

Chế tạo và tính chất nhạy khí NH₃ của tổ hợp nano rGO/WO₃

Synthesis and NH₃ gas sensing characteristics of rGO/WO₃ nanocomposite

**Đỗ Quang Đạt^{1,2}, Nguyễn Đức Hòa^{1*}, Chu Thị Quý¹,
Lâm Văn Năng², Chử Mạnh Hưng¹, Nguyễn Văn Hiếu¹**

¹ Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

² Trường Đại học Hoa Lư - Ninh Nhất, Tp. Ninh Bình, Ninh Bình

Đến Tòa soạn: 13-02-2017; chấp nhận đăng: 25-01-2018

Tóm tắt

Chế tạo vật liệu nano mới nhằm ứng dụng trong phát triển cảm biến khí phục vụ quan trắc môi trường đang thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học. Trong bài báo này, vật liệu tổ hợp nano reduced graphene oxide/tungsten trioxide (rGO/WO₃) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt tại nhiệt độ 120°C. Hình thái của vật liệu rGO/WO₃ khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy đường kính trung bình của dây nano WO₃ khoảng 10 nm, chiều dài trung bình khoảng 300 nm. Phổ UV-Vis của vật liệu cũng đã được nghiên cứu cho thấy vật liệu có độ rộng vùng cấm vào khoảng 2.9 eV. Tính chất nhạy khí của vật liệu được khảo sát với khí NH₃ tại các nồng độ và các nhiệt độ khác nhau cho thấy cảm biến có thể đo khí NH₃ ở nồng độ thấp tới 25 ppm.

Từ khóa: rGO/WO₃ nanocomposite; Chế tạo; Cảm biến khí

Abstract

Synthesis of advanced functional nanomaterials for gas sensor application has been the topic of interested in recent years. Herein, the rGO/WO₃ nanocomposite was synthesized by facile and scalable hydrothermal method at temperature of 120°C for gas sensor applications. Materials were characterized by some advanced techniques such as scanning electron microscopy (SEM), and UV-vis spectroscopy. Results reveal that the rGO/WO₃ nanocomposite was obtained in which WO₃ nanowires of an average diameter of less than 10 nm with a length up to 300 nm. UV-vis measurement reveals the semiconductor property of WO₃ with a wide band gap of about 2.9 eV. Gas sensing measurements demonstrate that the rGO/WO₃ nanocomposite can monitor low level concentration of highly toxic NH₃ gas down to 25 ppm.

Keywords: rGO/WO₃ Nanocomposite; Synthesis; Gas sensors

1. Giới Thiệu

Ngày nay, ô nhiễm không khí đã trở thành vấn đề cấp bách của toàn thế giới, việc phát hiện kịp thời các loại khí độc đặc biệt là ở nồng độ thấp (cỡ ppm) là cơ sở quan trọng cho việc kiểm soát ô nhiễm, cảnh báo an toàn. Khí ammoniac (NH₃) là một khí khử điển hình, nó là một khí độc, không màu và có mùi đặc biệt được thải ra từ các hoạt động nông nghiệp và công nghiệp. Phát hiện khí NH₃ ở nồng độ thấp có vai trò quan trọng trong công nghệ thực phẩm, chẩn đoán y tế, bảo vệ và cảnh báo môi trường, các quy trình công nghiệp [1].

Cho đến nay, các oxit kim loại cảm biến bán dẫn (MOS) đã được sử dụng rộng rãi trong các cảm biến khí. Các nghiên cứu về vật liệu tổ hợp nano rGO/WO₃ đã và đang được các nhà nghiên cứu quan tâm. Việc chế tạo vật liệu tổ hợp nano rGO/WO₃ để dùng cho điốt phát quang và phát hiện khí NO₂ được nhóm của Xiaoqiang An (Trung Quốc) công bố năm

2012 [2]. Nhóm của Xiangfeng Chu (tại trường Đại học công nghệ Anhui-Trung Quốc) đã nghiên cứu chế tạo vật liệu nano Graphene/WO₃ bằng phương pháp thủy nhiệt để khảo sát tính nhạy khí [3]. Seon-Jin Choi (Hàn Quốc) đã nghiên cứu vật liệu nano Graphene/WO₃ hemitubes nhằm chế tạo cảm biến khí đo thờ để chuẩn đoán bệnh [4].

