

Nghiên cứu các đặc trưng của cảm biến khí NH₃ dựa trên các màng nhạy polypyrrole pha tạp FeCl₃ ở nhiệt độ phòng

Hoàng Thị Hiền^{1*}, Chu Văn Tuấn¹, Trần Thanh Bình^{1,2}, Đỗ Huy Hoàng³, Hồ Trường Giang⁴

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, xã Dân Tiến, huyện Khoái Châu, tỉnh Hưng Yên, Việt Nam

²Trường Cao đẳng nghề Công nghiệp Hà Nội, 131 Thái Thịnh, phường Trung Liệt, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

³Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, phường Phan Chu Trinh, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

⁴Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 13/9/2023; ngày chuyển phản biện 15/9/2023; ngày nhận phản biện 18/10/2023; ngày chấp nhận đăng 23/10/2023

Tóm tắt:

Các màng polymer dẫn (PPy) được pha tạp FeCl₃ thu được các hình thái dạng đám hạt nano và tấm mỏng nano mọc trực tiếp trên bề mặt điện cực Pt/Al₂O₃ theo một cách đơn giản bằng cách kết hợp giữa phun phủ và trùng hợp pha hơi. Các đặc trưng hình thái và cấu trúc của màng PPy được phân tích thông qua ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Kết quả đo nhạy khí cho thấy, tất cả các màng PPy đều đáp ứng tốt với khí NH₃ ở nhiệt độ phòng và độ đáp ứng cao nhất khoảng 135% được tìm thấy khi tiếp xúc với 400 ppm khí NH₃ của mẫu màng PPy@30. Các cảm biến PPy chế tạo được không những cho thời gian đáp ứng/hồi phục nhanh, đặc biệt là thời gian đáp ứng chỉ cỡ vài giây mà còn cho độ chọn lọc tốt nhất với khí NH₃ ở nhiệt độ phòng. Kết quả thu được chứng tỏ rằng, hiệu suất của cảm biến khí NH₃ ở nhiệt độ phòng bị ảnh hưởng đáng kể bởi pha tạp và hình thái bề mặt của các màng PPy. Ngoài ra, cơ chế nhạy khí của cảm biến dựa trên các màng PPy cũng đã được thảo luận trong nghiên cứu này.

Từ khóa: cảm biến khí NH₃, nhiệt độ phòng, PPy.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.5

Room-temperature fabrication and characterisation of ammonia gas sensors based on FeCl₃-doped polypyrrole thin films

Thi Hien Hoang^{1*}, Van Tuan Chu¹, Thanh Binh Tran^{1,2}, Huy Hoang Do³, Truong Giang Ho⁴

¹Hung Yen University of Technology and Education, Dan Tien Commune, Khoai Chau District, Hung Yen Province, Vietnam

²Ha Noi Vocational College of Industry, 131 Thai Thinh Street, Trung Liet Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

³Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 19 Le Thanh Tong Street, Phan Chu Trinh Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

⁴Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 13 September 2023; revised 18 October 2023; accepted 23 October 2023

Abstract:

The FeCl₃-doped conductive polymer (PPy) films exhibited nanoparticle clusters and nanosheet structures that were grown directly on the surface of the Pt/Al₂O₃ electrodes in a simple way using a combination of spray coating and vapour phase polymerisation. The morphological and structural characteristics of PPy film are analysed through scanning electron microscopy (SEM) images, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The results of the gas sensitivity measurement show that all PPy films respond well to NH₃ gas at room temperature and the highest response of 135% was found when the PPy@30 sample was exposed to 400 ppm NH₃ gas. The fabricated PPy sensors not only exhibit fast response/recovery times, especially with response times of only a few seconds, but also show excellent selectivity toward NH₃ gas at room temperature. The obtained results demonstrate that the performance of NH₃ gas sensors at room temperature is significantly affected by the doping and surface morphology of the PPy films. Additionally, the gas sensing mechanism of the sensor based on PPy films has also been discussed in this study.

