trọng. Các loại polymer được sử dụng có những đặc điểm chung là khả năng tạo điện tích dương, dễ dàng chế tạo và đa dạng ứng dụng. Những nhân tố tiềm năng đã và đang được các nhà khoa học chú ý tới có thể kể đến như polymethyl methacrylate (PMMA), polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl alcohol (PVA)...

PMMA là một loại nhựa nhiệt dẻo trong suốt, và nó được sử dụng rộng rãi để thay thế cho thủy tinh vô cơ, bởi vì nó có độ bền va đập cao, nhẹ, chống vỡ. Các thuộc tính nổi bật bao gồm kháng thời tiết và chống trầy xước. Sự có mặt của nhóm methyl liền kề ( $\text{CH}_3$ ) trong cấu trúc polymer ngăn không cho nó kết chặt chẽ theo kiểu tinh thể. PMMA có độ cứng và độ bền tốt, điều này có thể làm cho nó trở thành một lựa chọn tốt trong các ứng dụng cần tính cơ học cao. Tuy nhiên, khi chịu lực ma sát liên tục hoặc áp lực cao, bề mặt PMMA có thể vỡ, nứt dễ dàng hơn so với các loại polymer khác. Thêm vào đó, dưới sự tác động của UV, quá trình phân huỷ PMMA sẽ xảy ra làm giảm tuổi thọ và hiệu suất của điện cực. Một trong những yếu tố khác làm giảm độ ứng dụng của PMMA trong TENG đó là PMMA có thể hấp thụ hơi nước, khiến đặc tính cơ lý và cơ học bị thay đổi, ảnh hưởng đến tính chất điện môi trong môi trường ẩm ướt [68,69]. Để khắc phục vấn đề trên, đã có những nghiên cứu tập trung vào gia cố cơ học, sửa đổi hoá học nhằm cải thiện các đặc tính của PMMA. Gang và các cộng sự giới thiệu một composite polymethyl methacrylate (PMMA) chứa  $\text{TiO}_2$  hình hoa như một vật liệu tinh điện tích cực để tạo ra một thiết bị tạo điện tĩnh (TENG) có hiệu

suất xuất sắc. Khi kết hợp với polydimethylsiloxane (PDMS), thiết bị TENG PDMS/PMMA-TiO<sub>2</sub> hình hoa tạo ra điện áp 1200 V, dòng điện 139 mA/m<sup>2</sup> và công suất đầu ra 34,85 W/m<sup>2</sup>, vượt trội hơn nhiều so với thiết bị sử dụng PMMA nguyên chất, với điện áp 620 V, dòng điện 78 mA/m<sup>2</sup> và công suất đầu ra 13,89 W/m<sup>2</sup>, trong cùng điều kiện hoạt động. Hiệu suất của TENG phụ thuộc nhiều vào lượng TiO<sub>2</sub> trong composite PMMA, với tỷ lệ khối lượng tối ưu là 40%. Thiết bị TENG có thể cấp điện cho 600 đèn LED, một máy tính bỏ túi và một màn hình số, đồng thời được ứng dụng trong việc lắng đọng điện phân các lớp oxide tự cấp nguồn [70].

PVA là một trong những vật liệu sinh học polymer được sử dụng rộng rãi, chi phí sản xuất thấp, khả năng phân hủy sinh học, khả năng gia công và khả năng hòa tan trong nước tốt, là một trong những polymer đóng vai trò quan trọng trong công nghệ TENG. Với ưu điểm độc đáo là khả năng kết dính và đông đặc, PVA được kết hợp với các loại polymer khác nhằm tạo ra các vật liệu polymer blend có độ bền cao hơn giúp sinh ra ma sát điện tốt hơn. Nhóm nghiên cứu của Đại học bang Sao Paulo (Brazil) đã kết hợp sợi tơ Silk Fibroin với màng PVA để chế tạo vật liệu ma sát điện bằng phương pháp ngâm tẩm giúp hiệu suất tổng thể của thiết bị được cải thiện với điện áp đầu ra 172 V và dòng điện ngắn mạch 8,5  $\mu$ A, cho phép các ứng dụng trực tiếp như điều khiển các thiết bị điện tử nhỏ (máy tính điện tử) và mảng 56 đèn LED [71]. Mặt khác, độ bền kém trong môi trường ẩm ướt và nhạy cảm với nhiệt độ cao khiến PVA mất tính cơ học đồng thời làm giảm độ bền của thiết bị.

Điểm nổi bật của TENG là có thể sử dụng đa dạng các loại vật liệu polymer theo từng mục đích. Polyhexamethylene guanidine (PHMG) là một loại polymer kháng khuẩn mới, kháng nấm rộng, có khả năng kháng vi khuẩn rất mạnh, thân thiện với môi trường đồng thời có thể ức chế hiệu quả sự hình thành của màng sinh học của vi khuẩn [72]. Nghiên cứu về khả năng kháng khuẩn của PHMG đã được triển khai rộng rãi, các nhà khoa học đã chỉ ra rằng, PHMG có thể sử dụng cho các cơ sở y tế và trong gia đình như một chất khử trùng không mùi, không màu, không gây ăn mòn và an toàn [73]. Để phát triển các tác nhân kháng khuẩn mới, PHMG có thể tạo thành hợp chất với các hợp chất hữu cơ/vô cơ khác, chẳng hạn như sự kết hợp giữa PHMG và polyethylene mạch thẳng tỷ trọng thấp (LLDPE) trong sản xuất bao bì kháng khuẩn *S.aureus* [74]. Gần đây, ứng dụng của PHMG đã mở rộng sang các lĩnh vực khác như nhựa kháng khuẩn, vải kháng khuẩn, và khăn ướt khử trùng, băng gạc kháng khuẩn, nước súc miệng, và nhỏ mắt [75], [76]. Với những tính chất nổi bật như không bị thất thoát ở nhiệt độ

thấp, đặc tính hoá lý được giữ ở 120°C, khả năng tương thích sinh học đã mở ra sự đa dạng trong ứng dụng của PHMG. Ngoài ra, lớp phủ/màng mỏng làm từ PHMG có ưu điểm về tính chống mài mòn và khả năng chống oxy hoá, vì vậy PHMG có thể tạo ra lớp phủ mỏng trên các bề mặt điện cực. Thêm nữa, PHMG có cấu trúc hóa học đặc trưng với các nhóm guanidine có khả năng tạo ra các ion dương và do đó PHMG rất có tiềm năng làm điện cực dương cho TENG. Tuy nhiên, tính tới thời điểm này, chưa có tài liệu nào nghiên cứu ứng dụng PHMG làm vật liệu điện cực cho TENG.

### 1.3. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC

- **Phương pháp đổ khuôn (mold casting):** là một kỹ thuật phổ biến để tạo ra các sản phẩm với hình dạng và kích thước chính xác. Đây là quy trình mà nguyên liệu lỏng hoặc nhão được đổ vào một khuôn để đông cứng hoặc khô, tạo thành sản phẩm cuối cùng. Phương pháp này mang tới những lợi ích như hiệu quả chi phí, phù hợp để tạo ra các chi tiết có cấu trúc phức tạp mà các phương pháp gia công khác có thể gặp khó khăn, phù hợp với quy trình sản xuất hàng loạt, giúp tối ưu hóa hiệu quả sản xuất và đồng nhất chất lượng sản phẩm. Tuy nhiên phương pháp này có những điểm hạn chế như độ chính xác không cao, giới hạn về kích thước và nguyên liệu sử dụng.

- **Phương pháp in 3D:** Công nghệ in 3D là quá trình chế tạo mẫu từ mô hình số hóa được thực hiện tự động thông qua máy in 3D. Để tạo ra vật thể, trước tiên cần sử dụng phần mềm thiết kế vật thể ba chiều với hình dạng, kích thước, cấu trúc bên trong rồi chuyển sang dữ liệu định dạng bằng phần mềm cắt lớp vật thể. Công nghệ in 3D cho thấy những ưu điểm nổi bật như khả năng tùy biến, đơn giản, dễ thích ứng, rẻ, nhanh, hiệu quả, bền vững và chính xác có thể chế tạo được những cấu trúc phức tạp, đa dạng về vật liệu, đặc biệt là các vật liệu nhựa, cũng như hiệu suất sử dụng vật liệu lớn. Công nghệ in 3D có thể khắc phục được đáng kể những khó khăn trong thiết kế các cấu trúc 3D TENG phức tạp mà các phương pháp chế tạo truyền thống vướng phải. Tuy nhiên, một trong những hạn chế lớn nhất của phương pháp này là sự giới hạn về vật liệu, khi không phải tất cả các loại vật liệu đều có thể được sử dụng để in, và các vật liệu đặc biệt thường có chi phí cao. Ngoài ra, sản phẩm in 3D đôi khi không đạt được độ bền, độ chính xác và chất lượng bề mặt như các phương pháp sản xuất truyền thống, điều này đặc biệt quan trọng đối với các ứng dụng yêu cầu cao về cơ học hoặc thẩm mỹ. Thời gian in 3D cũng khá chậm, đặc biệt đối với các vật thể lớn hoặc chi tiết phức tạp, làm giảm hiệu quả khi cần sản xuất nhanh chóng. Chi phí đầu tư cho các máy

in 3D công nghiệp chất lượng cao cũng rất lớn, khiến cho việc ứng dụng rộng rãi trở nên khó khăn.

- **Phương pháp electrospinning:** là phương pháp tạo sợi mảnh và màng mỏng bằng cách phun dung dịch polymer qua tác động của điện trường. Nguyên lý hoạt động bao gồm chuẩn bị dung dịch polymer, tạo điện trường giữa đầu phun và điện cực thu, kéo dài dung dịch thành sợi mảnh, và thu sợi để tạo lớp màng. Phương pháp electrospinning có nhiều ưu điểm nổi bật, đặc biệt trong việc tạo ra các sợi nanofiber có đường kính rất nhỏ, từ vài chục nanomet đến vài micromet, giúp tăng diện tích bề mặt riêng, lý tưởng cho các ứng dụng như màng lọc, cảm biến, và thiết bị y sinh. Phương pháp này có khả năng áp dụng cho nhiều loại polymer khác nhau, bao gồm polymer tự nhiên, tổng hợp, và composite, mở rộng phạm vi ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Electrospinning cho phép kiểm soát tốt hình thái và cấu trúc sợi bằng cách điều chỉnh các tham số như điện áp, tốc độ bơm, khoảng cách giữa đầu phun và collector, nồng độ polymer, và loại dung môi. Đây là quy trình liên tục và hiệu quả cao, phù hợp cho sản xuất công nghiệp với khả năng tạo ra các cấu trúc đa lớp, đáp ứng nhu cầu về tính năng đặc biệt như màng lọc đa chức năng, vật liệu cách nhiệt, hoặc hệ thống phân phối thuốc. Nhờ những ưu điểm này, electrospinning trở thành một phương pháp linh hoạt và mạnh mẽ, tạo ra các vật liệu nanofiber với tính chất vượt trội, đáp ứng yêu cầu của nhiều ứng dụng công nghiệp và nghiên cứu khoa học. Công nghệ này nổi bật với khả năng tạo sợi có đường kính cực nhỏ và cấu trúc xốp, phù hợp cho nhiều ứng dụng như y sinh, lọc không khí và nước, và năng lượng. Các cấu trúc TENG tạo ra bởi công nghệ electrospinning có thể mặc được, có diện tích bề mặt lớn, nhẹ, xốp, mềm dẻo, bền cơ học, từ đó cung cấp diện tích tiếp xúc lớn cũng như bền chắc trong quá trình hoạt động cơ sát tạo điện năng. Tuy nhiên, nó cũng có nhược điểm như chi phí thiết bị cao và khó khăn trong việc sản xuất khối lượng lớn với tính đồng đều cao.

- **Phương pháp lắng đọng (drop casting):** là một phương pháp phổ biến và đơn giản để tạo màng mỏng trên bề mặt chất nền bằng cách nhỏ dung dịch chứa vật liệu cần lắng đọng. Quá trình thực hiện bao gồm các bước chính: chuẩn bị dung dịch với vật liệu hòa tan trong dung môi, nhỏ một lượng dung dịch xác định lên bề mặt chất nền (như thủy tinh, silicon, hoặc polymer), và để dung môi bay hơi tự nhiên hoặc gia nhiệt nhẹ để đẩy nhanh quá trình. Khi dung môi bay hơi, vật liệu sẽ kết tủa lại và hình thành màng mỏng trên bề mặt. Ưu điểm là đơn giản, không cần thiết bị phức tạp, dễ thực hiện với nhiều loại vật liệu. Tuy nhiên, phương pháp này khó kiểm soát độ dày và độ đồng đều của màng, dễ dẫn đến

màng không đồng nhất do dung môi bay hơi không đều. Drop cast thường được dùng trong nghiên cứu và chế tạo màng polymer, điện tử hữu cơ, và các cảm biến. Phương pháp này giúp tạo màng từ các vật liệu polymer, chất bán dẫn hữu cơ, hoặc các hợp chất lai, đóng vai trò quan trọng trong thử nghiệm và phát triển vật liệu mới trước khi áp dụng các kỹ thuật chế tạo phức tạp hơn.

Những vấn đề cơ bản trong lĩnh vực nghiên cứu bao gồm cơ chế hoạt động, hiện trạng nghiên cứu và tính khả thi, phân loại và đặc điểm công nghệ, lựa chọn và chuẩn bị vật liệu, phương pháp tích hợp và thiết kế kết cấu, các phương pháp cải thiện tính chất điện và khám phá những ứng dụng đầy hứa hẹn. Từ những phân tích trên cho thấy polymer đang là vật liệu hàng đầu để gia tăng hiệu suất và độ bền sử dụng trong TENG nên em lựa chọn thực hiện đề tài “**Nghiên cứu chế tạo điện cực polymer và khảo sát tính chất của chúng**”.

## Chương 2: THỰC NGHIỆM

### 2.1. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

#### 2.1.1. Nguyên vật liệu, hoá chất

- Polyvinylidene fluoride (PVDF):  $(C_2H_2F_2)_n$  99,5%,  $M_w = 10000000$ , xuất xứ Trung Quốc.
- Polyvinylchloride (PVC):  $C_2H_3Cl$  99,8%,  $M_w = 230000$  xuất xứ Trung Quốc.
- Poly(methyl methacrylate) (PMMA):  $(C_5O_2H_8)_n$  99%,  $M_w = 120000$ , hãng Sigma (Hoa Kỳ).
- Nitrocellulose (NC):  $(C_6H_9(NO_2)O_5)_n$ , DS  $\sim 2,5$ ;  $d = 1,23 \text{ g/cm}^3$ , xuất xứ Hoa Kỳ.
- Guanidine hydrochloride (GHC):  $CH_5N_3HCl$  99,5% hãng Sigma (Hoa Kỳ).
- Hexamethylene diamine (HMDA):  $C_6H_{16}N_2$  99% hãng Sigma (Hoa Kỳ).
- Glutaraldehyde (GA):  $C_5H_8O_2$  50% hãng Macklin (Trung Quốc).
- Polyvinyl alcohol (PVA):  $(C_2H_4O)_n$  99%,  $t_{nc} = 230^\circ C$ ,  $M_w = 70000$ , hãng Sigma (Hoa Kỳ).
- N,N-Dimethylformamide (DMF):  $C_3H_7NO$  99,8% hãng Sigma (Hoa Kỳ).
- Tetrahydrofuran (THF):  $C_4H_8O$  99,9% hãng Sigma (Hoa Kỳ).
- Acetone:  $CH_3COCH_3$  99,5% hãng Sigma (Hoa Kỳ).
- Tấm Teflon PTFE, FEP, miếng nhựa Acrylic, lá đồng: các vật liệu có cùng độ dày 0,03 mm; kích thước 10 x 10  $cm^2$ , hãng Macklin (Trung Quốc).

#### 2.1.2. Dụng cụ và thiết bị

- Dụng cụ: cốc, ống đong, pipet, thìa, khuấy từ, đĩa thủy tinh, bình định mức, đĩa petri, khuôn silicone.
- Hệ thống đèn LED: hãng Nichia, dòng 5x0D, loại 5mm, I = 6,1 ~ 22 cd.
- Máy khuấy cơ IKA® - WERKE, máy khuấy từ gắn sensor nhiệt DIAB.
- Thiết bị phun electrospinning và thiết bị in 3D.
- Dao động ký LeCroy Wave Surfer.

### 2.2. THỰC NGHIỆM

#### 2.2.1. Chế tạo điện cực âm

Màng polymer PVC/PVDF được chế tạo từ hỗn hợp PVC và PVDF với các tỷ lệ khối lượng (trình bày tại Bảng 2.1) trong hỗn hợp dung môi gồm THF, DMF và acetone với tỷ lệ thể tích là 3:2:1 (tỷ lệ 1g polymer/20mL dung môi). Quá trình hoà tan được diễn ra trong thời gian 2 giờ và ở nhiệt độ 30°C.

Bảng 2.1. Kí hiệu, tỷ lệ thành phần polymer PVC và PVDF

Kí hiệu mẫu	PVDF	PVC.2/ PVDF.8	PVC.5/ PVDF.5	PVC.8/ PVDF.2	PVC
PVC:PVDF	0:100	20:80	50:50	80:20	100:0

Phương pháp đổ khuôn: Dung dịch được đúc khuôn vào khuôn silicone 10x10 cm<sup>2</sup> và sấy khô ở nhiệt độ 50-60°C trong 24 giờ.

Phương pháp phun electrospinning: Màng polymer được chế tạo bằng phương pháp electrospinning với khoảng cách giữa kim phun và bộ thu là 16 cm, tốc độ bơm dung dịch là 10 mL/giờ và thực hiện ở nhiệt độ phòng.

### 2.2.2. Chế tạo điện cực dương

#### \* Chế tạo màng polymer blend NC/PMMA

PMMA và NC được hòa tan riêng trong DMF ở 60°C trong 2 giờ, tạo dung dịch 0,3%. Sau đó, các mẫu NC và PMMA được trộn với các tỷ lệ khối lượng khác nhau 0:100; 20:80; 50:50; 80:20; 100:0 (Bảng 2.2), hỗn hợp tiếp tục khuấy thêm 1 giờ. Dung dịch tiếp tục được đổ vào khuôn silicone (10x10 cm<sup>2</sup>) và sấy khô ở 60°C.