Kể từ khi phát hiện ra graphene, ứng dụng graphene trong lĩnh vực cảm biến (cảm biến khí và cảm biến sinh học) đã và đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [5,6]. Tuy nhiên một trong những nhược điểm của graphene trong ứng dụng cảm biến khí đó là độ đáp ứng khí chưa cao và thời gian hồi phục còn dài. Chính vì vậy các nghiên cứu gần đây đều tập trung cải thiện tính nhạy khí của loại vật liệu này bằng các phương pháp như pha tạp, biến tính hoặc sử dụng vật liệu tổ hợp v.v.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo vật liệu tổ hợp nano rGO/WO₃ bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Cảm biến dựa trên vật liệu rGO/WO₃ cũng đã được chế tạo và khảo sát. Các kết quả chỉ ra rằng, cảm biến dựa trên tổ hợp nano rGO/WO₃ có độ nhạy

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 2438680787
Email: ndhoa@itims.edu.vn

cao, thời gian đáp ứng và hồi phục ngắn hơn so với rGO.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo vật liệu rGO

Vật liệu rGO được chế tạo bằng phương pháp Hummer với một chút thay đổi cho phù hợp điều kiện phòng thí nghiệm [7]. Cụ thể, lấy 2 g NaNO_3 cùng 94 ml H_2SO_4 vào trong bình dung tích 1000 ml đồng thời khuấy (300 rpm) hỗn hợp trên trong bồn lạnh 10 phút. Sau đó lấy 10 g KMnO_4 cho từ từ vào hỗn hợp trên trong vòng 20 phút. Khuấy (200 rpm) tiếp trong vòng 45 phút tại nhiệt độ phòng sau đó chuyển qua bồn nước (30°C) và khuấy (200 rpm) tiếp trong vòng 1 tiếng. Thêm 160 ml H_2O vào khuấy (200 rpm) tiếp 40 phút kết hợp đun cách nhiệt ở 90°C . Thêm 200 ml H_2O và cho từ từ 12 ml H_2O_2 30%. Đến khi không còn bọt tạo ra dung dịch được lọc rửa với 500 ml HCl (10%), rửa lại bằng nước khử ion đến pH = 7 và sấy khô ở 60°C .

2.2 Chế tạo tổ hợp nano rGO/ WO_3

Tổ hợp nano rGO/ WO_3 được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Cụ thể, 1,5 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 g muối NaCl và 0,25 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ được hòa tan hoàn toàn trong 80 ml nước khử ion bằng máy khuấy từ. Sau đó 700 μl dung dịch 2g/100 ml rGO được thêm vào và khuấy đều, đồng thời nhỏ từ từ axit HCl vào hỗn hợp trên để điều chỉnh pH = 2. Cho dung dịch thu được vào bình thủy nhiệt và tiến hành ủ ở 120°C trong 12h. Sản phẩm kết tủa thu được được rửa nhiều lần bằng nước khử ion và cồn, sau đó tiến hành quay ly tâm với tốc độ 5800 rpm và đem sấy khô trong tủ sấy ở 60°C trong 24h.