Keywords: NH₃ gas sensor, PPy, room temperature.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: hoanghien499@gmail.com

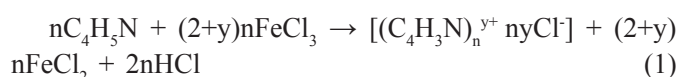
1. Đặt vấn đề

Ô nhiễm không khí là một trong những vấn đề chính đối với sự phát triển của xã hội ngày nay. Việc phát hiện các khí độc gây ô nhiễm môi trường như NO_x , CO, H_2S , NH_3 ... là rất cần thiết [1]. Trong số đó, NH_3 là một khí rất dễ thoát ra ngoài và khuếch tán mạnh trong không khí, gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và động vật. Sau khi hít phải một lượng lớn NH_3 trong thời gian ngắn, người ta có thể bị chảy nước mắt, đau họng, khàn giọng, ho, khó thở, chóng mặt, nhức đầu, buồn nôn... Thậm chí, gây tổn thương đến nhiều bộ phận như phổi, gan, thận, tim [2, 3]. Giới hạn phơi nhiễm cho phép đối với con người là 25 ppm trong 8 giờ [4]. Đối với các vật nuôi như gia súc, gia cầm khi tiếp xúc với NH_3 trong thời gian dài, ngoài việc gây tổn thương đến các bộ phận (mắt, mũi, họng) còn ảnh hưởng tiêu cực đến sự tăng trưởng, chức năng sinh lý và khả năng miễn dịch [5]. Một ví dụ điển hình là con lợn khi bị tiếp xúc với 100 ppm NH_3 trong 4 đến 5 tuần sẽ bị giảm tăng trọng và khả năng tiêu thụ thức ăn được [6]. Tuy nhiên, khí NH_3 lại được ứng dụng rất nhiều trong các ngành công nghiệp. Vì vậy, việc giám sát khí NH_3 trong môi trường dựa trên các cảm biến khí là điều rất quan trọng. Trong lĩnh vực cảm biến khí, các vật liệu polymer dẫn thu hút sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học trên toàn thế giới trong hai thập niên gần đây, bởi các tính chất hóa lý phong phú, linh hoạt trong chế tạo cấu trúc linh kiện, giá thành rẻ, bền, thân thiện với môi trường và có ưu điểm rất lớn là hoạt động được ở nhiệt độ phòng [7, 8]. Trong đó, PPy là một trong số những polymer dẫn được nghiên cứu rất phổ biến cho cảm biến khí NH_3 ở nhiệt độ phòng [9]. Hình thái bề mặt của các lớp màng polymer dẫn có cấu trúc nano được xem là một trong những yếu tố then chốt ảnh hưởng lớn đến hiệu suất của cảm biến khí [10, 11]. Trong thời gian gần đây, các màng polymer có cấu trúc nano với diện tích bề mặt riêng lớn, bao gồm các dạng như hạt nano, sợi nano và tấm nano đã thu hút sự quan tâm đáng kể trong nhiều nghiên cứu khoa học. Y.J. Hong và cs (2010) [12] đã chỉ ra những hạt nano PPy cho độ đáp ứng cỡ 1,12 khi tiếp xúc với 200 ppm khí NH_3 . Bên cạnh đó, một số cấu trúc khác của PPy như ống nano cho độ đáp ứng là 1,11 ứng với nồng độ 100 ppm khí NH_3 [13], sợi nano cho độ đáp ứng là 1,53 với 150 ppm khí NH_3 [14] và đám dây nano có độ đáp ứng là 1,26 ứng với 77 ppm khí NH_3 [15]. Ngoài ra, độ đáp ứng của các cảm biến khí NH_3 ngày càng được cải thiện thông qua kỹ thuật pha tạp bằng phương pháp điện hóa hoặc oxy hóa hóa học để làm thay đổi độ dẫn của các lớp màng PPy. Gần đây, A. Jain và cs (2023) [16] đã sử dụng FeCl_3 đóng vai trò là chất pha tạp rất tốt cho quá trình tổng hợp các màng PPy để phát hiện khí NH_3 ở nhiệt độ phòng.

