

Đặc trưng nhạy khí ethanol của cảm biến vi cân tinh thể thạch anh phủ vật liệu ống nano các-bon.

Ethanol Vapor Sensing Property of Quartz Crystal Microbalance Sensor Coated with Carbon Nanotubes.

Nguyễn Đức Hoàng¹, Nguyễn Thành Vinh^{1,2}, Vũ Văn Cát^{1,3}, Nguyễn Văn Toán^{1*},
Đặng Thị Thanh Lê¹, Nguyễn Văn Quy^{1*}

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

²Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải, 54 Triều Khúc, Thanh Xuân, Hà Nội

³Trường Trung học phổ thông Kinh Môn 2, Hiệp Sơn, Kinh Môn, Hải Dương

Đến Tòa soạn: 20-11-2017; chấp nhận đăng: 18-01-2019

Tóm tắt

Bài báo này giới thiệu các kết quả nghiên cứu về cảm biến đo hơi ethanol trên cơ sở vi cân thạch anh (QCM) biến tính vật liệu ống nano các-bon (CNTs). Vi cấu trúc và tính chất của vật liệu đã được khảo sát bằng ảnh hiển vi điện tử quét, chiều dài và đường kính dây trung bình trong khoảng 4.52 μm và 75 nm. Tính chất nhạy khí của các cảm biến được nghiên cứu một cách có hệ thống trong dải nồng độ khí ethanol từ 5–25 sccm tại nhiệt độ phòng theo thời gian. Các kết quả nghiên cứu cho thấy cảm biến có thời gian đáp ứng trong khoảng 200 – 300 s và có tiềm năng ứng dụng làm cảm biến phát hiện hơi ethanol.

Keywords: QCM, CNTs, Cảm biến khí, Ethanol

Abstract

In this study, ethanol gas sensor based on a quartz crystal microbalance (QCM) coated with carbon nanotubes (CNTs) was studied. From field-emission scanning electron microscope (FESEM), it was found that the average length and diameter of the CNTs were about 4.52 μm and 75 nm, respectively. Further, carbon nanotube coated on a QCM for ethanol gas sensors were fabricated. The gas-sensitivity of sensor was studied systematically in concentrations of ethanol vapor range from 5 to 25 sccm at room temperature over time. The results show that the sensor has a response time in the range of 200 to 300 seconds and potential application in ethanol gas sensor.

Keywords: QCM, CNTs, Gas sensor, Ethanol

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, các loại cảm biến sử dụng vi cân tinh thể thạch anh (QCM) đang được các nhà khoa học trên thế giới hết sức quan tâm. Sự ưu việt của QCM về khả năng nhận biết được sự thay đổi khối lượng của một phân tử trên bề mặt và làm việc ở nhiệt độ phòng đã dần được đưa vào thay thế các linh kiện khác tương đương. Ứng dụng của QCM trong lĩnh vực cảm biến cũng hết sức đa dạng và phong phú [1]. Fedor N. Dultsev và các cộng sự đã sử dụng cảm biến QCM để phát hiện vi rút viêm gan B [2]. Kết quả cho thấy việc sử dụng loại cảm biến này có thể phát hiện được nhiều loại chủng vi rút với thời gian nhanh và độ chính xác cao. Trong một nghiên cứu khác, Zhou và các cộng sự đã sử dụng linh kiện QCM được phủ một lớp màng polymer để phát hiện hoạt chất microcystin-LR có trong nước uống ở nồng độ cỡ 0.04 nM [3]. Cảm biến QCM ứng dụng trong lĩnh vực đo khí được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu trong những năm gần

