

IMPROVEMENT OF SENSITIVE CHARACTERISTICS AT ROOM TEMPERATURE OF NH₃ GAS SENSOR BASED ON COMPOSITE OF NANO CARBON AND ZnO NANOPARTICLES

Duong Vu Truong^{1*}, Nguyen Quang Thanh¹, Nguyen Huu Lam²

¹Ha Noi University of Industry, ²School of Engineering Physics - Ha Noi University of Science and Technology

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	12/01/2023	Due to the necessity to have NH ₃ gas sensors with good gas-sensitivity properties, operating at room temperature, we fabricated the resistive sensor based on ZnO and nano carbon (carbon nanotubes - CNT, graphene oxide - GO) composite. In which, CNT was synthesized by chemical vapor deposition, GO was synthesized by Hummers's method, and ZnO was synthesized by sol-gel method. The structures of the pure and composite materials were investigated by field emission scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The NH ₃ sensitivity of the sensors to the proportions of the composites was investigated a concentration of 60 ppm. The results show that the sensors based on composite have a higher response than the pure materials. In particular, the sensor based on the CNT/GO/ZnO composite had the best response that was 17.3%, and the response time and recovery time are significantly improved respectively by 40s and 70s. The gas-sensitization mechanism based on the p-n transition between carbon nanomaterials and ZnO is responsible for enhancing the gas-sensitivity characteristics of composite-based sensors.
Revised:	27/02/2023	
Published:	28/02/2023	
KEYWORDS		
Gas sensor		
Graphene oxide		
Carbon nanotubes		
NH ₃		
ZnO Nanoparticle		

NÂNG CAO ĐẶC TÍNH NHẠY KHÍ Ở NHIỆT ĐỘ PHÒNG CỦA CẢM BIẾN KHÍ NH₃ DỰA TRÊN VẬT LIỆU TỔ HỢP NANO CÁC BON VÀ HẠT NANO ZnO

Dương Vũ Trường^{1*}, Nguyễn Quang Thành¹, Nguyễn Hữu Lâm²

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

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	12/01/2023	Do nhu cầu cần cảm biến nhạy khí NH ₃ có đặc tính nhạy khí tốt, hoạt động ở nhiệt độ phòng, chúng tôi đã chế tạo cảm biến kiểu điện trở dựa trên vật liệu tổ hợp của ôxit ZnO và vật liệu nano các bon (ống nano các bon - CNT, graphene ôxit - GO). Trong đó, CNT được tổng hợp bằng phương pháp bốc bay lắng đọng pha hơi hóa học, GO được tổng hợp bằng phương pháp Hummers, ZnO được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc của các vật liệu và tổ hợp vật liệu được khảo sát thông qua ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường và phổ Raman. Tính chất nhạy với khí NH ₃ của các cảm biến với tỉ lệ các thành phần của vật liệu tổ hợp được khảo sát ở nồng độ 60 ppm. Kết quả cho thấy các cảm biến dựa trên vật liệu tổ hợp đều cho độ đáp ứng cao hơn so với cảm biến dựa trên vật liệu thuần. Đặc biệt, với vật liệu tổ hợp CNT/GO/ZnO cho độ đáp ứng tốt, lên tới 17,3%, thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục cải thiện đáng kể tương ứng là 40s và 70s. Cơ chế nhạy khí dựa trên chuyển tiếp p- n giữa vật liệu nano các bon và ZnO là nguyên nhân tăng cường đặc tính nhạy khí của cảm biến dựa trên vật liệu tổ hợp.
Ngày hoàn thiện:	27/02/2023	
Ngày đăng:	28/02/2023	
TỪ KHÓA		
Cảm biến nhạy khí		
Graphene ôxit		
Ống nano các bon		
NH ₃		
Hạt nano ZnO		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7227>

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

1. Giới thiệu

Amoniac (NH_3) là khí tự nhiên có trong khí quyển với nồng độ tương đối thấp, dưới ngưỡng phần tỉ (ppb – part per billion). Trong những năm gần đây, tỉ lệ NH_3 phát thải ra môi trường do các hoạt động của con người ngày càng tăng [1]. NH_3 không màu, dễ cháy, gây kích ứng mắt, mũi, đây là một trong những loại khí độc hại cần phải kiểm soát. Theo quy chuẩn Việt Nam QCVN 19: 2009/BTNMT về khí thải công nghiệp, thì lượng NH_3 tối đa có trong khí thải công nghiệp ở khu vực thành thị loại 2 là 40 mg/m^3 khí ở điều kiện tiêu chuẩn (25°C , 760 mmHg) tương đương 60 ppm (part per million). Theo tiêu chuẩn về điều kiện làm việc của Mỹ cho thấy ở điều kiện làm việc bình thường (8 h/ngày , 40 h/tuần), nồng độ khí NH_3 cho phép tối đa là 25 ppm [2].

Trước tình hình đó, việc chế tạo các cảm biến nhạy khí NH_3 đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của đông đảo các nhà khoa học [3]. Trong các loại vật liệu cảm biến khí, ô xít kim loại bán dẫn, đặc biệt là ô xít kim loại chuyển tiếp như CuO , ZnO , SnO_2 ,... là vật liệu được sử dụng nhiều nhất do có độ nhạy cao và dễ chế tạo [4], [5]. Nhược điểm của các ô xít kim loại là có nhiệt độ hoạt động tương đối cao, tiêu thụ nhiều năng lượng. Điều này làm cho cảm biến khí dựa trên các vật liệu ô xít kim loại bán dẫn (SMO) có giá thành cao, khu vực hoạt động bị giới hạn và hiệu suất suy giảm theo thời gian [4], [6].