Tuy nhiên, những nghiên cứu trên chủ yếu tập trung vào từng hình thái riêng lẻ mà chưa có hệ thống và độ đáp ứng vẫn còn ở mức thấp. Do đó, trong nghiên cứu này nhóm tác giả tập trung vào việc chế tạo ra các màng PPy có cấu trúc nano với các hình thái bề mặt khác nhau (đám hạt nano, tấm nano), chứa nồng độ pha tạp khác nhau, góp phần cải thiện độ đáp ứng cho cảm biến khí NH_3 ở nhiệt độ phòng.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu này, các hóa chất được sử dụng cho tổng hợp màng PPy bao gồm: monome pyrrole (Merck, có độ tinh khiết cao >99%); muối sắt (III) clorua ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) và ethanol đều xuất xứ từ Trung Quốc. Điện cực Pt/ Al_2O_3 (từ Hãng AdValue Technology - Mỹ) có kích thước đế là 6,3x6,3x0,25 mm cùng với 2 dây Pt như mô tả chi tiết ở trong tài liệu [17]. Điện cực được làm sạch bằng cồn và nước cất hai lần trước khi đem sử dụng. Dung dịch muối $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ có nồng độ 0,02 M được pha như mô tả trong tài liệu [17]. Sau đó, các đế Al_2O_3 được phủ một lớp mỏng FeCl_3 lên trên bề mặt bằng kỹ thuật phun phủ dựa trên thiết bị Electrospraying - NTEC, với điện thế sử dụng là 13 kV, lưu lượng phun là 0,2 ml/giờ, thời gian phun thay đổi 30, 50 và 100 phút. Các đế Al_2O_3 sau khi được phun phủ FeCl_3 với thời gian khác nhau, được tiến hành polymer hóa đồng thời trong một buồng kín có chứa một nguồn monome pyrrole. Quá trình polyme hóa được thực hiện trong thời gian 60 phút, ở nhiệt độ 5°C và áp suất khí quyển. Phương trình phản ứng tổng hợp màng polypyrrole xảy ra như sau:



Sản phẩm thu được đem rửa sạch, sấy khô và gọi tên theo thời gian phun phủ lần lượt là PPy@30, PPy@50 và PPy@100.

Đặc trưng nhạy khí của cảm biến được khảo sát bằng điện trở đáp ứng thông qua thiết bị Keithley, model 2700 với các nồng độ khí NH_3 khác nhau (100, 200 và 400 ppm) trong môi trường khí mang là không khí khô (80% N_2 + 20% O_2) ở nhiệt độ phòng theo phương pháp thổi trộn tự động. Độ đáp ứng của cảm biến khí được tính toán theo công thức:

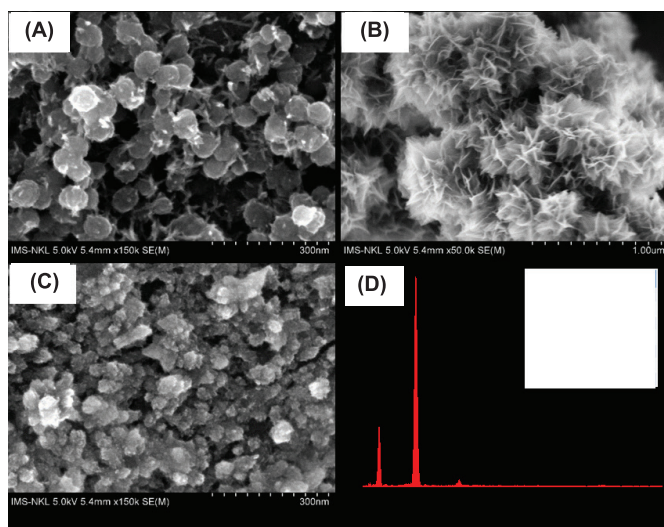
$$S = \frac{R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

trong đó: R_{gas} , R_{air} lần lượt là điện trở trong môi trường khí cần đo và trong không khí.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hình thái và cấu trúc của các màng PPy

Hình 1A-C là ảnh SEM bề mặt của các mẫu màng PPy được tổng hợp với 0,02 M FeCl_3 theo thời gian phun phủ khác nhau (30, 50 và 100 phút). Quan sát thấy, khi được phun phủ trong thời gian 30 phút, mẫu màng PPy thu được là những đám hạt khá đồng đều và có đường kính khá nhỏ (hình 1A) được ước lượng trung bình cỡ 50 nm. Điều này góp phần làm tăng diện tích bề mặt riêng của màng, sẽ rất thuận lợi cho quá trình tương tác khí trên bề mặt.

