



PHÁT TRIỂN CẢM BIẾN KHÍ NH₃ Ở NHIỆT ĐỘ PHÒNG DỰA TRÊN MÀNG NANO POLYPYRROLE

Nguyễn Văn Huỳnh¹, Phạm Văn Hải¹, Dương Thị Thu Hằng¹, Bùi Hà Trung¹,
Chu Văn Tuấn¹, Trần Trung¹, Đỗ Thị Anh Thu², Hồ Trường Giang²

¹ Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

² Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày tòa soạn nhận được bài báo: 18/05/2018

Ngày phân biện đánh giá và sửa chữa: 01/06/2018

Ngày bài báo được duyệt đăng: 05/06/2018

Tóm tắt:

Màng polymer dẫn Polypyrrole (PPy) được tổng hợp bằng phương pháp đơn giản từ pha hơi (Vapour Phase Polymerization - VPP) trực tiếp trên đế Al₂O₃ với điện cực Pt sử dụng xúc tác muối FeCl₃. Hình thái bề mặt và cấu trúc hóa học của màng được xem xét lần lượt bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại biến đổi fourier (FT-IR). Tính chất nhạy khí của màng PPy được khảo sát dựa trên sự thay đổi điện trở theo các nồng độ khí NH₃ (100 - 400 ppm) tại nhiệt phòng. Đặc tính nhạy khí của cảm biến cho thấy ảnh hưởng mạnh vào cấu trúc hình thái của màng PPy. Kết quả trong công trình này cho thấy màng PPy tổng hợp từ pha hơi hứa hẹn là vật liệu cho ứng dụng cảm biến khí hoạt động tại nhiệt độ phòng.

Từ khóa: Cảm biến khí NH₃ tại nhiệt độ phòng, polymer hóa từ pha hơi.

Giới thiệu

NH₃ là loại khí độc và gây ô nhiễm môi trường, nếu bị nhiễm ngay ở nồng độ rất thấp cỡ 50-80 ppm trong 2 giờ gây thay đổi ở mắt và kích thích họng. Nên việc phát hiện và phân tích nồng độ khí NH₃ để đưa ra cảnh báo và xử lý khi ở các giới hạn nguy hiểm khi nó phát thải ra môi trường không khí là rất cần thiết.

Trước đây, Cảm biến độ dẫn điện dựa trên các oxit kim loại cấu trúc nano cho phát hiện nhanh khí NH₃ như ZnO, WO₃, SnO₂ được quan tâm nghiên cứu do chúng có ưu điểm về độ nhạy cao, thời gian hồi đáp nhanh, nhỏ gọn, giá thành rẻ [1-3]. Tuy nhiên, một trong những nhược điểm lớn nhất của loại cảm biến loại này là hoạt động ở nhiệt độ cao đến vài trăm độ °C, điều này dẫn đến giảm tính ổn định theo thời gian hoạt động do sự thay đổi về hình thái cấu trúc hạt tinh thể của vật liệu nhạy khí [3, 4]. Vì vậy, việc tìm kiếm những vật liệu nhạy khí thay thế có thể hoạt động ở vùng nhiệt độ phòng được quan tâm đặc biệt.

Ngày nay, trong số các vật liệu polymer dẫn như Polyaniline (PANi), Polypyrrole (PPy), polythiophene (PT) thì vật liệu PPy có cấu trúc nano là vật liệu được thường xuyên sử dụng nhất cho cảm biến khí, đặc biệt là cảm biến khí NH₃ tại nhiệt độ phòng. Bởi những thuộc tính ưu việt của chúng như: đáp ứng nhanh, hồi phục tốt, bền trong các môi trường và dễ điều khiển được các mức oxy hóa khác nhau. Các màng PPy có thể được tổng hợp được bằng các phương pháp khác nhau như hóa học, vật lý và điện hóa [5, 6]. Trong đó, phương pháp trùng

hợp từ pha hơi sử dụng chất xúc tác muối FeCl₃ là khá đơn giản để có thể đạt được lớp màng PPy cấu trúc nano có độ xốp cao. Ưu điểm nữa của phương pháp này là khả năng tổng hợp polymer trực tiếp trên các cấu trúc đế khác nhau (đế Si, Al₂O₃ và cả đế polymer dẻo), do đó nó có ưu thế khi chế tạo thành các linh kiện cảm biến khác nhau.

