

# ĐẶC TÍNH NHẠY KHÍ NO<sub>2</sub> CỦA CÁC THANH NANO ZnO HÌNH THOI ĐƯỢC TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT ĐƠN GIẢN

## NO<sub>2</sub> GAS SENSING PROPERTIES OF RHOMBUS-SHAPED ZnO NANORODS SYNTHESIZED VIA A SIMPLE HYDROTHERMAL METHOD

Lưu Hoàng Minh<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thủy<sup>2</sup>, Phạm Văn Tòng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Xây dựng Hà Nội, <sup>2</sup>Trường Đại học Điện Lực

Ngày nhận bài: 22/7/2025, Ngày chấp nhận đăng: 07/9/2025

### Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, các thanh nano ZnO hình thoi đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, hướng đến ứng dụng trong cảm biến khí độc NO<sub>2</sub>. Cấu trúc tinh thể và hình thái học của vật liệu được xác định thông qua các kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), đồng thời phân tích diện tích bề mặt theo phương pháp Brunauer–Emmett–Teller (BET), cho thấy diện tích bề mặt riêng của vật liệu tương đối lớn, đạt 8,67 m<sup>2</sup>/g. Cảm biến khí trên cơ sở thanh nano ZnO hình thoi được chế tạo bằng kỹ thuật nhỏ phủ, cho thấy độ nhạy cao với NO<sub>2</sub> trong dải nồng độ thấp từ 0,1 đến 2,0 ppm tại nhiệt độ hoạt động tối ưu 200 °C, cùng độ chọn lọc cao so với các khí gây nhiễu khác. Ngoài ra, cảm biến cũng thể hiện khả năng lặp lại tốt sau 8 chu kỳ chuyển đổi liên tiếp giữa NO<sub>2</sub> và không khí khô mà không có sự suy giảm đáng kể về độ đáp ứng, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các hệ thống giám sát khí độc NO<sub>2</sub> trong môi trường.

### Từ khóa:

Cảm biến khí; ZnO; Thủy Nhiệt; NO<sub>2</sub>; Cấu trúc nano.

### Abstract:

In this study, rhombus-shaped ZnO nanorods were successfully synthesized via a simple hydrothermal method for potential application in toxic NO<sub>2</sub> gas sensing. The crystal structure and morphology of the material were characterized using X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), and Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis, revealing a relatively large specific surface area of 8.67 m<sup>2</sup>/g. A gas sensor fabricated via a drop-coating technique using the synthesized material exhibited high sensitivity to NO<sub>2</sub> in the low concentration range of 0.1–2.0 ppm at an optimal operating temperature of 200 °C, along with excellent selectivity against interfering gases. Moreover, the sensor demonstrated good repeatability over eight consecutive switching cycles between NO<sub>2</sub> and dry air without significant degradation in response, indicating its strong potential for use in environmental NO<sub>2</sub> monitoring systems.

### Keywords:

Gas sensor; ZnO; Hydrothermal; NO<sub>2</sub>; Nanostructures.

## 1. GIỚI THIỆU CHUNG

Kẽm ôxít (ZnO) là chất bán dẫn loại n có vùng cấm rộng (~3,37 eV), năng lượng liên kết exciton lớn (~ 61 meV) [1], ổn

định về mặt hóa học, được ứng dụng rộng rãi trong các thiết bị điện tử, quang điện tử và đặc biệt là cảm biến khí [2]. Trong lĩnh vực này, khả năng phát hiện khí của ZnO

phụ thuộc mạnh mẽ vào kích thước, hình thái và cấu trúc bề mặt của vật liệu [2, 3]. Các nghiên cứu gần đây cho thấy, các cấu trúc nano như thanh nano [4], dây nano [3] hoặc tấm nano [5] không chỉ làm tăng diện tích bề mặt mà còn cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ khí và truyền tải điện tích – những yếu tố then chốt trong cơ chế nhạy khí của vật liệu cảm biến.

Trong số các khí độc phổ biến, Nitơ điôxít ( $\text{NO}_2$ ) được xem là một trong những chất ô nhiễm nguy hiểm nhất, chủ yếu phát sinh từ khí thải phương tiện giao thông, công nghiệp và đốt nhiên liệu hóa thạch [6].  $\text{NO}_2$  không chỉ gây kích ứng hệ hô hấp mà còn góp phần hình thành mưa axit và phá vỡ tầng ozone. Đặc biệt, ngay cả ở nồng độ rất thấp (dưới ppm),  $\text{NO}_2$  cũng có thể ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe, nhất là với trẻ em và người có bệnh nền. Do đó, việc phát triển các vật liệu cảm biến có độ nhạy cao, tốc độ đáp ứng nhanh và khả năng phát hiện  $\text{NO}_2$  ở nồng độ thấp là yêu cầu cấp thiết trong giám sát môi trường.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi giới thiệu một quy trình thủy nhiệt đơn giản để tổng hợp vật liệu ZnO có cấu trúc thanh nano hình thoi. Vật liệu thu được cho thấy độ nhạy cao trong phát hiện khí  $\text{NO}_2$  ở nồng độ thấp, nhờ vào hình thái cấu trúc tối ưu – cụ thể là hai đầu thanh nano thon nhỏ giúp tăng diện tích hấp phụ khí và làm gia tăng đáng kể vùng nghèo điện tích tại các đầu mút. Phương pháp tổng hợp này có ưu điểm không đòi hỏi hệ thống thiết bị phức tạp hay chi phí cao, không sử dụng hóa chất độc hại và hoàn toàn khả thi trong điều kiện phòng thí nghiệm phổ thông tại Việt Nam. Những đặc tính này cho thấy tiềm

năng lớn của vật liệu trong việc phát triển cảm biến khí  $\text{NO}_2$  hiệu năng cao, thân thiện với môi trường và có tính ứng dụng thực tiễn cao.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Chế tạo thanh nano ZnO hình thoi

