

PHÁT TRIỂN CẢM BIẾN KHÍ NH₃ Ở NHIỆT ĐỘ PHÒNG DỰA TRÊN VẬT LIỆU TỔ HỢP ỐNG NANO CÁC BON/HẠT NANO WO₃

Dương Vũ Trường^{1,2*}, Nguyễn Công Tú¹,
Lương Hữu Bắc¹, Nguyễn Đức Chiến¹, Nguyễn Hữu Lâm^{1*}

¹*Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội,*
²*Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*

TÓM TẮT

Việc kết hợp các ống nano các bon (CNT) với hạt nano ôxít kim loại WO₃ giúp cải thiện tính chất nhạy khí NH₃. Trong bài báo này, các CNT chế tạo bằng phương pháp CVD được tổ hợp với các hạt nano ôxít Vonfram (WO₃) bằng phương pháp siêu âm đơn giản. Hình thái của vật liệu tổ hợp CNTs / WO₃ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM). Cảm biến dựa trên tổ hợp vật liệu nano CNT / WO₃ cho thấy đáp ứng tốt đối với NH₃ ở 60 ppm ở nhiệt độ phòng. Độ đáp ứng tăng và cải thiện tính chọn lọc của cảm biến được giải thích do hình thành tiếp xúc dị thể giữa CNT và WO₃.

Từ khóa: cảm biến khí; ống nano các bon; WO₃; vật liệu tổ hợp nano; NH₃

Ngày nhận bài: 26/8/2019; Ngày hoàn thiện: 25/10/2019; Ngày đăng: 07/11/2019

DEVELOPMENT NH₃ GAS SENSORS AT ROOM TEMPERATURE BASED ON CNT/WO₃ NANOBRIK COMPOSITE

Duong Vu Truong^{1,2*}, Nguyen Cong Tu¹,
Luong Huu Bac¹, Nguyen Duc Chien¹, Nguyen Huu Lam^{1*}

¹*School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology,*
²*Hanoi University of Industry*

ABSTRACT

Incorporation of carbon nanotubes (CNTs) with WO₃ metal oxides nanoparticles would improve NH₃ gas sensing properties. In this work, CNTs was incorporated into tungsten oxide (WO₃) nanoparticles using simple ultrasonication method. The morphology of CNTs/ WO₃ composites were observed with field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The CNTs/ WO₃ nanocomposite showed good sensing response towards NH₃ at 60 ppm, and more remarkably at room temperature. The enhanced sensing properties might be attributed to the formation of heterojunction and synergistic effect between CNTs and WO₃.

Keywords: gas sensor; carbon nanotubes; WO₃; nano composite; NH₃

Received: 26/8/2019; Revised: 25/10/2019; Published: 07/11/2019

* Corresponding author. Email: truongvatly@hau.edu.vn

1. Giới thiệu

Ngày nay, cảm biến khí đã và đang sử dụng trong rất nhiều lĩnh vực: cảnh báo khí độc, cháy nổ; giám sát khí thải trong công nghiệp, nông nghiệp; quan trắc môi trường; giao thông; y tế;... Do nhu cầu ứng dụng cảm biến đòi hỏi chúng phải nhỏ gọn, dễ chế tạo, có thể hoạt động ở nhiệt độ thấp, ổn định, độ chọn lọc tốt, công suất tiêu thụ nhỏ,... trong các nghiên cứu gần đây người ta tập trung vào việc phát triển các loại cảm biến thể hệ mới trên cơ sở vật liệu có cấu trúc nano với nhiều tính năng ưu việt.

Phương pháp nhận biết khí có thể chia làm hai loại: i) bởi thay đổi đặc tính điện của vật liệu; ii) bởi sự thay đổi tính chất vật lý khác của vật liệu. Trong đó cảm biến khí dựa trên sự thay đổi đặc tính điện của vật liệu được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi vì chế tạo dễ dàng và chi phí thấp. Trong các loại vật liệu cảm biến khí, ôxít kim loại bán dẫn, đặc biệt là ôxít kim loại chuyển tiếp như CuO, NiO, SnO₂, ZnO, WO₃,... là vật liệu được sử dụng nhiều nhất. Cảm biến dựa trên vật liệu ôxít kim loại chuyển tiếp có độ nhạy cao và giá thành tương đối thấp. Các cảm biến này có thể phát hiện các chất khí như NO₂, SO₂, CO, CO₂, CH₄, NH₃, H₂S... Nhược điểm của các cảm biến dùng ôxít kim loại là có nhiệt độ hoạt động tương đối cao, tiêu thụ nhiều năng lượng [1-4].