Gần đây, những hợp chất mới được cấu thành từ các bon được khám phá như ống nano cacbon (CNT), graphene được khám phá, chúng đã cho thấy tiềm năng trong các ứng dụng cảm biến khí do diện tích bề mặt lớn để cung cấp số lượng lớn các vị trí hoạt động cho sự hấp phụ và phản ứng với phân tử khí thử. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt trên khối lượng lớn sẽ giúp cho các vật liệu tổ hợp khác phân bố đồng đều để tăng cường các tính chất cảm biến. Ngoài ra, với tính chất điện tốt, các cảm biến dựa trên vật liệu CNT, graphene ô xít (GO) cho thấy có thể hoạt động được ở nhiệt độ phòng (RT) [7]. Việc tổ hợp giữa ô xít kim loại bán dẫn và CNT hay GO nhằm tạo ra cảm biến khí có độ nhạy cao hoạt động ở nhiệt độ phòng đã được các nhóm tập trung nghiên cứu trong những năm gần đây [8] – [11].

Cảm biến khí NH_3 dựa trên vật liệu nhạy khí có dạng màng mỏng trên điện cực rắn được tổng hợp hai thành phần gồm: CNT/ ZnO , GO/ ZnO và ba thành phần CNT/GO/ ZnO . Trong đó, mỗi thành phần vật liệu được tổng hợp riêng biệt thông qua các phương pháp: lắng đọng hóa học pha hơi (đối với CNT), phương pháp hóa học Hummers (đối với GO) và phương pháp sol-gel (đối với hạt nano ZnO). Kích thước và cấu trúc của màng vật liệu tổ hợp cũng như các vật liệu riêng rẽ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) và phổ Raman. Đặc tính nhạy khí NH_3 của vật liệu được nghiên cứu thông qua một hệ đo điện trở của màng nhờ sự hấp phụ/ nhả hấp phụ của vật liệu với khí đo trong buồng kín.

2. Thực nghiệm

Vật liệu ống nano các bon (CNT) được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) theo trình tự sau: Đầu tiên, Ni được bốc bay bằng chùm tia điện tử để phủ lên phiến SiO_2/Si thông qua hệ máy BOC EDWARDS A500. Sau đó, phiến SiO_2/Si này được đưa vào trong buồng phản ứng của hệ CVD. Tiếp theo, khí axetylen (C_2H_2) với lưu lượng 25 sscm được đưa vào buồng phản ứng đóng vai trò là khí nguồn. Quá trình tổng hợp CNT diễn ra ở nhiệt độ 750°C trong 20 phút. Trong cùng thời gian đó khí nitơ (N_2) với lưu lượng 250 sscm được đưa vào buồng phản ứng để truyền tải axetylen cũng như ngăn cản quá trình oxi hóa CNT mới hình thành. Sau quá trình trên, vật liệu thu được trên phiến SiO_2/Si được ủ ở 400°C trong không khí để khử các bon vô định hình, sản phẩm cuối thu được là CNT.

Graphene ô xít (GO), được tổng hợp theo phương pháp Hummers [12] theo quy trình sau: Đầu tiên, $0,1 \text{ g}$ graphite dạng tấm và $0,1 \text{ g}$ NaNO_3 được cho lần lượt vào $4,8 \text{ ml}$ H_2SO_4 đặc (98%) rồi khuấy đều, sau đó làm lạnh và giữ ổn định ở nhiệt độ $0 - 5^\circ\text{C}$. Tiếp tục cho thêm từ từ $0,6 \text{ g}$ KMnO_4 vào hỗn hợp trên vừa khuấy liên tục ở nhiệt độ $0-5^\circ\text{C}$ trong 90 phút để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Tiếp theo, để tách các đơn lớp của graphite, hỗn hợp trên được đưa vào máy khuấy

liên tục trong 2 h ở nhiệt độ phòng. Sau đó, thêm 4 ml nước cất vào hỗn hợp để phản ứng xảy ra mạnh hơn, từ đó tách hẳn thành các đơn lớp của graphite. Tiếp sau đó, 20 ml nước cất hai lần được cho vào để làm loãng dung dịch hỗn hợp. Để hòa tan MnO_4 và MnO_2 có trong dung dịch hỗn hợp, H_2O_2 được nhỏ từ từ vào cho đến khi màu đen trong dung dịch chuyển thành màu vàng tươi hoàn toàn, đó chính là dung dịch có chứa GO. Cuối cùng, dung dịch này được lọc rửa bằng nước cất và cồn, rồi cho quay ly tâm ở tốc độ 4000 vòng/phút. Dung dịch thu được sau quá trình trên chứa graphene ôxit (GO).

Các hạt nano ZnO được tổng hợp theo phương pháp sol-gel với các bước sau: Ban đầu, lấy 3,712 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hòa tan vào 200 ml H_2O thu được dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,0625M. Bên cạnh đó, hòa tan 2,355 g $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ vào 240 ml H_2O thu được dung dịch $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ 0,0625M. Tiếp theo, 240 ml dung dịch $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ được nhỏ từ từ vào 200 ml dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Sản phẩm kết tủa ở hỗn hợp hai dung dịch trên được lọc rửa và sấy khô, sau đó được nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ. Vật liệu thu được sau quy trình trên là các hạt nano ZnO.