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều có độ tinh khiết phân tích và được cung cấp bởi Công ty Sigma–Aldrich, bao gồm: kẽm clorua ( $\text{ZnCl}_2$ , 99,99%), D-glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\geq 99\%$ ), amoni hydroxit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25%) và ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\geq 99,5\%$ ). Quá trình tổng hợp thanh nano ZnO hình thoi được thực hiện bằng phương pháp thủy nhiệt, như mô tả trong Hình 1. Cụ thể, 1,36 g  $\text{ZnCl}_2$  và 3,0 g D-glucose được hòa tan trong 80 ml nước khử ion, sau đó điều chỉnh pH của dung dịch đến khoảng 10 bằng cách nhỏ giọt dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$ , đồng thời khuấy liên tục trong 20 phút. Hỗn hợp thu được được chuyển vào bình phản ứng Teflon 100 ml và thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở  $180^\circ\text{C}$  trong 16 giờ. Sau khi làm nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, sản phẩm được thu hồi, rửa nhiều lần bằng nước khử ion và ethanol, ly tâm ở 4000 vòng/phút, sau đó sấy ở  $80^\circ\text{C}$  trong 24 giờ và cuối cùng được xử lý nhiệt ở  $550^\circ\text{C}$  trong 2 giờ với tốc độ  $5^\circ\text{C}/\text{phút}$  để thu được vật liệu thanh nano ZnO hình thoi cuối cùng.

Để đánh giá đặc tính vật liệu, các phân tích chuyên sâu đã được tiến hành. Hình thái và vi cấu trúc bề mặt được khảo sát bằng hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, model JEOL 7600F), trong khi thông tin về cấu trúc tinh thể được thu nhận



Hình 1. Mô hình minh họa quy trình chế tạo thanh nano ZnO hình thoi.

thông qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị Bruker D8 Advance với nguồn CuK $\alpha$  (bước sóng 0,15406 nm). Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp hấp phụ–giải hấp nitơ đẳng nhiệt sử dụng máy Gemini VII 2390t. Ngoài ra, đặc trưng lỗ rỗng được tính toán theo phương pháp BJH, áp dụng cho nhánh giải hấp của đường đẳng nhiệt thu được.

## 2.2. Chế tạo cảm biến

Quy trình chế tạo cảm biến được thực hiện như sau: 10 mg vật liệu ZnO được phân tán trong 10 mL ethanol bằng rung siêu âm nhẹ trong 2 phút, sau đó nhỏ phủ lên điện cực răng lược Pt trên nền SiO<sub>2</sub>. Điện cực sử dụng là loại điện cực răng lược Pt được chế tạo bằng kỹ thuật quang khắc trên đế SiO<sub>2</sub>, gồm 15 răng lược với bề rộng mỗi răng 20  $\mu$ m và khoảng cách khe hở giữa hai răng liên tiếp cũng là 20  $\mu$ m. Sau khi phủ, cảm biến được sấy ở 80 °C trong 3 giờ để loại bỏ dung môi, tiếp đó nung ở 550 °C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút nhằm ổn định cấu trúc vật liệu cũng như sự liên kết giữa màng ZnO và điện cực Pt. Sau khi lò nguội tự nhiên, cảm biến hoàn chỉnh thu được và sử dụng cho các khảo sát đặc tính nhạy khí [7].

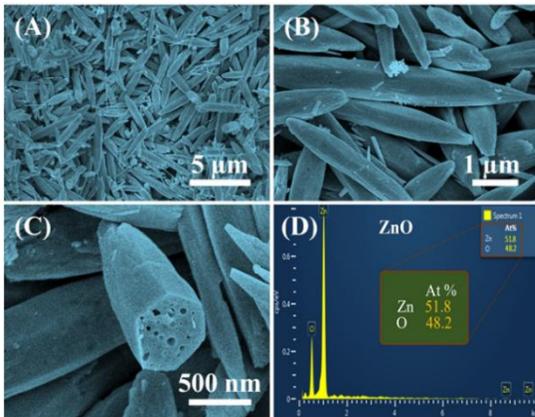
Hiệu suất cảm biến được xác định thông qua sự thay đổi điện trở của lớp màng ZnO khi tiếp xúc với khí mục tiêu so với môi trường nền là không khí khô. Độ đáp ứng được tính theo tỷ số  $R_{gas}/R_{air}$  hoặc  $R_{air}/R_{gas}$ , tùy thuộc loại khí đo – là khí ôxy hóa hay khí khử – trong đó  $R_{air}$  là điện trở trong khí nền và  $R_{gas}$  là điện trở trong khí mục tiêu. Thời gian đáp ứng ( $\tau_{resp.90\%}$ ) được định nghĩa là khoảng thời gian để điện trở đạt đến 90% giá trị bão hòa sau khi cấp khí, trong khi thời gian hồi phục ( $\tau_{recov.90\%}$ ) là khoảng thời gian cần thiết để điện trở giảm về 90% giá trị ban đầu sau khi ngừng cấp khí.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1 Hình thái của vật liệu