đây. Nhóm tác giả Bin Ding và các cộng sự đã sử dụng phương pháp phun tinh điện vật liệu nanofiber lên cảm biến QCM để phát hiện đo khí NH_3 [4]. Kết quả cho thấy độ dịch tần của cảm biến cỡ 50 Hz ở nồng độ 50 sccm NH_3 với độ ẩm 55%. Nghiên cứu khác của giáo sư Wang đã ứng dụng cảm biến QCM phủ vật liệu tổ hợp dây nano ZnO và để đo nồng độ khí NH_3 bằng truyền không dây trong xây dựng. Kết quả nghiên cứu có thể ứng dụng trong quan trắc ô nhiễm môi trường. Cảm biến hoạt động ổn định và có thể phát hiện được nồng độ khí NH_3 trong phạm vi bán kính khoảng 100 m trong các tòa nhà và đo liên tục qua hệ thống truyền không dây [5]. Mohamad M. Ayad cùng các cộng sự đã sử dụng màng mỏng polyaniline phủ lên điện cực của linh kiện vi cân thạch anh để làm thiết bị nhận biết nồng độ hơi còn ở mức 2 phần triệu (sccm) [6]. Tác giả Mohammed Hadi Shinen và cộng sự nghiên cứu phủ polyaniline với các chiều dày khác nhau lên cảm biến

* Địa chỉ liên hệ: Tel: (84-24)38680787

Email: ntoan@itims.edu.vn; quy@itims.edu.vn

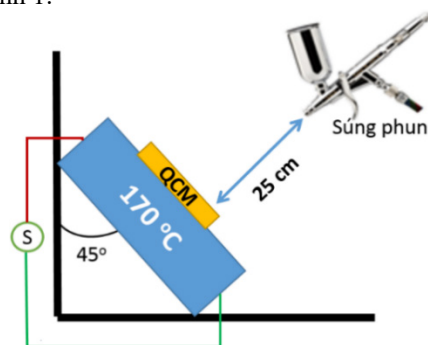
QCM để đo các loại khí như ether, carbon tetrachloride và ethyl acetate. Kết quả chỉ ra rằng đối với mỗi loại chiều dày khác nhau thì cho đáp ứng với mỗi loại khí khác nhau [7]. Trong công bố trước, nhóm nghiên cứu cũng đã trình bày về quá trình nghiên cứu vật liệu QCM phủ vật liệu thanh nano ZnO để đo khí NH₃. Kết quả chỉ ra rằng đối với vật liệu thanh nano ZnO phủ lên QCM thì có độ đáp ứng cũng như độ chọn lọc tốt đối với khí NH₃ [8]. M. Varga sử dụng nanocrystalline diamond phủ lên QCM để đo khí NH₃, CO và độ ẩm môi trường theo nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy đối với cảm biến QCM có phủ vật liệu nanocrystalline diamond cho độ đáp ứng cao gấp nhiều lần cũng như thời gian đáp ứng nhanh hơn (5 s) [9]. Ngoài ra, cảm biến QCM phủ vật liệu nano còn được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác, và hàng năm có hàng trăm các công bố về lĩnh vực công nghệ này với chất lượng khoa học cao.

Ethanol, còn được gọi là rượu cồn, rượu nguyên chất, ngũ cốc rượu là chất lỏng dễ bay hơi, dễ cháy, không màu. Việc sử dụng rượu kéo dài có thể gây tổn hại nghiêm trọng đến não bộ và các cơ quan khác. Ngoài ra, người lái xe sau khi uống rượu sẽ gây nguy hiểm đến tính mạng cho mình và người khác. Do đó, việc phát triển cảm biến để phát hiện hơi ethanol có độ nhạy cao, tính lặp lại tốt là rất cần thiết [10]. Trong bài báo này chúng tôi lựa chọn vật liệu ống nano các-bon (CNTs) phun phủ lên vi cân tinh thể thạch anh (QCM) để đo hơi ethanol trong dải nồng độ từ 50 – 250 ppm tại nhiệt độ phòng. Đây mới chỉ là những kết quả ban đầu nhằm tìm ra các điều kiện tốt nhất cho việc ứng dụng cảm biến QCM phủ CNTs để đo các loại khí của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) nhằm ứng dụng trong lĩnh vực y tế cũng như quan trắc môi trường sống. Cơ chế hoạt động của cảm biến QCM với khí VOCs cũng như đối với khí ethanol cần có những nghiên cứu sâu hơn sau này.