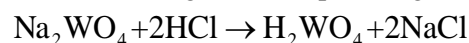
Ống nano các bon (CNT) kể từ khi được phát hiện năm 1991 đã được dùng như một vật liệu cảm biến khí. Chúng có ưu điểm là cấu trúc một chiều (1D), có tính bán dẫn, diện tích riêng lớn nên gần như cả bề mặt có thể tiếp xúc với khí xung quanh. Tuy nhiên, cảm biến sử dụng CNT có hạn chế là độ đáp ứng thấp [5]. Để tăng độ đáp ứng của cảm biến, nhiều nỗ lực nghiên cứu đã được thực hiện bằng cách biến tính như chức hóa, phủ hạt nano kim loại hay tổ hợp với ôxít bán dẫn... [6-8]. Trong xu hướng đó, chúng tôi tiến hành chế tạo và khảo sát vật liệu tổ hợp dựa trên ôxít Vonfram (WO₃) có cấu trúc dạng khối nano và ống nano

biến khí. Mục tiêu của việc tổ hợp nhằm thu được vật liệu làm việc ở nhiệt độ phòng và có độ đáp ứng tốt với khí NH₃.

2. Thực nghiệm

Quá trình tổng hợp ống nano các bon sử dụng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD). Đầu tiên Niken (Ni) đóng vai trò làm chất xúc tác cho quá trình tổng hợp CNT được phủ lên phiến SiO₂/Si. Lớp kim loại Ni được hình thành bằng phương pháp bốc bay chùm điện tử, sử dụng hệ BOC EDWARDS A500. Độ dày của lớp kim loại Ni làm chất xúc tác có giá trị trong khoảng 1-5 nm, được xác định bằng hệ vi cân thạch anh (QCM). Tiếp theo, phiến SiO₂/Si được đưa vào bên trong buồng phản ứng của hệ CVD – nằm ngang với 1 đầu khí vào, 1 đầu khí ra. Khí nguồn cho phản ứng tổng hợp CNT là axetylen (C₂H₂), thời gian phản ứng là 20 phút ở nhiệt độ 750 °C. Khí nitơ (N₂) được sử dụng làm khí mang trong suốt quá trình tổng hợp để truyền tải khí phản ứng cũng như bảo vệ CNT mới hình thành khỏi bị ôxy hóa. Sản phẩm thu được sau quá trình sẽ được ủ ở 400 °C trong môi trường không khí để khử các bon vô định hình lẫn trong CNT.

Vật liệu nano WO₃ được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt thủy phân. Cụ thể quy trình như sau: hòa tan 8,25g Na₂WO₄·2H₂O vào 25 ml nước cất hai lần, khuấy đều hỗn hợp trong 15 phút. Dung dịch thu được là NaWO₄ 1M không màu. Nhỏ từ từ 45 ml dung dịch axit HCl vào dung dịch trên, sử dụng máy khuấy từ để axit hóa dung dịch theo phản ứng:



Sau phản ứng, kết tủa tạo thành là axit vonfram H₂WO₄ có dạng huyền phù và có xu hướng kết tụ lại. Khuấy dung dịch này bằng máy khuấy từ trong 4h để đánh tan kết tủa. Tiếp theo, cho dung dịch thu được vào bình thủy nhiệt bằng teflon, nhiệt thủy phân ở nhiệt độ 150 °C trong 24 h. Sau đó lấy mẫu ra để nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được có dạng kết tủa

màu vàng. Kết tủa này được đem lọc rửa với nước cất và giấy lọc trong 5 lần để loại bỏ các ion như Na^+ , Cl^- , H^+ ... Sản phẩm thu được sau khi lọc đem sấy khô ở 80°C trong 24h. Kết quả, sản phẩm thu được sau cùng là bột WO_3 có dạng hạt hình khối.