Hình 2(A–C) trình bày ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) của vật liệu ZnO tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó xử lý nhiệt ở 550 °C trong 2 giờ. Ở độ phóng đại thấp (Hình 2A), có thể quan sát thấy sự hình thành dày đặc của các thanh nano, phân bố ngẫu nhiên và không xảy ra hiện tượng kết tụ. Ảnh phóng đại trung bình (Hình 2B) cho thấy các cấu trúc thanh có dạng hình thoi với chiều dài từ 2–

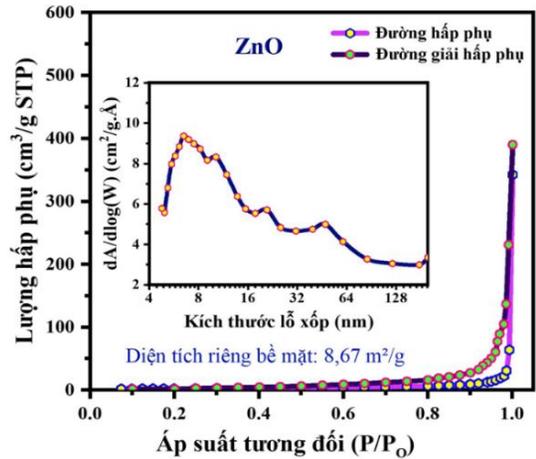
5  $\mu\text{m}$  và đường kính dao động khoảng 300–700 nm. Đặc biệt, ảnh mặt cắt ngang ở giữa thanh nano (Hình 2C) cho thấy cấu trúc rỗng với các lỗ tròn phân bố tương đối đồng đều. Cấu trúc rỗng này có thể hình thành do sự phân hủy nhiệt của các nhân Glucose trong quá trình nung ở 550 °C. Hình thái đặc trưng này không chỉ giúp gia tăng diện tích bề mặt tiếp xúc mà còn tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ và khuếch tán khí – các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất của cảm biến. Ngoài ra, sự thon lại ở hai đầu thanh có thể tạo ra vùng nghèo điện tích ở bề mặt sẽ mạnh hơn so với các thanh nano có đầu bằng, từ đó làm tăng độ biến thiên điện trở khi cảm biến tiếp xúc với khí mục tiêu.



Hình 2. (A–C) Ảnh FE-SEM và (D) phổ EDS của vật liệu ZnO sau tổng hợp thủy nhiệt và xử lý nhiệt ở 550 °C trong 2 giờ.

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) trong Hình 2D xác nhận sự hiện diện của hai nguyên tố Zn và O với tỉ lệ nguyên tử lần lượt là 51,8% và 48,2%, xấp xỉ với tỉ lệ lý thuyết của ZnO. Không phát hiện tín hiệu của các nguyên tố tạp, cho thấy vật liệu thu được có độ tinh khiết cao, phù hợp cho các ứng dụng trong lĩnh vực cảm biến khí. Ngoài ra, sự thiếu hụt ôxy trong mạng

tinh thể ZnO có thể tạo ra các điện tử tự do, đóng vai trò là hạt mang điện chính, góp phần hình thành đặc tính bán dẫn loại n đặc trưng của vật liệu này [8].



Hình 3. Đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp nitơ của vật liệu ZnO và phân bố kích thước lỗ rỗng (hình nhỏ) xác định theo phương pháp BJH.

Hình 3 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp nitơ của vật liệu ZnO, biểu hiện rõ kiểu IV theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho vật liệu xốp trung bình, với vòng trễ rõ rệt xuất hiện tại vùng áp suất tương đối  $P/P_0$  từ 0,6 đến 1,0. Diện tích bề mặt riêng được xác định theo phương pháp BET là 8,67  $\text{m}^2/\text{g}$ , cho thấy vật liệu có khả năng cung cấp đáng kể các vị trí hấp phụ bề mặt cho các phân tử khí, hứa hẹn mang lại hiệu suất cao trong các ứng dụng cảm biến khí. Trong khi đó, vật liệu thanh nano ZnO hình lục giác tự kết tụ dạng hoa do Ambi và cộng sự [9] tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng trong bể hóa chỉ đạt diện tích bề mặt riêng 3,76  $\text{m}^2/\text{g}$ . Điều này cho thấy vật liệu ZnO thanh nano hình thoi trong nghiên cứu này có ưu thế vượt trội về hình thái và khả năng cung cấp bề mặt hoạt hóa, góp phần quan trọng vào việc nâng cao hiệu suất cảm biến khí.

