

# Nghiên cứu chế tạo cảm biến khí ở nhiệt độ phòng trên cơ sở vật liệu polypyrrole

Trần Thanh Bình, Luyện Quốc Vương, Hoàng Văn Hán, Giáp Văn Cường,  
Nguyễn Thị Quỳnh Hoa, Bùi Văn Dân, Hoàng Thị Hiền, Chu Văn Tuấn\*

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

Ngày nhận bài 5/10/2021; ngày chuyển phản biện 8/10/2021; ngày nhận phản biện 4/11/2021; ngày chấp nhận đăng 9/11/2021

## Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp polypyrrole (PPy) biến tính Dodecylbenzen sulfonic axit (DBSA) có cấu trúc nano định hướng ứng dụng cho cảm biến khí  $\text{NH}_3$  hoạt động ở nhiệt độ phòng. Kết quả phân tích cấu trúc hình thái bề mặt và thành phần hóa học của màng PPy được nghiên cứu lần lượt bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao (FE-SEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và UV-Vis. Sản phẩm thu được bằng phương pháp điện hóa với màng PPy có cấu trúc nano, độ dẫn của màng PPy phụ thuộc vào nồng độ chất biến tính DBSA. Các kết quả thu được chứng minh rằng, vật liệu nano PPy là những đối tượng đầy tiềm năng ứng dụng làm lớp vật liệu nhạy cho cảm biến khí.

**Từ khóa:** cảm biến khí, nhiệt độ phòng, polypyrrole.

**Chỉ số phân loại:** 2.5

## Đặt vấn đề

Cùng với sự phát triển kinh tế nhanh chóng thì môi trường tự nhiên, môi trường sống đang bị ô nhiễm nặng nề do các hoạt động công nghiệp và phương tiện cơ giới gây ra ngày càng tăng. Vì vậy, việc phân tích, đánh giá và phát hiện các khí thải độc hại ở nồng độ rất thấp, chính xác, nhanh trực tiếp tại các khu công nghiệp là một yêu cầu đặt ra cho các nhà khoa học, cũng như các công ty có xả khí thải độc hại, các nhà quản lý môi trường [1-3]. Để giảm thiểu được ô nhiễm môi trường không khí, trước hết phải giám sát, đo lường và đánh giá mức độ ô nhiễm. Điều này dẫn đến cần phải có các loại vật liệu nhạy với các tác nhân gây ô nhiễm [1, 4-7]. Đây là một công việc hết sức quan trọng, cần thiết để thúc đẩy sự phát triển công nghệ kiểm tra đánh giá môi trường sống và làm việc lên một tầm cao mới, phù hợp với thực tiễn của Việt Nam. Yêu cầu đó đã thu hút được một lượng khá lớn các nhà khoa học nghiên cứu về vật liệu nanocomposite nhờ sự kết hợp của các chất xúc tác với polyme để tạo ra những đặc tính ưu việt như độ dẫn cao, diện tích bề mặt riêng lớn làm tăng khả năng ứng dụng của loại vật liệu này [2, 3, 5, 7-14].

Nhóm nghiên cứu của Abdulla và cs (2015) [8] đã tổng hợp PANi/Au bằng phương pháp trùng hợp hóa học, tiềm năng ứng dụng nâng cao hiệu suất cảm biến khí  $\text{NH}_3$  trong khoảng 1-5 ppm với độ nhạy cao 58,2%, thời gian hồi đáp 48 s, thời gian hồi phục 58 s ở nồng độ 1 ppm. Việc phát triển các phương pháp chế tạo vật liệu nano theo hướng đơn giản có ý nghĩa hết sức quan trọng, giúp các nhà nghiên cứu hiểu được cấu trúc điện động lực electron, tính chất hóa - lý

của loại vật liệu này. Đồng thời, thúc đẩy các nghiên cứu định hướng ứng dụng của loại vật liệu cấu trúc nano nhờ vào những tính chất ưu việt của nó về mặt vật lý, hoá học và quang học. Với diện tích bề mặt riêng rất lớn, các cấu trúc điện tử của chúng dễ bị thay đổi do hiệu ứng kích thước [15-18]. Với phương pháp điện hóa đã chế tạo được vật liệu lai cấu trúc nano, điều quan trọng là đưa ra quy trình ổn định, có độ lặp lại cao, với số lượng đủ lớn, điều khiển được hình thái và kích thước mong muốn [15].

## Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

**Các thiết bị chính:** hệ điện hóa AutoLab PGS302 (Metrohm AutoLab, Hà Lan) để tổng hợp màng vật liệu nano PPy. Máy đo điện trở Keithley 6487 và phần mềm VEE Pro đọc và ghi giá trị điện trở từ máy Keithley 6487, hệ này dùng để khảo sát đặc tính nhạy khí.

**Hóa chất:** pyrrole 98% của Hãng Merck (Đức), DBSA 99,5%, Axeton 99,5%, khí  $\text{N}_2$  99,9%, khí chuẩn  $\text{NH}_3$  có độ sạch 99,99% được mua từ Công ty Air Liquide Group (Singapore).

**Tổng hợp vật liệu nhạy khí:** vật liệu nhạy khí được sử dụng là màng vật liệu nano PPy biến tính DBSA. Điện cực sử dụng để chế tạo cảm biến là vi điện cực Pt trên đế Si/SiO<sub>2</sub> có cấu tạo kiểu rãnh lược được chế tạo bằng công nghệ vi điện tử truyền thống. Màng vật liệu nano PPy được phủ lên vi điện cực mà chúng tôi thường sử dụng để chế tạo vật liệu nhạy khí có kích thước nanomet là phương pháp điện hóa cyclic voltammetry trong dung dịch  $\text{HClO}_4$  và được biến tính bằng DBSA ở các điều kiện khác nhau; khoảng quét

\*Tác giả liên hệ: Email: chuvantuan@utehy.edu.vn

# Study on the gas sensor at room temperature based on polypyrrole materials

Thanh Binh Tran, Quoc Vuong Luyen, Van Han Hoang,  
Van Cuong Giap, Thi Quynh Hoa Nguyen,  
Van Dan Bui, Thi Hien Hoang, Van Tuan Chu\*

Hung Yen University of Technology and Education

Received 5 October 2021; accepted 9 November 2021

## Abstract:

This paper presents the results of synthesising polypyrrole (PPy) modified Dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) with nanostructures oriented to applications for  $\text{NH}_3$  gas sensors operating at room temperature. The outcomes of surface morphology and chemical composition structure analysis of PPy film were studied by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The products were obtained by electrochemical method with the nanostructured PPy film, the conductivity of the PPy film depends on the concentration of DBSA denaturant. The experimental results showed that these PPy films have a great potential application as a new sensitive layer for gas sensors.

**Keywords:** gas sensors, polypyrrole, room temperature.

**Classification number:** 2.5

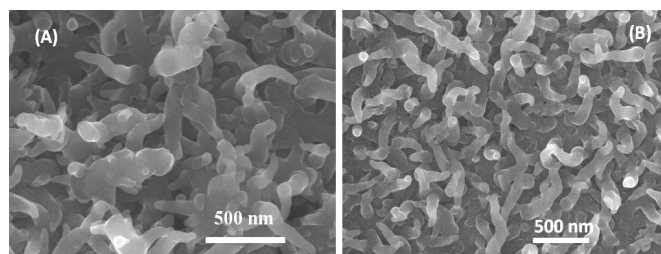
0,2÷1,0 V; số vòng quét là 10; tốc độ quét 0,05 V/s. Trong quá trình điện hoá luôn sục khí  $\text{N}_2$  để đuổi khí  $\text{O}_2$  trong dung dịch điện ly là tác nhân gây ra phản ứng phụ oxy hoá không mong muốn đối với pyrrole. Sản phẩm sau khi tạo thành màu đen bám chắc lên vi điện cực Pt được rửa sạch bằng nước cất 2 lần, rửa acetone, sấy khô ở nhiệt độ phòng. Để kiểm tra thành phần, các liên kết hóa học, chúng tôi sử dụng FT-IR, UV-Vis và FE-SEM để kiểm tra hình thái bề mặt của màng vật liệu nano PPy.