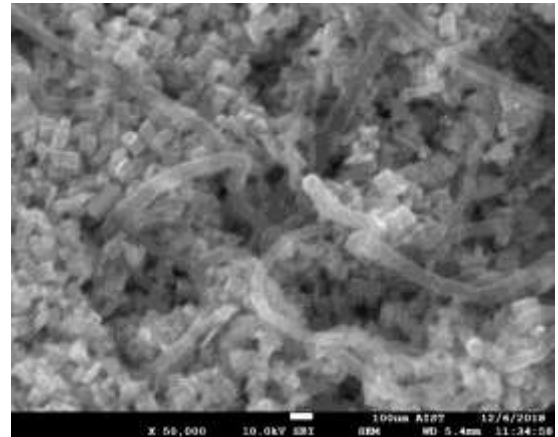
Các mẫu tổ hợp CNT và WO_3 được tạo ra theo tỉ lệ khối lượng. Các bước được tiến hành cụ thể như sau: Đầu tiên, phân tán đều 0,5 g CNT trong 1 ml dung dịch DMF và 0,5 g WO_3 dạng khối nano trong 1 ml dung dịch DMF bằng rung siêu âm trong 2h. Thu được lọ dung dịch M1 và M2. Dùng micropipet lấy dung dịch từ lọ M1 và M2 để tạo thành các dung dịch tổ hợp của các vật liệu CNT và WO_3 theo tỉ lệ phần trăm về khối lượng. Sau đó các mẫu dung dịch này được nhỏ lên các điện cực rỗng lọc rồi được ủ ở 300°C trong 4h. Các mẫu cảm biến dựa trên tổ hợp CNT/ WO_3 có tỉ lệ thành phần theo khối lượng là 100% CNT, 50% CNT/50% WO_3 , 15% CNT/85% WO_3 , 5% CNT/95% WO_3 , 0,5% CNT/99,5% WO_3 , và 100% WO_3 .

Hình thái bề mặt và cấu trúc của màng vật liệu tổ hợp cũng như các vật liệu riêng rẽ được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (HR-SEM) và đo phổ Raman. Đặc tính nhạy khí với NH_3 của các cảm biến này được đo ở nhiệt độ phòng bằng hệ đo khí tĩnh, sử dụng thiết bị đo dòng/áp Keithley 6487 ghép nối máy tính. Nồng độ khí NH_3 đưa vào buồng khí được xác định bằng thiết bị cảnh báo khí Canada BW GasAlert Extreme NH_3 . Độ ẩm của môi trường được đo bằng cảm biến SmartSensor AR827 với độ chính xác 0,1%.

3. Kết quả và thảo luận

Ảnh HR-SEM của vật liệu tổ hợp CNT và WO_3 trong hình 1 cho thấy vật liệu WO_3 thu được có dạng hạt hình khối lập phương, sắc nét, không kết đám với kích thước trong khoảng 50-90 nm. Trong khi đó các ống nano CNT với đường kính khoảng 50-80 nm, khá tương đồng kích thước các hạt WO_3 , phân bố

khá đồng đều. Sự phân bố này làm tăng khoảng không gian để các phân tử khí NH_3 có thể vào sâu bên trong khối vật liệu.



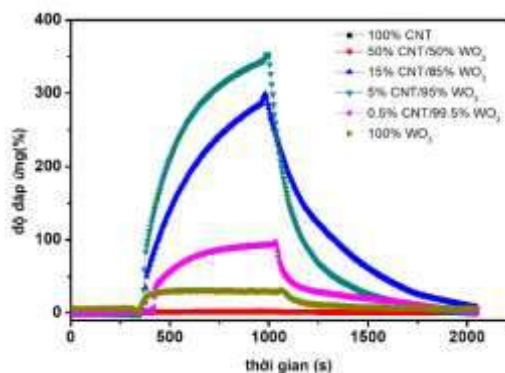
Hình 1. Ảnh FE-SEM vật liệu tổ hợp CNT/ WO_3

Độ đáp ứng của cảm biến khí kiểu điện trở - S(%) được định nghĩa là sự thay đổi điện trở của cảm biến khi có khí thử (R_g) và khi không có khí thử (R_0):

$$S(\%) = \frac{|R_g - R_0|}{R_0} * 100\%$$

Hình 2 thể hiện độ đáp ứng khí NH_3 ở nồng độ 60 ppm tại nhiệt độ phòng của các cảm biến sử dụng vật liệu tổ hợp CNT/ WO_3 với tỉ lệ khối lượng khác nhau. Các phép đo độ đáp ứng của các mẫu cảm biến được thực hiện trong cùng môi trường có độ ẩm là 50%. Khi tiếp xúc với khí NH_3 điện trở của các cảm biến đều tăng thể hiện tính bán dẫn loại p của vật liệu cảm biến. Các cảm biến sử dụng vật liệu tổ hợp có tỉ lệ khối lượng CNT nhỏ hơn WO_3 đều có độ đáp ứng tốt hơn cảm biến chỉ sử dụng một loại vật liệu thuần. Trong đó, cảm biến với vật liệu tổ hợp có tỷ lệ khối lượng 5% CNT/95% WO_3 có độ đáp ứng lên tới 350% tốt nhất trong các cảm biến khảo sát. Độ đáp ứng của mẫu này khoảng gấp ~230 lần độ đáp ứng của mẫu cảm biến dựa trên vật liệu 100% CNT và gấp ~11 lần độ đáp ứng của mẫu sử dụng vật liệu 100% WO_3 . Trong khi đó, độ đáp ứng của các cảm biến sử dụng vật liệu tổ hợp 50% CNT/50% WO_3 , 15% CNT/85% WO_3 và tổ hợp