2.3 Chế tạo cảm biến và khảo sát tính nhạy khí NH_3

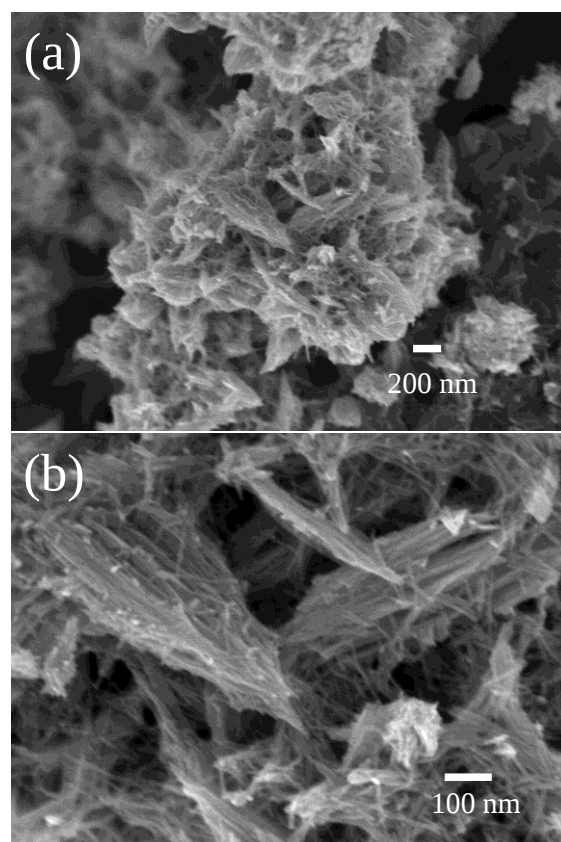
Hỗn hợp bột rGO/ WO_3 thu được được phân tán trong dung dịch Dimethylformamide (DMF) và nhỏ lên trên bề mặt điện cực răng lược Pt trên đế SiO_2 [8, 9], sau đó tiến hành ủ ở 400°C trong vòng 1 giờ để ổn định điện trở. Cảm biến thu được được nghiên cứu tính nhạy khí NH_3 trên hệ Keithley 2700 với phần mềm VEE Pro tại phòng thí nghiệm Nghiên cứu phát triển và ứng dụng cảm biến nano tại viện ITIMS (Đại học Bách Khoa Hà Nội).

Hình thái bề mặt của vật liệu rGO/ WO_3 được khảo sát bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEOL 7600F). Phổ hấp thụ quang học được khảo sát bởi máy quang phổ tử ngoại – khả kiến (UV-730, Jasco, Japan).

3. Kết quả và thảo luận

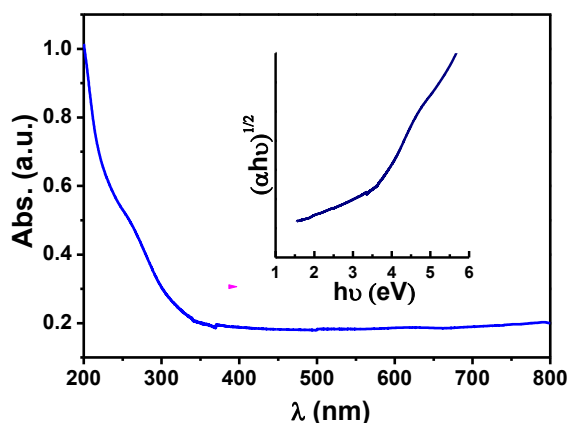
Hình thái, cấu trúc của vật liệu rGO/ WO_3 tổng hợp được được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét với các độ phân giải khác nhau như trên hình 1.

Trên Hình 1(a) với độ phân giải thấp ta có thể thấy từng đám các thanh nano WO_3 đã được tạo thành. Hình 1(b) với độ phân giải cao hơn ta nhìn rõ các thanh nano với chiều dài khoảng 300 nm, đường kính ước lượng khoảng 10 nm, chỉ có một số ít các thanh bị đứt gãy. Cũng có thể quan sát thấy các lớp graphene rất mỏng bao phủ xung quanh các thanh và bó thanh nano WO_3 . Các thanh tập hợp lại thành các bó thanh hoặc tách rời nhau với kích thước và định hướng khác nhau trong không gian tạo thành nhiều khoảng trống và các lỗ xấp xỉ trong bó vật liệu tạo nên bề mặt riêng lớn. Chính điều đó làm cho các phân tử khí khuếch tán dễ dàng và hấp thụ trên bề mặt thanh nano làm tăng độ nhạy và giảm thời gian đáp ứng, hồi phục của cảm biến khí.