## Kết quả và bàn luận

### Hình thái bề mặt của vật liệu PPy

Hình thái bề mặt màng phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp và bản chất của chất pha tạp. Hình 1A cho thấy, màng không biến tính có cấu trúc không đồng đều, kích thước các cụm không đều, cỡ vài trăm nanomet đến hàng nghìn nanomet. Khi biến tính với DBSA (hình 1B) màng thu được đồng đều

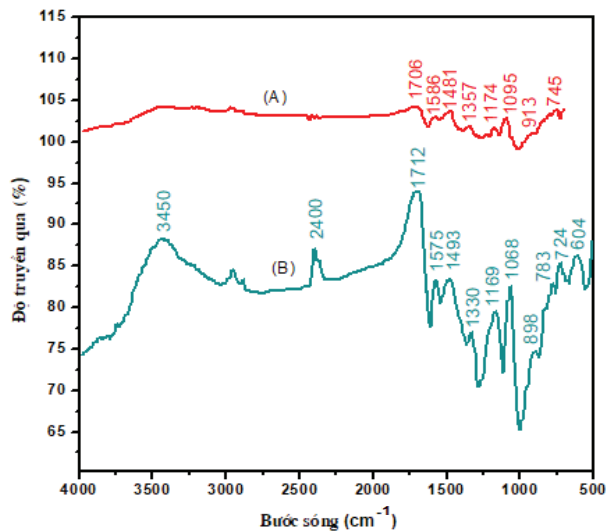
hơn, cấu trúc xấp xỉ dạng sợi, có chiều sâu, kích thước nhỏ hơn, cỡ vài trăm nanomet. Cấu trúc kiểu này cho một bề mặt riêng rất lớn. Với cấu trúc vô định hình, sự sắp xếp và liên kết giữa các phân tử và mạch đại phân tử không chặt chẽ. Điều này làm tăng khả năng hấp phụ/giải hấp phụ khí ở những điều kiện đẳng nhiệt nhất định. Khả năng hấp phụ/giải hấp phụ, tính nhạy khí cũng phụ thuộc vào thành phần chất pha tạp, yếu tố làm thay đổi cấu trúc bề mặt của vật liệu [5]. Cấu trúc này đang được quan tâm nghiên cứu và rất thích hợp trong ứng dụng phát triển các cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng.



Hình 1. Ảnh SEM của PPy (A), PPy/DBSA (B).

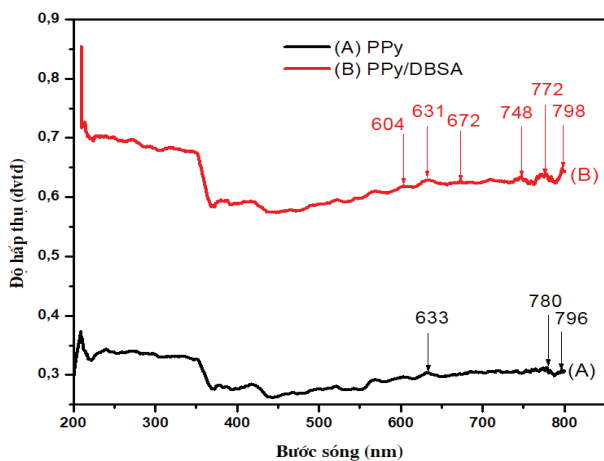
### Đặc trưng cấu trúc điện tử của màng vật liệu PPy