Bảng 2.2. Kí hiệu, tỷ lệ thành phần polymer NC và PMMA

Kí hiệu mẫu	PMMA	NC.2/ PMMA.8	NC.5/ PMMA.5	NC.8/ PMMA.2	NC
Tỷ lệ NC:PMMA	0:100	20:80	50:50	80:20	100:0

#### \*Chế tạo màng polymer blend PHMG-GA/PVA

Cân chính xác 14,77 g HMDA và 12,37 g GHC, sau đó cho vào bình cầu 3 cổ. Hỗn hợp được khuấy đều bằng máy khuấy cơ, bắt đầu ở 125°C trong 1 giờ. Tiếp theo, nhiệt độ được tăng lên 160°C và duy trì trong 4 giờ, trước khi tăng lên 180°C và giữ trong 1 giờ, sau đó, hỗn hợp được làm mát ở 60°C. Ở nhiệt độ 60°C, một lượng xác định GA được thêm vào dung dịch PHMG và hỗn hợp được khuấy liên tục trong 2 giờ để tạo thành PHMG-GA. Để chuẩn bị hỗn hợp PHMG-GA-PVA, PVA được hòa tan trong nước cất hai lần, với nồng độ 5%, thông qua quá trình khuấy ở nhiệt độ khoảng 90°C. Sau đó, dung dịch PHMG-GA và dung dịch PVA được phối trộn theo các tỷ lệ thể tích khác nhau là 0:1; 1:1, 4:1, 8:1 và 1:0 (Bảng 2.3), quá trình khuấy diễn ra trong 1 giờ.

Bảng 2.3. Kí hiệu, tỷ lệ thành phần polymer PHMG-GA và PVA

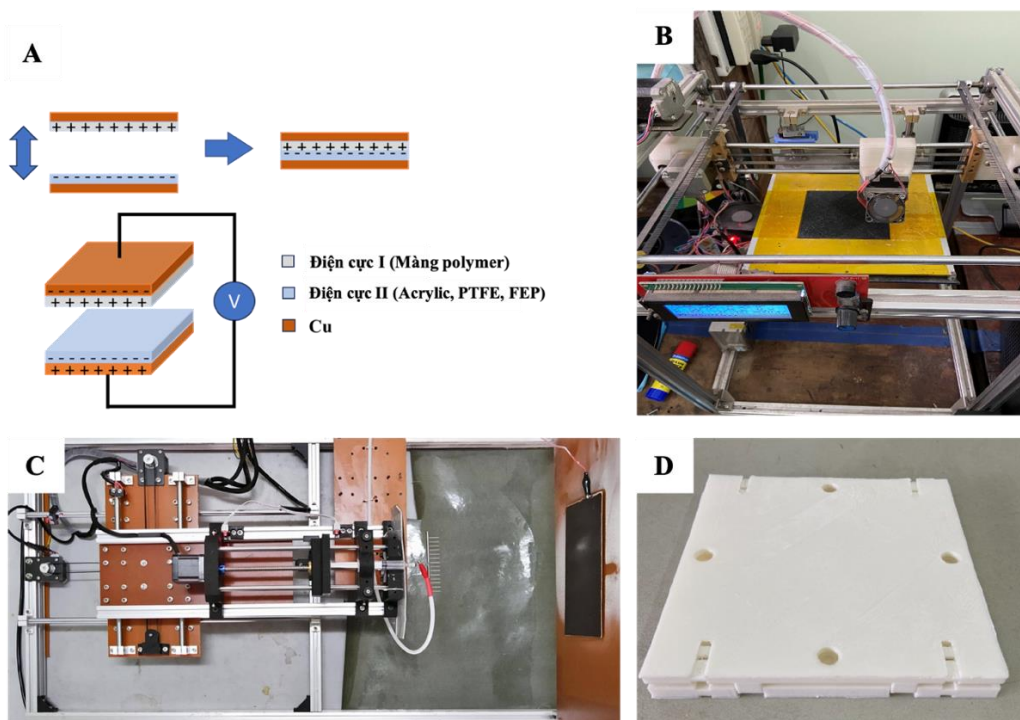
Kí hiệu mẫu	PVA	PHMG- GA.1/PVA.1	PHMG- GA.4/PVA.1	PHMG- GA.8/PVA.1	PHMG- GA
Tỷ lệ PHMG- GA:PVA	0:1	1:1	4:1	8:1	1:0



Màng polymer blend PHMG-GA/PVA được tạo bằng phương pháp in 3D. Quy trình tạo màng được mô tả như sau: Điện cực TENG có kích thước 10x10 cm<sup>2</sup> được in bằng máy in 3D tùy chỉnh trên miếng Cu với tốc độ in 20 mm/phút, chiều rộng đường in 0,6 mm, độ dày lớp in là 0,2 mm và nhiệt độ bàn in là 80°C. Quy trình in bao gồm lần in đầu tiên và lần in trở lại với độ phủ 100% được thực hiện bằng cách vẽ trực tiếp các đường chéo liên tục gần nhau. Sau khi in, các điện cực được sấy khô ở nhiệt độ 120°C trong 24 giờ.

### 2.2.3. Thiết kế thiết bị TENG

Trong nghiên cứu này, một TENG đã được chế tạo bằng cách sử dụng chế độ tiếp xúc – tách ngang hai điện cực (cơ chế nhấp nhả). Đầu tiên, lá Cu mỏng đóng vai trò là điện cực thu dòng được cắt thành hình vuông có kích thước 10x10 cm<sup>2</sup>. Tiếp theo, các vật liệu điện cực được phủ lên đế Cu, trong đó màng polymer blend PVDF/PVC làm điện cực âm; màng polymer blend NC/PMMA và PHMG-GA/PVC làm điện cực dương. Ở điện cực còn lại, các vật liệu điện cực acrylic hoặc PTFE (hoặc FEP) được phủ lên tấm Cu khác với vai trò lần lượt là lớp điện ma sát dương và âm. Vật liệu điện cực được chế tạo theo các phương pháp đã nêu trong mục 1.3 từ các thiết bị được thiết kế và lắp ráp tại phòng thí nghiệm – Phòng Kỹ thuật điện-điện tử (Hình 2.1). Cặp điện cực thu được được áp dụng với lực tiếp xúc có cùng độ lớn với tần số thay đổi.



Hình 2.1: (A) Minh họa chế độ tiếp xúc của TENG; (B) Thiết bị in 3D; (C) Thiết bị phun electrospinning; (D) Thiết bị TENG nhấp - nhả.

## 2.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

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

Phương pháp phổ hồng ngoại dùng để định tính và định lượng các nhóm đặc trưng trong vật liệu, xác định các tương tác giữa các thành phần trong vật liệu và là cơ sở xác định cấu trúc của vật liệu. Phương pháp phổ hồng ngoại là phương pháp được dùng phổ biến trong hóa học, nó cung cấp thông tin về cấu trúc phân tử nhanh, không đòi hỏi các phương pháp tính toán phức tạp. Phương pháp này đo trực tiếp sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại của vật liệu theo bước sóng. Các vùng hấp thụ phổ hồng ngoại sẽ cung cấp thông tin về thành phần và cấu trúc phân tử của vật liệu nghiên cứu. Phương pháp đo phổ hồng ngoại dựa trên nguyên tắc hấp thụ chọn lọc bức xạ hồng ngoại của phân tử, do tần số dao động tự nhiên của các liên kết trong phân tử bằng tần số dao động của bức xạ tới và gây nên sự biến thiên momen lưỡng cực (dipolemoment) của chúng. Độ phân cực của liên kết càng lớn thì hấp thụ năng lượng càng mạnh. Những liên kết không phân cực, đối xứng như:  $N\equiv N$ ,  $O=O$ ,  $CH_4$ ,  $C=C$  ở  $C_2H_4$ , ... không hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Phương pháp đo phổ hồng ngoại là phương pháp không phá hủy mẫu, có phạm vi ứng dụng rộng rãi, vận hành ở điều kiện khí quyển bình thường và có khả năng cung cấp thông tin chi tiết về cấu trúc phân tử đặc biệt là các hợp chất hữu cơ.

Phân tích phổ hồng ngoại theo dõi sự biến đổi hóa học được thực hiện trên thiết bị FTIR Nicolet iS10 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ được quét ở vùng  $400\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ , độ phân giải  $8\text{ cm}^{-1}$ , số lần quét 32 lần.

### 2.3.2. Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

- Nguyên lý của phương pháp: Khi tăng nhiệt độ dần lên các quá trình hoá lý sẽ xảy ra như bay hơi nước và các chất thấp phân tử làm khối lượng của vật liệu giảm dần. Sau đó đến một nhiệt độ nào đó các quá trình hóa học (như phản ứng oxy hoá, cắt mạch, phân huỷ...) xảy ra làm khối lượng vật liệu thay đổi.

- Căn cứ vào giản đồ/biểu đồ ghi mức độ và tốc độ tổn hao khối lượng có thể biết được quá trình phân huỷ nhiệt của vật liệu. Bằng phương pháp phân tích này, có thể đánh giá khả năng ổn định nhiệt của vật liệu.

- Phép phân tích được tiến hành trên thiết bị NETZSCH TG 209F1 Libra (Đức) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### 2.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM)

Là công cụ để quan sát vi cấu trúc bề mặt và bên trong vật liệu với độ phóng đại và độ phân giải lớn gấp hàng nghìn lần so với kính hiển vi quang học thông thường. Độ phóng đại của thiết bị FE-SEM có thể đạt đến 100.000 lần, độ phân

giải khoảng vài trăm angstrom đến vài nanomet. Ngoài ra, ảnh FE-SEM còn cho biết độ sâu trường ảnh lớn hơn so với kính hiển vi quang học. Một ưu điểm nữa của phương pháp FE-SEM là không đòi hỏi khâu chuẩn bị mẫu quá phức tạp, có thể thu được những bức ảnh rõ nét.

Hình thái bề mặt các mẫu màng được chụp trên thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ. Mẫu được phủ Pt trước khi ghi ảnh để tăng độ phân giải của ảnh.

### **2.3.4. Phương pháp phân tích cơ lý**

#### *2.3.4.1. Phương pháp đo độ bền va đập*

Mẫu thử nghiệm được thiết kế bằng cách phủ trực tiếp màng polymer lên bề mặt tấm đồng. Một quả cầu nặng 2 kg được đặt ở độ cao quy định theo tiêu chuẩn ASTM D2794 so với mẫu cần kiểm tra. Quả cầu được thả rơi tự do và sau đó quan sát sự thay đổi trên bề mặt vật liệu sau va chạm để đánh giá. Quá trình này được lặp lại 5 lần. Mẫu vật được kiểm tra độ bền va đập bằng thiết bị Erichsen 304 ASO (Đức) theo tiêu chuẩn ISO 6272-1 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

#### *2.3.4.2. Phương pháp đo độ bền uốn*

Độ bền uốn được xác định bằng phép thử với một trục kích cỡ xác định, để đánh giá sự phù hợp với yêu cầu cụ thể hay bằng cách lặp lại quy trình dùng lần lượt với các trục nhỏ dần để xác định đường kính trục đầu tiên mà màng phủ bị rạn nứt và/hoặc tách khỏi nền. Độ bền uốn của vật liệu được khảo sát bằng thiết bị Elcometer 1500 với TCVN 2099:2013 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

#### *2.3.4.3. Phương pháp đo độ bền kéo đứt*

Tính chất cơ học của màng polyme blend được thể hiện bởi một số thông số như độ bền kéo đứt, độ dẫn dài khi đứt và mô đun đàn hồi và được xác định trên thiết bị đo cơ tính đa năng ZWICKZ2.5 ở nhiệt độ phòng với tốc độ kéo 50mm/phút theo tiêu chuẩn ASTM D638 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ.

### **2.3.5. Đo hiệu ứng ma sát - điện**

TENG là thiết bị chuyển đổi năng lượng cơ học thành điện năng dựa trên hiệu ứng ma sát điện và cảm ứng tĩnh điện. TENG được thiết kế gồm điện cực âm được xếp đối diện điện cực dương. Ở mặt còn lại của chúng là hai lớp đồng có vai trò là điện cực được nối với nhau bởi một mạch kín. Khi hai điện cực tiếp xúc với nhau dưới tác động của ngoại lực, hiệu điện thế giữa chúng sinh ra được

đo bằng thiết bị LeCroy Wave Surfer (Hình 2.2) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các giá trị hiển thị bao gồm:

$V_{\max}$ : Điện áp cực đại.

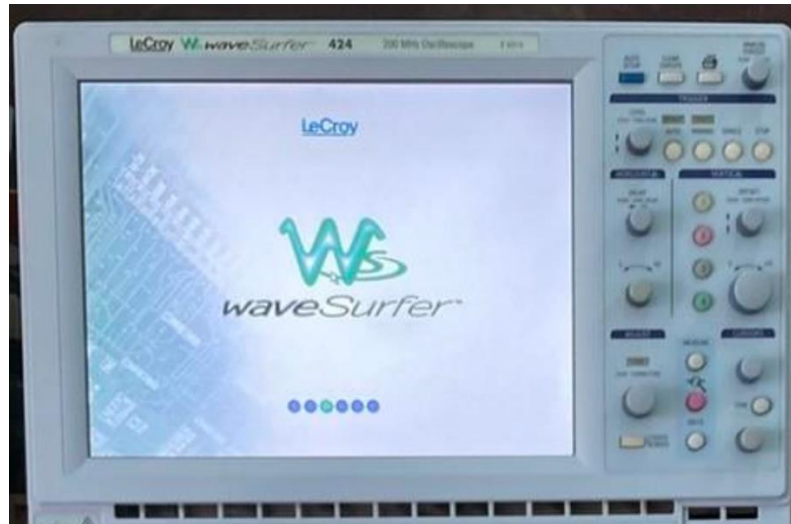
$V_{\min}$ : Điện áp cực tiểu.

$V_{p-p}$ : Điện áp đỉnh-đỉnh (peak-to-peak), là hiệu số giữa  $V_{\max}$  và  $V_{\min}$ .

$I_{\max}$ : dòng điện cực đại.

$I_{\min}$ : dòng điện cực tiểu

$I_{p-p}$ : Dòng điện đỉnh-đỉnh (peak-to-peak), là hiệu số giữa  $I_{\max}$  và  $I_{\min}$ .



Hình 2.2. Thiết bị LeCroy Wave Surfer.

Phương pháp kiểm tra hiệu suất điện sau mỗi chu kỳ trong TENG bao gồm việc thiết lập thí nghiệm đo lường các thông số điện như điện áp, dòng điện và mật độ công suất. TENG được đặt trong hệ thống tạo dao động liên tục, và các thông số được ghi lại sau mỗi số lượng chu kỳ nhất định (ví dụ: 1.000, 5.000 hoặc 10.000 chu kỳ). Hiệu suất còn lại được tính theo phần trăm giá trị hiện tại so với giá trị ban đầu, giúp đánh giá sự suy giảm hiệu suất của TENG theo thời gian.. Phương pháp này cung cấp thông tin quan trọng để đánh giá sự ổn định và tuổi thọ của TENG, từ đó đưa ra những cải tiến về thiết kế hoặc vật liệu nếu cần.

Công thức tính hiệu suất điện áp còn lại sau  $n$  chu kỳ:

$$\eta_V = \frac{V_n}{V_0} \times 100$$

với  $\eta_V$ : hiệu suất điện áp

$V_n$ : điện áp đo được sau  $n$  chu kỳ (V)

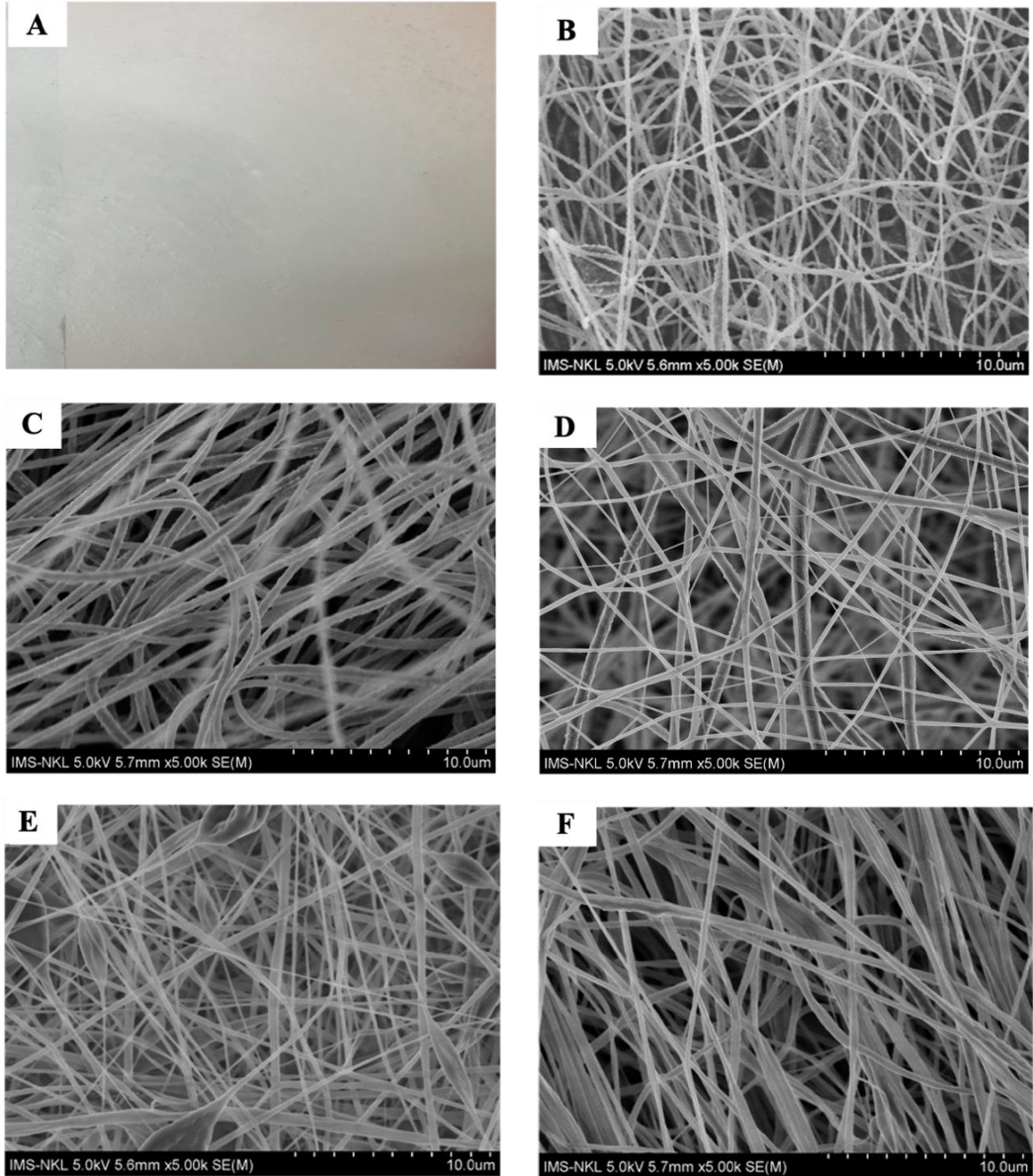
$V_0$ : điện áp ban đầu (ở chu kỳ đầu tiên) (V)

## Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. ĐIỆN CỰC ÂM DỰA TRÊN PVC KẾT HỢP PVDF