Hình 1. (a, b) Ảnh SEM của mẫu rGO/ WO_3 với các độ phóng đại khác nhau

Hình 2 trình bày phổ hấp thụ của mẫu rGO/ WO_3 , trong đó biên hấp thụ chính xuất hiện ở bước sóng 341 nm. Đây chính là biên hấp thụ của WO_3 [10]. Năng lượng vùng cấm (E_g) của tổ hợp vật liệu rGO/ WO_3 , được xác định từ phương trình Tauc: $(\alpha h\nu)^{1/2} = C \times (h\nu - E_g)$, ở đó C, α , E_g và $h\nu$ tương ứng là hằng số tỷ lệ, hệ số hấp thụ, năng lượng vùng cấm và năng lượng photon [11]. Từ đó giá trị của năng lượng vùng cấm $E_g \sim 2.9$ eV. Kết quả này tương tự báo cáo của Maoyong Zhat [11] và của H. Hajishafiee [12].



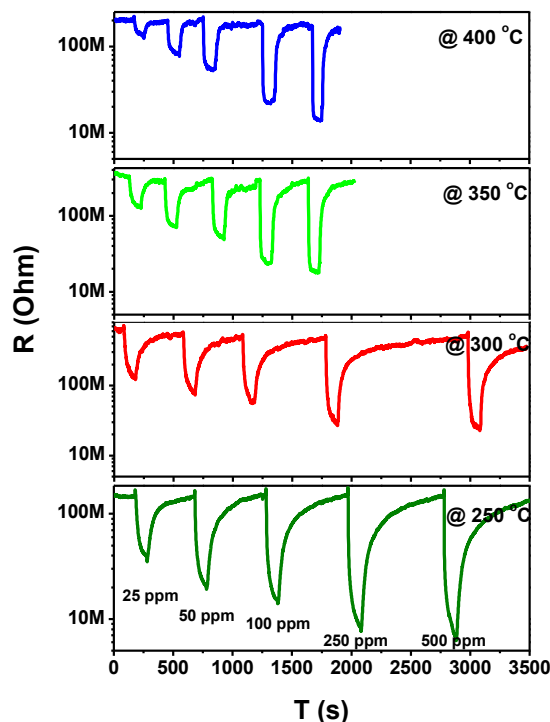
Hình 2. Phổ hấp thụ của mẫu rGO/WO₃. Hình bên trong xác định năng lượng vùng cấm từ phương trình Tauc

Tính nhạy khí của vật liệu rGO/WO₃ đã được chúng tôi khảo sát với khí khử NH₃ ở 5 nồng độ khí là 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm và tại các nhiệt độ làm việc 250°C, 300°C, 350°C và 400°C. Hình 3 là đồ thị thể hiện sự thay đổi điện trở của cảm biến với các nồng độ khí NH₃ khác nhau so với không khí tại các nhiệt độ khảo sát. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng điện trở của cảm biến giảm khi tiếp xúc với NH₃ ở tất cả các nhiệt độ khảo sát. Điều này cũng phù hợp với lý thuyết vì khí NH₃ là khí khử, do vậy khi các phân tử khí NH₃ tiếp xúc và phản ứng với các loại oxy (O₂⁻, O⁻ hoặc O⁻²) hấp phụ trên bề mặt của vật liệu nano WO₃ tạo ra H₂O và N₂ và đồng thời nhả lại điện tử cho các thanh nano WO₃ dẫn đến điện trở của cảm biến giảm. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố gần đây về cảm biến khí sử dụng vật liệu WO₃ [8]. Từ kết quả đo nhạy khí có thể thấy rằng tổ hợp nano rGO/WO₃ có thể đáp ứng với khí NH₃ ở nồng độ rất thấp cỡ 25 ppm. Từ Hình 3 cũng dễ dàng thấy rằng tốc độ đáp ứng và hồi phục tăng lên khi nhiệt độ làm việc của cảm biến tăng. Điều này khẳng định tốc độ hấp phụ và giải hấp được tăng cường bởi nhiệt độ.