Trên hình 2 là đặc trưng phổ hồng ngoại FT-IR của PPy chưa được biến tính (hình 2A) và đã được biến tính DBSA (hình 2B). Kết quả chỉ ra các đỉnh hấp thụ tại 1586 và 1575  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng liên kết cho nhóm C=C trong dị vòng pyrrole [16, 17]. Các đỉnh hấp thụ tại 1481 và 1493  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng liên kết C-C giữa các vòng pyrrole. Hình 2B có dải hấp thụ mạnh tại đỉnh 3450  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết N-H [5]. Đặc trưng cho liên kết C-N trong vòng pyrrole tại các đỉnh 1174 và 1169  $\text{cm}^{-1}$ . Mặt khác, trên hình 2B do khả năng hấp thụ mạnh hơn có thể ở đây còn bị ảnh hưởng của nhóm  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-SO}_3^-$ , do nhóm này cũng hấp thụ tại các đỉnh trên. Đặc trưng cho liên kết N-H tại các đỉnh 1095 và 1068  $\text{cm}^{-1}$ , ngoài ra trên hình 2B nhận thấy, đỉnh hấp thụ mạnh hơn hẳn có thể do ảnh hưởng của nhóm  $\text{SO}_3^-$ . Đặc trưng cho liên kết C-H trong vòng pyrrole là các đỉnh hấp thụ 913 và 898  $\text{cm}^{-1}$ . Đặc trưng cho dao động của vòng pyrrole là các đỉnh 1357 và 1330  $\text{cm}^{-1}$ . Khi có chất biến tính DBSA có sự ảnh hưởng tới sự dịch đỉnh hấp thụ của polypyrrole theo hướng mạnh lên. Đỉnh hấp thụ đặc trưng cho liên kết C-H trong vòng benzen cũng xuất hiện ở đỉnh 745, 783 và 724  $\text{cm}^{-1}$  [16, 17]. Qua phổ FT-IR nhận thấy, đặc trưng của các nhóm liên kết và sự dịch chuyển của các đỉnh phổ cho thấy sự ảnh hưởng của hàm lượng chất biến tính. Quá trình polyme hoá và biến tính polypyrrole đã được thực hiện vì trong phổ của các polypyrrole được biến tính xuất hiện các nhóm chức  $-\text{SO}_3^-$  và  $\text{R-SO}_3^-$ .



Hình 2. Phổ FT-IR của PPy (A) và PPy/DBSA (B).

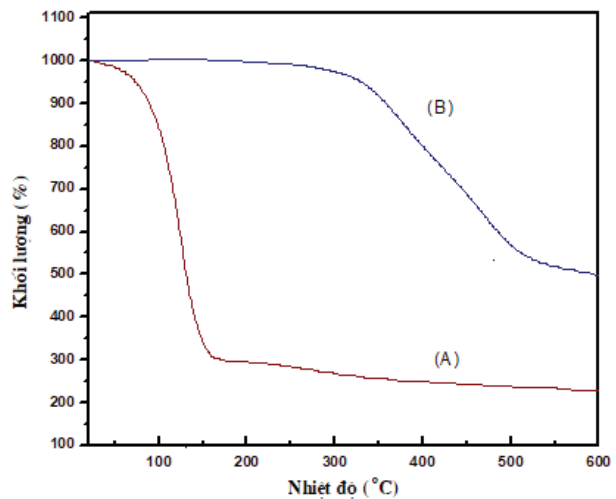
Để nghiên cứu ảnh hưởng của chất pha tạp DBSA đến tính chất của màng PPy, UV-Vis (hình 3) được quan sát trong vùng từ 200 đến 800 nm. Quan hệ cường độ hấp thụ trong phổ thu được khác nhau thể hiện ở độ mạnh yếu của đỉnh phổ được hấp thụ. Các đỉnh phổ hấp thụ đặc trưng cho các dạng oligome có chiều dài khác nhau và các trạng thái polaron và bipolaron hình thành trong quá trình ôxy hoá PPy với chất biến tính DBSA. Kết quả trên hình 3 cũng chỉ ra đỉnh phổ hấp thụ trạng thái polaron của PPy tại 633 nm, khi biến tính với DBSA xuất hiện tại 604, 631 và 672 nm. Ở PPy xuất hiện 2 đỉnh phổ từ rõ rệt tại 780 và 796 nm, khi biến tính với DBSA xuất hiện 3 đỉnh phổ từ trung bình tại 748, 772 và 798 nm [1, 3, 6]. Đặc biệt, đỉnh phổ hấp thụ dạng polaron và bipolaron có độ dịch chuyển bước sóng tăng dần, do đó năng lượng giảm dần theo thứ tự đó, độ linh động bipolaron tăng dần và do đó độ dẫn điện của PPy khi được biến tính với DBSA sẽ cao hơn.