#### 3.1.1. Hình thái và đặc trưng cấu trúc

*\*Hình thái cấu trúc của màng polymer blend PVC/PVDF*



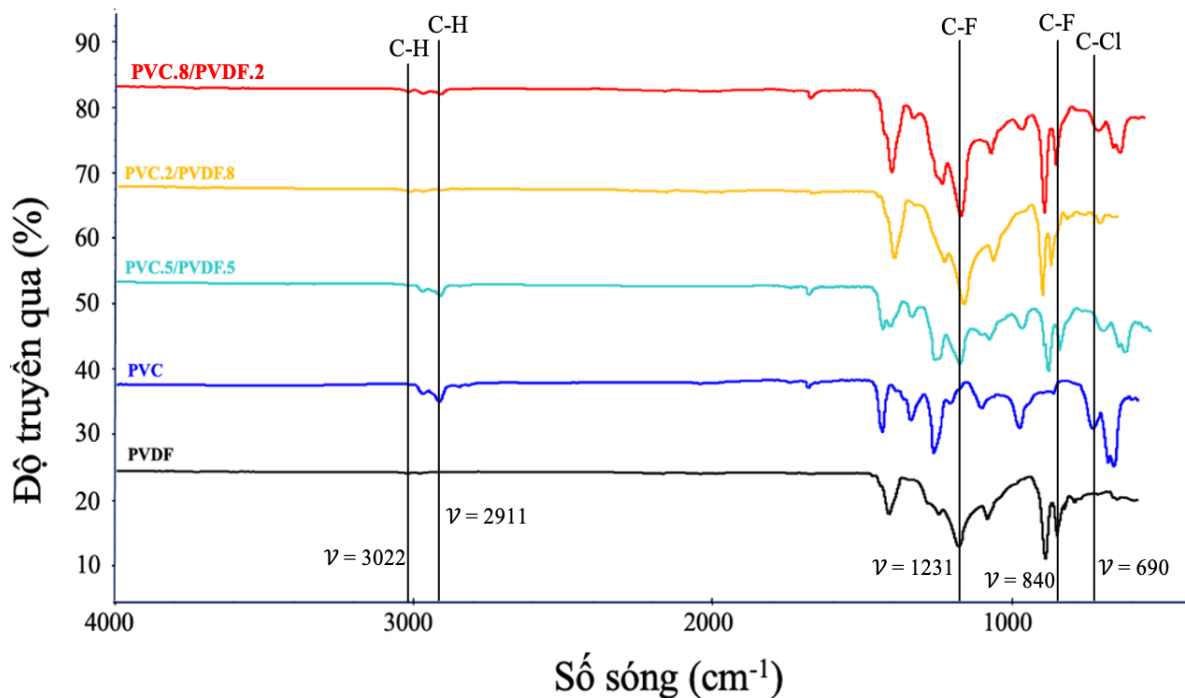
Hình 3.1. (A). Ảnh màng PVC/PVDF electrospinning và hình thái cấu trúc của các màng polymer blend PVC/PVDF electrospinning (B). PVDF; (C) PVC.2/PVDF.8; (D) PVC.5/PVDF.5; (E) PVC.8/PVDF.2; (F) PVC.

Quan sát Hình 3.1 có thể thấy các màng PVC/PVDF có dạng sợi, là đặc trưng của các màng được chế tạo bằng phương pháp electrospinning. Đường kính của các sợi tương đối đồng đều đan xen nhau. Đối với màng PVDF có bề mặt nhám, kích thước sợi nhỏ, phân bố đồng đều do PVDF có độ nhớt dung dịch kéo sợi thấp [77],

tuy nhiên tại một số điểm trên ảnh FE-SEM của PVDF có xuất hiện những vị trí bị phình to, dài, tương tự với màng PVC.8/PVDF.2 có thể do quá trình phun, các sợi bị tắc nghẽn. Các sợi của màng PVC có kích thước lớn hơn màng PVDF, các sợi phân bố không đồng đều có thể do PVC có độ nhớt cao hơn [78]. Hình thái của mẫu PVC.5/PVDF.5 cho thấy một sự cân bằng tốt giữa độ đồng đều và độ xốp, với khả năng tương tác tốt giữa hai loại polymer, từ đó giúp tối ưu hóa các tính chất cơ học và dẫn điện.

#### \*Phổ hồng ngoại FT-IR

Hình 3.2 trình bày phổ hồng ngoại của các màng polymer blend PVC/PVDF với các tỷ lệ thành phần khác nhau. Từ phổ hồng ngoại của màng PVDF, có thể các dao động hoá trị đối xứng và bất đối xứng tại  $840\text{ cm}^{-1}$  và  $1231\text{ cm}^{-1}$  của liên kết C-F, đây cũng là tín hiệu phù hợp với pha  $\beta$  của PVDF [79], ngoài ra vân phổ  $3022\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết C-H trong nhóm  $\text{CH}_2$ . Tín hiệu phổ của PVC được thể hiện qua dao động hoá trị đặc trưng cho nhóm C-H trong nhóm  $\text{CH}_2$  ở số sóng  $2911\text{ cm}^{-1}$ ; dao động hoá trị của liên kết C-Cl xuất hiện tại  $690\text{ cm}^{-1}$ .



Hình 3.2. Phổ hồng ngoại của màng polymer blend PVC/PVDF.

#### \*Phân tích nhiệt (TGA)

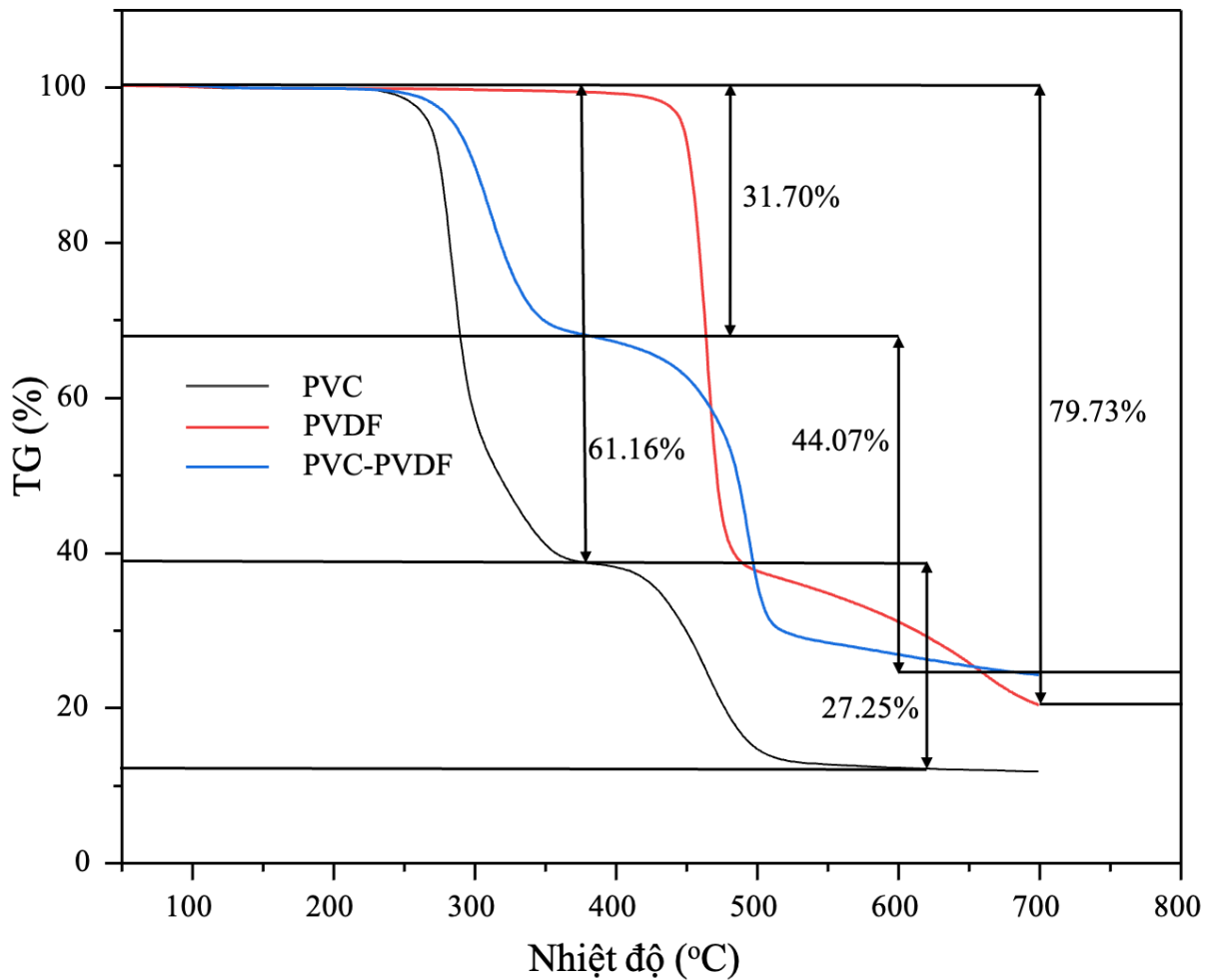
Kết quả phân tích TGA của các mẫu PVC, PVDF và màng blend PVC/PVDF cho thấy các đặc tính nhiệt đáng chú ý của từng loại vật liệu (Hình 3.3). Đối với PVC, quá trình phân hủy nhiệt diễn ra trong hai giai đoạn chính: giai đoạn đầu từ  $200^{\circ}\text{C}$  đến  $300^{\circ}\text{C}$ , với sự mất khối lượng khoảng 60-70%, chủ yếu do sự thoát khí HCl. Giai đoạn thứ hai diễn ra từ  $400^{\circ}\text{C}$  đến  $500^{\circ}\text{C}$ , với phần trăm mất khối lượng khoảng 20-30%, liên quan đến sự phân hủy của khung polymer carbon còn lại. Ngược lại, PVDF

chỉ có một giai đoạn phân hủy từ 420°C đến 500°C, với sự mất khối lượng đáng kể khoảng 90-95%, cho thấy độ ổn định nhiệt cao hơn so với PVC.

Màng blend PVC/PVDF thể hiện một đặc tính nhiệt kết hợp của cả hai polymer. Giai đoạn phân hủy đầu tiên bắt đầu từ 250°C đến 350°C, với phần trăm mất khối lượng khoảng 50-60%, cho thấy sự ổn định nhiệt đã được cải thiện so với PVC đơn lẻ nhờ sự có mặt của PVDF. Giai đoạn phân hủy thứ hai của blend bắt đầu từ 400°C đến 500°C, với sự mất khối lượng khoảng 30-40%, tương tự với PVDF nhưng xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn do ảnh hưởng của PVC. Kết quả này chứng tỏ rằng việc blend PVC với PVDF không chỉ cải thiện tính ổn định nhiệt so với PVC, mà còn duy trì các đặc tính phân hủy nhiệt đặc trưng của cả hai polymer, giúp mở rộng khả năng ứng dụng của màng blend trong các môi trường nhiệt độ cao hơn so với PVC đơn lẻ.

Bảng 3.1. Kết quả phân tích nhiệt của màng polymer blend PVC/PVDF

Nhiệt độ	0 – 400°C	400 – 500°C	500 – 600°C	>700°C
% $\Delta$ m tổn thất	61,16%	31,70%	44,07%	79,73%



Hình 3.3. Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của màng polymer blend PVC/PVDF.

### 3.1.2. Tính chất cơ học của màng polymer

Tính chất cơ học của màng polymer là một thông số quan trọng đánh giá độ bền, sự tương tác ảnh hưởng đến hiệu suất và ứng dụng của màng. Kết quả các tính chất cơ học của các màng polymer blend PVC/PVDF có độ dày 50  $\mu\text{m}$  được trình bày ở Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Tính chất cơ học của màng polymer blend PVC/PVDF

Kí hiệu	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bền uốn (mm)	Độ bền kéo đứt (MPa)	Mô đun đàn hồi (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
<b>PVDF</b>	120	2	18,56	722,33	2,8
<b>PVC.2/PVDF.8</b>	100	2	7,24	510,78	1,57
<b>PVC.5/PVDF.5</b>	95	2	7,41	475,82	7,22
<b>PVC.8/PVDF.2</b>	100	2	16,11	674,86	9,2
<b>PVC</b>	100	2	7,29	166,01	9,2



Từ Bảng 3.2 đã chỉ ra sự chênh lệch về độ bền va đập của các màng không quá đáng kể, màng PVDF có độ bền va đập cao nhất (120kg.cm), thể hiện khả năng chống chịu va đập vượt trội nhờ vào tính dẻo dai và độ bền cơ học tốt của PVDF. Đối với bốn màng còn lại, kết quả độ bền va đập thay đổi không đáng kể.

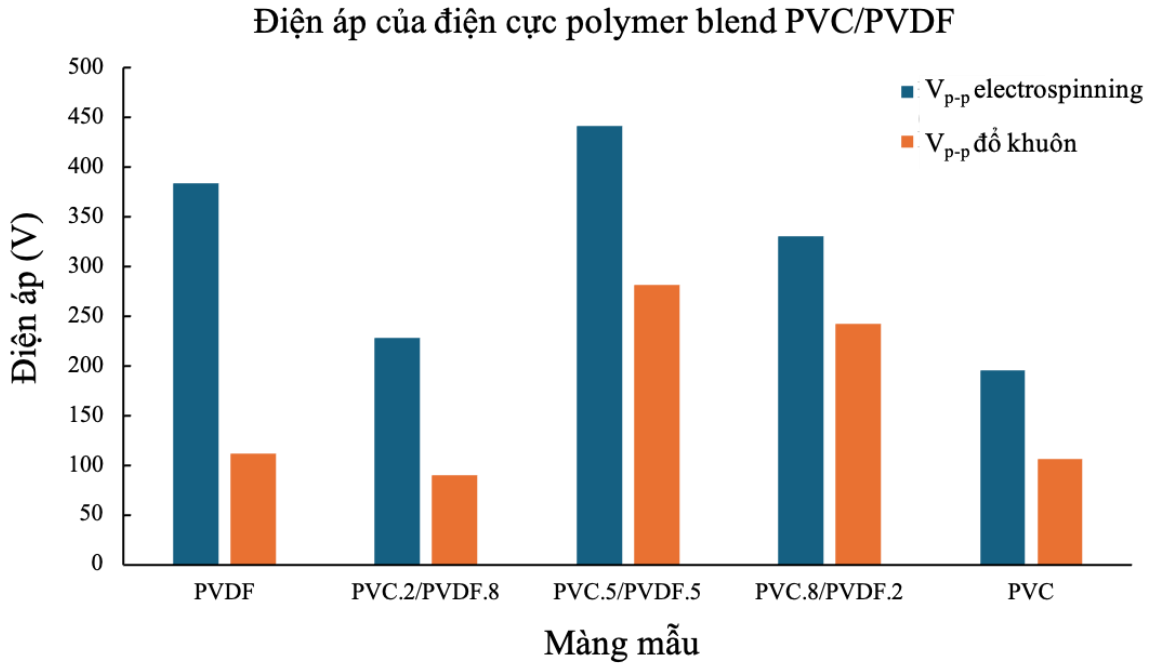
Độ bền uốn của màng phủ được xác định bằng cách đo khả năng chịu đựng của màng khi bị uốn cong mà không bị nứt hoặc gãy. Tuy nhiên năm mẫu chế tạo đều có kết quả độ uốn tương tự nhau, có thể thấy được sự pha trộn hai loại polymer này không làm ảnh hưởng đến độ bền vốn có ban đầu.

Độ bền kéo đứt là một tính chất rất quan trọng cần được đo khi đánh giá màng polymer sử dụng làm điện cực, đặc biệt nếu màng cần dán hoặc tiếp xúc với các bề mặt khác (như chất nền, điện cực khác), hoặc các lớp chức năng trong thiết bị. Có thể thấy màng PVDF có modun đàn hồi cao nhất (722,33 MPa). Điều này là do nhóm -CF<sub>2</sub>- có độ phân cực cao và sự hình thành lực Van der Waals mạnh giữa màng với bề mặt đồng [80]. Màng PVC có modun đàn hồi thấp nhất (166,01 MPa) do trong phân tử PVC có chứa các nhóm -Cl với tính phân cực yếu [81], ảnh hưởng này cũng tác động lên kết quả của các màng khác khi tỷ lệ PVC thay đổi. Màng polymer PVC.2/PVDF.8, với tỷ lệ chiếm ưu thế của PVDF, thể hiện độ bền kéo ở mức vừa phải do cấu trúc phân tử vững chắc và khả năng hình thành liên kết tinh thể của PVDF. Màng PVC.8/PVDF.2 với PVC chiếm ưu thế hơn trong cấu trúc. Tỷ lệ này cho phép màng duy trì độ bền kéo cao do sự hỗ trợ từ PVDF, vốn nổi bật với khả năng hình thành liên kết tinh thể và độ bền cơ học. PVC cung cấp tính ổn định và độ cứng cho màng, trong khi PVDF tăng cường khả năng chịu lực và độ dẻo dai.. Đối với màng PVC.5/PVDF.5, sự phân bố đồng đều giữa hai polymer không tận dụng được tối đa các đặc tính cơ lý của từng loại, dẫn đến độ bền kéo không đạt mức tối ưu.

### 3.1.3. Tính chất ma sát điện của điện cực polymer blend

Bảng 3.3. Điện áp của điện cực polymer blend PVC/PVDF electrospinning (E) và đồ khuôn (M)

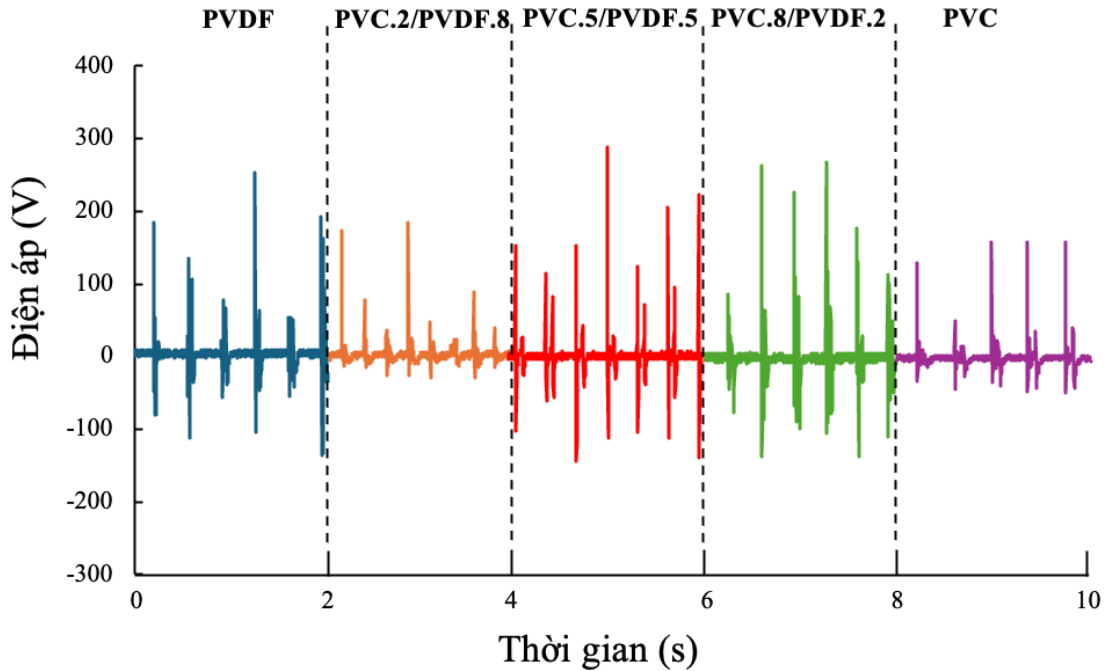
Kí hiệu mẫu	V <sub>max</sub> (V)		V <sub>min</sub> (V)		V <sub>p-p</sub> (V)	
	E	M	E	M	E	M
<b>PVDF</b>	256,0	92,0	-128,0	-20,0	384,0	112,0
<b>PVC.2/PVDF.8</b>	198,0	58,0	-30,0	-32,0	228,0	90,0
<b>PVC.5/PVDF.5</b>	294,0	186,0	-148,0	-76,0	442,0	262,0
<b>PVC.8/PVDF.2</b>	224,0	138,0	-106,0	-104,0	330,0	242,0
<b>PVC</b>	128,0	60,0	-68,0	-46,0	196,0	106,0



Hình 3.4. Biểu đồ điện áp của các điện cực polymer blend PVC/PVDF.