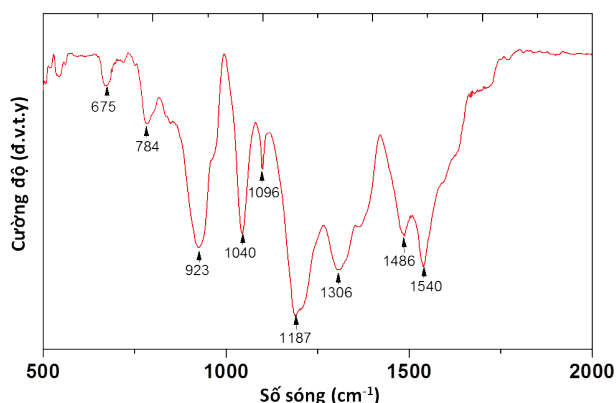


Hình 1. Ảnh kính hiển vi điện tử quét của các mẫu màng. (A) PPy@30, (B) PPy@50, (C) PPy@100, (D) Phổ tán sắc năng lượng của mẫu PPy@30.

Tăng thời gian phun phủ lên 50 phút, màng PPy quan sát được là các tấm mỏng được sắp xếp một cách ngẫu nhiên (hình 1B). Khi tiếp tục tăng thời gian phun phủ lên tới 100 phút thì màng PPy nhận được như ở hình 1C, là những cụm đám hạt xếp chặt chẽ với nhau.

Thành phần các nguyên tố trong mẫu màng PPy tổng hợp được phân tích thông qua EDS cho một mẫu điển hình PPy@30 như trên hình 1D. EDS của màng PPy chỉ ra các đỉnh đặc trưng cho các nguyên tố C, N, Cl, Fe, Al và O. Trong đó, C, N, Fe và Cl là những nguyên tố của màng PPy, còn Al và O là những nguyên tố thể hiện cho đế Al_2O_3 .

Các nhóm liên kết đặc trưng cho màng PPy đã tổng hợp được nghiên cứu dựa trên phổ FTIR (hình 2) với phạm vi dải sóng khảo sát từ 500 đến 2000 cm^{-1} cho mẫu PPy@30. Tất cả các dao động của các nhóm liên kết đặc trưng cho cấu trúc của màng PPy đều xuất hiện. Cụ thể: các đỉnh ở vị trí 1540 và 1486 cm^{-1} được cho là các liên kết kéo căng C=C và C-C trong các chuỗi chính của PPy [18].

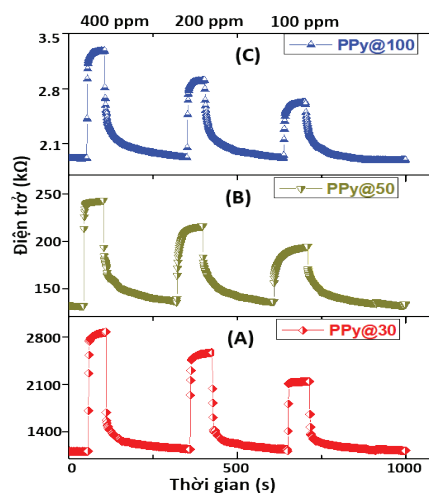


Hình 2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của mẫu màng PPy@30.

Đáng chú ý, đỉnh ở xung quanh vị trí 1096 cm^{-1} được quy cho dao động uốn cong trong mặt phẳng của các nhóm bắt nguồn từ chuỗi PPy được proton hóa [19], điều đó cho thấy sự tồn tại của các trạng thái polaron trong màng PPy được tổng hợp cũng như các proton xảy ra ở các nguyên tử nitơ trong các vòng pyrrole. Các đỉnh ở vị trí số sóng cỡ 1040 và 923 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho các dao động C-H bên trong mặt phẳng và các dao động C-H bên ngoài mặt phẳng. Các dao động rung lắc được tìm thấy ở số sóng 784 cm^{-1} và các đỉnh ở 1306 và 1187 cm^{-1} thể hiện cho các dao động kéo căng của liên kết C-N [20]. Sự xuất hiện của đỉnh 675 cm^{-1} được gán cho các dao động của Fe^{2+} hoặc C-H [21]. Điều này gợi ý rằng, sự khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} đã xảy ra trong quá trình oxy hóa các monome pyrrole bằng trùng hợp pha hơi và sau đó tạo ra các trạng thái pha tạp. Như vậy, các màng PPy đã được tổng hợp thành công với sự pha tạp của Fe và Cl vào trong màng.