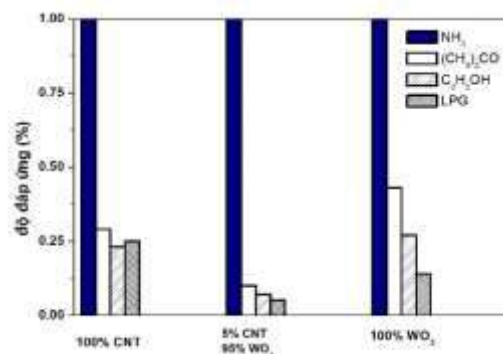
0,5% CNT/99,5% WO₃ tương ứng là 2%, 299% và 95%, thấp hơn độ đáp ứng của mẫu nêu trên. Bên cạnh đó, thời gian đáp ứng và thời gian phục hồi của các mẫu cảm biến dựa trên vật liệu tổ hợp có giá trị trung bình tương ứng 260s và 550s thấp hơn so với mẫu cảm biến chỉ có WO₃ là 340s và 930s; và chỉ bằng nửa thời gian đáp ứng 430s và thời gian hồi phục 1010s của mẫu cảm biến dựa trên vật liệu 100% CNT. Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục phụ thuộc vào thời gian khuếch tán và thời gian phản ứng của khí thử với vật liệu làm cảm biến. Cảm biến dựa trên vật liệu tổ hợp có thời gian đáp ứng và hồi phục nhanh hơn là do cấu trúc xốp của chúng làm cho các phân tử khí thử có thể khuếch tán nhanh hơn để tiếp xúc với vật liệu cảm biến.



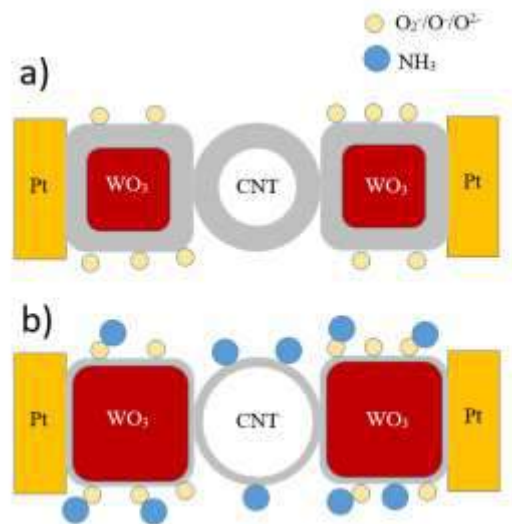
Hình 2. Độ đáp ứng với 60ppm khí NH₃ tại nhiệt độ phòng của cảm biến sử dụng CNT và WO₃ với tỉ lệ khối lượng khác nhau: 100% CNT, 50% CNT/50% WO₃, 15% CNT/85% WO₃, 5% CNT/95% WO₃, 0,5% CNT/99,5% WO₃, 100% WO₃. Mẫu cảm biến có độ đáp ứng với NH₃ tốt nhất (5% CNT/ 95% WO₃) được sử dụng để đánh giá và so sánh tính chọn lọc của cảm biến. Khảo sát được tiến hành ở nhiệt độ phòng và với các khí là NH₃, aceton, hơi cồn, LPG đều có nồng độ là 300ppm. Kết quả được thể hiện ở hình 3 cho thấy, mẫu tổ hợp có tính chọn lọc cao hơn với các loại khí thử khảo sát so với cảm biến chỉ sử dụng một vật liệu hoặc thuần CNT hoặc thuần WO₃.