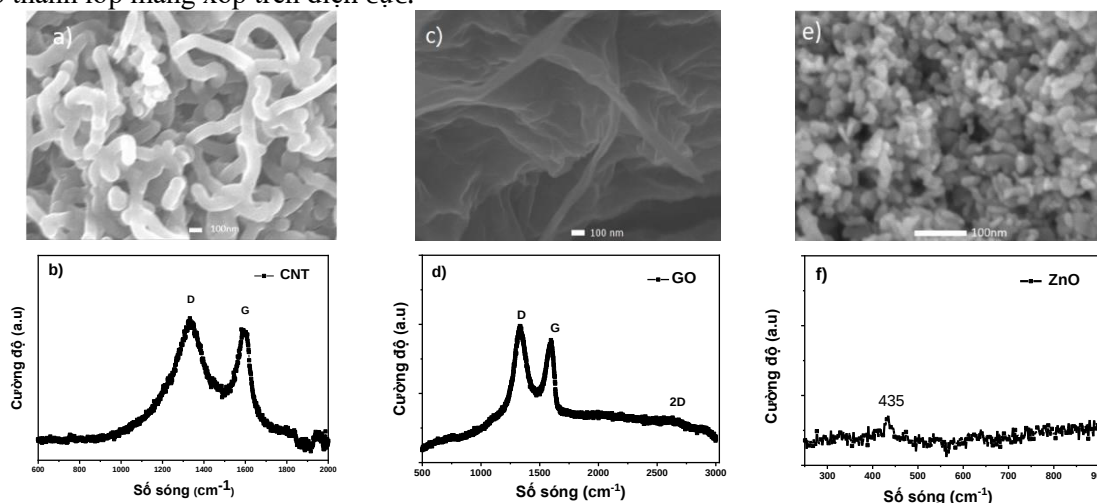
Sau khi tổng hợp được CNT, GO, ZnO, các vật liệu này được phân tán trong cồn bằng rung siêu âm trong 2h. Lấy một lượng thể tích theo tỉ lệ nhất định từ các dung dịch chứa riêng rẽ CNT, GO, ZnO để tạo thành hỗn hợp dung dịch. Các hỗn hợp dung dịch sau đó được nhỏ phủ nhiều lớp lên trên điện cực răng lược. Các điện cực răng lược được làm bằng Pt phủ trên đế SiO_2 dạng hình chữ nhật với kích thước của 5,8x 6,7 mm, khoảng cách giữa các răng lược là 20 μm .

Các mẫu điện cực răng lược với lớp màng vật liệu cảm biến được ủ tại 60°C trong 2h để bay hơi dung môi. Lượng thể tích của các dung dịch thành phần vật liệu CNT, GO, ZnO, riêng rẽ được tính toán sao cho vật liệu tổ hợp thu được có tỷ lệ về khối lượng: 50%CNT/50%ZnO (1:1), 50%GO/50%ZnO (1:1), 25%CNT/25%GO/50%ZnO (1:1:2).

Hình thái và cấu trúc của vật liệu thuần và tổ hợp vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường và phổ Raman. Tính chất nhạy khí NH_3 của các cảm biến được khảo sát bằng phương pháp đo tĩnh trong bình kín 30 lít ở nhiệt độ phòng và môi trường có độ ẩm là 50%. Bên trong buồng đo, mẫu cảm biến khí được giữ cố định bằng hệ thống giá và được kết nối với bộ Keithley 6487. Sự thay đổi điện trở của màng vật liệu khi tiếp xúc với khí đo được xác định thông qua việc đặt điện áp cố định vào điện cực của tấm cảm biến.

3. Kết quả và thảo luận

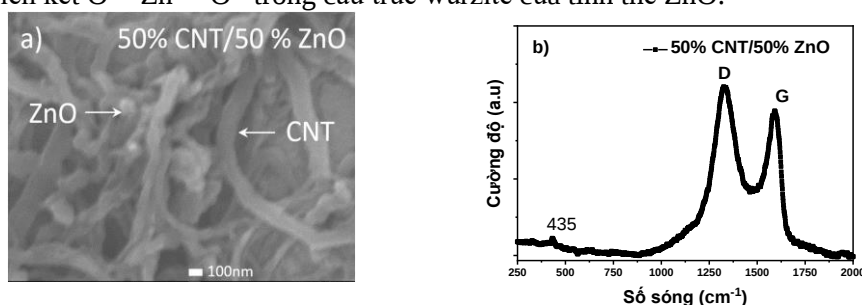
Hình 1 là ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) cũng như phổ Raman của các vật liệu CNT (a,b), GO (c,d) và ZnO (e,f). Với kết quả đo SEM trong hình 1a cho thấy các ống nano các bon có đường kính 80-110 nm kết đám với nhau, sắp xếp xen kẽ không theo trật tự nhất định tạo thành lớp màng xốp trên điện cực.



Hình 1. Ảnh FE-SEM và phổ Raman tương ứng của các vật liệu CNT (a,b), GO (c,d), ZnO (e,f)

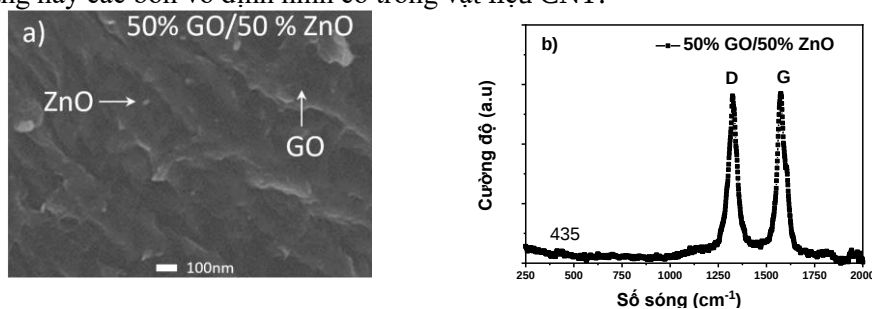
Hình 1c cho thấy vật liệu GO có dạng màng kích thước khá lớn, các lớp graphene xếp như các tấm lụa, độ đồng đều tương đối tốt. Hình 1e cho thấy các hạt nano ZnO khá đồng đều có kích thước từ 20 đến 30 nm, phân bố không kết tụ thành các đám.