Trong báo cáo này, các màng PPy được mọc trên đế Al₂O₃ với hình thái bề mặt được khảo sát qua thay đổi nồng độ chất xúc tác (FeCl₃) và định hướng cho nhạy khí NH₃ tại nhiệt độ phòng. Trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung vào việc tạo ra các hình thái bề mặt đặc biệt (hat nano, dây nano cho màng PPy để có thể tăng cường các thuộc tính của cảm biến khí NH₃).

Thực nghiệm

Trong nghiên cứu này các hoá chất được sử dụng gồm: monomer pyrrole (Merck, độ tinh khiết 98%); FeCl₃.6H₂O (Trung Quốc, độ tinh khiết 99%). Các dung dịch muối FeCl₃ trong H₂O lần lượt là 0.02M, 0.1M và 0.5M. Đế Al₂O₃ có hai điện cực Pt song song được sử dụng để mọc màng PPy. Phương pháp nhúng phủ được sử dụng để tạo lớp xúc tác FeCl₃ trên các đế Al₂O₃ tương ứng với mỗi dung dịch muối trên. Tiếp theo, các đế này được được tiếp xúc với hơi monomer trong một bình chân không sau một thời gian thì màng PPy sẽ hình thành trực tiếp trên các đế Al₂O₃.

Mẫu màng PPy sau khi tổng hợp được phân tích hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM – Hitachi S-4800).

Cảm biến được khảo sát đặc trưng nhạy khí qua sự biến đổi điện trở của lớp màng khi tương tác với khí NH_3 tại nhiệt độ phòng. Buồng đo có thể tích 50 ml, tốc độ khí chuẩn qua buồng đo là 500 ml/phút.

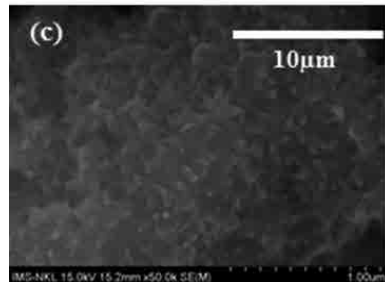
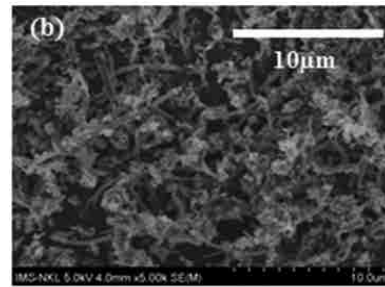
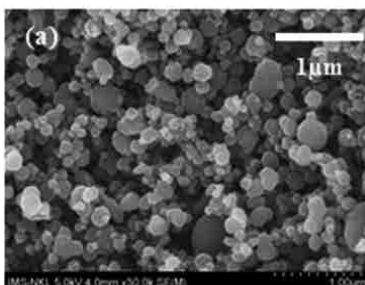
Kết quả và thảo luận

Sự hình thành màng PPy theo phương pháp trong nghiên cứu này có thể được giải thích là do khi các monomer Pyrrole bay hơi và gặp chất oxy hóa (muối FeCl_3) đã xảy ra sự phản ứng trùng hợp tạo thành màng polymer trên đế. Việc hình thành PPy có thể nhận biết qua sự biến đổi màu sắc của bề mặt đế Al_2O_3 khi chuyển từ màu nâu vàng (lớp xúc tác FeCl_3 ban đầu) chuyển dần thành màu đen (sau khi polymer hóa).

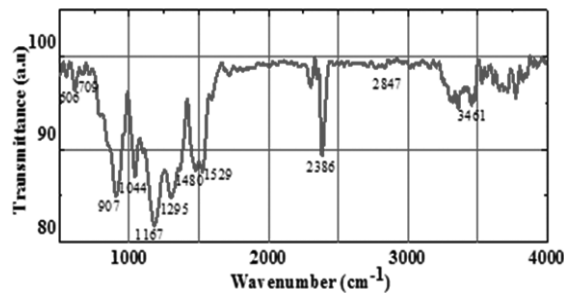
Hình 1a-c là ảnh SEM bề mặt của các mẫu màng PPy trên đế Al_2O_3 ứng với nồng độ muối FeCl_3 sử dụng là 0,02; 0,1; và 0,4 M (các mẫu được ký hiệu tương ứng là M1, M2 và M3). Kết quả này cho thấy hình thái bề mặt màng PPy phụ thuộc mạnh vào nồng độ muối xúc tác FeCl_3 sử dụng. Ở đó, mẫu với nồng độ muối xúc tác 0,02M (Hình 1a) cho thấy bề mặt màng được hình xuất hiện các hạt nano hình cầu với đường kính khác nhau. Khi nồng độ muối xúc tác 0,1M thì hình thái bề mặt của màng PPy là các hạt bám trên các dây (Hình 1b). Tiếp tục tăng nồng độ muối xúc tác đến 0,8M trên bề mặt điện cực là các dải san hô phủ (Hình 1c). Cả ba mẫu với hình thái bề mặt thu được đều ở dạng xốp, điều này rất phù hợp cho cảm biến, đặc biệt là mẫu M1.