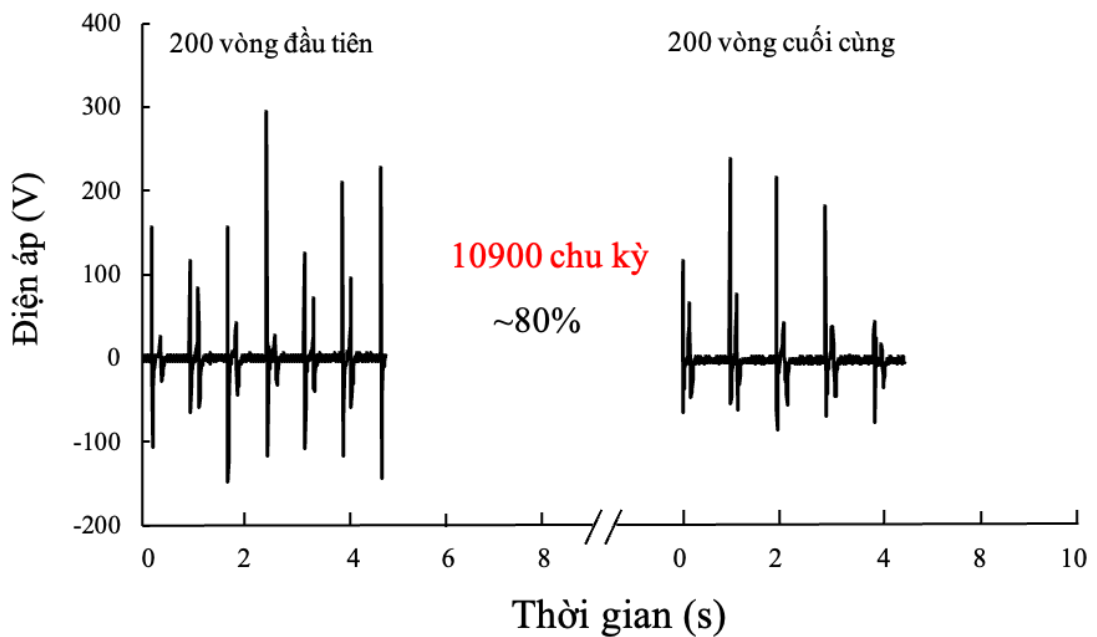
Điện áp của điện cực polymer blend thu được bằng cách sắp xếp tấm điện cực acrylic và các mẫu PVC/PVDF đối diện nhau. Với khả năng tạo ra các sợi nano có diện tích bề mặt lớn và cấu trúc xốp giúp tăng khả năng thu điện tích từ quá trình ma sát của vật liệu đã khiến phương pháp electrospinning được chú ý trong việc chế tạo điện cực cho TENG. Kết quả trên Bảng 3.3 chỉ ra rằng, điện cực PVC.5/PVDF.5 có giá trị điện áp cao nhất (442 V), tiếp theo đó là điện cực PVDF (384 V), hai giá trị này lần lượt gấp 2,83 và 2,46 lần so với báo cáo về điện cực PVDF/PS của Chen [67]. Tỷ lệ 50:50 mang lại sự cân bằng giữa PVC và PVDF, tối ưu hóa khả năng tạo ra điện tích. PVC và PVDF có thể tạo ra hiệu ứng ma sát điện tốt nhất khi kết hợp với nhau, vì PVC giúp giữ và lưu trữ điện tích, trong khi PVDF giúp tạo ra điện tích khi nó bị tác động.

Tuy nhiên, điện áp của các điện cực blend giảm mạnh khi sử dụng phương pháp đổ khuôn. Sự thay đổi này có thể lí giải là do quá trình đổ khuôn đã tạo ra các màng phẳng với bề mặt ít điện tích hơn và cấu trúc ít phức tạp, dẫn đến hiệu suất ma sát điện kém hơn. Điện cực PVDF có kết quả giảm nhiều nhất, có thể do tỷ lệ pha  $\beta$  (là pha có hoạt tính điện tích cao nhất) thấp hơn, kém định hướng, thêm vào đó, phương pháp phun có cấu trúc là các sợi xếp chồng lên nhau nên độ xốp và diện tích bề mặt riêng sẽ lớn hơn so với tạo màng bằng phương pháp đổ khuôn.



Hình 3.5. Điện áp đầu ra (OCV) của các điện cực polymer blend PVC/PVDF.

Đánh giá độ bền chu kỳ (cyclic durability test) của TENG được kiểm tra qua nhiều chu kỳ kích thích ở một tần số và lực cố định để đánh giá sự suy giảm hiệu suất theo thời gian. Từ những kết quả trên, màng PVC.5/PVDF.5 thể hiện được cấu trúc dạng sợi đồng đều, xốp, modun đàn hồi tốt, giá trị điện áp cao, vì vậy tôi lựa chọn màng PVC.5/PVDF.5 để đánh giá độ bền lặp bằng dao động va đập, từ đó đánh giá được hiệu suất của điện cực.



Hình 3.6. Tín hiệu TENG PVC.5/PVDF.5 suy giảm sau 10900 chu kỳ làm việc.

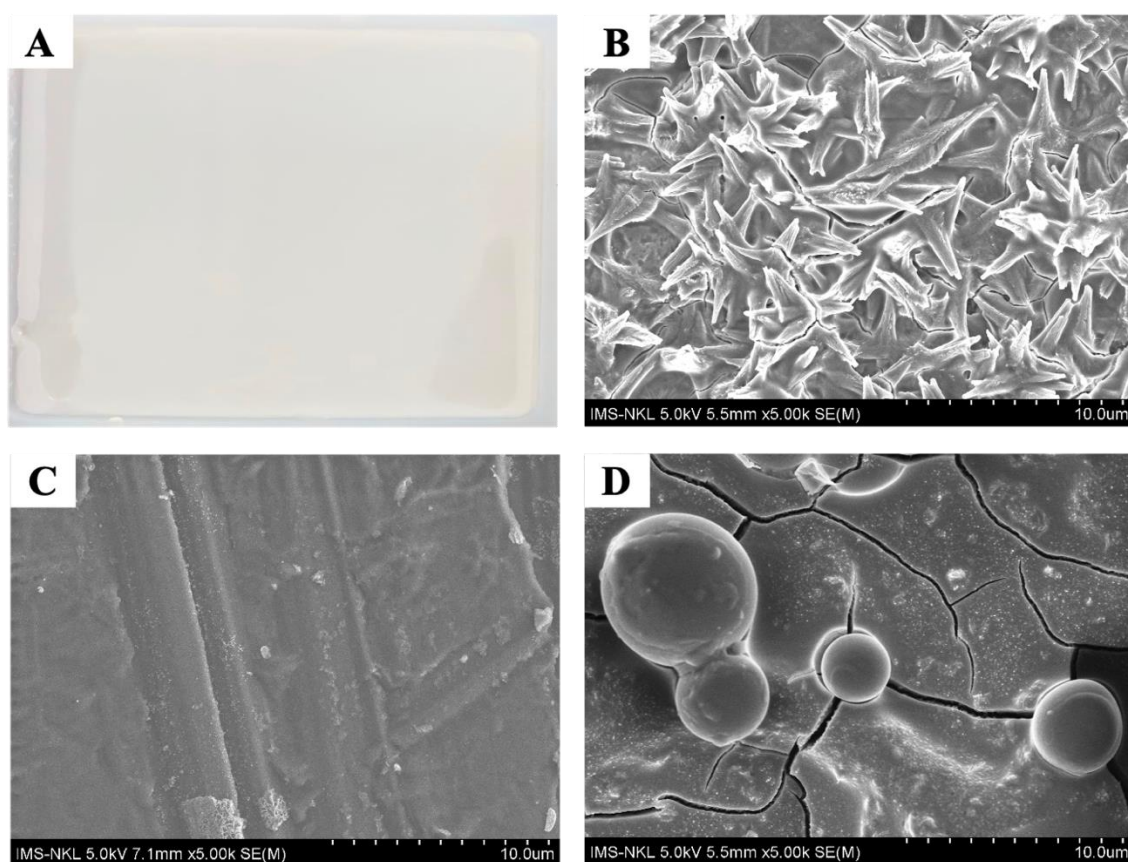
Thiết bị TENG PVC.5/PVDF.5 đã được kiểm tra độ bền sau 10900 chu kỳ làm việc với tần số va chạm 5 Hz. Giá trị điện áp hở mạch được đo trong 200 chu kỳ đầu tiên và 200 chu kỳ cuối cùng (Hình 3.6). Kết quả tính toán cho thấy giá trị điện áp còn lại khoảng 80% so với giá trị ban đầu, cho thấy vật liệu có khả năng chịu được sự mài mòn và giữ lại khả năng tích điện hiệu quả.

### 3.2. ĐIỆN CỰC DƯƠNG DỰA TRÊN POLYMER PMMA VÀ PHMG

#### 3.2.1. Hình thái và đặc trưng tính chất

##### \*Hình thái cấu trúc FE-SEM

- Màng polymer blend NC/PMMA

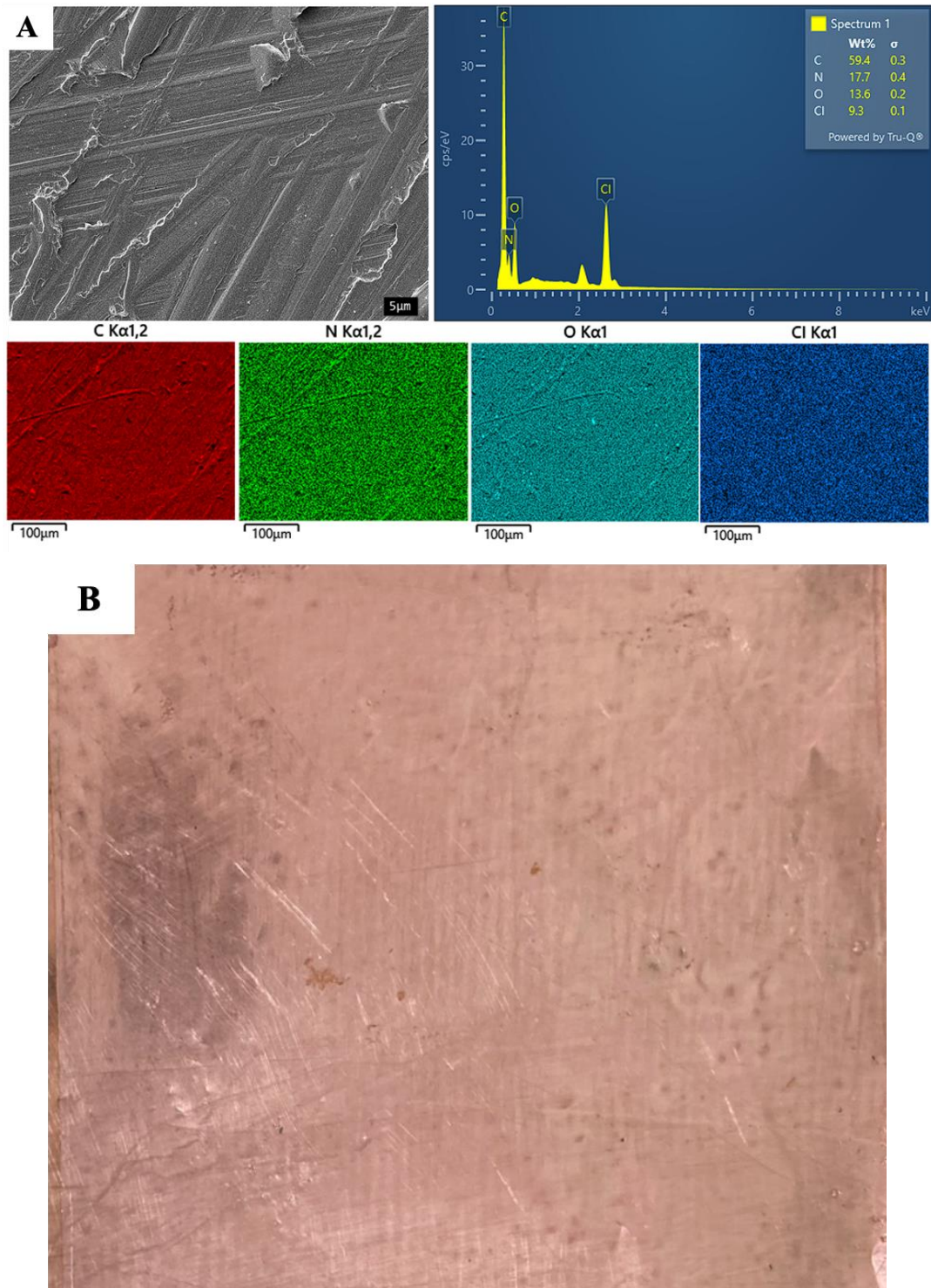


Hình 3.7. (A). Ảnh màng NC/PMMA và hình thái cấu trúc của các màng polymer blend các mẫu (B) NC; (C) PMMA; (D) NC.8/PMMA.2.

Hình thái của NC, PMMA và hỗn hợp NC/PMMA được phân tích qua các hình ảnh FE-SEM cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa ba hệ vật liệu này (Hình 3.7). NC có cấu trúc dạng hạt với các hình thái gai nhọn và đa diện, với kích thước hạt tương đối đồng đều, khoảng vài micromet, các hạt này có bề mặt thô ráp và không đồng nhất, tạo nên diện tích bề mặt lớn. Trong khi đó, PMMA có bề mặt tương đối nhẵn, phẳng, và đồng nhất với ít chi tiết nổi bật, cho thấy PMMA có đặc tính ổn định, ít kết tinh. Trong hỗn hợp NC/PMMA, có sự hiện diện rõ ràng của các cấu trúc hình cầu lớn hơn và mịn hơn, nằm trên một bề mặt có các vết nứt nhỏ. Mặc dù tỷ lệ PMMA thấp hơn, các hạt mịn có thể là do PMMA hoạt động như pha liên kết, cải thiện sự liên kết giữa

các hạt NC. Ngoài ra, bề mặt tổng thể có vẻ là sự kết hợp giữa bề mặt nhẵn của PMMA và các cấu trúc gai góc của NC, tạo ra một hệ vật liệu không đồng nhất nhưng có tính phân tán tốt. Ưu điểm của hệ này bao gồm sự cải thiện tính chất cơ học, diện tích bề mặt lớn và khả năng gia công tốt hơn.

- Màng polymer blend PHMG-GA/PVA



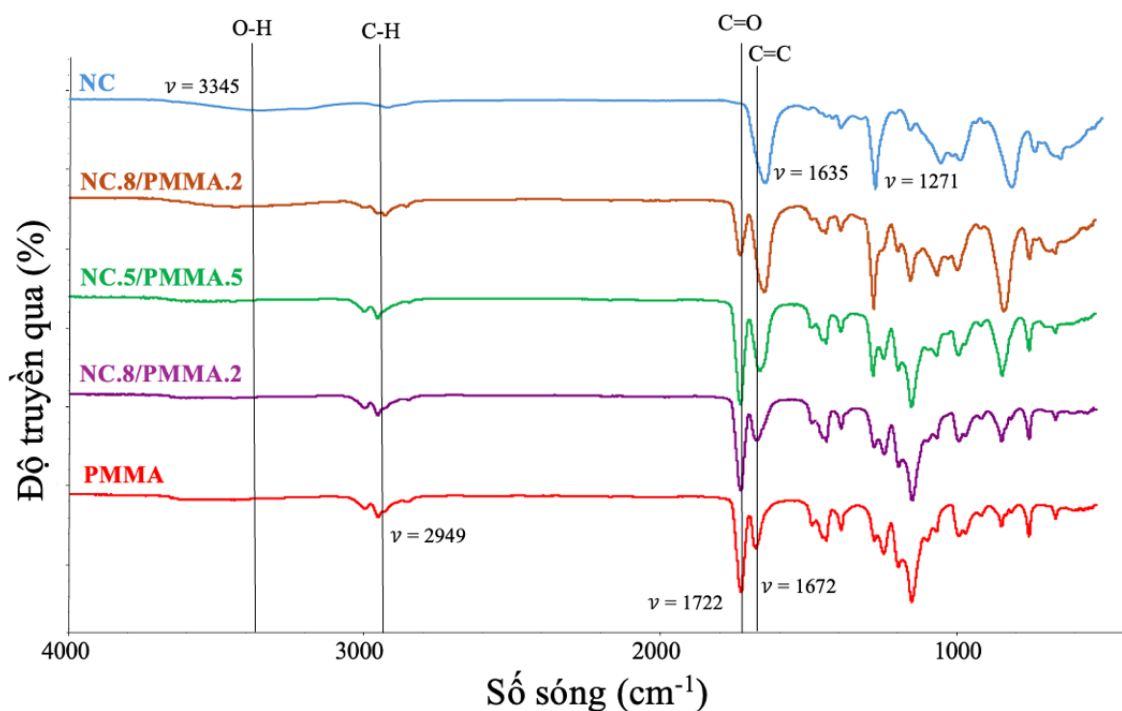
Hình 3.8. (A). Ảnh SEM, EDX và phân bố nguyên tố của bề mặt màng 3D PHMG-GA.8/PVA.1; (B). Ảnh PHMG-GA.8/PVA.1 in trên lá đồng.