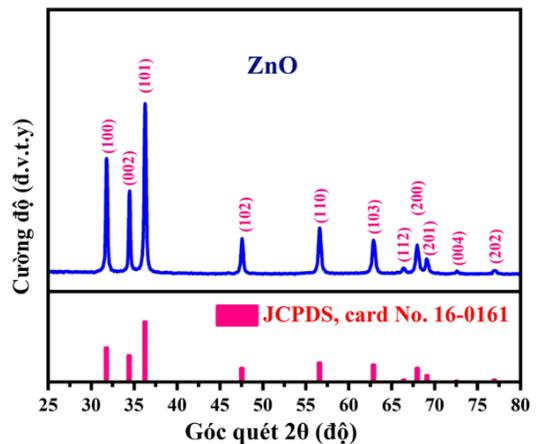
Phân bố kích thước lỗ xốp (hình nhỏ) được tính theo phương pháp BJH, cho thấy phần lớn lỗ xốp nằm trong khoảng 5–30 nm, tập trung chủ yếu ở vùng 6–10 nm. Đây là kích thước lý tưởng để hỗ trợ quá trình khuếch tán và hấp phụ phân tử khí NO<sub>2</sub>. Cấu trúc xốp trung bình này, kết hợp với hình thái thanh nano thon lại ở hai đầu, được kỳ vọng sẽ nâng cao đáng kể hiệu suất cảm biến khí khi ứng dụng vật liệu ZnO này làm màng nhạy khí.

### 3.2. Cấu trúc tinh thể

Hình 4 thể hiện phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu ZnO sau khi được xử lý nhiệt ở 550 °C trong 2 giờ. Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại các vị trí 2θ tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (200), (201), (004) và (202), đặc trưng cho cấu trúc wurtzite lục giác của ZnO. Các vị trí và cường độ đỉnh phù hợp tốt với dữ liệu chuẩn JCPDS số 16-0161, cho thấy vật liệu có độ kết tinh cao. Đáng chú ý, đỉnh nhiễu xạ tại mặt phẳng (101) có cường độ mạnh nhất, chỉ ra hướng phát triển tinh thể ưu tiên theo mặt phẳng này. Không quan sát thấy bất kỳ đỉnh tạp chất nào, điều này chứng minh rằng mẫu thanh nano ZnO thu được sau xử lý nhiệt có độ tinh khiết cao, cấu trúc đơn pha và đồng nhất.

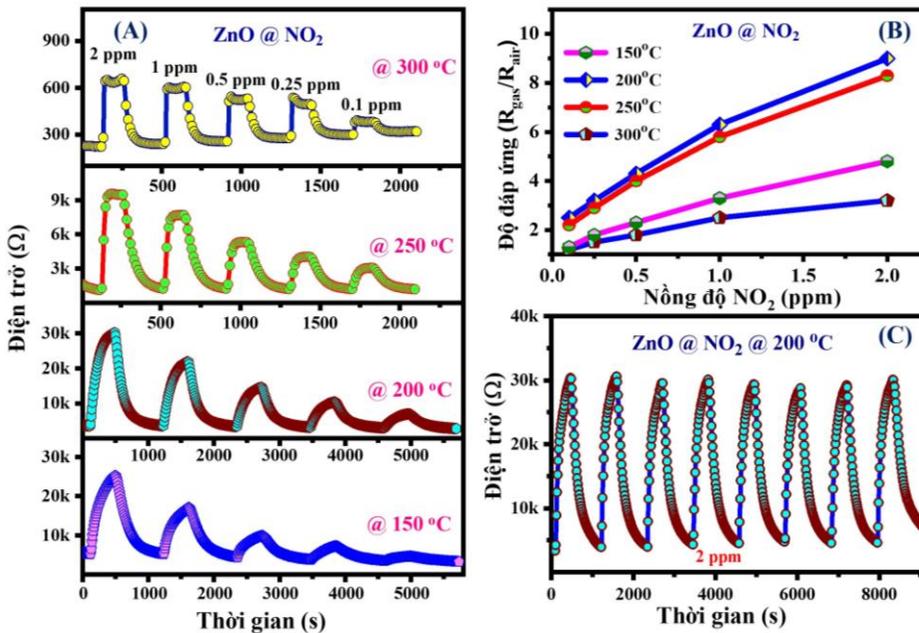
### 3.3. Tính chất nhạy khí

Hình 5A trình bày sự thay đổi điện trở theo thời gian của cảm biến ZnO khi tiếp xúc với khí NO<sub>2</sub> ở các nồng độ từ 0,1 đến 2 ppm, tại các nhiệt độ hoạt động từ 150 °C đến 300 °C. Kết quả cho thấy điện trở của cảm biến tăng rõ rệt khi tiếp xúc với NO<sub>2</sub> và trở về giá trị ban đầu khi chuyển sang