Với bước sóng kích thích 632,8 nm của laser He-Ne, phổ Raman của các mẫu vật liệu được ghi nhận với các đỉnh phổ đặc trưng tương ứng. Hình 1b có đỉnh phổ 1594 cm^{-1} ứng với các dao động kéo dãn liên kết C-C trong cấu trúc lục giác của các nguyên tử các bon trong CNT. Đỉnh này có bề rộng hẹp thể hiện cấu trúc tinh thể khá tốt của CNT. Ngoài ra còn một vùng phổ rộng quanh 1332 cm^{-1} mô tả tính chất hỗn độn mất trật tự trong cấu trúc mà nguyên nhân là do có mặt của các sai hỏng mạng hoặc do sự tồn tại của các bon vô định hình [13]. Phổ Raman của vật liệu GO ở hình 1d có đỉnh D với số sóng 1334 cm^{-1} có cường độ lớn nhất, đỉnh G có số sóng 1594 cm^{-1} có cường độ thấp hơn và đỉnh 2D ở số sóng 2665 cm^{-1} có cường độ rất yếu. Với tỉ lệ cường độ các đỉnh $I_D/I_G = 1,01$ và $I_{2D}/I_G \ll 1$ khẳng định vật liệu GO chế tạo là đa lớp. Trong hình 1f là phổ Raman của hạt nano ZnO với đỉnh phổ yếu ở số sóng 435 cm^{-1} , đỉnh này đặc trưng cho dao động của liên kết $\text{O}^{2-} - \text{Zn}^{2+} - \text{O}^{2-}$ trong cấu trúc wurzite của tinh thể ZnO.



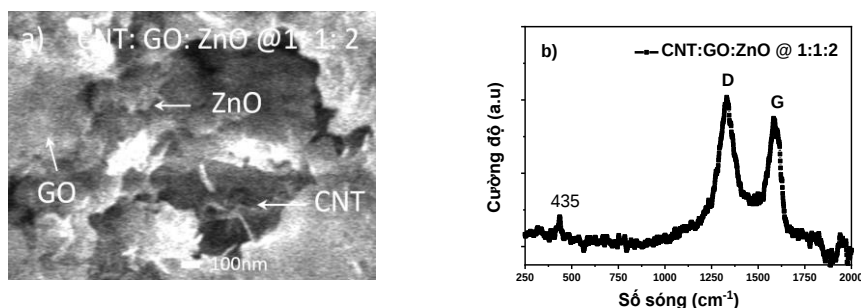
Hình 2. (a) Ảnh FE-SEM và (b) phổ Raman của vật liệu tổ hợp 50% CNT/50% ZnO

Kết quả chụp ảnh SEM và phổ Raman đối với mẫu tổ hợp CNT/ZnO và GO/ZnO được mô tả ở trong hình 2 và hình 3. Hình 2a và 3a là ảnh FE-SEM của các vật liệu tổ hợp CNT/ZnO tỷ lệ 1:1 và GO/ZnO tỷ lệ 1:1 về khối lượng được phân bố trên đế có điện cực. Vì khối lượng riêng của CNT và GO ($\sim 1,8\text{ g/cm}^3$) thấp hơn nhiều so với của ZnO ($\sim 5,6\text{ g/cm}^3$), do đó trên hình ảnh SEM thể hiện chủ yếu là GO hoặc CNT có sự bám dính của các hạt nano ZnO nhỏ trong đó. Hình 2a cho thấy các ống nano cacbon được phân tán nhưng vẫn đan xen, bám dính nhau tạo thành màng liên tục, trong khi đó các hạt nano ZnO có kích thước nhỏ nằm xem kẽ vào các khoảng không gian được tạo thành bởi các ống CNT đan xen. Phổ Raman của vật liệu tổ hợp CNT/ZnO cho thấy xuất hiện đỉnh sóng yếu đặc trưng cho tinh thể ZnO tại số sóng 435 cm^{-1} , đỉnh G đặc trưng cho tinh thể với cấu trúc lục giác của các bon trong CNT và đỉnh D liên quan đến các sai hỏng mạng hay các bon vô định hình có trong vật liệu CNT.



Hình 3. (a) Ảnh FE-SEM và (b) phổ Raman của vật liệu tổ hợp 50% GO/50% ZnO

Hình 3a cho thấy các lớp GO chồng chập lên nhau với các hạt nano ZnO bám dính trên bề mặt các lớp GO và có phân bố thấp. Phổ tán xạ Raman trong hình 2b với các đỉnh đặc trưng cho hai vật liệu trong tổ hợp, đó là các đỉnh G, D của vật liệu GO và đỉnh 435 cm^{-1} của ZnO.

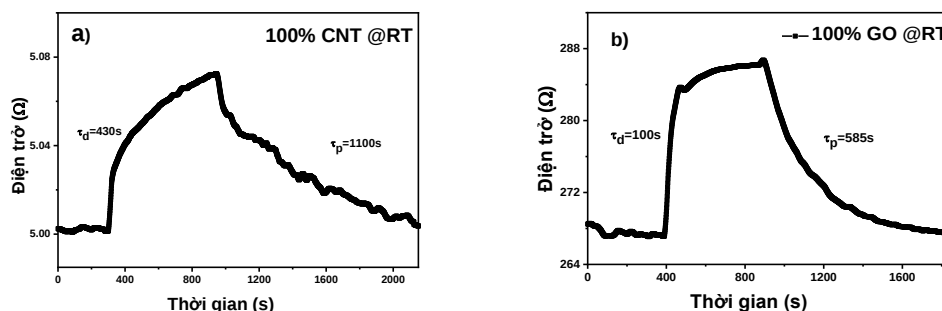


Hình 4. (a) Ảnh FE-SEM và (b) phổ Raman của vật liệu tổ hợp 25% CNT/25% GO/50% ZnO

Hình 4a là ảnh FE-SEM của vật liệu tổ hợp dựa trên ba thành phần CNT/GO/ZnO với tỉ lệ 1:1:2 về khối lượng. Việc lựa chọn tỷ lệ nêu trên để có thể dễ dàng đối chiếu với các tỷ lệ của CNT/ZnO 1:1 hay GO/ZnO 1:1 do bản chất về thành phần C chiếm một nửa khối lượng trong tổ hợp này. Tuy khối lượng riêng của CNT và GO gần bằng nhau, nhưng do GO có dạng tấm rộng, mỏng nên hình ảnh SEM thể hiện chủ yếu là GO, các hạt nano ZnO phân bố rải rác trong tổ hợp vật liệu, các ống nano thường đan xen nhau tạo thành cách mạng lưới nằm ở dưới khối vật liệu. Hình ảnh cũng cho thấy các lá GO bị rách, nhăn tạo thành các lá nhỏ hơn dính bết với nhau.