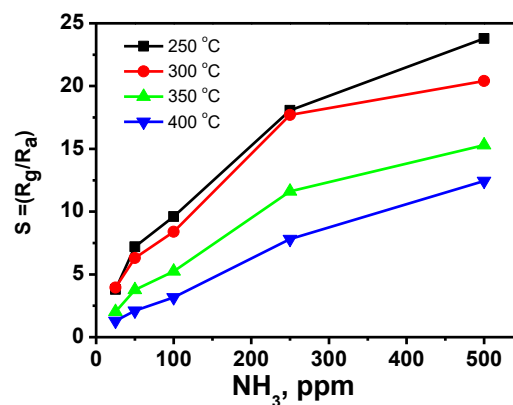
Hình 4 cho thấy cảm biến cho độ đáp ứng tốt nhất tại nhiệt độ là việc 250°C ở tất cả các nồng độ khí NH₃ khảo sát. Chúng tôi không nghiên cứu ở nhiệt độ thấp hơn do thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến là khá lớn. Độ đáp ứng theo nồng độ khí NH₃ cũng gần như tuyến tính tại các nhiệt độ làm việc khác nhau. Cảm biến có thể đo khí NH₃ trong khoảng nồng độ từ 25 đến 500 ppm tại nhiệt độ 250°C (Hình 4).

Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến được tính trên dữ liệu trên Hình 3. Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến tại nhiệt độ làm việc 250, 300, 350, và 400°C thể hiện trên Hình 5. Kết quả cho thấy thời gian đáp ứng giảm khi nhiệt

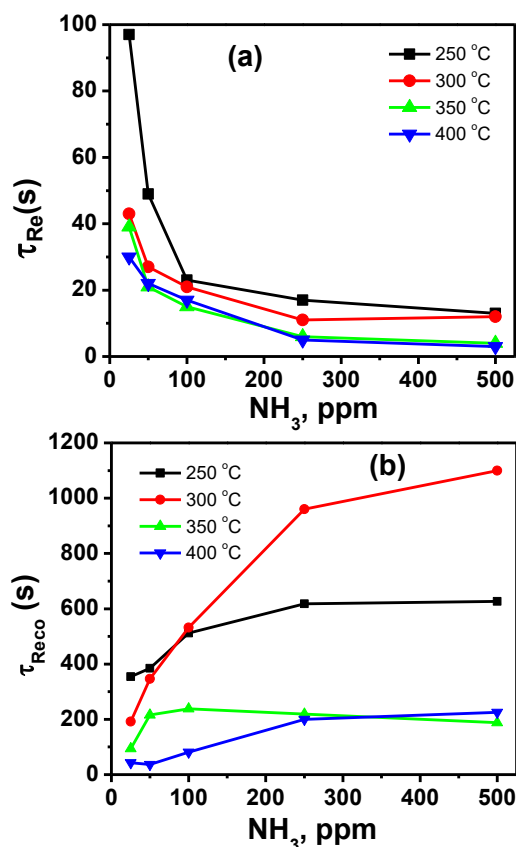
độ làm việc và nồng độ khí NH₃ tăng lên (Hình 5(a)). Ngược lại, thời gian hồi phục của cảm biến tăng khi nồng độ khí NH₃ tăng. Thời gian đáp ứng của cảm biến là khá ngắn, dưới 100 giây. Tuy nhiên thời gian hồi phục khá lớn, lên đến khoảng 20 phút tùy thuộc vào nồng độ khí NH₃. Mặc dù vậy, so với các kết quả nghiên cứu về cảm biến khí NH₃ sử dụng vật liệu WO₃, kết quả của chúng tôi là khá tốt [1].