Sự tăng cường độ đáp ứng khí cũng như giảm thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục của cảm

biến dựa trên vật liệu tổ hợp CNT/WO₃ được giải thích do ba nguyên nhân:



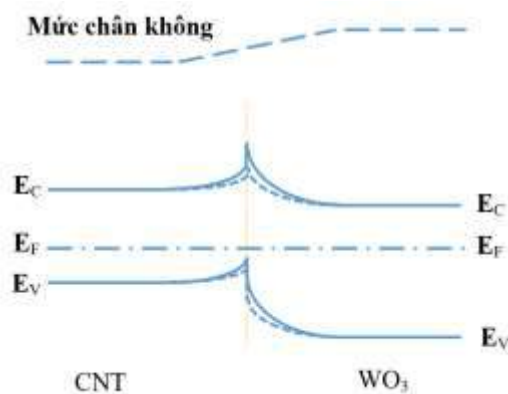
Hình 3. Độ đáp ứng tại nhiệt độ phòng của cảm biến sử dụng CNT và WO₃ với tỉ lệ khối lượng khác nhau: 100% CNT, 5% CNT/95% WO₃ và 100% WO₃ với 300ppm các khí thử NH₃, aceton, hơi cồn và LPG



Hình 4. Mô hình giải thích cho sự tăng độ đáp ứng của cảm biến khí NH₃ dựa trên vật liệu tổ hợp CNT/WO₃ đo tại nhiệt độ phòng a) khi trong không khí b) khi tiếp xúc với khí NH₃

i) Thứ nhất do cảm biến hoạt động trong môi trường không khí nên có sự hấp phụ oxy trên bề mặt WO₃. Oxi hấp phụ nhận điện tử từ bề mặt vật liệu chuyển thành ion oxi: O₂⁻, O₂⁻, O²⁻, làm cho bề mặt WO₃ thiếu điện tử, trở thành bán dẫn loại p ở lớp vỏ bên ngoài với lõi là bán dẫn loại n [9,10] (hình 4a). Khi vật liệu hấp phụ khí NH₃, điện tử sẽ được truyền sang bề mặt làm nồng độ hạt tải trên bề mặt WO₃ giảm dẫn đến độ dẫn giảm (hình 4b). Như

vậy ở nhiệt độ phòng, mỗi hạt nano WO_3 gồm ba lớp: lớp lõi là bán dẫn loại n, lớp vùng nghèo và lớp vỏ thể hiện tính bán dẫn loại p [11]. Độ nhạy tăng cường của cấu trúc tổ hợp là do sự tồn tại của các chuyển tiếp giữa hai bán dẫn loại p là CNT/ WO_3 cũng như sự dễ dàng truyền điện tích qua các ống CNT.



Hình 5. Sơ đồ vùng năng lượng của tiếp xúc dị thể của cảm biến sử dụng CNT và WO_3 với tỉ lệ khối lượng 5% CNT/95% WO_3

ii) Công thoát của CNT nhỏ hơn công thoát của WO_3 [12,13] nên tại vùng tiếp xúc giữa hai vật liệu điện tử từ thành ống các bon sẽ khuếch tán sang vật liệu WO_3 hình thành lớp giàu lỗ trống trên bề mặt CNT (hình 4a). Do sự khuếch tán này, tại lớp tiếp xúc giữa hai vật liệu vùng năng lượng bị uốn cong như minh họa trong hình 5. Khi khí NH_3 là khí khử hấp phụ trên thành ống cacbon, điện tử sẽ chuyển từ phân tử khí sang ống nano, kết hợp với các lỗ trống làm giảm chiều dày vùng giàu lỗ trống. Các mức năng lượng tại vị trí tiếp xúc giảm xuống như đường nét đứt ở hình 5. Chiều dày vùng giàu lỗ trống giảm làm giảm độ dẫn của vật liệu hay điện trở của mẫu tăng. Nói cách khác chuyển tiếp dị thể p-p ở vùng tiếp xúc giữa hai vật liệu làm tăng độ đáp ứng của cảm biến, tăng độ chọn lọc của cảm biến với các khí thử.

iii) Thứ ba, vật liệu WO_3 chế tạo có dạng khối lập phương với kích thước các cạnh gần bằng nhau, vì thế nếu so với vật liệu cảm biến là 100% WO_3 vật liệu tổ hợp CNT/ WO_3 sẽ có độ xốp tốt hơn. Nhờ thế các phân tử khí

thử có thể dễ dàng khuếch tán vào sâu bên trong khối vật liệu. Qua đó làm tăng độ đáp ứng khí và làm giảm thời gian của quá trình hấp phụ/ nhả hấp phụ khí.