Hình 4b thể hiện phổ Raman của vật liệu tổ hợp ba thành phần tương ứng nêu trên, trong hình này ta có thể thấy xuất hiện đỉnh có cường độ yếu tại số sóng 435 cm^{-1} ứng với dao động đặc trưng của liên kết $\text{O}^{2-}-\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ trong tinh thể ZnO, đỉnh G tại số sóng 1588 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết C-C trong cấu trúc dạng lục giác của CNT, GO. Tại số sóng 1333 cm^{-1} là đỉnh G liên quan đến các sai hỏng trong cấu trúc của ống nano cacbon hoặc các thành phần cacbon vô định hình trong vật liệu CNT.

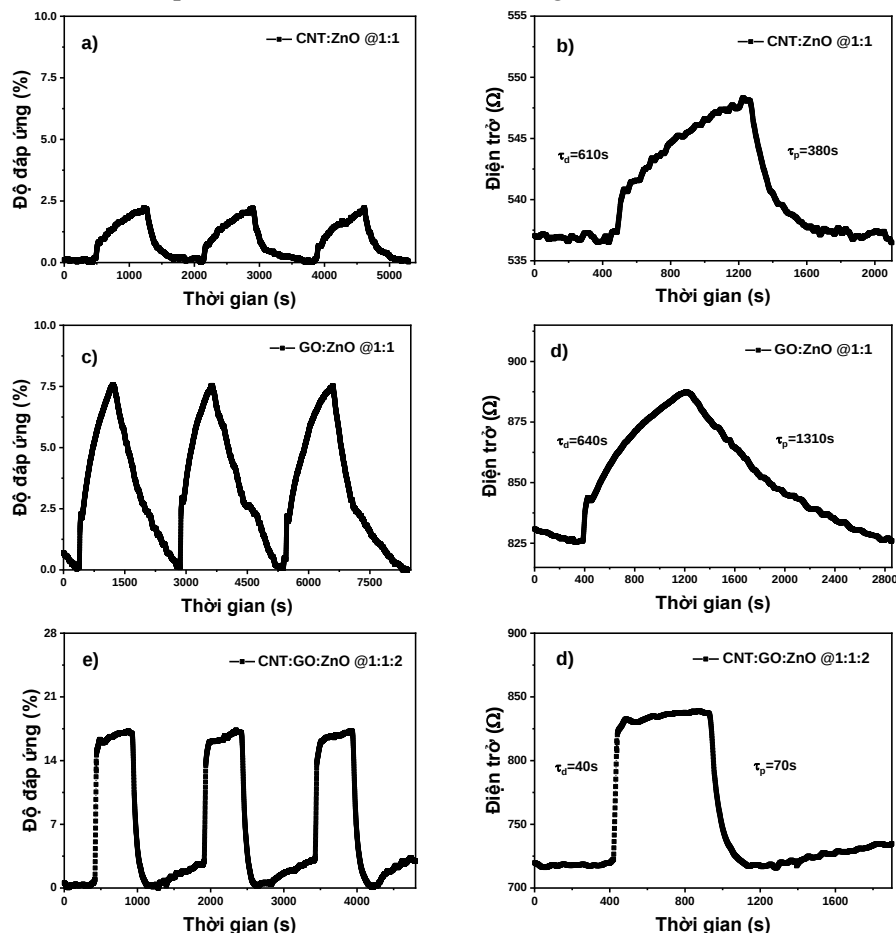
Các vật liệu riêng rẽ CNT, GO, ZnO và tổ hợp của chúng sau khi phủ lên điện cực được kiểm tra độ nhạy với khí amoniac NH_3 ở nhiệt độ phòng với độ ẩm môi trường 50%. Ngay khi tiếp xúc với NH_3 , điện trở của màng vật liệu cảm biến dựa trên 100% CNT (mẫu B1) và 100% GO (mẫu B2) tăng phù hợp với các công bố [14], [15], như vậy có thể thấy rằng CNT và GO có tính chất của bán dẫn loại p. Độ đáp ứng với 60 ppm NH_3 của cảm biến B1 là 1,5%, của cảm biến B2 đạt 7,5% (hình 5). Trong khi đó, cảm biến dựa trên 100% ZnO (mẫu B3) lại không đáp ứng với khí NH_3 ở nhiệt độ phòng, phù hợp với các nghiên cứu về vật liệu ZnO [16].