Cấu trúc hóa học của mẫu được nghiên cứu thông qua phổ biến đổi hồng ngoại FT-IR, kết quả chỉ ra các đặc trưng của dạng aromatic tại 1529 (cm^{-1}) và của dạng quinoid tại 1480 (cm^{-1}) và các dải của “=C-H” trong mặt phẳng tại 1078 cm^{-1} . Liên kết C-N trong dị vòng pyrrol tại 1295 (cm^{-1}). Ngoài ra cũng có các đặc trưng liên kết của N-H của polypyrrol trong vòng pyrrol là 1044 (cm^{-1}) và pic 907 (cm^{-1}) đặc trưng liên kết C-H trong vòng pyrrol.

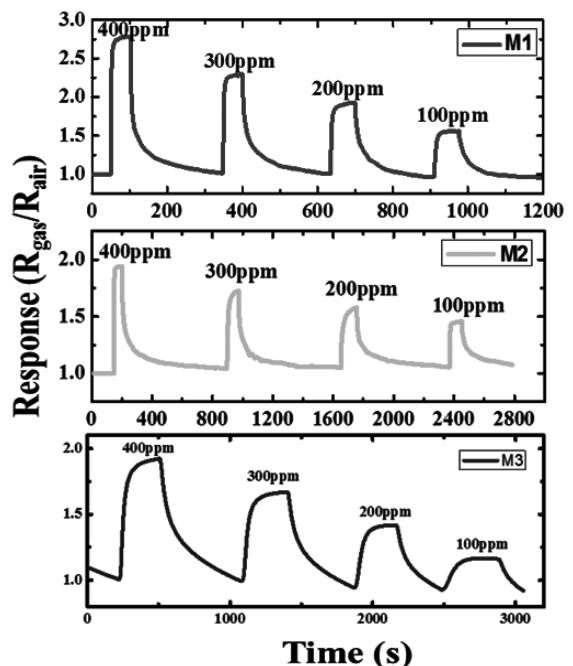
Đỉnh tại 2386 cm^{-1} và 606 cm^{-1} đặc trưng cho dao động “C=C” cơ giãn và “C-H” ngoài mặt phẳng. Các pic 1167 cm^{-1} và pic 3461 được quy cho dao động kéo dãn trong mặt phẳng của imine “NH⁺” (cấu trúc quinoid) [8] nó được tạo thành bởi quá trình proton hóa trong các chuỗi PPy.

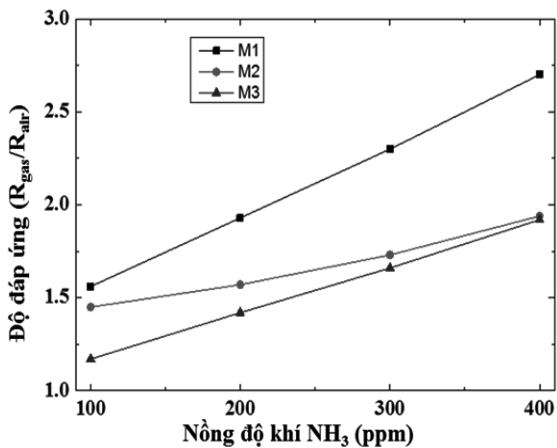


Hình 1. Ảnh SEM của màng PPy được tổng hợp ứng với các mẫu M1 (a), M2 (b), M3 (c)



Hình 2. Phổ FT-IR của màng PPy ứng với mẫu M1





Hình 3. Độ đáp ứng của cảm biến M1, M2 và M3 theo nồng độ khí NH₃ tại nhiệt độ phòng