3.2. Đặc trưng nhạy khí NH_3 ở nhiệt độ phòng

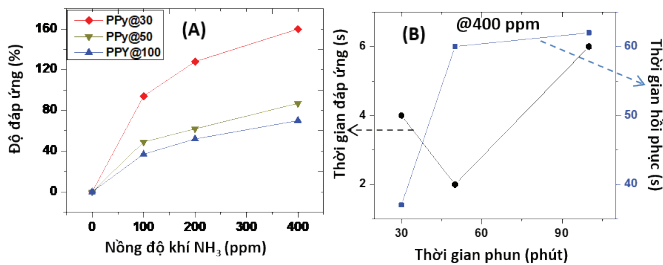
Ở nhiệt độ phòng, lớp phủ $FeCl_3$ trên bề mặt đế Al_2O_3 khi được tiếp xúc với khí NH_3 không có sự thay đổi điện trở. Kiểm tra đặc trưng $I-V$ cho tất cả các lớp màng PPy tổng hợp được đều cho đặc tuyến của tiếp xúc Ohmic. Hình 3 là điện trở đáp ứng theo thời gian của các mẫu PPy@30, PPy@50 và PPy@100 khi tiếp xúc với các nồng độ khí NH_3 ở 400, 200 và 100 ppm trong môi trường khí mang là không khí khô, tại nhiệt độ phòng. Các kết quả chỉ ra rằng, điện trở ban đầu của các mẫu giảm theo sự tăng thời gian phun phủ từ 30 đến 100 phút, nghĩa là tính dẫn điện của các màng PPy tăng. Điều này gợi ý rằng, nồng độ pha tạp vào trong các lớp màng PPy tăng theo sự tăng của thời gian phun phủ. Mặt khác, các lớp màng PPy đều cho đáp ứng thuận nghịch với khí NH_3 , cụ thể là điện trở đáp ứng tăng khi có mặt khí NH_3 và trở lại trạng thái ban đầu khi ngắt khí NH_3 . Hơn nữa, khí NH_3 lại là khí khử, vì vậy PPy là bán dẫn loại p .



Hình 3. Điện trở đáp ứng theo thời gian của các mẫu. (A) PPy@30, (B) PPy@50 và (C) PPy@100 khi tiếp xúc với các nồng độ khí NH_3 khác nhau 100, 200 và 400 ppm.

Độ đáp ứng của các mẫu PPy@30, PPy@50 và PPy@100 theo các nồng độ 100, 200 và 400 ppm khí NH₃ được chỉ ra trong hình 4A. Có thể thấy rằng, khi nồng độ khí NH₃ tăng từ 100 đến 400 ppm thì độ đáp ứng của tất cả các mẫu đều tăng, cụ thể là mẫu PPy@30 tăng từ 94-160%; PPy@50 tăng từ 49-87; PPy@100 tăng từ hồng ngoại biến đổi Fourier 37-70%. Trong đó, mẫu PPy@30 cho độ đáp ứng với khí NH₃ vượt trội hơn các mẫu khác ở tất cả các nồng độ được khảo sát và độ đáp ứng cao nhất đạt được khoảng 160% khi tiếp xúc với 400 ppm khí NH₃.

Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của các mẫu PPy@30, PPy@50 và PPy@100 khi tiếp xúc với 400 ppm khí NH₃ được chỉ ra trên hình 4B. Có thể thấy, các cảm biến khí NH₃ ở nhiệt độ phòng dựa trên các lớp màng PPy đều cho thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục khá tốt. Trong đó, thời gian đáp ứng của tất cả các mẫu màng PPy là rất nhanh và dao động trong khoảng từ 2 đến 6 giây; thời gian hồi phục tăng từ 37 đến 62 giây khi tăng thời gian phun phủ từ 30 đến 100 phút và mẫu PPy@30 cho thời gian hồi phục tốt nhất khoảng 37 giây.