Hình 5. Đáp ứng khí NH_3 ở nhiệt độ phòng của cảm biến dựa trên: (a) CNT và (b) GO

Các cảm biến được chế tạo dựa trên tổ hợp vật liệu với tỉ lệ khối lượng các thành phần: mẫu B4 gồm 50% ống nano cacbon/ 50% hạt nano ZnO; mẫu B5 gồm 50% graphene ôxít/ 50% hạt nano ZnO, mẫu B6 gồm 25% ống nano cacbon/25% graphene ôxít 50% hạt nano ZnO. Khảo sát tính chất nhạy khí của 3 mẫu cảm biến này với 60 ppm NH_3 tại nhiệt độ phòng ở môi trường có độ ẩm 50% thu được kết quả biểu diễn trong hình 6. Theo đó độ đáp ứng của mẫu cảm biến B4 là 2,2% cao hơn gần 1,5 lần so với độ đáp ứng của cảm biến dựa trên 100% CNT là 1,5%. Độ đáp ứng được cải thiện có thể do tiếp xúc giữa CNT và ZnO có dạng chuyển tiếp p-n. Nghiên cứu, [17], [18], chỉ ra rằng chuyển tiếp dị thể p-n trong vật liệu cảm biến có thể làm độ đáp ứng của

cảm biến tăng. Thời gian đáp ứng của cảm biến B4 là 610 s (hình 6a) dài hơn so cảm biến dựa trên 100% CNT. Nguyên nhân có thể do việc các hạt ZnO nằm bên trong các khoảng không gian được tạo ống nano cacbon nằm đan xen, làm cho quá trình các phân tử khí NH_3 đi sâu vào và hấp phụ trên các khu vực tiếp xúc ZnO/CNT mất nhiều thời gian hơn.



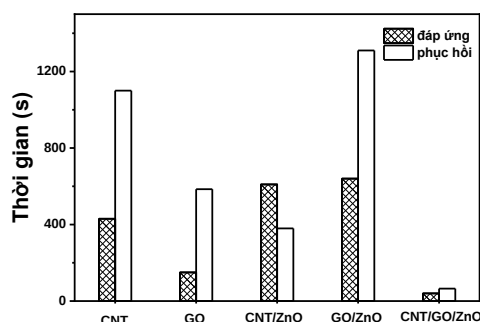
Hình 6. Đáp ứng khí NH_3 và sự thay đổi điện trở của màng vật liệu ở nhiệt độ phòng: (a,b) 50% CNT/50% ZnO; (c,d) 50%GO/50% ZnO; và (e,f) 25% CNT/25% GO/50% ZnO

Hình 6b cho thấy độ đáp ứng của mẫu cảm biến B5 là 7,6% ít thay đổi so với độ đáp ứng của cảm biến dựa trên 100%GO là 7,5%. Thời gian đáp ứng của mẫu B5 là 640 s cũng tương tự như B4, nhưng thời gian phục hồi của mẫu cảm biến này quá dài lên tới 1310 s, gấp hơn 2,2 lần của mẫu cảm biến B1. Điều này có thể liên quan đến việc các lá GO trong quá trình rung siêu âm và ủ nhiệt dính vào nhau, ZnO chỉ tiếp xúc với những lá GO phía ngoài và trong màng vật liệu tổ hợp có nhiều khoảng không gian rất nhỏ, phân tử khí rất khó khăn di chuyển trong đó. Dẫn tới phân tử khí thử gần như chỉ phản ứng với màng vật liệu cảm biến ở lớp ngoài, vì vậy độ đáp ứng của cảm biến dựa trên tổ hợp vật liệu GO/ZnO cao hơn không đáng kể và thời gian phục hồi lại lâu hơn so với cảm biến thuần GO.

Hình 6c cho thấy độ đáp ứng của mẫu dựa trên tổ hợp ba vật liệu CNT/GO/ZnO cao hơn độ đáp ứng của các cảm biến chỉ dựa trên một loại vật liệu. Cụ thể độ đáp ứng của mẫu cảm biến B6 là 17,3%. Độ đáp ứng của cảm biến tăng có thể liên quan đến chuyển tiếp dị thể p-n giữa CNT với ZnO hay giữa GO/ZnO.

Thời gian đáp ứng (τ_d), thời gian phục hồi (τ_p) của các mẫu cảm biến được trình bày trên hình 7. Cảm biến với 100% ZnO không đáp ứng với khí thử NH_3 ở nhiệt độ phòng vì thế không được

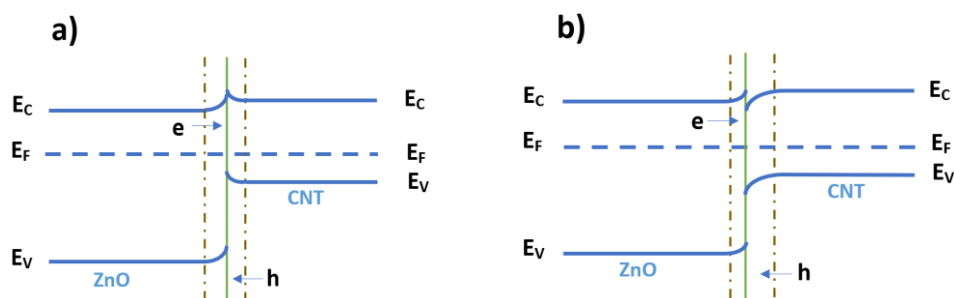
biểu diễn ở hình này. Với mẫu tổ hợp ba thành phần B6, các giá trị τ_d và τ_p tương ứng là 40 s và 70 s. Thời gian đáp ứng của mẫu B6, ngắn hơn 7 lần so với B1, hơn 2,5 lần so với mẫu B2. Như vậy không chỉ có độ đáp ứng tốt nhất trong các mẫu cảm biến khảo sát mà mẫu B6 còn có thời gian đáp ứng và hồi phục tốt nhất của các mẫu cảm biến khảo sát. Điều này là do tổ hợp vật liệu cảm biến có dạng lá (GO), dạng ống (CNT), và dạng hạt (ZnO) khác nhau nên màng vật liệu có nhiều khoảng không gian đủ lớn để các phân tử khí có thể dễ dàng di chuyển nhờ đó thời gian đáp ứng và hồi phục tốt nhất.