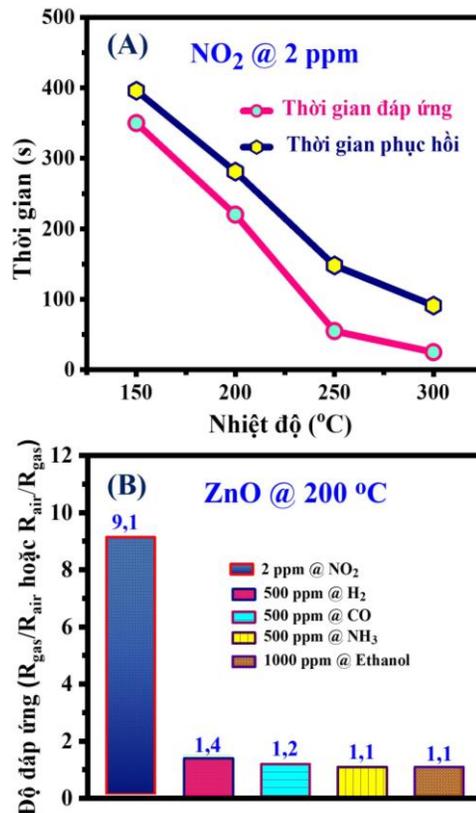
Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu ZnO được sau khi xử lý nhiệt ở 550 °C trong 2 giờ so sánh với phổ chuẩn JCPDS số 16-0161.

khí nền, cho thấy quá trình hấp phụ – giải hấp phụ là thuận nghịch. Hình 5B là đồ thị liên hệ giữa độ đáp ứng và nồng độ NO<sub>2</sub> tại các nhiệt độ khác nhau. Độ đáp ứng tăng gần như tuyến tính theo nồng độ khí và đạt cực đại tại 200 °C, cho thấy đây là nhiệt độ tối ưu cho hoạt động cảm biến. Tại nhiệt độ này, quá trình hấp phụ và giải hấp phụ diễn ra hiệu quả nhất, tạo điều kiện lý tưởng cho việc trao đổi điện tích giữa phân tử khí và bề mặt các thanh nano ZnO hình thoi. Đặc biệt, mối quan hệ gần tuyến tính giữa độ đáp ứng và nồng độ NO<sub>2</sub> là một ưu điểm nổi bật, vì nó cho phép tích hợp dễ dàng với các mạch đo tuyến tính, đơn giản hóa quá trình hiệu chuẩn và xử lý tín hiệu trong các hệ thống điện tử cảm biến. Còn Hình 5C đánh giá độ ổn định cảm biến qua tám chu kỳ lặp lại khi cảm biến luân phiên tiếp xúc với 2 ppm NO<sub>2</sub> và khí nền ở nhiệt độ hoạt động tối ưu 200 °C. Kết quả cho thấy tín hiệu rất ổn định, lặp lại tốt và không bị suy giảm theo thời gian, chứng minh độ tin cậy cao và khả năng làm việc liên tục.



Hình 5. Tính chất nhạy khí NO<sub>2</sub> của thanh nano ZnO hình thoi: (A) Sự thay đổi điện trở theo thời gian ở các nhiệt độ 150–300 °C với các nồng độ NO<sub>2</sub> từ 0,1 đến 2 ppm; (B) Độ đáp ứng theo nồng độ NO<sub>2</sub> tại các nhiệt độ hoạt động khác nhau; (C) Độ lặp lại tốt tại 200 °C với 2 ppm NO<sub>2</sub>.

Thời gian đáp ứng, hồi phục và độ chọn lọc là những thông số cốt lõi để đánh giá hiệu suất của cảm biến khí thuộc loại thay đổi độ dẫn. Hình 6A trình bày sự suy giảm rõ rệt về thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến dựa trên thanh nano ZnO hình thoi khi phát hiện 2 ppm NO<sub>2</sub> trong khoảng nhiệt độ hoạt động từ 150 °C đến 300 °C. Xu hướng này cho thấy rằng các quá trình hấp phụ và giải hấp phụ NO<sub>2</sub> trên bề mặt ZnO được thúc đẩy mạnh mẽ hơn ở nhiệt độ cao, chủ yếu nhờ sự cải thiện động học bề mặt, từ đó rút ngắn đáng kể thời gian phản ứng của cảm biến. Điều này cho thấy rằng trong các ứng dụng yêu cầu cảnh báo nhanh về rò rỉ khí độc, có thể tối ưu hóa thời gian đáp ứng bằng cách tăng nhiệt độ hoạt động của cảm biến. Tuy nhiên, điều này đồng nghĩa với việc tiêu thụ năng lượng lớn hơn cho lò vi nhiệt tích hợp nhằm duy trì nhiệt độ cao. Ngược lại, đối



Hình 6. (A) Thời gian đáp ứng và hồi phục; (B) Độ chọn lọc của cảm biến ZnO.