Hình 3. Phổ UV-Vis của PPy (A), PPy/DBSA (B).

### Phân tích nhiệt TGA của vật liệu PPy

Kết quả phân tích nhiệt TGA trên hình 4 cho thấy, PPy phân hủy qua một giai đoạn chính, bắt đầu ở nhiệt độ 150°C khối lượng PPy suy giảm 75% nhưng khi biến tính với DBSA thì khối lượng chưa suy giảm. Khối lượng PPy biến tính với DBSA bắt đầu suy giảm ở nhiệt độ 275 đến 520°C, khối lượng giảm 48%, khi đó PPy giảm đến 78%. Quá trình mất các phân tử nước bên trong đối với PPy từ 50 đến 200°C, trong khi biến tính với DBSA đến 550°C. Từ kết quả TGA cho thấy, nếu PPy được biến tính DBSA sẽ cho độ bền nhiệt cao hơn, do đó sẽ cho độ ổn định của cảm biến khí được tốt hơn.

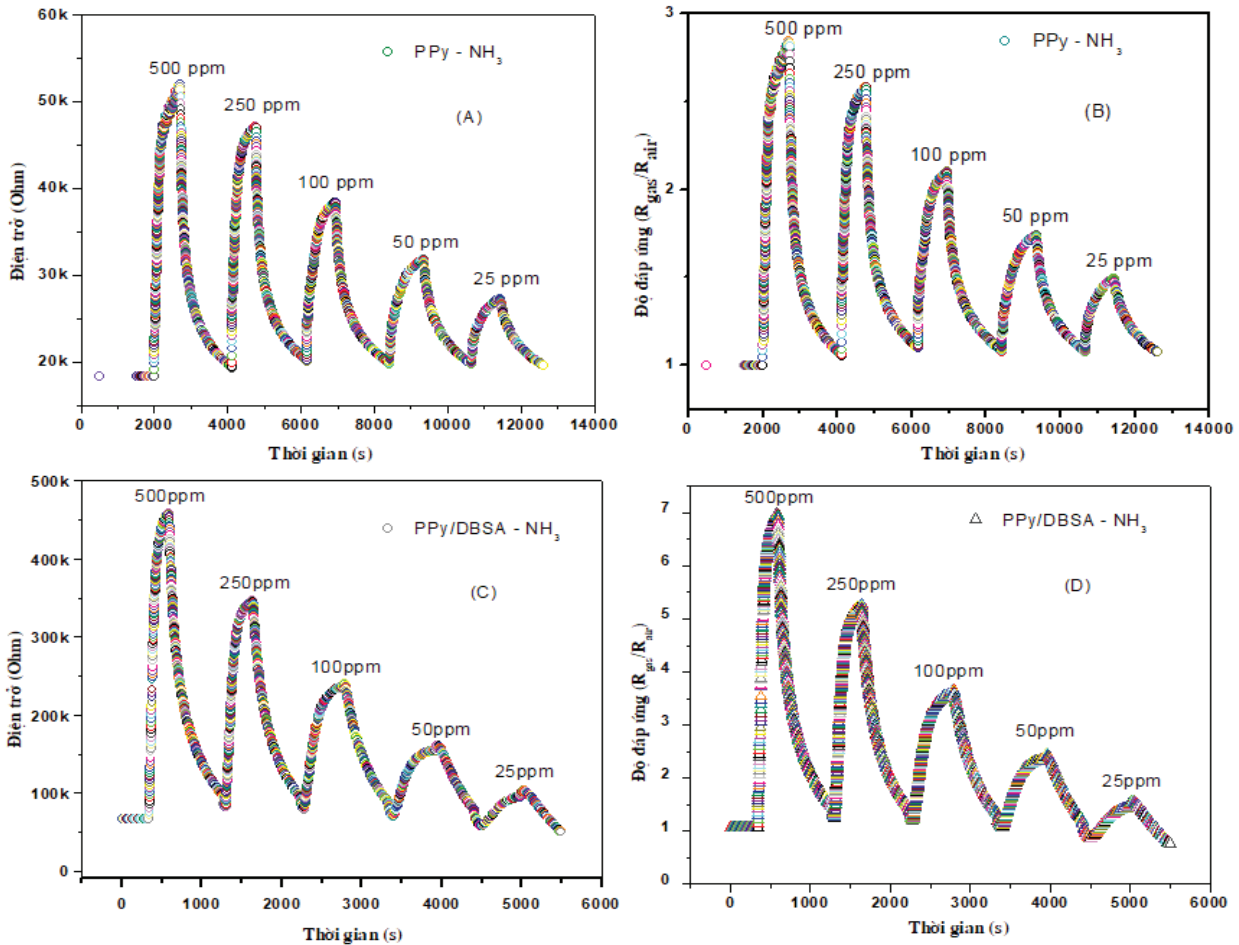


Hình 4. Phân tích nhiệt TGA của PPy (A), PPy/DBSA (B).

### Khảo sát tính chất nhạy khí NH<sub>3</sub> ở nhiệt độ phòng của vật liệu PPy

Sự có mặt của khí NH<sub>3</sub> đã làm thay đổi điện trở của cảm biến trên cơ sở màng nano PPy