2. Thực nghiệm

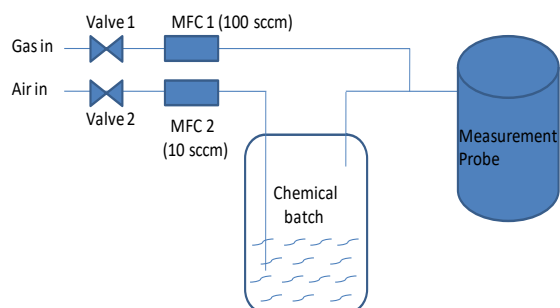
CNTs là vật liệu rất khó phân tán, vì vậy để tạo được lớp màng CNTs chúng tôi phải tiến hành biến tính, phân tán rồi mới phun phủ lên bề mặt điện cực của QCM. Chi tiết quy trình biến tính đã được trình bày trong một công bố trước đây [11]. Quy trình biến tính có thể được tóm lược như sau: CNTs đa tường (MWNTs) mua từ công ty Hanwha Chemical Company được tiến hành oxy hóa nhiệt trong không khí ở 400 °C trong 1 giờ để đốt cháy các bon vô định hình. Sau đó tiến hành biến tính CNTs đã oxy hóa nhiệt trong dung dịch HNO₃ đặc, ở nhiệt độ 110 ÷ 120 °C trong 12 giờ. Tiếp theo tiến hành rửa axit bằng phương pháp rửa gạn rồi sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 70 ÷ 80 °C trong 8 giờ. Sau đó tiến hành phân tán mẫu trong dung môi nước ở nồng độ 2 mg/ml với sự trợ giúp của máy rung siêu âm siêu âm đầu dò 1500 W với chu kỳ 5 s rung và 5 s dừng trong 2 giờ, sau đó quay li

tâm trong 30 phút với tốc độ 4000 rpm để loại bỏ các tạp chất và vật liệu CNTs chưa được biến tính và phân tán. Sau khi phân tán xong, ta tiến hành phun phủ các mẫu lên điện cực của QCM sử dụng súng phun như trên hình 1.

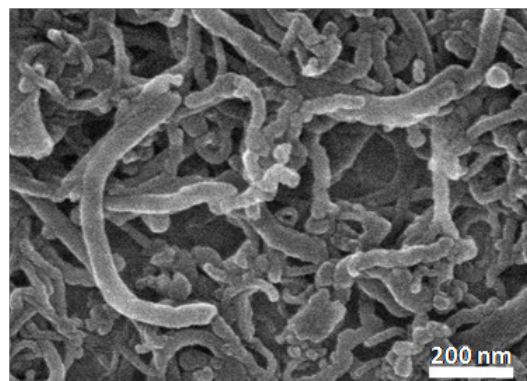


Hình 1. Mô hình hệ phun CNTs lên QCM.

Khi phun, súng phun cố định khoảng cách từ đầu súng đến bề mặt là 25 cm, thể tích chứa dung dịch phun 5 ml, tốc độ phun 0,5 ml/phút, nhiệt độ bề mặt là 170 °C. Sau đó ủ nhiệt ở 200 °C trong 10 phút để dung môi bay hết hoàn toàn. Cảm biến QCM phủ CNTs được khảo sát khí ethanol theo các nồng độ khí khác nhau tại nhiệt độ phòng như trên sơ đồ hệ đo khí được trình bày trên hình 2. Hình thái học và cấu trúc tinh thể của CNTs phủ lên điện cực được khảo sát bởi hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FE-SEM) và phổ Raman.