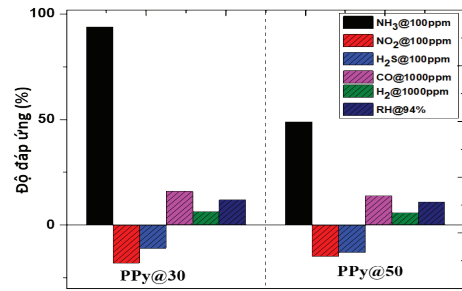
Hình 4. Độ đáp ứng (A) của các mẫu PPy@30; PPy@50; PPy@100 theo các nồng độ khí NH₃ khác nhau: 100, 200 và 400 ppm. Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục (B) của các mẫu PPy@30, PPy@50, PPy@100 khi tiếp xúc với 400 ppm khí NH₃.

Các thông số đặc trưng cho cảm biến khí NH₃ ở nhiệt độ phòng trong nghiên cứu này được so sánh với những công bố quốc tế (bảng 1). Từ bảng tổng hợp cho thấy, các tham số về đặc trưng nhạy khí của màng PPy ở trong nghiên cứu này là khá tốt (độ đáp ứng cao, thời gian đáp ứng và hồi phục ngắn) so với kết quả công bố gần đây. Điều này cho thấy, những lớp màng PPy cấu trúc dạng đám hạt nano thưa và tấm nano là những vật liệu hứa hẹn nhiều tiềm năng cho ứng dụng phát hiện khí NH₃ ở nhiệt độ phòng.

Bảng 1. Tổng hợp các đặc trưng nhạy khí NH₃ ở nhiệt độ phòng dựa trên các màng PPy có hình thái khác nhau.

Hình thái của màng PPy	Nồng độ khí (ppm)	Độ đáp ứng		Thời gian đáp ứng (giây)	Thời gian hồi phục (giây)	Tài liệu tham khảo
		R_s/R_a	$100 \times (R_s - R_a)/R_a$			
Hạt nano	200	1,12	12	1	-	[12]
Dây nano	300	1,25	25	900	-	[9]
Sợi nano	150	1,53	53	15	-	[14]
Hạt nano	100-400	1,94-2,60	94-160	4 (400 ppm)	37 (400 ppm)	Nghiên cứu này
Tấm nano	100-400	1,49-1,87	49-87	2 (400 ppm)	60 (400 ppm)	Nghiên cứu này

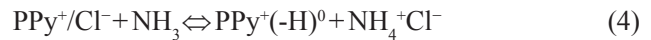
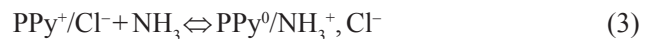
Độ chọn lọc của cảm biến dựa trên lớp màng PPy được xem xét thông qua độ đáp ứng của mẫu với lần lượt các khí NH₃@100 ppm; NO₂@100 ppm; H₂S@100 ppm; H₂@1000 ppm; CO@1000 ppm và độ ẩm RH@94% ở nhiệt độ phòng (hình 5). Kết quả cho thấy, cả hai mẫu PPy@30 và PPy@50 đều cho độ đáp ứng cao nhất với khí NH₃ ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, mẫu dạng đám hạt nano thưa (PPy@30) cho độ chọn lọc với khí NH₃ tốt hơn nhiều so với mẫu dạng tấm nano (PPy@50) ở cùng điều kiện khảo sát như nhau.



Hình 5. Độ đáp ứng của các mẫu PPy@30 và PPy@50 với các loại khí khác nhau NH₃, NO₂, H₂S, H₂, CO và độ ẩm.

3.3. Cơ chế nhạy khí

Về cơ chế nhạy khí, các cảm biến màng PPy do đóng góp của pha tạp Cl⁻ có thể xem như là bán dẫn loại *p* khi tương tác với các khí oxy hóa/khử. Vì vậy, khi tương tác với khí khử NH₃ thì PPy có thể nhận điện tử từ phân tử khí NH₃, điều này làm trung hòa tâm tạp (Cl⁻) hay là giảm tâm tạp như ở phương trình (3). Một cơ chế khác có thể liên quan bởi sự dịch chuyển proton (H⁺) giữa PPy và NH₃ thông qua anion NH₄⁺ và tâm tạp (Cl⁻), như được chỉ ra trong phương trình (4). Cơ chế nhạy khí của mẫu PPy có thể được mô tả theo như tài liệu [18].