được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch HClO<sub>4</sub> (hình 5A) được biến tính bằng DBSA (hình 5C). Điện trở của màng nano tăng chậm từ 19 lên đến 38,5 kΩ (hình 5A); tăng từ 73,5 lên đến 240,6 kΩ (hình 5C) khi nồng độ khí NH<sub>3</sub> ở 100 ppm. Do khí NH<sub>3</sub> là chất khử, điện trở của màng nano PPy tăng khi tăng nồng độ của khí NH<sub>3</sub> cho thấy màng nano PPy thuộc bán dẫn loại p.

Trên hình 5(B, D) cho thấy, ở cùng một nồng độ khí NH<sub>3</sub> đưa vào thì độ nhạy của cảm biến với màng nano PPy và màng nano PPy được biến tính với DBSA là khác nhau. Vì NH<sub>3</sub> là khí khử nên sau khi bị hấp thụ và khuếch tán vào màng nano PPy sẽ nhường điện tử cho lỗ trống làm mật độ lỗ trống giảm. Với màng PPy thì mật độ lỗ trống dẫn điện nhỏ nên khả năng nhận điện tử từ khí NH<sub>3</sub> vào màng PPy bị hạn chế dẫn đến độ dẫn giảm ít, hay độ nhạy thay đổi ít, từ 1 đến 2,8 ở nồng độ 500±25 ppm NH<sub>3</sub> (hình 5B). Còn với