Đặc trưng nhạy khí của các cảm biến được khảo sát đối với mẫu M1; M2 và M3 theo sự biến thiên điện trở với các chu kỳ bơm nồng độ khí NH₃ là 100, 200, 300 và 400 ppm tại nhiệt độ phòng. Hình 3 chỉ ra rằng độ đáp ứng (độ đáp của cảm biến được xác định bằng công thức: $S = R_{gas}/R_{air}$, trong đó R_{gas} và R_{air} tương ứng là điện trở của cảm biến khi tương tác với khí NH₃ trong môi trường không khí) của các cảm biến tăng khi đáp ứng với khí NH₃, sau đó đạt tới giá trị bão hòa và khi ngắt khí NH₃ thì độ đáp của cảm biến giảm và trở về trạng thái ban đầu. Khí NH₃ lại là khí khử nên màng PPy tổng hợp được là bán dẫn loại “p”. Trong đó, mẫu M1

cho độ đáp ứng của cảm biến cao hơn so với mẫu M2 và mẫu M3 với cùng một nồng độ khí NH₃ đưa vào (Hình 3), điều này hoàn toàn với ảnh SEM chỉ ra ở trên. Cơ chế tương tác khí liên quan đến sự hấp phụ khí NH₃ trên bề mặt màng PPy và tương tác với các tâm oxy hóa/khử của polymer. Do đó, khi kích thước hạt của vật liệu nhỏ sẽ tồn tại nhiều tâm hoạt động và sẽ làm tăng độ nhạy cũng như tính đáp ứng khí thuận nghịch tốt hơn. Kết quả này cho thấy việc giảm kích thước hạt của PPy đã làm giảm đáng kể thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến khi tương tác với khí NH₃.

Kết luận

Màng PPy với hình thái học khác nhau (từ dạng tập hợp các hạt nano đến các dải san hô trải kín trên đế) đã được chế tạo thành công trên đế Al₂O₃ từ pha hơi sử dụng nồng độ chất xúc tác FeCl₃ khác nhau. Hình thái bề mặt màng PPy ảnh hưởng rất mạnh đến đặc trưng nhạy khí NH₃ tại nhiệt độ phòng. Mẫu PPy sử dụng chất xúc tác FeCl₃ nồng độ nhỏ (0,02M) cho độ đáp ứng khí lớn và tính thuận nghịch cao. Kết quả nghiên cứu ban đầu này là định hướng tốt cho nghiên cứu về vật liệu polymer dẫn cho cảm biến nhạy khí ở nhiệt độ phòng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trung tâm Nghiên cứu Ứng dụng Khoa học và Công nghệ, trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, với mã đề tài: UTEHY.001.

Tài liệu tham khảo

- [1]. K.Shingange, et al., Highly selective NH₃ gas sensor based on Au loaded ZnO nanostructures prepared using microwave-assisted method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **479**, pp. 127-138.
- [2]. G.S.Trivikrama Rao, et al., Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH₃ at room temperature. *Sensors and Actuators B*, 1999, **55**(2-3), pp. 166-169.
- [3]. G. Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering B*, 2007, **139**, pp. 1-23.
- [4]. G. Korotcenkov, The Role of Morphology and Crystallographic Structure of Metal Oxides in Response of Conductometric-type Gas Sensors. *Materials Science and Engineering*, 2008, **61**, pp. 1-39.
- [5]. A. Kaushik, et al., Organic-inorganic Hybrid Nanocomposite-based Gas Sensors for Environmental Monitoring. *Chemical Reviews*, 2015, **115**, pp. 4571-4606.
- [6]. M. J. Šetka, et al., Nanostructured Polypyrrole-Based Ammonia and Volatile Organic Compound Sensors. *Sensors*, 2017, **17**, pp. 562.
- [7]. S. Wang, et al., Organic/inorganic hybrid sensors: A review. *Sensors and Actuators B*, 2013, **182**, pp. 467-481.
- [8]. Feng, X.M.; Yan, Z.Z.; Li, R.M.; Liu, X.F.; Hou, W.H. The Synthesis of Shape-controlled polypyrrole/grapheme and the Study of its Capacitance Properties. *Polym. Bull*, 2013, pp. 2291–2304.

DEVELOPMENT OF NH₃ GAS SENSOR OPERATING AT ROOM TEMPERATURE BASED ON POLYPYRROLE NANO FILMS**Abstract:**

We have successfully synthesized Polypyrrole (PPy) films directly formed on the surface of the electrodes by a facile route of vapor phase polymerization method, with the oxidant and dopant agent are ferric chloride (FeCl₃). The surface morphologies and chemical structure of samples were considered by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR). The sensitivities of sensing were studied based on resistance change to the concentration of the NH₃ gas (100 - 400 ppm) at room temperature. These results demonstrated that the response of gas sensor has been strongly affected by surface morphologies of material membrane. This work shows that PPy films were fabricated from the vapor phase for a lots promising in applications of NH₃ gas sensors operating at room temperature.

Keywords: NH₃ gas sensor at room temperature; vapor phase polymerization.