với các ứng dụng giám sát chất lượng không khí môi trường – nơi nồng độ NO<sub>2</sub> thường rất thấp và phản ứng tức thời không phải yếu tố ưu tiên – việc lựa chọn nhiệt độ

hoạt động khoảng 200 °C là hợp lý. Nhiệt độ này vừa đảm bảo độ đáp ứng cao, đủ để phát hiện NO<sub>2</sub> ở mức thấp từ ppb đến ppm, vừa cân bằng tốt giữa hiệu năng cảm biến và tiêu thụ năng lượng của hệ thống làm nóng vi mô. Hình 6B thể hiện đặc tính chọn lọc của cảm biến ZnO đối với các khí khác nhau tại nhiệt độ hoạt động 200 °C. Kết quả cho thấy cảm biến biểu hiện độ đáp ứng cao nhất đối với NO<sub>2</sub>, đạt giá trị 9,1 lần, trong khi tín hiệu ghi nhận đối với các khí gây nhiễu như hydro (H<sub>2</sub>, 500 ppm), carbon monoxide (CO, 500 ppm), amoniac (NH<sub>3</sub>, 500 ppm) và ethanol (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>OH, 1000 ppm) đều rất thấp, chỉ dao động từ

1,1 đến 1,4 lần. Điều này khẳng định tính chọn lọc vượt trội của vật liệu thanh nano ZnO hình thoi đối với NO<sub>2</sub>, được cho là bắt nguồn từ tương tác hóa lý đặc hiệu giữa NO<sub>2</sub> và các tâm hấp phụ hoạt động trên bề mặt các thanh nano ZnO. Nhờ đó, cảm biến

này thể hiện tiềm năng ứng dụng đầy hứa hẹn trong các thiết bị phát hiện khí NO<sub>2</sub> có độ chính xác cao trong môi trường không khí.

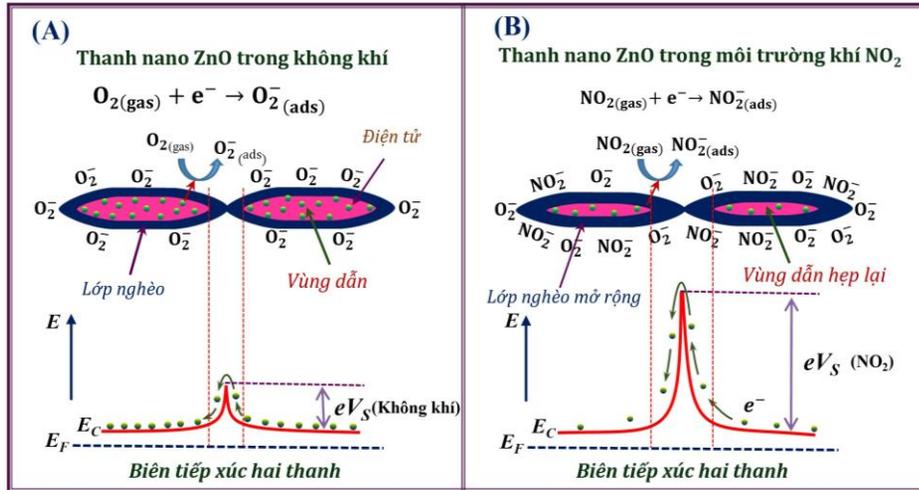
Bảng 1 cho thấy sự đa dạng trong hiệu suất cảm biến khí NO<sub>2</sub> của các vật liệu ZnO với hình thái và phương pháp chế tạo khác nhau. Trong đó, cấu trúc cầu rỗng/xốp nổi bật với độ đáp ứng cao 173 lần ở nồng độ 50 ppm, tuy nhiên nhiệt độ hoạt động tối ưu lên đến 240 °C. Ngược lại, vật liệu thanh nano hình thoi trong nghiên cứu này thể hiện hiệu suất tốt ở nhiệt độ hoạt động thấp hơn 200 °C, với độ đáp ứng 9,1 lần tại 2 ppm, đồng thời có thời gian đáp ứng–hồi phục nhanh hơn so với các cấu trúc như tấm nano xốp hay thanh nano xốp. Đặc biệt, tấm nano xốp và thanh nano xốp cho thấy khả năng phát hiện NO<sub>2</sub> tốt ở nồng độ thấp (2–2,5 ppm), với độ đáp ứng lần lượt là 11,6 và 16,1; nhưng thời gian đáp ứng và hồi phục khá dài. Trong khi đó, tấm nano thường lại có thời gian đáp ứng cực nhanh (4 s) nhưng độ đáp ứng không cao (10,3 lần), đo ở nồng độ cao 50 ppm.

**Bảng 1. So sánh hiệu suất cảm biến khí NO<sub>2</sub> trên cơ sở vật liệu ZnO.**

Hình thái vật liệu ZnO	Phương pháp chế tạo	Nhiệt độ hoạt động tối ưu (°C)	Nồng độ (ppm)	S = $R_{gas}/R_{air}$	Thời gian đáp ứng/hồi phục (s)	Tài liệu
Tấm nano xốp	Thủy Nhiệt	200	2	11,6	402/553	[10]
Tấm nano	Thủy nhiệt	175	50	10,3	4/36	[5]
Thanh nano xốp	Thủy nhiệt	250	2,5	16,1	260/283	[11]
Hoa nano	Hóa học	200	100	1,4	10/135	[9]
Cầu rỗng/xốp	Khuôn mềm	240	50	173	19/50	[2]
Thanh nano hình thoi	Thủy nhiệt	200	2	9,1	210/281	Nghiên cứu này