4. Kết luận

Các cảm biến sử dụng vật liệu dựa trên ống nano các bon và WO_3 với tỉ lệ thành phần về khối lượng khác nhau được chế tạo và khảo sát với khí NH_3 ở nhiệt độ phòng. Các cảm biến dựa trên tổ hợp CNT/ WO_3 có độ đáp ứng cao hơn và tính chọn lọc tốt hơn so với cảm biến chỉ dựa trên một thành phần riêng lẻ. Các kết quả cũng cho thấy vật liệu tổ hợp với tỉ lệ 5% CNT/95% WO_3 có các đặc trưng về đáp ứng khí NH_3 tốt hơn so với các cảm biến được so sánh. Cơ chế giải thích cho sự đáp ứng tốt của vật liệu tổ hợp là do sự trao đổi điện tử giữa CNT với lớp đảo mật độ trên bề mặt WO_3 .

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài NAFOSTED, mã số 103.02-2019.13. Các tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ của Phòng thí nghiệm BKEMMA - Viện AIST, ĐHBK Hà Nội trong các phép đo ảnh hiển vi điện tử quét FE-SEM.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Hieu N. V., Quang V. V., Hoa N. D., and Kim D, "Preparing large-scale WO_3 nanowire-like structure for high sensitivity NH_3 gas sensor through a simple route", *Current Applied Physics*, 11, pp. 657-661, 2011.
 [2]. Tong P. V., Hoa N. D., Duy N. V., Le D. T. T., and Hieu N. V., "Enhancement of gas-sensing characteristics of hydrothermally synthesized WO_3 nanorods by surface decoration with Pd nanoparticles", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223, pp. 453-460, 2016.
 [3]. Li J., Liu X., Cui J., and Sun J., "Hydrothermal Synthesis of Self-Assembled Hierarchical Tungsten Oxides Hollow Spheres and Their Gas Sensing Properties", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, pp. 10108-10114, 2015.
 [4]. A. Gurlo, "Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity. SnO_2 , In_2O_3 , ZnO and WO_3 case studies", *Nanoscale*, 3, pp. 154-165, 2011.

- [5]. Nguyen L. H., Phi T. V., Phan P. Q., Vu H. N., Nguyen-Duc C., and Fossard F., "Synthesis of multi-walled carbon nanotubes for NH₃ gas detection", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 37, pp. 54-57, 2007.
- [6]. Truong Duong Vu, Tu Nguyen Cong, Bac Luong Huu, Chien Nguyen Duc, and Lam Nguyen Huu, "Surface-Modified Carbon Nanotubes for Enhanced Ammonia Gas Sensitivity at Room Temperature", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19, pp. 7447-7451, 2019.
- [7]. Alexander G. Bannov, Ondřej Jašek, Anton Manakhov, Marian Márik, David Nečas, Lenka Zajíčková, "High-Performance Ammonia Gas Sensors Based on Plasma Treated Carbon Nanostructures", *IEEE Sensors Journal*, 17, pp. 1964-1970, 2017.
- [8]. Deokar G., Vancsó P., Arenal R., Ravoux F., Casanova-Cháfer J., Llobet E., Makarova A., Vyalikh D., Struzzi C., Lambin P., Jouiad M., Colomer J.-F., "MoS₂-Carbon Nanotube Hybrid Material Growth and Gas Sensing", *Advanced Materials Interfaces*, 4 pp. 1700801, 2017.
- [9]. Bittencourt C., Felten A., Espinos E. H., Ionescu R., Llobet E., Correig X., and Pireaux J.-J., "WO₃ films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115, pp. 33-41, 2006.
- [10]. Dien N. D., Vuong D. D., and Chien N. D., "Hydrothermal synthesis and NH₃ gas sensing property of WO₃ nanorods at low temperature", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 6, pp. 035006, 2015.
- [11]. Xuan Vuong La, Thi Lan Anh Luu, Huu Lam Nguyen, Cong Tu Nguyen, Synergistic enhancement of ammonia gas-sensing properties at low temperature by compositing carbon nanotubes with tungsten oxide nanobricks, *Vacuum*, 168, pp. 108861, 2019.
- [12]. J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl, and W. Kowalsky, "Highly efficient simplified organic light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, 91, pp. 113506-113508, 2007.
- [13]. P. Liu, Q. Sun, F. Zhu, K. Liu, K. Jiang, L. Liu, Q. Li, S. Fan, "Measuring the work function of carbon nanotubes with thermionic method", *Nano Lett.* 8, pp. 647-651, 2008.