Hình 7. So sánh thời gian đáp ứng và phục hồi của các mẫu cảm biến

Cơ chế dẫn tới độ đáp ứng với NH_3 tăng của mẫu cảm biến dựa trên vật liệu tổ hợp được giải thích như sau:

i) Do rào thế tại biên hạt nano ZnO nên các hạt tải chính sẽ chỉ truyền dọc theo các ống nano cacbon (với mẫu B4) hoặc giữa các lá GO (với mẫu B5). Trong quá trình di chuyển chúng sẽ gặp các rào thế gây ra bởi chuyển tiếp p-n ở các khu vực tiếp xúc của hai vật liệu CNT/ZnO hoặc GO/ZnO. Độ cao của rào thế này thay đổi do sự hấp phụ và giải hấp của các phân tử khí dẫn đến thay đổi độ dẫn của màng vật liệu. Khi hấp phụ khí thử, NH_3 nhường điện tử cho màng vật liệu, rào thế tại tiếp xúc p-n tăng dẫn tới điện trở cảm biến tăng. Trong màng vật liệu tổ hợp, CNT (hoặc GO) nhận điện tử từ các hạt nano ZnO tiếp xúc với nó. Và như thế, CNT (hoặc GO) không chỉ đóng vai trò như kênh dẫn mà còn như một nguồn hấp thụ điện tử [18].



Hình 8. Sơ đồ mức năng lượng của chuyển tiếp p-n: (a) trước khi hấp phụ khí NH_3 và (b) sau khi hấp phụ khí NH_3

ii) Với CNT là bán dẫn loại p, khi hấp phụ ôxi trong không khí [19] làm nồng độ lỗ trống tăng trên bề mặt CNT. Với ZnO là bán dẫn loại n, khi hấp phụ ôxi tạo ra vùng nghèo điện tử trên bề mặt. Tại vùng tiếp xúc CNT-ZnO, vùng nghèo được hình thành thu hút điện tử từ CNT về ZnO (hình 8a). Việc dịch chuyển điện tích làm cho nồng độ lỗ trống trên CNT tăng. Khi cảm biến tiếp xúc với khí thử là NH_3 các phân tử khí này hấp phụ trên bề mặt của ống nano cacbon và ZnO. Điều này làm giảm nồng độ lỗ trống trên CNT (hình 8b) dẫn đến điện trở của cảm biến tăng. Cơ chế tăng độ đáp ứng cũng tương tự với cảm biến dựa trên vật liệu tổ hợp GO/ZnO.

Như vậy ở vật liệu tổ hợp ba thành phần CNT/GO/ZnO, độ đáp ứng của cảm biến tăng có liên quan đến chuyển tiếp dị thể p-n giữa CNT với ZnO hay giữa GO với ZnO như trình bày ở trên.

Ngoài ra, CNT và GO là vật liệu loại p còn đóng góp thêm vai trò là nguồn giữ tạm thời điện tích từ các hạt nano ZnO và cũng là kênh dẫn các hạt tải chính.

Bảng 1 tổng hợp các kết quả khảo sát tính chất nhạy khí với 60 ppm NH_3 tại nhiệt độ phòng trong môi trường có độ ẩm 50% của các mẫu tổ hợp ba thành phần, mẫu hai thành phần và của các mẫu riêng lẻ một thành phần. Kết quả cho thấy cảm biến khí dựa trên vật liệu tổ hợp ba thành phần có các đặc tính nhạy khí (độ đáp ứng, thời gian đáp ứng và phục hồi) tốt nhất mà còn có điện trở thấp ($\sim 0,7\text{k}\Omega$). Giá trị điện trở cảm biến này phù hợp chế tạo các thiết bị cảm biến nhỏ gọn, công suất thấp, hoạt động ở môi trường có nguy cơ cháy nổ cao. Hơn nữa, khi so sánh với một số công bố gần đây liên quan đến vật liệu cảm biến dựa trên tổ hợp hạt nano ZnO/rGO [20], tổ hợp hạt nano ZnO/CNT/GO (trong đó tỉ lệ CNT: GO cũng là 1:1) [21] cho thấy mẫu cảm biến B6 do chúng tôi chế tạo có độ đáp ứng cao hơn vài lần, thời gian đáp ứng và thời gian phục hồi ngắn hơn.

Bảng 1. Tính chất nhạy khí NH_3 của cảm biến dựa trên CNT, GO và tổ hợp vật liệu CNT/ZnO, GO/ZnO, CNT/GO/ZnO tại nhiệt độ phòng

Mẫu	Tỉ lệ khối lượng các thành phần	Điện trở (Ω)	Nồng độ NH_3 (ppm)	Độ đáp ứng (%)	Thời gian đáp ứng (s)	Thời gian phục hồi (s)
B1	100% CNT	5	60	1,5	430	1100
B2	100% GO	267	60	7,5	150	485
B3	100% ZnO	10100	60	0	-	-
B4	50% CNT/50% ZnO	536	60	2,2	610	380
B5	50% GO/50% ZnO	825	60	7,6	640	1310
B6	25% CNT/ 25% GO/50%ZnO	735	60	17,3	40	70
[20]	ZnO/rGO	-	50	3,05	90	240
[21]	CNT/rGO/ZnO	-	70	6,1	55	116