Những kết quả này khẳng định rằng hiệu suất cảm biến NO<sub>2</sub> không chỉ phụ thuộc vào diện tích bề mặt và độ xốp của vật liệu mà còn chịu ảnh hưởng lớn từ phương pháp chế tạo và hình thái học của vật liệu. Cấu trúc thanh nano hình thoi trong nghiên cứu này, với sự cân bằng giữa

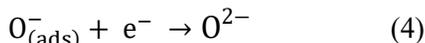
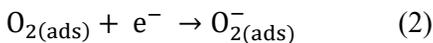
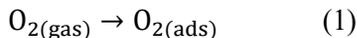
độ nhạy, thời gian đáp ứng và nhiệt độ hoạt động, mở ra hướng phát triển vật liệu cảm biến khí hiệu quả, đặc biệt phù hợp cho các ứng dụng quan trắc môi trường đối với khí độc NO<sub>2</sub> ở dải nồng độ thấp theo thời gian thực.



Hình 7. Sơ đồ minh họa về cơ chế nhạy khí của cảm biến thanh nano ZnO hình thoi trong hai điều kiện: (A) môi trường không khí và (B) môi trường có khí NO<sub>2</sub>.

### 3.4. Cơ chế nhạy khí

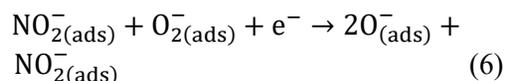
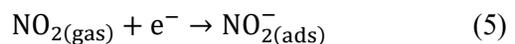
Ban đầu, trong không khí khô, các phân tử oxy được hấp phụ lên bề mặt của các thanh nano ZnO hình thoi. Tùy thuộc vào nhiệt độ và điều kiện bề mặt, các phân tử oxy này có thể bị ion hóa, tạo thành các dạng ion như O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> và O<sup>2-</sup> [12], theo các phản ứng sau:



Thông thường, các ion phân tử oxy là dạng chiếm ưu thế ở nhiệt độ hoạt động đến khoảng 150 °C; các ion O<sup>-</sup> chiếm ưu thế trong khoảng 150–300 °C, và các ion O<sup>2-</sup> sẽ chiếm ưu thế ở nhiệt độ trên 300 °C

[13]. Sự hấp phụ các ion oxy này sẽ bắt giữ các điện tử từ bề mặt ZnO, dẫn đến hình thành lớp nghèo điện tử trên bề mặt thanh nano khi đặt trong không khí (Hình 7A).

Khi cảm biến tiếp xúc với khí NO<sub>2</sub>, các phân tử NO<sub>2</sub> có thể bị hấp phụ trực tiếp lên bề mặt thanh nano ZnO hoặc tương tác với các ion oxy đã được hấp phụ trước đó. Điều này là do NO<sub>2</sub> có độ âm điện lớn hơn so với O<sub>2</sub> (lần lượt là 2.28 eV và 0.43 eV). Quá trình hấp phụ khí NO<sub>2</sub> trên bề mặt ZnO có thể được mô tả thông qua các phản ứng sau [13]:



Quá trình này dẫn đến việc bắt giữ thêm điện tử khỏi bề mặt các thanh nano ZnO, làm tăng độ rộng lớp nghèo, kênh dẫn hẹp lại – điều này làm tăng điện trở của cảm biến khi tiếp xúc với khí NO<sub>2</sub>, minh họa ở Hình 7B.

#### 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã thành công trong việc tổng hợp thanh nano ZnO hình thoi bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, tạo ra vật liệu có cấu trúc phù hợp cho ứng dụng cảm biến khí. Cảm biến chế tạo bằng kỹ thuật nhỏ phủ và xử lý nhiệt ở 550 °C trong 2 giờ cho thấy hiệu suất ấn tượng trong phát hiện khí NO<sub>2</sub> ở 200 °C, bao

gồm: (1) độ đáp ứng cao trong dải nồng độ thấp 0,1–2 ppm; (2) khả năng lặp lại ổn định qua nhiều chu kỳ đo; và (3) độ chọn lọc cao đối với NO<sub>2</sub>. Những kết quả này không chỉ khẳng định tiềm năng ứng dụng của vật liệu thanh nano ZnO hình thoi trong cảm biến khí mà còn mở ra triển vọng phát triển các hệ thống giám sát ô nhiễm không khí theo thời gian thực, với khả năng phát hiện chính xác nồng độ khí NO<sub>2</sub> độc hại trong môi trường.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Xây dựng Hà Nội (HUCE) trong đề tài mã số: 09-2025/KHXD-TĐ.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] I. Mihailova, V. Gerbreder, E. Tamanis, E. Sledevskis, R. Viter, P. Sarajevs, "Synthesis of ZnO nanoneedles by thermal oxidation of Zn thin films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 377, pp. 212–216, 2013.
- [2] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, H. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, S. Wu, "ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 139, pp. 411–417, 2009.
- [3] X. Chen, Y. Shen, W. Zhang, J. Zhang, D. Wei, R. Lu, L. Zhu, H. Li, Y. Shen, "In-situ growth of ZnO nanowire arrays on the sensing electrode via a facile hydrothermal route for high-performance NO<sub>2</sub> sensor," *Applied Surface Science*, vol. 435, pp. 1096–1104, 2018.
- [4] Y.H. Navale, S.T. Navale, N.S. Ramgir, F.J. Stadler, S.K. Gupta, D.K. Aswal, V.B. Patil, "Zinc oxide hierarchical nanostructures as potential NO<sub>2</sub> sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 251, pp. 551–563, 2017.
- [5] T.V.A. Kusumam, V.S. Siril, K.N. Madhusoodanan, M. Prashantkumar, Y.T. Ravikiran, N.K. Renuka, "NO<sub>2</sub> gas sensing performance of zinc oxide nanostructures synthesized by surfactant assisted Low temperature hydrothermal technique," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 318, pp. 112389, 2021.
- [6] N. ELSAYED, "Toxicity of nitrogen dioxide: an introduction," *Toxicology*, vol. 89, pp. 161–174, 1994.
- [7] P.V. Tong, N.D. Hoa, V.V. Quang, N.V. Duy, N.V. Hieu, "Diameter controlled synthesis of tungsten oxide nanorod bundles for highly sensitive NO<sub>2</sub> gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 183, pp. 372–380, 2013.
- [8] L.H. Minh, P.T.T. Thu, B.Q. Thanh, N.T. Hanh, D.T.T. Hanh, N.V. Toan, C.M. Hung, N.V. Duy, P. V. Tong, N.D. Hoa, "Hollow ZnO nanorices prepared by a simple hydrothermal method for NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gas sensors," *RSC Advances*, vol. 11, pp. 33613–33625, 2021.