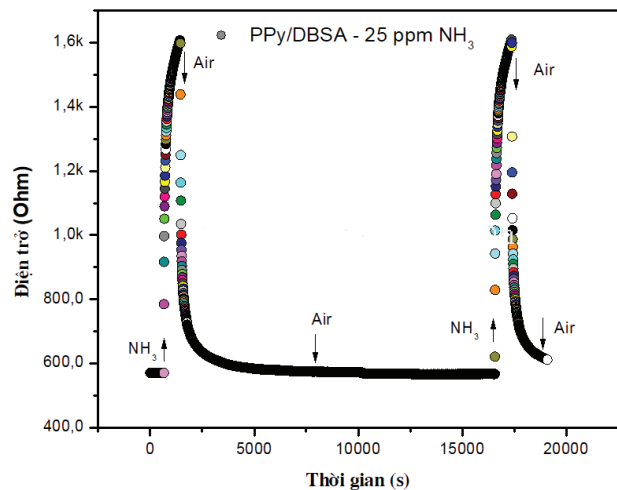


Hình 5. Giản đồ về sự thay đổi điện trở của cảm biến khí NH<sub>3</sub> PPy (A), PPy/DBSA (C); độ đáp ứng của cảm biến khí NH<sub>3</sub> trên cơ sở vật liệu PPy (B), PPy/DBSA (D).

màng PPy được biến tính DBSA, mật độ lỗ trống dẫn điện tăng lên dẫn đến khả năng nhận điện tử từ khí NH<sub>3</sub> vào màng vật liệu cao hơn, làm cho độ nhạy tăng lên, từ 1 đến 7,2 ở nồng độ 500÷25 ppm NH<sub>3</sub> (hình 5D).

Khi thực hiện phép đo động học ở các nồng độ khí khác nhau, cảm biến cho độ đáp ứng và thời gian hồi phục/hồi đáp khác nhau. Quan sát thấy, khi nồng độ khí NH<sub>3</sub> thay đổi 500, 250, 100, 50 và 25 ppm thì thời gian hồi phục/hồi đáp của màng PPy được biến tính với DBSA nhanh hơn so với màng PPy chưa biến tính (hình 5). Khi màng PPy được biến tính DBSA thì hình thái bề mặt màng có cấu trúc dạng sợi nano, với đặc tính xốp có chiều sâu và đường kính nhỏ cũng cho phép các phân tử khí NH<sub>3</sub> khuếch tán vào và ra toàn bộ khối màng vật liệu nano PPy một cách nhanh chóng, điều này phù hợp với hình thái bề mặt chỉ ra ở ảnh SEM (hình 1). Với mục đích sử dụng vật liệu PPy biến tính DBSA để chế tạo cảm biến (tính ổn định của cảm biến rất quan trọng) chúng tôi đã khảo sát ở nồng độ 25 ppm khí NH<sub>3</sub>. Trên hình 6 cho thấy, điện trở của cảm biến ổn định trong thời gian dài 5 tiếng và trở về trạng thái ban đầu. Điều này chứng tỏ rằng,

với vật liệu polyme dẫn thể hiện tính bền nhiệt, tính bền với môi trường để không tự suy giảm độ dẫn, hoàn toàn phù hợp với những lý thuyết về polyme dẫn.



Hình 6. Sự ổn định của cảm biến theo thời gian.



## Kết luận

Trong bài báo này, màng vật liệu PPy có cấu trúc nano làm lớp nhạy khí NH<sub>3</sub> đã được nghiên cứu. Khi màng PPy được biến tính với DBSA thì độ đáp ứng tăng lên, độ đáp ứng đạt 3,8 với 100 ppm khí NH<sub>3</sub>, khi chưa biến tính thì độ đáp ứng chỉ đạt 2,1. Cảm biến có thể nhạy ở nồng độ tương đối thấp (dưới 25 ppm NH<sub>3</sub>). Kết quả thu được cho thấy, khả năng đưa ra thị trường một loại cảm biến khí mới, hoạt động ở nhiệt độ thường, khá ổn định, có độ lặp lại, độ tin cậy cao và độ nhạy tuyến tính với nồng độ khí NH<sub>3</sub>.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S. Weng, et al. (2010), "Preparation of one-dimensional (1D) polyaniline-polypyrrole coaxial nanofibers and their application in gas sensor", *Synthetic Metals*, **160**, pp.1136-1142.