Vì vậy, độ dẫn điện của mẫu PPy bị giảm (hay điện trở tăng) khi tương tác với khí khử NH₃ và sẽ tăng đối với khí oxy hóa như NO₂. Hơn nữa, mẫu màng PPy@30 có cấu trúc đám hạt nano phân bố thưa sẽ có diện tích bề mặt riêng lớn, điều này mang lại nhiều vị trí tương tác khí và độ dẫn điện phù hợp, dẫn đến độ nhạy khí của màng cao vượt bậc so với các mẫu dạng tấm nano và đám hạt nano phân bố chặt. Đồng thời, diện tích bề mặt riêng lớn làm cho khí dễ dàng khuếch tán và giải phóng nhanh trong quá trình hồi phục, do đó thời gian hồi phục của mẫu PPy@30 là tốt nhất.

4. Kết luận

Màng nhạy khí dựa trên vật liệu PPy đã được tổng hợp thành công bằng việc sử dụng muối FeCl₃, vừa đóng vai trò là chất oxy hóa, vừa đóng vai trò là chất pha tạp, để thu được các hình thái dạng đám hạt nano và tấm nano. Tất cả các mẫu đều cho độ đáp ứng tốt với khí NH₃ ở nhiệt độ phòng, trong

đó mẫu dạng đám hạt (PPy@30) với độ dẫn điện phù hợp và diện tích bề mặt riêng lớn cho độ đáp ứng tốt nhất; thời gian đáp ứng ngắn dao động từ 2 đến 6 giây và thời gian hồi phục nhanh từ 37 đến 62 giây. Ngoài ra, các mẫu màng PPy tổng hợp được đều cho độ chọn lọc tốt với khí NH₃ ở nhiệt độ phòng. Kết quả thu được chứng minh rằng, thời gian phun phủ đã ảnh hưởng đến hình thái bề mặt và nồng độ pha tạp vào trong các lớp màng PPy và tính chất này đóng góp nhiều vào các đặc trưng nhạy khí NH₃ ở nhiệt độ phòng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài khoa học và công nghệ mã số UTEHY.L.2023.21. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Verma, R. Gupta, A.S. Verma, et al. (2023), “A review of composite conducting polymer-based sensors for detection of industrial waste gases”, *Sensors and Actuators Reports*, **5**, pp.100143-100166, DOI: 10.1016/j.snr.2023.100143.
- [2] M. Neghab, A. Mirzaei, F.K. Shouroki, et al. (2018), “Ventilatory disorders associated with occupational inhalation exposure to nitrogen trihydride (ammonia)”, *Ind. Health*, **56(5)**, pp.427-435, DOI: 10.2486/indhealth.2018-0014.
- [3] S. Redant, X. Beretta-Piccoli, A. Mugisha, et al. (2019), “Hyperammonemia, the last indication of high-volume hemodiafiltration in adult and children: A structured review”, *Blood Purif.*, **48(4)**, pp.330-335, DOI: 10.1159/000501390.
- [4] B. Yeole, T. Sen, D. Hansora, et al. (2016), “Polypyrrole/metal sulphide hybrid nanocomposites: Synthesis, characterization and room temperature gas sensing properties”, *Materials Research*, **19(5)**, pp.999-1007, DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2015-0502.
- [5] Q. Shi, W. Wang, M. Chen, et al. (2019), “Ammonia induces treg/Th1 imbalance with triggered NF-κB pathway leading to chicken respiratory inflammation response”, *Sci. Total Environ.*, **659**, pp.354-362, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.375.
- [6] Z. Cheng, E.A.O. Connor, Q. Jia, et al. (2014), “Chronic ammonia exposure does not influence hepatic gene expression in growing pigs”, *Animal*, **8(2)**, pp.331-337, DOI: 10.1017/S1751731113002127.
- [7] L. Hao, C. Dong, L. Zhang, et al. (2022), “Polypyrrole nanomaterials: Structure, preparation and application”, *Polymers*, **14(23)**, pp.5139-5167, DOI: 10.3390/polym14235139.
- [8] X. Liu, W. Zheng, R. Kumar, et al. (2022), “Conducting polymer-based nanostructures for gas sensors”, *Coordination Chemistry Reviews*, **462**, DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214517.