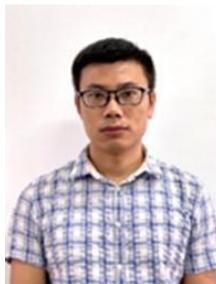
- [9] R.R. Ambi, M.G. Mulla, R.K. Pittala, NO<sub>2</sub> sensing properties of chemically deposited vertically aligned flowerlike hexagonal ZnO nanorods, "Sensors and Actuators A: Physical, vol. 376, pp. 115621, 2024.
- [10] M. Sik Choi, M. Young Kim, A. Mirzaei, H.-S. Kim, S. Kim, S.-H. Baek, D. Won Chun, C. Jin, K. Hyung Lee, "Selective, sensitive, and stable NO<sub>2</sub> gas sensor based on porous ZnO nanosheets," Applied Surface Science, vol. 568, pp. 150910, 2021.
- [11] H.V. Han, N.D. Hoa, P.V. Tong, H. Nguyen, N.V. Hieu, "Single-crystal zinc oxide nanorods with nanovoids as highly sensitive NO<sub>2</sub> nanosensors," Materials Letters, vol. 94, pp. 41–43, 2013.
- [12] S. Peng, G. Wu, W. Song, Q. Wang, "Application of Flower-Like ZnO Nanorods Gas Sensor Detecting Decomposition Products," Journal of Nanomaterials, vol. 2013, pp. 1–7, 2013.
- [13] H.M. Luu, T.T.T. Pham, V.D. Nguyen, V.T. Pham, "Excellent NO<sub>2</sub> sensor based on porous Pd-ZnO nanorods prepared by a facile hydrothermal method," Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, vol 15, pp. 035005, 2024.

### Giới thiệu tác giả:



Tác giả **Phạm Văn Tông** tốt nghiệp đại học tại Trường Đại học KHTN – Đại học Quốc Gia Hà Nội năm 2001. Năm 2004 và 2016 nhận bằng Thạc sĩ và Tiến sĩ ngành vật liệu điện tử tại Đại học Bách khoa Hà Nội. Hiện nay tác giả là giảng viên Bộ môn Vật lý, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội (HUCE).

Hướng nghiên cứu chính: Tổng hợp vật liệu nano ôxít bán dẫn kim loại cho cảm biến khí, các hạt nano xúc tác, linh kiện bán dẫn, mạch điện tử.



Tác giả **Lưu Hoàng Minh** tốt nghiệp đại học tại Trường Đại học Công nghệ – Đại học Quốc Gia Hà Nội năm 2003. Năm 2005 nhận bằng Thạc sĩ ngành vật liệu điện tử tại Đại học Bách khoa Hà Nội. Hiện nay tác giả công tác tại là giảng viên Bộ môn Vật lý, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội (HUCE) và đồng thời là Nghiên cứu sinh tại Đại học Bách khoa Hà Nội.

Hướng nghiên cứu chính: Tổng hợp vật liệu nano ôxít bán dẫn kim loại, vật liệu biến tính cho cảm biến khí.



Tác giả **Nguyễn Thị Thủy** tốt nghiệp Trường Đại học Sư phạm I Hà Nội năm 1998; nhận bằng Thạc sĩ năm 2003 chuyên ngành Công nghệ Vật liệu điện tử, tại Trường Đại học Bách khoa Hà nội; và bằng Tiến sĩ năm 2014 chuyên ngành Công nghệ Vật liệu điện tử, tại Trường Đại học Bách khoa Hà nội. Hiện nay tác giả là giảng viên chính khoa Điện tử Viễn thông, Trường Đại học Điện lực.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu điện tử, Mạch điện tử, Cảm biến, Cảm biến sinh học, Điện tử y sinh.