[2] M. Das, et al. (2021), "Polypyrrole and associated hybrid nanocomposites as chemiresistive gas sensors: a comprehensive review", *Materials Science in Semiconductor Processing*, **121**, DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105332.

[3] G.J. Thangamani, et al. (2021), "Chemiresistive gas sensors based on vanadium pentoxide reinforced polyvinyl alcohol/polypyrrole blend nanocomposites for room temperature LPG sensing", *Synthetic Metals*, **273**, DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116687.

[4] A. HadiIsmail, et al. (2020), "Optical ammonia gas sensor of poly(3,4-polyethylenedioxythiophene), polyaniline and polypyrrole: a comparative study", *Synthetic Metals*, **260**, DOI: 10.1098/rsif.2019.0217.

[5] Y. Yan, et al. (2020), "Conducting polymer-inorganic nanocomposite-based gas sensors: a review", *Science and Technology of Advanced Materials*, **21**, pp.768-786.

[6] B. Liu, et al. (2019), "A flexible NO<sub>2</sub> gas sensor based on polypyrrole/nitrogen-doped multiwall carbon nanotube operating at room temperature", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **295**, pp.86-92.

[7] A. Bora, et al. (2017), "A room temperature methanol vapor sensor based on highly conducting carboxylated multi-walled carbon nanotube/polyaniline nanotube composite", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **253**, pp.977-986.

[8] S. Abdulla, et al. (2015), "Controlled fabrication of highly monodispersed, gold nanoparticles grafted polyaniline (Au@PANI) nanospheres and their efficient ammonia gas sensing properties",

*Journal of Biosensors & Bioelectronics*, **6**, DOI:10.4172/2155-6210.1000165.

[9] J.H. Kim, et al. (2020), "Pd-functionalized core-shell composite nanowires for self-heating, sensitive, and benzene-selective gas sensors", *Sensors and Actuators A: Physical*, **308**, DOI: 10.1016/j.sna.2020.112.011.

[10] Y. Qin, et al. (2020), "Synergistic functionalization of aligned silicon nanowires by Ag nanoparticles&PPy wrapping for improving gas-sensing response at high humidity level", *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **118**, DOI: 10.1016/j.physe.2020.113957.

[11] S. Sayegh, et al. (2021), "Humidity-resistant gas sensors based on SnO<sub>2</sub> nanowires coated with a porous alumina nanomembrane by molecular layer deposition", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **344**, DOI: 10.1016/j.snb.2021.130302.

[12] H.T. Hien, et al. (2017), "Elaboration of Pd-nanoparticle decorated polyaniline films for room temperature NH<sub>3</sub> gas sensors", *Sensors & Actuators B: Chemical*, **249**, pp.348-356.

[13] N.H. Metwally, et al. (2019), "Grafting of multiwalled carbon nanotubes with pyrazole derivatives: characterization, antimicrobial activity and molecular docking study", *International Journal of Nanomedicine*, **4**, pp.6645-6659.

[14] N.S. Alghunaim, et al. (2016), "Optimization and spectroscopic studies on carbon nanotubes/PVA nanocomposites", *Results in Physics*, **6**, pp.456-460.

[15] G.R. Li, et al. (2010), "Electrochemical synthesis of polyaniline nanobelts with predominant electrochemical performances", *Macromolecules*, **43**, pp.2178-2183.

[16] M.H.A. Rehim, et al. (2016), "Polyaniline and modified titanate nanowires layer-by-layer plastic electrode for flexible electronic device applications", *RSC Advances*, **6**, pp.94556-94563.

[17] A.T. Mane, et al. (2015), "Nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) sensing performance of p-polypyrrole/n-tungsten oxide hybrid nanocomposites at room temperature", *Org. Electron.*, **16**, pp.195-204.

[18] H. Mao, et al. (2011), "The application of novel spindle-like polypyrrole hollow nanocapsules containing Pt nanoparticles in electrocatalysis oxidation of nicotinamide adenine dinucleotide (NADH)", *J. Colloid Interface Sci.*, **356**, pp.757-762.