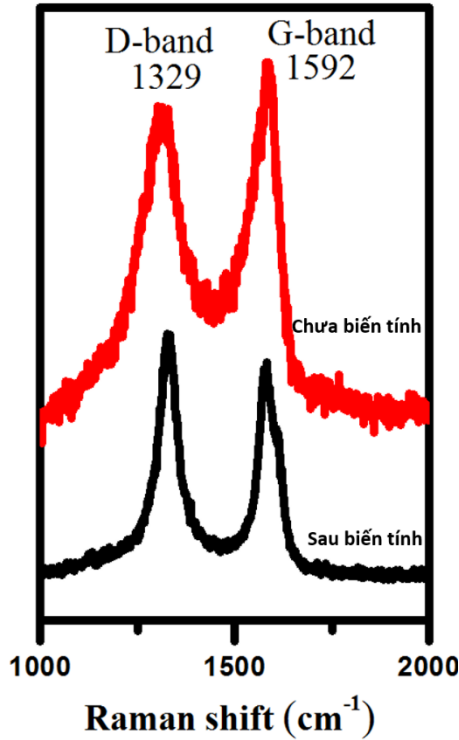
Hình 2. Sơ đồ hệ đo khí VOCs.



Hình 3. Ảnh SEM hình thái của ống CNTs đã biến tính được phun phủ trên điện cực vàng của cảm biến QCM.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 3 là ảnh FE-SEM hình thái bề mặt của CNTs đã biến tính phun phủ trên điện cực vàng của cảm biến QCM. Từ ảnh FE-SEM thu được cho thấy các ống CNTs được phân bố đồng đều trên bề mặt. Chiều dài của CNTs là tương đối ngắn, đường kính trung bình khoảng 40-60 nm. Bề mặt mẫu đồng đều, khẳng định việc tạo màng bằng phương pháp spray-coating là thành công và cho chất lượng màng tốt.



Hình 4. Phổ tán xạ Raman của CNTs trước và sau khi biến tính

Phổ tán xạ Raman được sử dụng để phân tích, đánh giá cấu trúc tinh thể của vật liệu CNTs. Hình 4 là kết quả phổ tán xạ Raman của mẫu CNTs sau khi đã được biến tính. Từ hình 4 ta thấy rằng, trong phổ tán xạ Raman xuất hiện hai đỉnh đặc trưng của CNTs là D-band và G-band tại bước sóng lần lượt tương ứng là 1329 cm⁻¹ và 1592 cm⁻¹. Sự xuất hiện của đỉnh D liên quan đến các sai hỏng hoặc sự mất trật tự của CNTs. Trong khi đó, đỉnh G liên quan đến liên kết bền vững sp² của các nguyên tử các bon trong CNTs. Kết quả đỉnh D-band có cường độ vượt trội chứng tỏ rằng CNTs sau khi biến tính đã xuất hiện nhiều các sai hỏng. Ống CNTs không còn được trơn nhẵn và trật tự như trước đó. Điều này được lý giải là trong quá trình biến tính CNTs, các hạt kim loại xúc tác sử dụng trong quá trình tổng hợp đã được loại bỏ dẫn đến hình thành các sai hỏng. Bên cạnh đó, một số các liên kết của ống CNTs đã bị bẻ gãy, tại các khuyết tật và sai hỏng này sẽ hình thành các nhóm chức. Chính các nhóm chức

này sẽ là cơ sở để có thể phân tán CNTs trong các dung môi và ứng dụng làm cảm biến. Điều này đã làm tăng mật độ mất trật tự của ống CNTs dẫn đến cường độ của đỉnh D-band vượt trội hơn G-band. Qua kết quả đo SEM và Raman chúng tôi thấy rằng vật liệu CNTs đã được biến tính và phân tán tốt trong nước. Màng CNTs chế tạo bằng phương pháp phun phủ có độ đồng đều cao, bám dính tốt vào điện cực vàng.