Ảnh SEM, EDX và phân bố nguyên tố trong Hình 3.8 của vật liệu polymer in 3D bao gồm PHMG, chất liên kết chéo GA, và PVA cho thấy những đặc điểm đáng chú ý về cấu trúc và thành phần hóa học. Hình ảnh SEM cho thấy bề mặt màng khá mịn, các lớp in xếp chồng lên nhau, phản ánh quá trình in 3D với các lớp polymer được sắp xếp tuần tự. Kết quả EDX xác định sự hiện diện của các nguyên tố trong vật liệu, với các đỉnh phổ đặc trưng cho các nguyên tố thuộc PHMG (ví dụ: carbon, chlorine, nitrogen), GA (ví dụ: oxygen, carbon), và PVA (ví dụ: carbon, oxygen). Phân tích định lượng cho thấy tỷ lệ tương đối của các nguyên tố này, với hàm lượng carbon và oxygen cao hơn do tính chất polymer của các thành phần. Phân bố nguyên tố cung cấp cái nhìn chi tiết về sự phân bố không gian của các nguyên tố trong mẫu vật. Hình ảnh bản đồ hiển thị các khu vực mà mỗi nguyên tố tập trung, với mỗi màu đại diện cho một nguyên tố cụ thể. Chẳng hạn, carbon phân bố đồng đều do tất cả các thành phần đều chứa carbon, trong khi các khu vực giàu oxygen có thể là PVA hoặc GA. Sự hiện diện của nitrogen có thể chỉ ra các khu vực giàu PHMG.

#### **\*Phổ hồng ngoại IR**

##### *- Màng polymer blend NC/PMMA*

Hình 3.9 trình bày phổ FTIR của màng polymer blend NC/PMMA tại các tỷ lệ khối lượng NC/PMMA khác nhau. Phổ FTIR của màng NC nguyên chất (100:0) cho thấy các đỉnh hấp thụ ở  $3345\text{ cm}^{-1}$  và  $2927\text{ cm}^{-1}$ , tương ứng với dao động hoá trị của liên kết O-H và C=O. Các đỉnh hấp thụ nổi bật ở  $1635\text{ cm}^{-1}$  và  $1271\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hoá trị không đối xứng và đối xứng của nhóm  $-\text{NO}_2$ . Các đỉnh trong khoảng  $1200\text{ cm}^{-1}$  đến  $950\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho các dao động hoá trị C-O [82]. Đối với màng PMMA, các đỉnh hấp thụ tại  $1722\text{ cm}^{-1}$ ,  $2949\text{ cm}^{-1}$ ,  $1672\text{ cm}^{-1}$ , và  $1145\text{ cm}^{-1}$  lần lượt đặc trưng cho dao động của các liên kết C=O, C-H, C=C và dao động đối xứng của liên kết C-O-C [83].

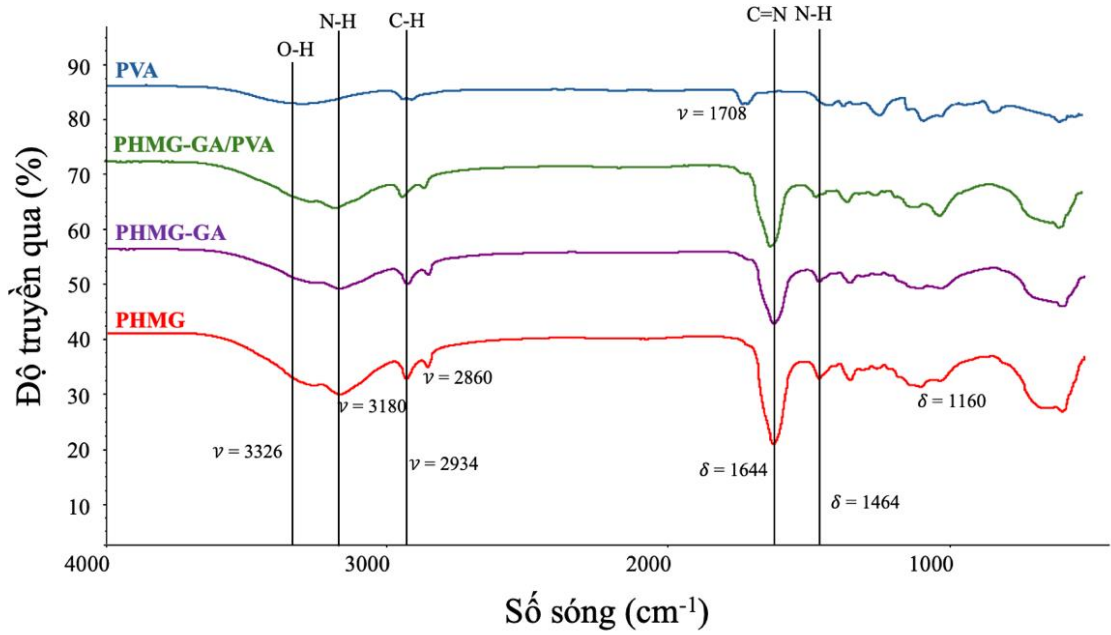


Hình 3.9. Phổ hồng ngoại của màng polymer blend NC/PMMA.

Đối với các màng NC/PMMA khác, phổ FTIR cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ đặc trưng của cả NC và PMMA. Tuy nhiên, có thể thấy rõ rằng đỉnh hấp thụ của nhóm  $-NO_2$  có sự dịch chuyển về phía số sóng cao hơn khi hàm lượng PMMA tăng lên. Đặc biệt, đỉnh hấp thụ của nhóm  $-NO_2$  ban đầu ở  $1635\text{ cm}^{-1}$  đã dịch chuyển lần lượt đến  $1645$ ,  $1654$ , và  $1663\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với tỷ lệ PMMA là 20%, 50%, và 80%, sự dịch chuyển này có thể do tương tác giữa các nhóm chức phân cực bao gồm nhóm nitro ( $-NO_2$ ) trong NC và nhóm ester ( $COO^-$ ) trong PMMA [84].

#### - Màng polymer blend PHMG-GA/PVA

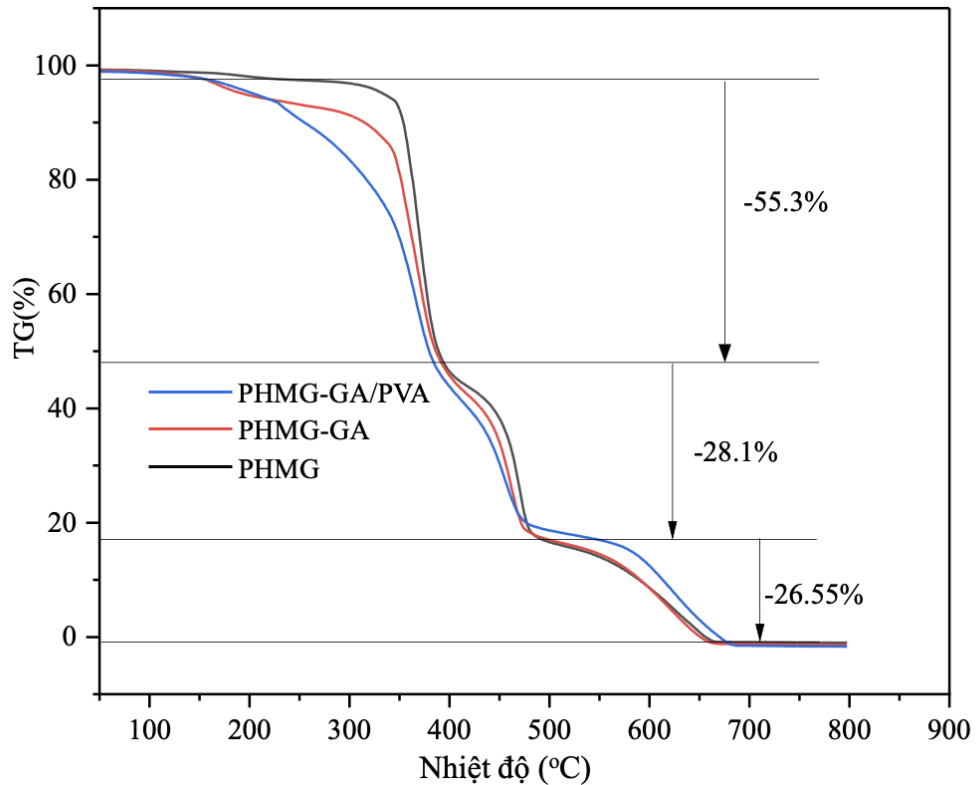
Phổ hồng ngoại của PHMG hiển thị các vân phổ ở  $3180\text{ cm}^{-1}$  và  $1464\text{ cm}^{-1}$ , tương ứng với dao động hoá trị và dao động biến dạng của nhóm amin bậc hai (N-H). Hai đỉnh hấp thụ tại  $2934\text{ cm}^{-1}$  và  $2860\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hoá trị không đối xứng và đối xứng của nhóm methylene. Vân phổ ở  $1644\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết imine ( $C=N$ ). Vân phổ ở  $1356\text{ cm}^{-1}$  là đặc trưng cho sự kéo dẫn của liên kết C-N trong nhóm amin bậc hai. Các vân phổ ở  $3326\text{ cm}^{-1}$  và  $1160\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động hoá trị và dao động biến dạng của liên kết hydroxyl (O-H). Phổ IR của màng PHMG/GA có đỉnh hấp thụ đặc trưng của GA tại  $1708\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết carbonyl ( $C=O$ ). Phổ IR của màng PHMG-GA/PVA hiển thị đỉnh hấp thụ đặc trưng của PVA tại  $3297\text{ cm}^{-1}$ , được liên kết với dao động hoá trị của nhóm hydroxyl (O-H).



Hình 3.10. Phổ hồng ngoại của màng polymer blend PHMG-GA/PVA.

**\*Phân tích nhiệt TGA**

- Màng polymer blend PHMG-GA/PVA



Hình 3.11. Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của màng polymer blend PHMG-GA/PVA.

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của màng polymer PHMG-GA/PVA cho thấy sự giảm khối lượng theo ba giai đoạn rõ rệt (Hình 3.11 và Bảng 3.4). Giai đoạn đầu tiên từ 0°C đến 400°C, màng mất 55,3% khối lượng do sự bay



hơi của nước và sự phân hủy các nhóm chức hữu cơ kém bền trong PVA và PHMG-GA. Tiếp theo, trong khoảng từ 400°C đến 500°C, màng tiếp tục giảm 28,1% khối lượng, chủ yếu do sự phân hủy mạnh mẽ của PVA và PHMG-GA, bao gồm sự phá vỡ các liên kết C-N và C=N, dẫn đến sự thoát ra của các khí chứa nitơ. Giai đoạn cuối cùng từ 550°C cho thấy sự giảm khối lượng 26,55%, tương ứng với sự phân hủy hoàn toàn các chuỗi carbon còn lại, chuyển đổi thành các sản phẩm khí như CO, CO<sub>2</sub>, và tro. Kết quả này phản ánh đặc tính phân hủy nhiệt của màng PHMG-GA/PVA, với sự giảm khối lượng lớn nhất trong giai đoạn đầu do sự bay hơi và phân hủy ban đầu, tiếp theo là phân hủy sâu hơn của các cấu trúc polymer, và cuối cùng là phân hủy hoàn toàn.

Bảng 3.4. Kết quả phân tích nhiệt của màng polymer blend PHMG-GA/PVA

Nhiệt độ	0°C - 400°C	400–500°C	> 500°C
% $\Delta$ m tổn thất	55,3	28,1	26,55

### 3.2.2. Tính chất cơ học của màng polymer

#### \* Màng polymer blend NC/PMMA

Các màng polymer blend NC/PMMA có độ dày khoảng 50  $\mu$ m được kiểm tra các tính chất cơ học. Từ Bảng 3.5 có thể thấy, màng NC.5/PMMA.5 có kết quả độ bền và độ uốn thấp nhất (80kg.cm và 3mm) do sự tương thích kém khi trộn hai loại polymer với nhau. Độ bền kéo đứt của màng NC nguyên chất cao hơn màng PMMA nguyên chất. Đối với các mẫu hỗn hợp NC/PMMA, độ bền kéo đứt giảm dần khi hàm lượng PMMA giảm từ 80% xuống 50% wt, sau đó tăng nhẹ khi hàm lượng PMMA đạt 20% wt. Xu hướng này tương tự như mô đun đàn hồi và độ giãn dài khi đứt của các mẫu hỗn hợp NC/PMMA.

Bảng 3.5. Tính chất cơ học của màng polymer blend NC/PMMA

Kí hiệu mẫu	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bền uốn (mm)	Độ bền kéo đứt		
			Độ bền kéo đứt (MPa)	Mô đun đàn hồi (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
PMMA	100	2	26,36	1481,69	10,63
NC.2/PMMA.8	100	2	7,03	1050,49	1,57
NC.5/PMMA.5	80	3	3,77	1025,83	0,38
NC.8/PMMA.2	110	2	31,36	1570,34	10,74
NC	110	1	44,52	2129,78	16,37

*\*Màng polymer blend PHMG-GA/PVA*

Chiều dày của các màng polymer PHMG-GA/PVA được in trong khoảng 50  $\mu\text{m}$ . Trong Bảng 3.6, kết quả cho thấy tỷ lệ PHMG-GA 8% là tỷ lệ tối ưu để đạt được độ bền va đập cao nhất (120kg.cm). Ở tỷ lệ này, lượng liên kết chéo hình thành đủ để tăng cường độ bền của màng. Khi tăng tỷ lệ PHMG-GA trong màng polymer, độ bền va đập của màng cũng tăng lên. Điều này cho thấy rằng việc bổ sung PHMG-GA đã giúp cải thiện đáng kể tính chất cơ học của màng, đặc biệt là khả năng chịu lực tác động. Ngoài ra, PHMG-GA tương tác tốt với PVA thông qua liên kết hydro và tương tác tĩnh điện, tạo ra một mạng lưới polymer đồng nhất và ổn định. Sự tăng cường độ cứng và giảm thiểu khuyết tật trong màng giúp cải thiện khả năng chịu lực và tính dẻo dai, từ đó nâng cao đáng kể độ bền uốn của màng.

Bảng 3.6. Tính chất cơ học của màng polymer blend PHMG-GA/PVA

Kí hiệu mẫu	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bền uốn (mm)
PVA	100	2
PHMG-GA.1/PVA.1	100	2
PHMG-GA.4/PVA.1	110	1
PHMG-GA.8/PVA.1	120	1
PHMG-GA	100	1

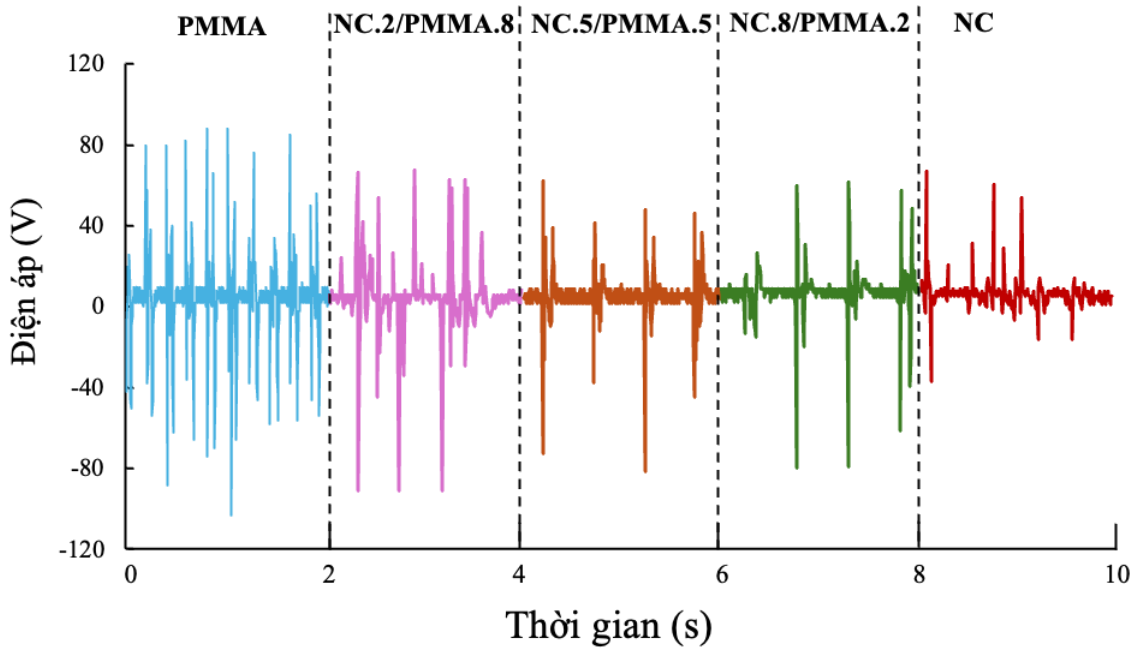
**3.2.3. Tính chất ma sát điện của điện cực polymer blend**

Để lựa chọn được tỷ lệ phù hợp giữa các điện cực polymer, các mẫu điện cực được đánh giá về điện áp mạch hở (OCV) bằng cách sử dụng bộ lọc nhiễu 3-bit trên máy hiện sóng với điện cực âm là tấm FEP.

*\* Điện cực polymer blend NC/PMMA*

Bảng 3.7. Điện áp của các điện cực polymer blend NC/PMMA

Kí hiệu mẫu	$V_{\text{max}}$ (V)	$V_{\text{min}}$ (V)	$V_{\text{p-p}}$ (V)
PMMA	88,8	-103,0	191,8
NC.2/PMMA.8	51,5	-95,1	146,6
NC.5/PMMA.5	58,6	-86,9	145,5
NC.8/PMMA.2	43,4	-84,4	127,8
NC	53,4	-42,2	95,6



Hình 3.12. Biểu đồ điện áp của các điện cực polymer blend NC/PMMA.

Từ Bảng 3.7 có thể thấy điện cực PMMA có giá trị điện áp cao nhất (191,8V) do PMMA dễ dàng thu hút và giữ điện tích âm từ bề mặt của các vật liệu khác khi tiếp xúc và tách ra. Khả năng này xuất phát từ các nhóm chức ester ( $-\text{COOCH}_3$ ) trong cấu trúc của PMMA, vốn có xu hướng thu hút điện tích âm, dẫn đến việc tạo ra một điện thế cao trong quá trình ma sát. Hơn nữa, PMMA có độ bền cơ học và tính chất điện môi tốt, giúp duy trì và ổn định điện áp sinh ra, dẫn đến việc đo được điện áp cao nhất trong TENG. Vì vậy khi hàm lượng PMMA giảm dẫn đến sự giảm điện áp của các màng blend. NC có khả năng tạo điện tích yếu hơn trong quá trình ma sát do cấu trúc hóa học của nó. Các nhóm nitrate ( $-\text{ONO}_2$ ) trong NC không hiệu quả trong việc thu hút hoặc giữ điện tích, và cấu trúc polymer này thường dẫn đến việc mất mát điện tích nhanh hơn so với PMMA. Ngoài ra, tính chất cơ học của NC, như độ giòn và khả năng chống chịu kém khi ma sát, cũng làm giảm khả năng tạo ra và duy trì điện thế trong TENG. Kết quả là NC tạo ra điện áp thấp nhất trong năm loại vật liệu được so sánh (95,6V).