4. Kết luận

Nhằm nâng cao độ đáp ứng của cảm biến với khí NH_3 tại nhiệt độ phòng, chúng tôi đã tiến hành chế tạo vật liệu tổ hợp CNT/ZnO và vật liệu GO/ZnO. Tính chất nhạy khí của cảm biến với khí NH_3 dựa trên vật liệu tổ hợp được cải thiện. Cảm biến dựa trên vật liệu CNT/ZnO có thời gian phục hồi tốt hơn, trong khi đó cảm biến dựa trên GO/ZnO có độ đáp ứng khí thử tốt hơn. Để kết hợp được các ưu điểm của từng loại vật liệu, chúng tôi tiếp tục tiến hành chế tạo và khảo sát cảm biến dựa trên ba thành phần CNT, GO, ZnO với tỉ lệ khối lượng 1:1:2. Độ đáp ứng của cảm biến này với 60 ppm NH_3 ở nhiệt độ phòng lên tới 17,3% cao hơn 11 lần cảm biến dựa trên 100% CNT, thời gian đáp ứng và thời gian phục hồi giảm xuống đáng kể, tương ứng là 40 s và 70 s.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với tài trợ của Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội cho đề tài có mã số: 52-2022-RD/HĐ-ĐHCN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] K. E. Wyer, D. B. Kelleghan, V. Blanes-Vidal, G. Schauburger, and T. P. Curran, "Ammonia emissions from agriculture and their contribution to fine particulate matter: A review of implications for human health," *Journal of Environmental Management*, vol. 323, 2022, Art. no. 116285.
- [2] National Institute for Occupational Safety and Health, Centers for Disease Control, U.S Department of Health and Human Services, "Occupational Safety and Health Guideline for Ammonia," *Occupational Safety and Health Guidelines*, 1992, pp. 1–7.
- [3] Do. Kwak, Y. Lei, and R. Maric, "Ammonia gas sensors: A comprehensive review," *Talanta*, vol. 204, pp. 713-730, 2019.
- [4] Z. Li, H. Li, Z. Wu, M. Wang, J. Luo, H. Torun, P. Hu, C. Yang, M. Grundmann, X. Liu, and Y. Fu, "Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-

- precision gas sensors operated at room temperature," *Materials Horizons*, vol. 6, pp. 470–506, 2019.
- [5] K. G. Krishna, S. Parne, N. Pothukanuri, V. Kathirvelu, S. Gandhi, and D. Joshi, "Nanostructured metal oxide semiconductor-based gas sensors: A comprehensive review," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 341, 2022, Art. no. 113578.
- [6] Z. Wang, M. Bu, N. Hu, and L. Zhao, "An overview on room-temperature chemiresistor gas sensors based on 2D materials: Research status and challenge," *Composites Part B: Engineering*, vol. 248, 2023, Art. no. 110378.
- [7] R. Malik, V. K. Tomer, Y. K. Mishra, and L. Lin, "Functional gas sensing nanomaterials: A panoramic view," *Applied Physics Reviews*, vol. 7, 2020, Art. no. 021301.
- [8] N. L. W. Septiani, and B. Yuliarto, "Review—The Development of Gas Sensor Based on Carbon Nanotubes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, pp. B97–B106, 2016.
- [9] V. T. Duong, C. T. Nguyen, H. B. Luong, D. C. Nguyen, and H. L. Nguyen, "Ultralow-detection limit ammonia gas sensors at room temperature based on MWCNT/WO₃ nanocomposite and effect of humidity," *Solid State Sciences*, vol. 113, 2021, Art. no. 106534.
- [10] M. D. Fernández-Ramos, L. F. Capitán-Vallvey, L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, and F. J. Maldonado-Hódar, "Chemoresistive NH₃ gas sensor at room temperature based on the carbon gel-TiO₂ nanocomposites," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 368, 2022, Art. no. 132103.
- [11] S. X. Fan and W. Tang, "Synthesis, characterization and mechanism of electrospun carbon nanofibers decorated with ZnO nanoparticles for flexible ammonia gas sensors at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 362, 2022, Art. no. 131789.
- [12] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 80, 1958, Art. no. 1339.
- [13] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, and C. Galiotis, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 46, pp. 833–840, 2008.
- [14] Y. Wang, L. Zhang, N. Hu, Y. Wang, Y. Zhang, Z. Zhou, Y. Liu, S. Shen, and C. Peng, "Ammonia gas sensors based on chemically reduced graphene oxide sheets self-assembled on Au electrodes," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, pp. 1–12, 2014.
- [15] N. Joshi, T. Hayasaka, Y. Liu, H. Liu, O. N. Oliveira, and L. Lin, "A review on chemiresistive room temperature gas sensors based on metal oxide nanostructures, graphene and 2D transition metal dichalcogenides," *Microchimica Acta*, vol. 185, 2018, Art. no. 213.
- [16] Y. J. Kwon, A. Mirzaei, S. Y. Kang, M. S. Choi, J. H. Bang, S. S. Kim, and H. W. Kim, "Synthesis, characterization and gas sensing properties of ZnO-decorated MWCNTs," *Applied Surface Science*, vol. 413, pp. 242–252, 2017.
- [17] J. H. Lee, A. Katoch, S. W. Choi, J. H. Kim, H. W. Kim, and S. S. Kim, "Extraordinary Improvement of Gas-Sensing Performances in SnO₂ Nanofibers Due to Creation of Local p – n Heterojunctions by Loading Reduced Graphene Oxide Nanosheets," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 3101–3109, 2015.
- [18] M. Dai, L. Zhao, H. Gao, P. Sun, F. Liu, S. Zhang, K. Shimanoe, N. Yamazoe, and G. Lu, "Hierarchical Assembly of α -Fe₂O₃ Nanorods on Multiwall Carbon Nanotubes as a High-Performance Sensing Material for Gas Sensors," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, pp. 8919–8928, 2017.
- [19] P. G. Collins, "Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 287, pp. 1801–1804, 2000.
- [20] H. Tai, Z. Yuan, W. Zheng, Z. Ye, C. Liu, and X. Du, "ZnO Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Bilayer Thin Films for Improved NH₃-Sensing Performances at Room Temperature," *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, pp. 1–8, 2016.
- [21] M. Morsy, I. S. Yahia, H. Y. Zahran, F. Meng, and M. Ibrahim, "Portable and Battery Operated Ammonia Gas Sensor Based on CNTs/rGO/ZnO Nanocomposite," *Journal of Electronic Materials*, vol. 48, pp. 7328–7335, 2019.