- [9] S.C. Hernandez, D. Chaudhuri, W. Chen, et al. (2007), “Single polypyrrole nanowire ammonia gas sensor”, *Electroanalysis*, **19(19-20)**, pp.2125-2130, DOI: 10.1002/elan.200703933.
- [10] H.T. Hien, C.V. Tuan, D.T.A. Thu, et al. (2019), “Influence of surface morphology and doping of PPy film simultaneously polymerized by vapour phase oxidation on gas sensing”, *Synthetic Metals*, **250**, pp.35-41, DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.02.013.
- [11] Y. Harima, X. Jiang, R. Patil, et al. (2007), “Influence of film structure on mobilities of charge carriers in conducting polymers”, *Electrochimica Acta.*, **52(28)**, pp.8088-8095, DOI: 10.1016/j.electacta.2007.07.007.
- [12] J.Y. Hong, H.Y. Nand, J. Jang (2010), “Kinetic study of the formation of polypyrrole nanoparticles in water-soluble polymer/metal cation systems: A light-scattering analysis”, *Small*, **6(5)**, pp.679-686, DOI: 10.1002/sml.200902231.
- [13] H. Yoon, M. Chang, J. Jang (2006), “Sensing behaviors of polypyrrole nanotubes prepared in reverse microemulsions: Effects of transducer size and transduction mechanism”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110(29)**, pp.14074-14077, DOI: 10.1021/jp061423b.
- [14] X. Yang, L. Li (2010), “Polypyrrole nanofibers synthesized via reactive template approach and their NH₃ gas sensitivity”, *Synthetic Metals*, **160(11)**, pp.1365-1367, DOI: 10.1016/j.synthmet.2010.04.015.
- [15] L. Zhang, F. Meng, Y. Chen, et al. (2009), “A novel ammonia sensor based on high density, small diameter polypyrrole nanowire arrays”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **142(1)**, pp.204-209, DOI: 10.1016/j.snb.2009.07.042.
- [16] A. Jain, A.N. Nabeel, S. Bhagwat, et al. (2023), “Fabrication of polypyrrole gas sensor for detection of NH₃ using an oxidizing agent and pyrrole combinations: Studies and characterizations”, *Heliyon*, **9(7)**, pp.17611-17621, DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e17611.
- [17] K. Nguyen, B. Trung, C. Tuan, et al. (2023), “Ammonia gas-sensing behavior of uniform nanostructured PPy film prepared by simple-straightforward in situ chemical vapor oxidation”, *Open Physics*, **21**, pp.232-245, DOI: 10.1515/phys-2022-0232.
- [18] M. Setka, J. Drbohlavova, J. Hubalek (2017), “Nanostructured polypyrrole-based ammonia and volatile organic compound sensors”, *Sensors* **17(3)**, pp.562-590, DOI: 10.3390/s17030562.
- [19] M.T. Ramesan, V. Santhi (2017), “In situ synthesis, characterization, conductivity studies of polypyrrole/silver doped zinc oxide nanocomposites and their application for ammonia gas sensing”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28(24)**, pp.18804-18814, DOI: 10.1007/s10854-017-7830-5.
- [20] S. Kanaparthi, S.G. Singh (2019), “Solvent-free fabrication of a room temperature ammonia gas sensor by frictional deposition of a conducting polymer on paper”, *Organic Electronics*, **68**, pp.108-112, DOI: 10.1016/j.orgel.2019.01.053.
- [21] P. Gemeiner, J. Kuliček, M. Mikula, et al. (2015), “Polypyrrole-coated multi-walled carbon nanotubes for the simple preparation of counter electrodes in dye-sensitized solar cells”, *Synthetic Metals*, **210**, pp.323-331, DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.10.020.