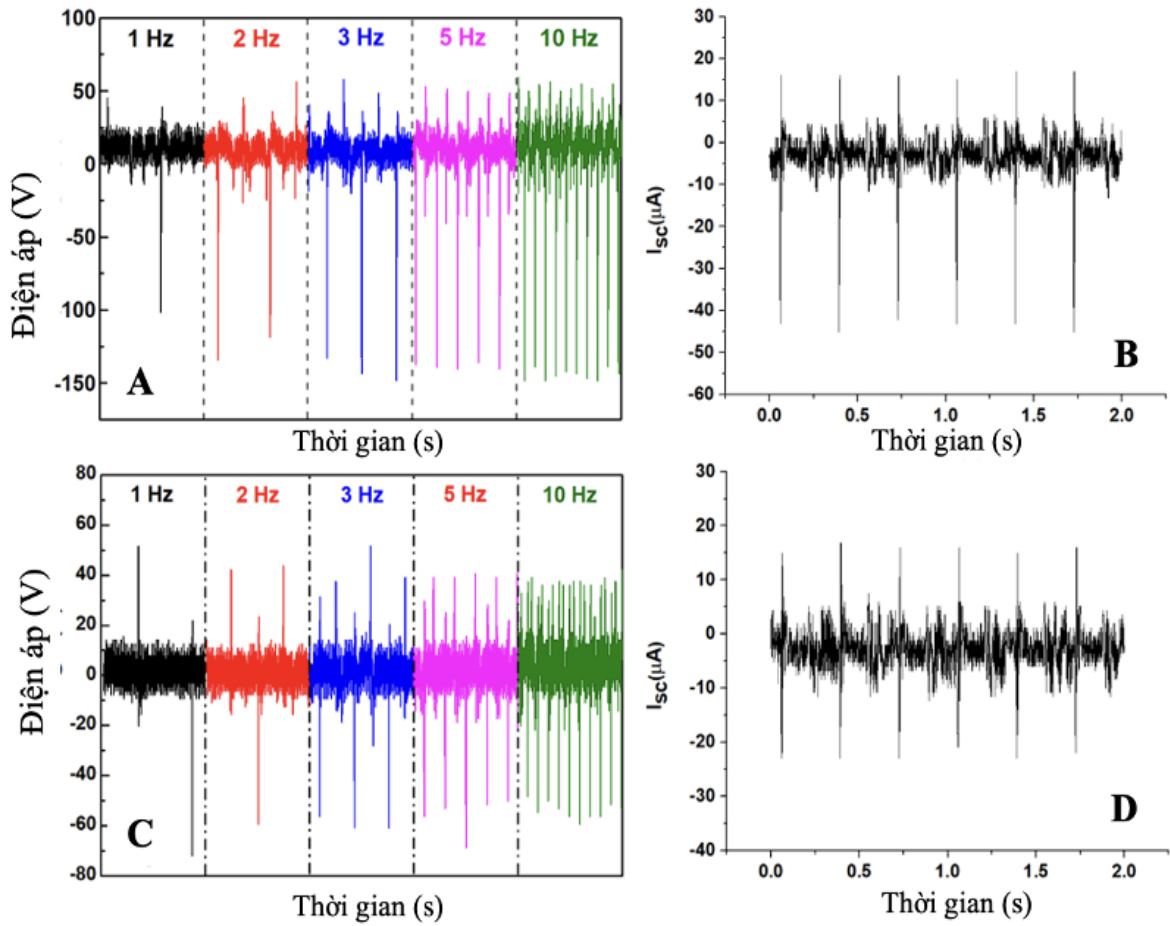
Giá trị điện áp mạch hở (OCV) đỉnh-đỉnh tăng lên khi tăng hàm lượng PMMA trong hỗn hợp. Do đó, kết hợp PMMA với NC có tác dụng giảm các tính chất cơ học nhưng tăng các tính chất điện ma sát. Hỗn hợp polymer với tỷ lệ NC : PMMA = 80 : 20 vẫn giữ được các tính chất cơ học tốt (tốt hơn so với PMMA tinh khiết) và có hiệu suất chuyển đổi cơ-điện tốt hơn so với NC tinh khiết.

Đánh giá hiệu suất đầu ra của TENG dựa trên NC/PMMA tỷ lệ 80:20 bằng sự phụ thuộc của hiệu suất đầu ra vào tần số va chạm được khảo sát. Hình 3.13A và 3.13B cho thấy mối quan hệ giữa OCV không có bộ lọc nhiễu 3-bit và tần số va chạm

của TENG dựa trên NC/PMMA tỷ lệ 80:20 sử dụng FEP và PTFE làm vật liệu âm, tương ứng. Có thể quan sát thấy hiệu suất đầu ra tăng lên khi tần số tăng từ 1 đến 10 Hz đối với TENG NC/PMMA – FEP, trong khi không có sự thay đổi đáng kể về điện áp đầu ra đối với TENG NC/PMMA – PTFE. Điều này có thể được giải thích là do điện tích trên bề mặt của tấm FEP chưa bão hòa, trong khi đó trên tấm PTFE đã bão hòa. Các giá trị điện áp cụ thể được đưa ra trong bảng 3.8. Điện cực âm FEP cũng cho thấy khả năng tạo điện ma sát tốt hơn PTFE. Điện áp hở mạch đỉnh-đỉnh của TENG với FEP đạt 234 V tại tần số va chạm 10 Hz, trong khi với PTFE chỉ đạt 112 V. Tuy nhiên, giá trị dòng điện mạch ngắn thu được trên cả hai vật liệu chỉ là vài chục micro ampe, kết quả vẫn còn khá khiêm tốn.

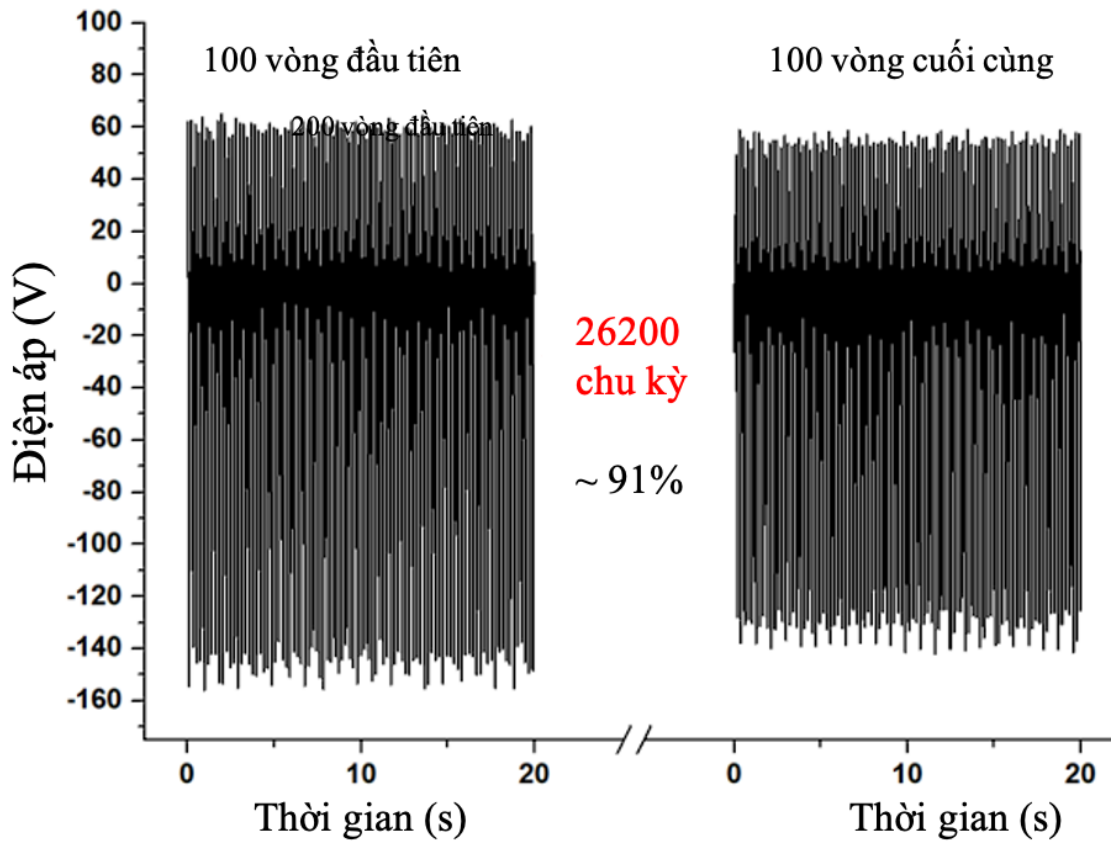
Bảng 3.8. Giá trị OCV của TENG sử dụng điện cực dương NC.8/PMMA.2 kết hợp điện cực âm FEP và PTFE.

Tần số (Hz)	NC/PMMA - FEP			NC/PMMA - PTFE		
	$V_{\max}$	$V_{\min}$	$V_{p-p}$	$V_{\max}$	$V_{\min}$	$V_{p-p}$
<b>1</b>	56	-102	158	61	-73	134
<b>2</b>	58	-145	203	52	-67	119
<b>3</b>	58	-156	214	52	-64	116
<b>5</b>	59	-153	212	42	-69	111
<b>10</b>	78	-156	234	45	-67	112



Hình 3.13. OCV và  $I_{sc}$  của TENG được chế tạo từ điện cực dương NC.8/PMMA.2 với điện cực âm FEP (A, B); PTFE (C, D).

Màng TENG NC.8/PMMA.2 đã được kiểm tra độ bền sau 26.200 chu kỳ với điện cực FEP. Giá trị điện áp hở mạch được đo tại 100 chu kỳ đầu tiên và 100 chu kỳ cuối cùng (Hình 3.14). Từ kết quả tính toán cho thấy, giá trị điện áp còn khoảng 91% so với giá trị ban đầu. Điều này cho thấy vật liệu NC/PMMA có độ bền cơ học tốt và không mất nhiều về mặt tính chất ma sát điện.



Hình 3.14. Tín hiệu TENG NC.8/PMMA.2 suy giảm sau 26200 chu kỳ làm việc.

*\*Điện cực polymer blend PHMG-GA/PVA*

Trong nghiên cứu này, các mẫu vật liệu khác nhau được so sánh dựa trên dữ liệu đo điện áp hở mạch đầu ra khi áp dụng cùng một lực lên cấu trúc TENG đã thiết kế và được kết hợp với cùng một tấm điện cực ma sát âm FEP.

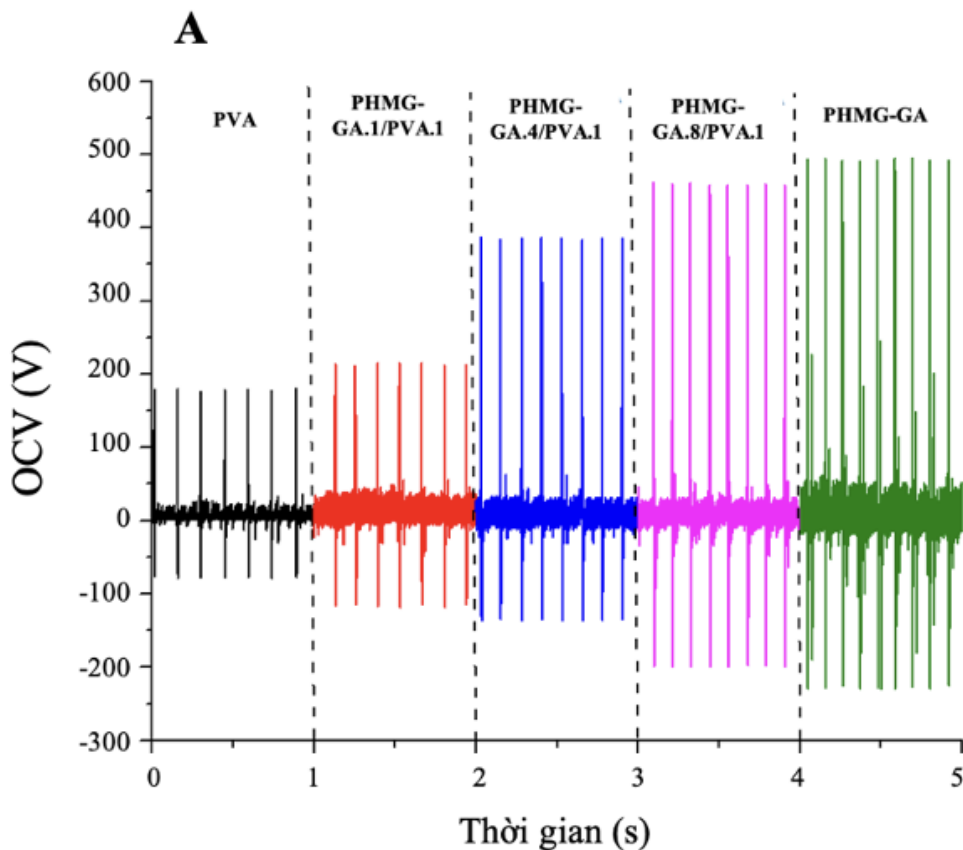
Bảng 3.9. Điện áp của các điện cực polymer blend PMMG-GA/PVA

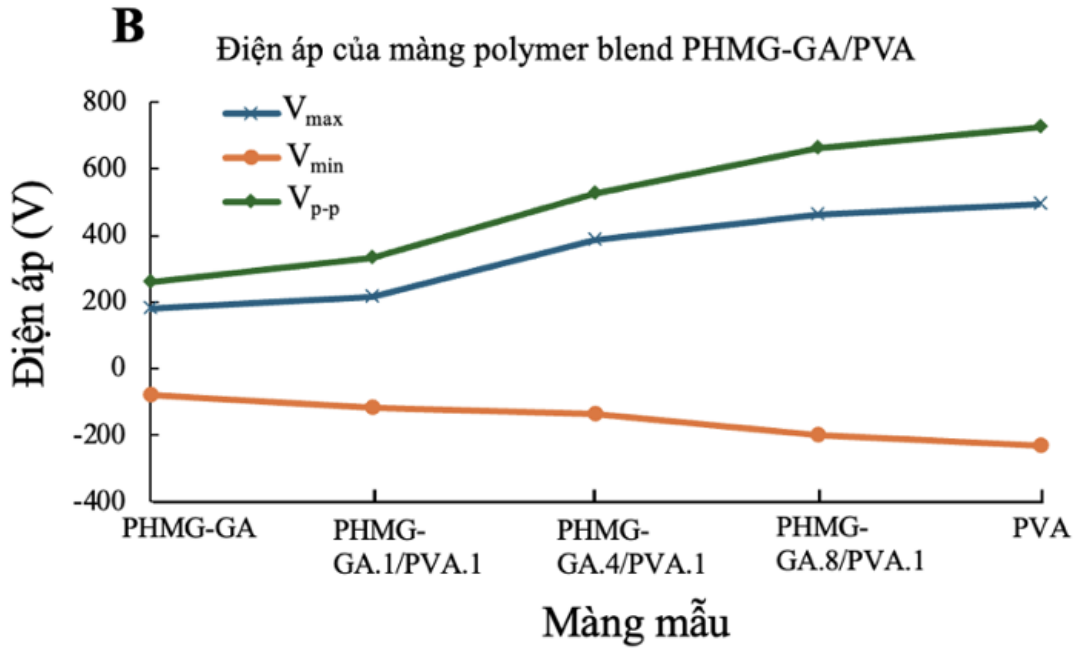
Kí hiệu mẫu	$V_{\max}$ (V)	$V_{\min}$ (V)	$V_{p-p}$ (V)
PVA	181	-79	260
PHMG-GA.1/PVA.1	215	-118	333
PHMG-GA.4/PVA.1	387	-137	524
PHMG-GA.8/PVA.1	462	-199	661
PHMG-GA	494	-230	724

Kết quả trong Bảng 3.9 cho thấy rằng điện cực PVA thuần có khả năng sinh điện thấp nhất, với giá trị điện áp cực đại dương khoảng 181 V và âm khoảng -79 V, cho thấy khả năng tạo điện hạn chế (Hình 3.15A). Khi tăng tỷ lệ PHMG, hiệu suất điện tăng đáng kể. Cụ thể, điện cực PHMG-GA.1/PVA1 cho điện áp dương cực đại khoảng 215 V và âm khoảng -118 V; mẫu PHMG-GA.4/PVA1 đạt giá trị 387 V

(dương) và -137 V (âm); điện cực PHMG-GA.8/PVA.1 có điện áp cao hơn, lần lượt là 462 V (dương) và -199 V (âm). Đặc biệt, điện cực PHMG-GA có điện áp cao nhất, với cực đại dương khoảng 494 V và cực đại âm khoảng -230 V, minh chứng cho hiệu quả vượt trội của PHMG. Tuy nhiên, khi không kết hợp với PVA, khả năng tạo màng của PHMG qua in 3D khá kém và không bền. Sự có mặt của GA giúp cải thiện tính chất cấu trúc và cơ học của vật liệu, từ đó nâng cao khả năng sinh điện của màng polymer.

Hình 3.15B cho thấy xu hướng rõ ràng hơn của các giá trị OCV thay đổi theo phần trăm khối lượng của PHMG. Những kết quả này nhấn mạnh rằng việc thêm PHMG vào PVA, đặc biệt ở tỷ lệ cao hơn, giúp cải thiện đáng kể các tính chất điện ma sát của TENG. Thông tin này có giá trị cho việc thiết kế và phát triển các máy phát điện ma sát hiệu suất cao cho các ứng dụng như cảm biến tự cấp năng lượng, thiết bị điện tử tiêu dùng và hệ thống năng lượng tái tạo. Đồng thời nhấn mạnh tầm quan trọng của việc lựa chọn và kết hợp các vật liệu điện ma sát để tối ưu hóa hiệu suất TENG.