Hình 3. Sự đáp ứng khí NH₃ theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 4. Độ đáp ứng của cảm biến tại các nhiệt độ thay đổi theo nồng độ khí NH₃



Hình 5. Thời gian đáp ứng τ_{re} (a) và thời gian hồi phục τ_{reco} (b) của cảm biến tại các nhiệt độ khác nhau

4. Kết luận

Bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản chúng tôi đã chế tạo thành công tổ hợp vật liệu nano rGO/WO₃. Trên cơ sở vật liệu tổng hợp được, chúng tôi đã sử dụng công nghệ nhỏ phủ để chế tạo các cảm biến khí. Kết quả đo nhạy khí NH₃ cho thấy cảm biến có độ đáp ứng cao. Nghiên cứu này cho thấy rằng tổ hợp vật liệu rGO/WO₃ có tiềm năng lớn trong các ứng dụng về cảm biến khí.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.15 và đề tài nghiên cứu khoa học của Trường Đại học Hoa Lư (Đ Q Đạt).

Tài liệu tham khảo

[1] N. D. Dien, D. D. Vuong, N. D. Chien, Hydrothermal synthesis and NH₃ gas sensing property of WO₃ nanorods at low temperature, *Advances in Natural*

Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 6 (3) 035006 (2015).

- [2] X. An, J. C. Yu, Y. Wang, Y. Hu, X. Yu, G. Zhang, WO₃ nanorods/graphene nanocomposites for high-efficiency visible-light-driven photocatalysis and NO₂ gas sensing, *J. Mater. Chem.*, (2012) 22, 8525–8531.
- [3] X. Chu, T. Hu, F. Gao, Y. Dong, W. Sun, L. Bai, Gas sensing properties of graphene–WO₃ composites prepared by hydrothermal method, *Materials Science and Engineering: B*, 193, (2015) 97–104.
- [4] S. J. Choi, F. Fuchs, R. Demadrille, B. Grévin, B.H. Jang, S. J. Lee, J. H. Lee, H. L. Tuller, I. D. Kim, Fast Responding Exhaled-Breath Sensors Using WO₃ Hemitubes Functionalized by Graphene-Based Electronic Sensitizers for Diagnosis of Diseases, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6 (12), pp 9061–9070.
- [5] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, & K. S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nature Materials*, 6(9) (2007) 652–655.
- [6] T. K. Das & S. Prusty, Recent advances in applications of graphene, 4(1) (2013) 39–55.
- [7] L. V. Nang, N. D. Hoa, C. V. Phuoc, C. T. Quy, P. V. Tong, N. V. Duy, N. V. Hieu, Scalable preparation of graphene: Effect of synthesis methods on materials, *Science Advanced Materials* 7 (2015) 1013–102.
- [8] N. V. Duy, N. D. Hoa, N. T. Dat, D. T. T. Le, N. V. Hieu, Ammonia-gas-sensing characteristics of WO₃/CNT nanocomposites: Effect of CNT content and sensing mechanism, *Science Advanced Materials*, 8 (2016) 524–533.
- [9] P. V. Tong, N. D. Hoa, V. Van Quang, N. Van Duy and N. Van Hieu, Diameter controlled synthesis of tungsten oxide nanorod bundles for highly sensitive NO₂ gas sensors, *Sensors Actuators B Chem.*, 183, (2013) 372–380.
- [10] T. He, J. Yao, Photochromic materials based on tungsten oxide, *Mater. Chem*, 17, (2007) 4547–4557.
- [11] M. Zhi, W. Huang, Q. Shi, M. Wang, Q. Wang, Sol-gel fabrication WO₃/RGO nanocomposite film with enhanced electrochromic performance, *RSC Adv*, 2016, 00, 1–7.
- [12] H. Hajishafiee, P. Sangpour, Facile Synthesis and Photocatalytic Performance of WO₃/rGO Nanocomposite for Degradation of 1-Naphthol, *NANO Brief Reports and Reviews*, 10 (5) (2015) 15500