CNTs biến tính được phun phủ lên trên điện cực của cảm biến QCM để làm cảm biến đo khí. Cảm biến đã chế tạo được khảo sát đặc trưng nhạy khí đối với khí ethanol ở các nồng độ khác nhau trong dải từ 50 – 250 sccm. Để đo đặc trưng nhạy khí, chúng tôi sử dụng các khí chuẩn và các bộ điều khiển lưu lượng khí để pha trộn khí tạo ra nồng độ khí cần đo. Sơ đồ nguyên lý của hệ đo như trên hình 2.

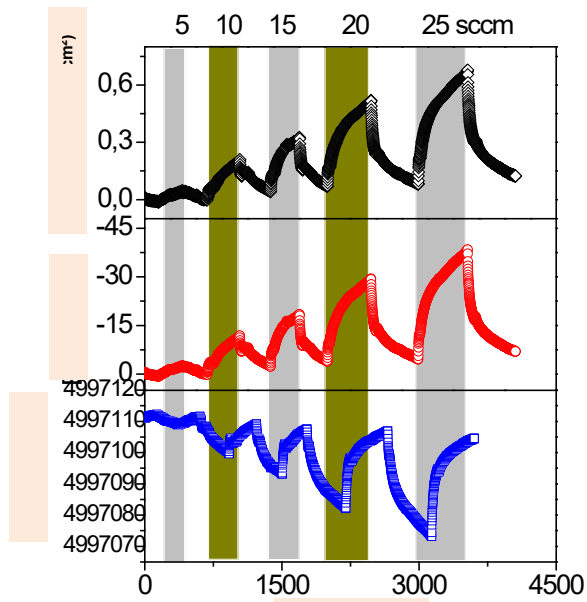
Hình 5 là đặc trưng nhạy khí của cảm biến QCM khi đo với khí Ethanol theo các nồng độ khác nhau (50, 100, 150, 200 và 250 sccm) ở nhiệt độ phòng. Trước khi thổi khí thử ethanol vào, ta thực hiện việc thổi 100 sccm khí N₂ để tạo đường nền chuẩn sao cho tần số làm việc của cảm biến QCM ổn định và không thay đổi. Sau khi có được đường nền chuẩn ta bắt đầu thực hiện thổi khí thử với nồng độ là 50 sccm khí ethanol. Sau khi màng CNTs hấp phụ khí ethanol dẫn tới tần số làm việc của cảm biến QCM giảm xuống. Khi tần số đạt được mức bão hòa, ngắt khí thử ethanol đồng thời thổi lại khí N₂ với lưu lượng 100 sccm, lúc này tần số của cảm biến QCM tăng lên và trở lại tần số cơ bản ban đầu. Lặp lại quá trình như vậy với các nồng độ khí ethanol ở (100, 150, 200 và 250 sccm) ta được đường đặc trưng như trên hình 5(a). Trong thí nghiệm này, tốc độ dòng chảy của khí ethanol pha loãng và khí khô (N₂) được cố định ở mức 100 sccm. Do đó, trong buồng cảm ứng khí, dòng chảy và áp suất được đảm bảo là không đổi. Mối quan hệ giữa sự thay đổi tần số cộng hưởng của QCM (Δf) liên quan đến sự thay đổi khối lượng (Δm) do sự hấp phụ của các phân tử khí ethanol trên dây CNTs được biểu diễn qua phương trình Sauerbrey như sau [12].

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{A\rho_q v_q} \Delta m$$

Trong đó A là diện tích hoạt động của điện cực QCM (cm²), f₀ là tần số cộng hưởng cơ bản của QCM (Hz), Δm là sự thay đổi khối lượng dao động (g), ρ_q là mật độ thạch anh và v_q là vận tốc sóng cắt trong thạch anh.