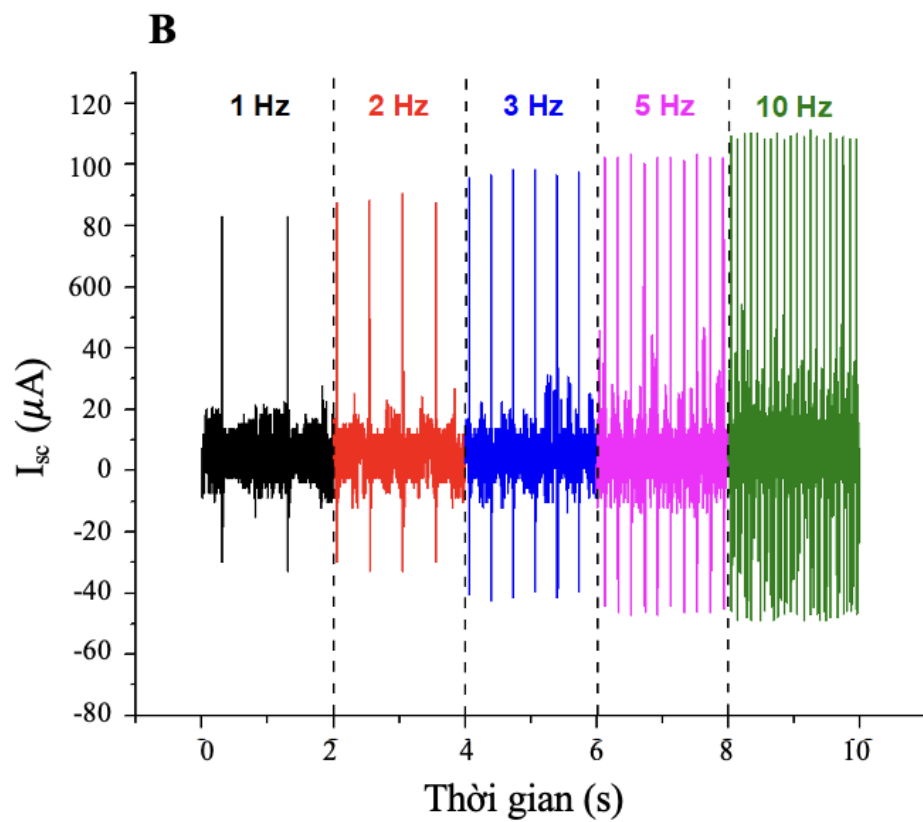
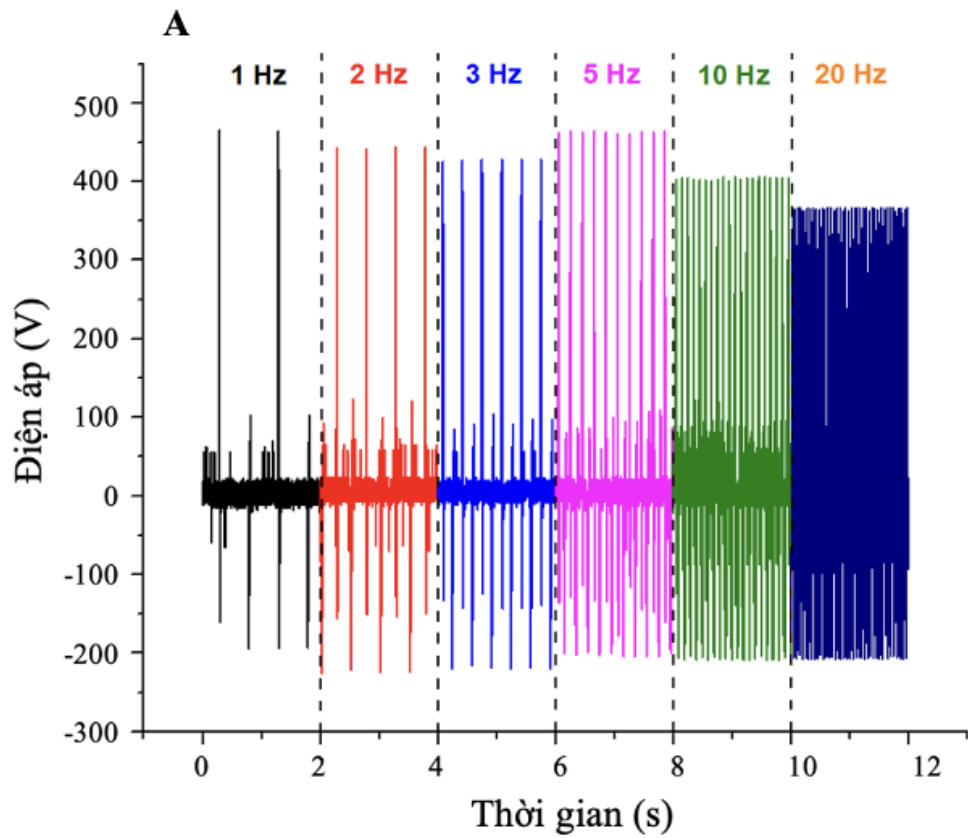




Hình 3.15. (A) Điện áp mạch hở của các điện cực polymer blend PHMG -GA/PVA; (B) Biểu đồ so sánh điện áp giữa các tỷ lệ khác nhau.

Tần số va chạm và độ dịch chuyển nhấp nhả là những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất đầu ra điện của TENG. Do đó, sau khi đánh giá các tính chất cơ học và điện ma sát của các mẫu, tôi đã chọn mẫu PHMG-GA.8/PVA.1 để khảo sát OCV và dòng điện mạch ngắn ( $I_{sc}$ ) so với các tần số làm việc khác nhau. Trong Hình 3.16A, điện áp OCV thay đổi nhẹ ở các tần số hoạt động thấp (khoảng 1 đến 5 Hz) và giảm ở các tần số hoạt động cao (10 Hz trở lên). Điện áp ở tần số thấp đạt giá trị đỉnh-đỉnh rất cao khoảng 668V. Điều này là do OCV chủ yếu phụ thuộc vào khả năng nhận/cho điện của vật liệu ma sát và thiết kế cấu trúc của TENG, trong khi tần số va chạm ảnh hưởng ít hơn so với dòng điện mạch ngắn, dòng này tăng lên do tần số tăng (Hình 3.16B) [85]. Bảng 3.10 cung cấp các giá trị OCV và  $I_{sc}$  cụ thể hơn của thiết bị TENG PHMG8-GA-PVA1. Với cấu trúc TENG đã thiết kế, điện áp hở mạch cực đại giảm nhẹ khoảng 50V mỗi lần khi tần số tăng lên 10 Hz và 20 Hz. Tuy nhiên, dòng điện mạch ngắn cực đại tăng lên khoảng 10  $\mu$ A. Đây là giá trị dòng điện tương đối lớn so với một số báo cáo khác về vật liệu PVA [86].

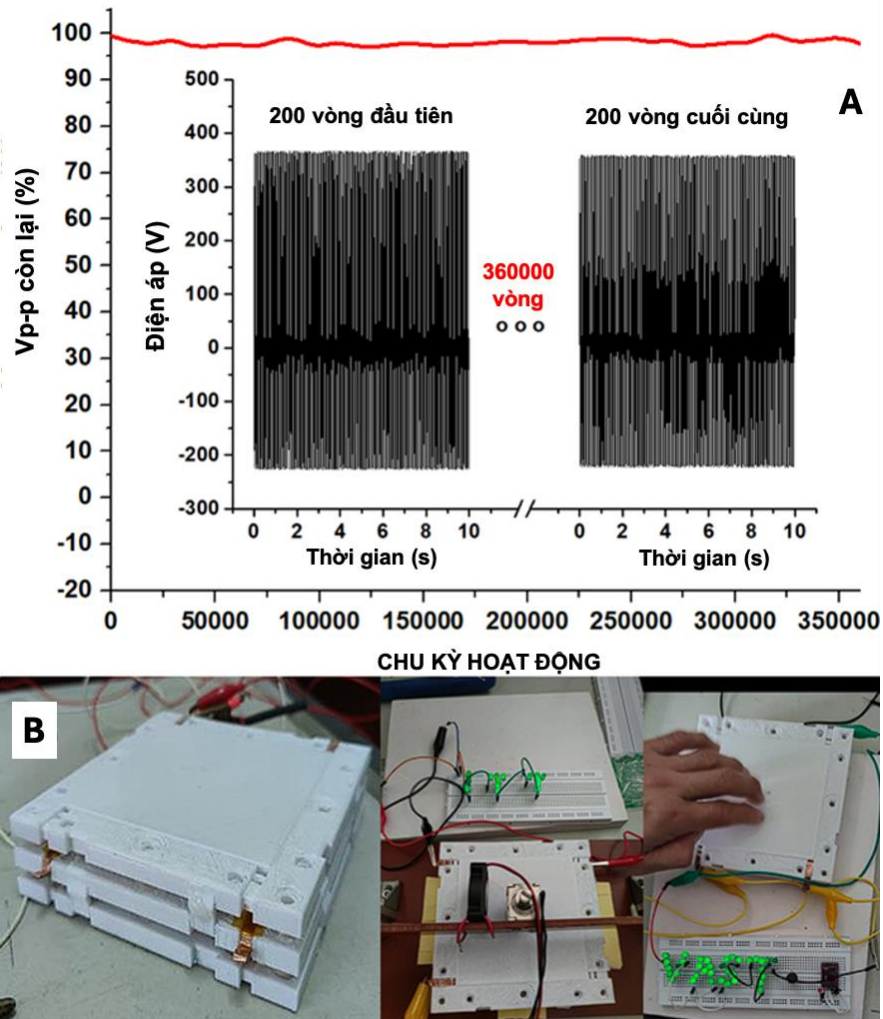




Hình 3.16. (A) Điện áp hở mạch và (B) dòng điện mạch ngắn TENG theo tần số hoạt động của model PHMG-GA.8/PVA.1

Bảng 3.10. OCV và  $I_{sc}$  của PHMG-GA.8/PVA.1 theo tần số

Tần số (Hz)	PHMG-GA.8/PVA1					
	$V_{max}$ (V)	$V_{min}$ (V)	$V_{p-p}$ (V)	$I_{max}$ ( $\mu A$ )	$I_{min}$ ( $\mu A$ )	$I_{p-p}$ ( $\mu A$ )
1	467,4	-194,1	664,5	84,0	-32,8	116,8
2	443,1	-225,2	668,3	90,4	-32,8	132,2
3	433,0	-223,1	656,1	98,4	-42,4	140,8
5	462,4	-205,9	668,3	103,2	-47,2	150,4
10	403,5	-208,7	611,2	111,2	-48,8	160,0
20	364,7	-207,3	572,0	119,8	-52,6	172,4



Hình 3.17. Thiết bị TENG PHMG-GA.8/PVA.1 - FEP in 3D thấp sáng bóng đèn LED thông qua thao tác thủ công hoặc bộ truyền động điện và suy giảm sau 360000 chu kỳ làm việc.

Là một thiết bị chuyển đổi chuyển động cơ học thành điện năng, tính ổn định trong quá trình hoạt động là rất quan trọng cho các ứng dụng thực tế. Trong nghiên cứu này, một thử nghiệm độ bền đã được tiến hành với tần số tác động 1 Hz và kết quả được hiển thị trong Hình 3.17A. Điện áp đầu ra giảm không đáng kể (chỉ 2%) sau 360.000 chu kỳ hoạt động, cho thấy thiết bị có thể duy trì đầu ra ổn định cao trong thời gian dài ở các ứng dụng thực tế. Để chứng minh tính khả dụng của thiết bị TENG sử dụng điện cực PHMG-GA-PVA, chúng tôi đã kết nối nó với hệ thống đèn LED. Như được hiển thị trong Hình 3.17B, tất cả các đèn LED đều sáng dưới điều kiện ánh sáng ban ngày đầy đủ cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị điện tử nhỏ, thiết bị y tế (khẩu trang khử khuẩn, đế giày thông minh chống nấm mốc...).

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo thành công điện cực âm dựa trên hai loại polymer blend PVC và PVDF ứng dụng trong TENG bằng phương pháp electrospinning, hình thái màng xốp và tính chất cơ học ổn định, điện áp đỉnh-đỉnh đạt 442 V cho thấy tiềm năng chế tạo màng bằng electrospinning. Độ bền của điện cực được đánh giá thông qua thử nghiệm va đập ở tần số 5 Hz, cho thấy khả năng hoạt động ổn định lên tới 10.900 chu kỳ, với điện áp còn lại duy trì khoảng 80% so với ban đầu.

2. Đã chế tạo thành công hai loại điện cực dương dựa trên hai hệ polymer blend NC/PMMA và PHMG-GA/PVA bằng phương pháp đổ khuôn và in 3D.

+ Màng polymer blend NC/PMMA được chế tạo bằng phương pháp đổ khuôn đã cải thiện tính chất cơ học so với màng PMMA thông thường. Khi kết hợp với FEP để tạo thành cặp điện cực trong TENG, điện cực đã tạo ra tín hiệu ma sát điện khả thi với điện áp đỉnh-đỉnh đạt 234 V tại tần số 10 Hz, hoạt động ổn định sau 26.200 chu kỳ với màng FEP và giá trị điện áp còn khoảng 91% so với giá trị ban đầu.

+ Màng polymer blend PHMG-GA/PVA được chế tạo bằng công nghệ in 3D, thể hiện tính dẻo dai, bền, bề mặt mịn và các sợi được xếp chồng tuần tự. Màng in 3D này có các tính chất cơ học vượt trội như độ bền va đập cao, độ bền uốn cao và khả năng bám dính mạnh vào đế đồng. Nhờ các nhóm chức N, OH và liên kết chéo được hình thành bởi ba thành phần PHMG, chất liên kết GA và PVA, điện cực TENG cho thấy hiệu suất ma sát điện cao với điện áp mạch hở đỉnh-đỉnh lên đến 665 V và dòng ngắn mạch 117  $\mu\text{A}$  ở tần số hoạt động thấp 1 Hz với lực 10 N, có thể thắp sáng hệ thống bóng đèn LED. Ngoài ra, thiết bị duy trì 98% độ bền làm việc sau 360.000 chu kỳ, thể hiện tiềm năng ứng dụng thực tế trong các thiết bị tự cung cấp năng lượng, cảm biến và IoT.

### KIẾN NGHỊ

1. Tiếp tục nghiên cứu, chế tạo điện cực polymer blend PVC/PVDF; NC/PMMA; PHMG-GA/PVA trong các điều kiện môi trường khác nhau để đánh giá khả năng phân tán, tương hợp của các polymer thông qua các phương pháp phân tích phù hợp, từ đó tối ưu hoá cấu trúc và thành phần vật liệu.

2. Thử nghiệm với các loại polymer khác nhau trong cùng quy trình chế tạo để tìm ra vật liệu tối ưu cho TENG.

3. Thử nghiệm tích hợp điện cực vào các thiết bị nhỏ hơn như đồng hồ, thiết bị đeo tay, hoặc các cảm biến đơn giản để đánh giá tính ứng dụng thực tiễn.

## DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

1. **Nguyen T. T. Duong**, Le T.T. Tam, Doan T. Tung, Nguyen. T. Dung, Nguyen A. Duc, Ngo. T. Dung, Phan. N. Hong, Le T. Lu and Phan N. Minh; Mechanical and electric friction properties of Poly(methyl methacrylate) – Nitrocellulose blend polymer for triboelectric nanogenerators, *Communications in Physic*, Vol. 34, No. 3 (2024), pp. 227-236, <https://doi.org/10.15625/0868-3166/20197>
2. **Nguyen Thi Thuy Duong**, Doan Thanh Tung, Duong Van Thiet, Nguyen Tuan Dung, Hoang Tran Dung, Nguyen Thi Ngoc Linh, Le Trong Lu, Phan Ngoc Minh; *A study on mechanical and electrical properties of some systems of nano energy conversion devices (TENG, THEG)*, 2023, Kỷ yếu hội nghị lần thứ 8 của Đại học QG HCM và Viện Công nghệ Nano.

## DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N. Gershenfeld, R. Krikorian, D. Cohen, The Internet of things, 2004, *Sci Am*, 291, 76-81.
- [2] M. Moravčík, M. Schmid, N. Burch, V. Lisý, D. Morrill, N. Bard, T. Davis, K. Waugh, M. Johanson, M. Bowling, DeepStack: Expert-level artificial intelligence in heads-up no-limit poker, 2017, *Science*, 356, 508-513.
- [3] F. Di Giacomo, A. Fakharuddin, R. Jose, T.M. Brown, Progress, challenges and perspectives in flexible perovskite solar cells, 2016, *Energy & Environmental Science*, 9, 3007-3035.
- [4] L. Yang, Z.-G. Chen, M.S. Dargusch, J. Zou, High Performance Thermoelectric Materials: Progress and Their Applications, 2018, *Advanced Energy Materials*, 8, 1701797.
- [5] S. Twaha, J. Zhu, Y. Yan, B. Li, A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement, 2016, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 698-726.
- [6] F.-R. Fan, Z.-q. Tian, Z.L. Wang, Flexible triboelectric generator, 2012, *Nano Energy*, 1, 328-334.
- [7] Y. Yang, H. Zhang, Z.H. Lin, Y.S. Zhou, Q. Jing, Y. Su, J. Yang, J. Chen, C. Hu, Z.L. Wang, Human skin based triboelectric nanogenerators for harvesting biomechanical energy and as self-powered active tactile sensor system, 2013, *ACS Nano*, 7, 9213-9222.
- [8] F.-R. Fan, L. Lin, G. Zhu, W. Wu, R. Zhang, Z.L. Wang, Transparent Triboelectric Nanogenerators and Self-Powered Pressure Sensors Based on Micropatterned Plastic Films, 2012, *Nano Letters*, 12, 3109-3114.
- [9] X. Liang, T. Jiang, G. Liu, Y. Feng, C. Zhang, Z.L. Wang, Spherical triboelectric nanogenerator integrated with power management module for harvesting multidirectional water wave energy, 2020, *Energy & Environmental Science*, 13, 277-285.
- [10] L. Zhang, B. Zhang, J. Chen, L. Jin, W. Deng, J. Tang, H. Zhang, H. Pan, M. Zhu, W. Yang, Z.L. Wang, Lawn Structured Triboelectric Nanogenerators for Scavenging Sweeping Wind Energy on Rooftops, 2016, *Advanced Materials*, 28, 1650-1656.
- [11] N. Zhang, F. Huang, S. Zhao, X. Lv, Y. Zhou, S. Xiang, S. Xu, Y. Li, G. Chen, C. Tao, Y. Nie, J. Chen, X. Fan, Photo-Rechargeable Fabrics as Sustainable and Robust Power Sources for Wearable Bioelectronics, 2020, *Matter*, 2, 1260-1269.

- [12] F.R. Fan, W. Tang, Z.L. Wang, Flexible Nanogenerators for Energy Harvesting and Self-Powered Electronics, 2016, *Advanced Materials*, 28, 4283-4305.
- [13] W. Tang, T. Jiang, F.R. Fan, A.F. Yu, C. Zhang, X. Cao, Z.L. Wang, Liquid-Metal Electrode for High-Performance Triboelectric Nanogenerator at an Instantaneous Energy Conversion Efficiency of 70.6%, 2015, *Advanced Functional Materials*, 25, 3718-3725.
- [14] Q. Jing, G. Zhu, P. Bai, Y. Xie, J. Chen, R.P.S. Han, Z.L. Wang, Case-Encapsulated Triboelectric Nanogenerator for Harvesting Energy from Reciprocating Sliding Motion, 2014, *ACS Nano*, 8, 3836-3842.
- [15] P. Bai, G. Zhu, Z.-H. Lin, Q. Jing, J. Chen, G. Zhang, J. Ma, Z.L. Wang, Integrated Multilayered Triboelectric Nanogenerator for Harvesting Biomechanical Energy from Human Motions, 2013, *ACS Nano*, 7, 3713-3719.
- [16] Y.-T. Jao, P.-K. Yang, C.-M. Chiu, Y.-J. Lin, S.-W. Chen, D. Choi, Z.-H. Lin, A textile-based triboelectric nanogenerator with humidity-resistant output characteristic and its applications in self-powered healthcare sensors, 2018, *Nano Energy*, 50, 513-520.
- [17] Y. Yang, H. Zhang, Z.-H. Lin, Y.S. Zhou, Q. Jing, Y. Su, J. Yang, J. Chen, C. Hu, Z.L. Wang, Human Skin Based Triboelectric Nanogenerators for Harvesting Biomechanical Energy and as Self-Powered Active Tactile Sensor System, 2013, *ACS Nano*, 7, 9213-9222.
- [18] M. Wang, W. Li, C. You, Q. Wang, X. Zeng, M. Chen, Triboelectric nanogenerator based on 317L stainless steel and ethyl cellulose for biomedical applications, 2017, *RSC Advances*, 7, 6772-6779.
- [19] D. Zhao, J. Zhuo, Z. Chen, J. Wu, R. Ma, X. Zhang, Y. Zhang, X. Wang, X. Wei, L. Liu, C. Pan, J. Wang, J. Yang, F. Yi, G. Yang, Eco-friendly in-situ gap generation of no-spacer triboelectric nanogenerator for monitoring cardiovascular activities, 2021, *Nano Energy*, 90, 106580.
- [20] C. Xu, Y. Zi, A.C. Wang, H. Zou, Y. Dai, X. He, P. Wang, Y.-C. Wang, P. Feng, D. Li, Z.L. Wang, On the Electron-Transfer Mechanism in the Contact-Electrification Effect, 2018, *Advanced Materials*, 30, 1706790.
- [21] C.A. Mizzi, A.Y.W. Lin, L.D. Marks, Does Flexoelectricity Drive Triboelectricity?, 2019, *Physical Review Letters*, 123, 116103.
- [22] Z. Wang, Y. Jian, Heat Transport of Electrokinetic Flow in Slit Soft Nanochannels, 2019, *Micromachines*, 10, 34.
- [23] S.S.K. Mallineni, Y. Dong, H. Behlow, A.M. Rao, R. Podila, A Wireless Triboelectric Nanogenerator, 2018, *Advanced Energy Materials*, 8, 1702736.

- [24] S. Niu, X. Wang, F. Yi, Y.S. Zhou, Z.L. Wang, A universal self-charging system driven by random biomechanical energy for sustainable operation of mobile electronics, 2015, *Nature Communications*, 6, 8975.
- [25] S. Niu, S. Wang, L. Lin, Y. Liu, Y.S. Zhou, Y. Hu, Z.L. Wang, Theoretical study of contact-mode triboelectric nanogenerators as an effective power source, 2013, *Energy & Environmental Science*, 6, 3576-3583.
- [26] G. Zhu, J. Chen, Y. Liu, P. Bai, Y.S. Zhou, Q. Jing, C. Pan, Z.L. Wang, Linear-Grating Triboelectric Generator Based on Sliding Electrification, 2013, *Nano Letters*, 13, 2282-2289.
- [27] S. Niu, Y. Liu, S. Wang, L. Lin, Y.S. Zhou, Y. Hu, Z.L. Wang, Theoretical Investigation and Structural Optimization of Single-Electrode Triboelectric Nanogenerators, 2014, *Advanced Functional Materials*, 24, 3332-3340.
- [28] Y. Xie, S. Wang, S. Niu, L. Lin, Q. Jing, J. Yang, Z. Wu, Z.L. Wang, Grating-Structured Freestanding Triboelectric-Layer Nanogenerator for Harvesting Mechanical Energy at 85% Total Conversion Efficiency, 2014, *Advanced Materials*, 26, 6599-6607.
- [29] W. He, S. Li, P. Bai, D. Zhang, L. Feng, L. Wang, X. Fu, H. Cui, X. Ji, R. Ma, Multifunctional triboelectric nanogenerator based on flexible and self-healing sandwich structural film, 2022, *Nano Energy*, 96, 107109.
- [30] M.-L. Seol, J.-W. Han, D.-I. Moon, M. Meyyappan, Hysteretic behavior of contact force response in triboelectric nanogenerator, 2017, *Nano Energy*, 32, 408-413.
- [31] R. Walden, C. Kumar, D.M. Mulvihill, S.C. Pillai, Opportunities and Challenges in Triboelectric Nanogenerator (TENG) based Sustainable Energy Generation Technologies: A Mini-Review, 2022, *Chemical Engineering Journal Advances*, 9, 100237.
- [32] D. Jiang, B. Shi, H. Ouyang, Y. Fan, Z.L. Wang, Z.-M. Chen, Z. Li, A 25-year bibliometric study of implantable energy harvesters and self-powered implantable medical electronics researches, 2020, *Materials Today Energy*, 16, 100386.
- [33] L. Lin, Y. Xie, S. Wang, W. Wu, S. Niu, X. Wen, Z.L. Wang, Triboelectric Active Sensor Array for Self-Powered Static and Dynamic Pressure Detection and Tactile Imaging, 2013, *ACS Nano*, 7, 8266-8274.
- [34] H. Feng, C. Zhao, P. Tan, R. Liu, X. Chen, Z. Li, Nanogenerator for Biomedical Applications, 2018, *Advanced Healthcare Materials*, 7, 1701298.
- [35] M. Xu, Y.-C. Wang, S.L. Zhang, W. Ding, J. Cheng, X. He, P. Zhang, Z. Wang, X. Pan, Z.L. Wang, An aeroelastic flutter based triboelectric nanogenerator as a self-



powered active wind speed sensor in harsh environment, 2017, *Extreme Mechanics Letters*, 15, 122-129.

[36] G. Liu, J. Nie, C. Han, T. Jiang, Z. Yang, Y. Pang, L. Xu, T. Guo, T. Bu, C. Zhang, Z.L. Wang, Self-Powered Electrostatic Adsorption Face Mask Based on a Triboelectric Nanogenerator, 2018, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 7126-7133.

[37] Y. Yang, H. Zhang, X. Zhong, F. Yi, R. Yu, Y. Zhang, Z.L. Wang, Electret Film-Enhanced Triboelectric Nanogenerator Matrix for Self-Powered Instantaneous Tactile Imaging, 2014, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 3680-3688.

[38] J. Zhang, Y. Zheng, L. Xu, D. Wang, Oleic-acid enhanced triboelectric nanogenerator with high output performance and wear resistance, 2020, *Nano Energy*, 69, 104435.

[39] S. Chen, J. Jiang, F. Xu, S. Gong, Crepe cellulose paper and nitrocellulose membrane-based triboelectric nanogenerators for energy harvesting and self-powered human-machine interaction, 2019, *Nano Energy*, 61, 69-77.

[40] Y. Xie, S. Wang, L. Lin, Q. Jing, Z.-H. Lin, S. Niu, Z. Wu, Z.L. Wang, Rotary Triboelectric Nanogenerator Based on a Hybridized Mechanism for Harvesting Wind Energy, 2013, *ACS Nano*, 7, 7119-7125.

[41] D. Jiang, B. Shi, H. Ouyang, Y. Fan, Z.L. Wang, Z. Li, Emerging Implantable Energy Harvesters and Self-Powered Implantable Medical Electronics, 2020, *ACS Nano*, 14, 6436-6448.

[42] S. Wang, L. Lin, Y. Xie, Q. Jing, S. Niu, Z.L. Wang, Sliding-Triboelectric Nanogenerators Based on In-Plane Charge-Separation Mechanism, 2013, *Nano Letters*, 13, 2226-2233.

[43] F.-R. Fan, Z.-Q. Tian, Z. Lin Wang, Flexible triboelectric generator, 2012, *Nano Energy*, 1, 328-334.

[44] J. Wang, W. Ding, L. Pan, C. Wu, H. Yu, L. Yang, R. Liao, Z.L. Wang, Self-Powered Wind Sensor System for Detecting Wind Speed and Direction Based on a Triboelectric Nanogenerator, 2018, *ACS Nano*, 12, 3954-3963.

[45] G. Zhu, Z.-H. Lin, Q. Jing, P. Bai, C. Pan, Y. Yang, Y. Zhou, Z.L. Wang, Toward Large-Scale Energy Harvesting by a Nanoparticle-Enhanced Triboelectric Nanogenerator, 2013, *Nano Letters*, 13, 847-853.

[46] L. Xie, X. Chen, Z. Wen, Y. Yang, J. Shi, C. Chen, M. Peng, Y. Liu, X. Sun, Spiral Steel Wire Based Fiber-Shaped Stretchable and Tailorable Triboelectric Nanogenerator for Wearable Power Source and Active Gesture Sensor, 2019, *Nano-Micro Letters*, 11, 39.

- [47] Y. Wang, Y. Yang, Z.L. Wang, Triboelectric nanogenerators as flexible power sources, 2017, *npj Flexible Electronics*, 1, 10.
- [48] H.-Y. Mi, X. Jing, Q. Zheng, L. Fang, H.-X. Huang, L.-S. Turng, S. Gong, High-performance flexible triboelectric nanogenerator based on porous aerogels and electrospun nanofibers for energy harvesting and sensitive self-powered sensing, 2018, *Nano Energy*, 48, 327-336.
- [49] C.-C. Kim, H.-H. Lee, K.H. Oh, J.-Y. Sun, Highly stretchable, transparent ionic touch panel, 2016, *Science*, 353, 682-687.
- [50] W. Zeng, L. Shu, Q. Li, S. Chen, F. Wang, X.-M. Tao, Fiber-Based Wearable Electronics: A Review of Materials, Fabrication, Devices, and Applications, 2014, *Advanced Materials*, 26, 5310-5336.
- [51] Z.L. Wang, J. Chen, L. Lin, Progress in triboelectric nanogenerators as a new energy technology and self-powered sensors, 2015, *Energy & Environmental Science*, 8, 2250-2282.
- [52] S. Niu, Z.L. Wang, Theoretical systems of triboelectric nanogenerators, 2015, *Nano Energy*, 14, 161-192.
- [53] S. Liu, W. Tong, C. Gao, Y. Liu, X. Li, Y. Zhang, Environmentally friendly natural materials for triboelectric nanogenerators: a review, 2023, *Journal of Materials Chemistry A*, 11, 9270-9299.
- [54] V.-L. Trinh, C.-K. Chung, Advances in Triboelectric Nanogenerators for Sustainable and Renewable Energy: Working Mechanism, Tribo-Surface Structure, Energy Storage-Collection System, and Applications, 2023, *Processes*, 11, 2796.
- [55] J. Luo, Z.L. Wang, Recent advances in triboelectric nanogenerator based self-charging power systems, 2019, *Energy Storage Materials*, 23, 617-628.
- [56] K. Parida, V. Bhavanasi, V. Kumar, R. Bendi, P.S. Lee, Self-powered pressure sensor for ultra-wide range pressure detection, 2017, *Nano Research*, 10, 3557-3570.
- [57] Z. Wang, L. Cheng, Y. Zheng, Y. Qin, Z.L. Wang, Enhancing the performance of triboelectric nanogenerator through prior-charge injection and its application on self-powered anticorrosion, 2014, *Nano Energy*, 10, 37-43.
- [58] S. Liu, W. Tong, C. Gao, Y. Liu, X. Li, Y. Zhang, Environmentally-friendly natural materials for triboelectric nanogenerators : A review, 2023, *Journal of Materials Chemistry A*, 11,
- [59] J. Yang, J. Chen, Y. Liu, W. Yang, Y. Su, Z.L. Wang, Triboelectrification-Based Organic Film Nanogenerator for Acoustic Energy Harvesting and Self-Powered Active Acoustic Sensing, 2014, *ACS Nano*, 8, 2649-2657.

- [60] X. Li, J. Tao, X. Wang, J. Zhu, C. Pan, Z.L. Wang, Networks of High Performance Triboelectric Nanogenerators Based on Liquid–Solid Interface Contact Electrification for Harvesting Low-Frequency Blue Energy, 2018, *Advanced Energy Materials*, 8, 1800705.
- [61] D.J. Lipomi, M. Vosgueritchian, B.C. Tee, S.L. Hellstrom, J.A. Lee, C.H. Fox, Z. Bao, Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes, 2011, *Nat Nanotechnol*, 6, 788-792.
- [62] X. Feng, Q. Li, K. Wang, Waste Plastic Triboelectric Nanogenerators Using Recycled Plastic Bags for Power Generation, 2021, *ACS Appl Mater Interfaces*, 13, 400-410.
- [63] H. Phan, H. Phan Nguyễn, N.H.Đ. Hồ Anh Tâm, T. Phạm Đức, Nghiên cứu chế tạo thử nghiệm máy phát điện ma sát nano dựa trên hai vật liệu Teflon và nhôm công nghiệp, 2022, *Bản B của Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 64,
- [64] S. Rana, V. Singh, B. Singh, Recent trends in 2D materials and their polymer composites for effectively harnessing mechanical energy, 2022, *iScience*, 25, 103748.
- [65] M. Kim, D. Park, M.M. Alam, S. Lee, P. Park, J. Nah, Remarkable Output Power Density Enhancement of Triboelectric Nanogenerators via Polarized Ferroelectric Polymers and Bulk MoS<sub>2</sub> Composites, 2019, *ACS Nano*, 13, 4640-4646.
- [66] L. Shi, H. Jin, S. Dong, S. Huang, H. Kuang, H. Xu, J. Chen, W. Xuan, S. Zhang, S. Li, X. Wang, J. Luo, High-performance triboelectric nanogenerator based on electrospun PVDF-graphene nanosheet composite nanofibers for energy harvesting, 2021, *Nano Energy*, 80, 105599.
- [67] C. Luo, Y. Shao, H. Yu, H.-z. Ma, Y.-h. Zhang, L. Gu, B. Yin, M.-b. Yang, Preparation and application of high performance PVDF/PS electrospinning film-based triboelectric nanogenerator, 2023, *Chemical Physics Letters*, 813, 140276.
- [68] H. Sasaki, I. Hamanaka, Y. Takahashi, T. Kawaguchi, Effect of long-term water immersion or thermal shock on mechanical properties of high-impact acrylic denture base resins, 2016, *Dental Materials Journal*, 35, 204-209.
- [69] Y. Takahashi, I. Hamanaka, H. Shimizu, Flexural properties of denture base resins subjected to long-term water immersion, 2013, *Acta Odontologica Scandinavica*, 71, 716-720.
- [70] G. Jian, Q. Meng, Y. Jiao, F. Meng, Y. Cao, M. Wu, Enhanced performances of triboelectric nanogenerators by filling hierarchical flower-like TiO<sub>2</sub> particles into polymethyl methacrylate film, 2020, *Nanoscale*, 12, 14160-14170.

- [71] I. Candido, G. da Silva Oliveira, S. Ribeiro, M. Cavicchioli, H. Barud, L. Silva, H. Oliveira, PVA-silk Fibroin Bio-based Triboelectric Nanogenerator, 2022, *Nano Energy*, 105, 108035.
- [72] A. Vitt, A. Sofrata, V. Slizen, R.V. Sugars, A. Gustafsson, E.I. Gudkova, L.A. Kazeko, P. Ramberg, K. Buhlin, Antimicrobial activity of polyhexamethylene guanidine phosphate in comparison to chlorhexidine using the quantitative suspension method, 2015, *Annals of Clinical Microbiology and Antimicrobials*, 14, 36.
- [73] M.K. Oulé, R. Azinwi, A.M. Bernier, T. Kablan, A.M. Maupertuis, S. Mauler, R.K. Nevry, K. Dembélé, L. Forbes, L. Diop, Polyhexamethylene guanidine hydrochloride-based disinfectant: a novel tool to fight meticillin-resistant *Staphylococcus aureus* and nosocomial infections, 2008, *J Med Microbiol*, 57, 1523-1528.
- [74] L.T.M. Hanh, B. Van Cuong, V.X. Minh, P.T. Lan, N.T. Dung, T.D. Lam, Preparation and antimicrobial properties of polymer blend based on LLDPE and polyhexamethylene guanidine, 2023, *Vietnam Journal of Chemistry*, 61, 571-576.
- [75] M. Sahraro, H. Yeganeh, M. Sorayya, Guanidine hydrochloride embedded polyurethanes as antimicrobial and absorptive wound dressing membranes with promising cytocompatibility, 2016, *Materials Science and Engineering: C*, 59, 1025-1037.
- [76] A.G. Gristina, Biomaterial-Centered Infection: Microbial Adhesion Versus Tissue Integration, 1987, *Science*, 237, 1588-1595.
- [77] Q. Li, Z.-L. Xu, L.-Y. Yu, Effects of Mixed Solvents and PVDF Types on Performances of PVDF Microporous Membranes, 2010, *Journal of Applied Polymer Science - J APPL POLYM SCI*, 115, 2277-2287.
- [78] Y. Haiyang, Z. Pingping, L. Guofeng, W. Peng, R. Feng, Investigations on the intrinsic viscosity of poly(vinyl chloride)(PVC) affected by polymer–polymer interactions in solution, 1999, *European Polymer Journal*, 35, 345-353.
- [79] J. Li, M. Qingjie, W. Li, Z. Zhang, Influence of Crystalline Properties on the Dielectric and Energy Storage Properties of Poly(vinylidene fluoride), 2011, *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 1659-1668.
- [80] S. Chen, K. Yao, F.E.H. Tay, L.L.S. Chew, Comparative investigation of the structure and properties of ferroelectric poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) thin films crystallized on substrates, 2010, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 3331-3337.

- [81] S.P. Nunes, K.-V. Peinemann, Surface Modification of Membranes, in: Membrane Technology, 2006, pp. 39-43.
- [82] R. Tang, M.Y. Xie, M. Li, L. Cao, S. Feng, Z. Li, F. Xu, Nitrocellulose Membrane for Paper-based Biosensor, 2022, *Applied Materials Today*, 26, 101305.
- [83] T. Busolo, D.P. Ura, S.K. Kim, M.M. Marzec, A. Bernasik, U. Stachewicz, S. Kar-Narayan, Surface potential tailoring of PMMA fibers by electrospinning for enhanced triboelectric performance, 2019, *Nano Energy*, 57, 500-506.
- [84] M. Chohan, M. Mazumder, Polymer Blends, in: 2018, pp. 1-38.
- [85] T. Cheng, K. Cao, Y. Jing, H. Wang, Y. Wu, Transparent and Efficient Wood-Based Triboelectric Nanogenerators for Energy Harvesting and Self-Powered Sensing, 2024, *Polymers*, 16, 1208.
- [86] S. Amini, R.F.S. Muktar Ahmed, S.M. Ankanathappa, K. Sannathammegowda, Polyvinyl alcohol-based economical triboelectric nanogenerator for self-powered energy harvesting applications, 2024, *Nanotechnology*, 35, 035403.