Cũng trên hình 5(b) và 5(c) cho thấy sự dịch chuyển tần số, khối lượng như một hàm của nồng độ khí ethanol. Ta nhận thấy, sự dịch chuyển tần số tăng tuyến tính với sự tăng nồng độ khí ethanol thổi vào ở 100, 150, 200 và 250 sccm như trên hình 5(b). Điều này chỉ ra rằng số lượng phân tử khí ethanol được hấp thụ trên các sợi CNTs tăng lên cùng với sự gia tăng

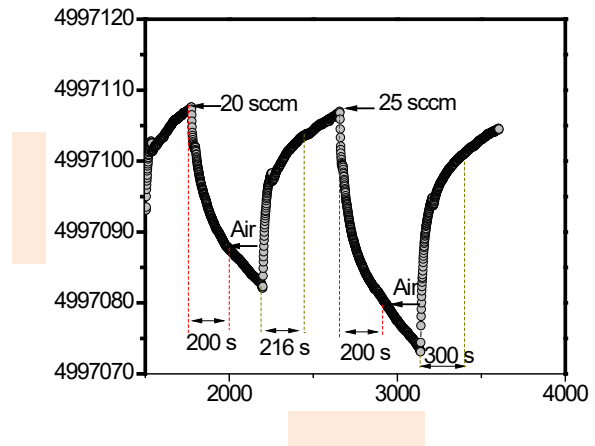
nồng độ khí ethanol. Sự tăng các phân tử khí ethanol hấp phụ trên màng CNTs được chỉ ra trên hình 5(c) qua sự tăng khối lượng của màng. Khi tăng nồng độ khí từ lên dẫn đến mật độ phân tử khí cũng tăng lên, do đó sự hấp phụ của khí lên bề mặt CNT cũng được tăng, do đó độ dịch tần số tăng lên. Nói cách khác khi tăng nồng độ khí lên thì độ dịch tần số của cảm biến cũng tăng lên. Hình 5 cũng chỉ ra độ dịch tần số của cảm biến tăng khá tuyến tính với nồng độ của khí ethanol trong dải 50 – 250 sccm. Đối với nồng độ khí cao hơn chúng tôi không đo và đưa vào báo cáo này, nhưng chúng tôi nhận thấy không có sự thay đổi gia tăng tần số mà có xu hướng bão hòa khi gia tăng nồng độ, điều này đã được chỉ ra như một số báo cáo trước [6], [8]. Cũng có thể quan sát thấy rằng tần số thay đổi khi tiếp xúc với 50 sccm là khoảng 3,2 Hz 100 sccm là khoảng 9,8 Hz. Điều này cho thấy bộ cảm biến QCM phủ vật liệu CNTs có thể phát hiện ra khí ethanol.



Hình 5. (a) Sự thay đổi tần số cộng hưởng, (b) độ dịch chuyển tần số làm việc và (c) sự thay đổi khối lượng của cảm biến theo thời gian tại các nồng độ khí khác nhau.

Thời gian đáp ứng (τ_{res}) và thời gian hồi phục (τ_{rec}) là những thông số quan trọng khác để đánh giá cảm biến khí. Thời gian đáp ứng được tính là thời gian để dịch chuyển tần số của cảm biến giảm đến 90% của giá trị thay đổi so với tần số ban đầu tính từ thời điểm đo khí ethanol. Thời gian hồi phục là thời gian dịch chuyển về tần số cảm biến trở về 90% của giá trị tần số ban đầu (trong môi trường không khí). Thông số cụ thể được tính trên dữ liệu về tần số đáp ứng theo thời gian của cảm biến tại làm việc theo nhiệt độ được thể hiện trên hình 6. Kết quả cho thấy có sự thay đổi nhẹ thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến khi thay đổi nồng độ khí ethanol ở nhiệt độ phòng.

Thời gian đáp ứng của cảm biến QCM phủ CNTs là khá ngắn, xấp xỉ 200 s tại các nồng độ khí khác nhau; còn thời gian hồi phục cũng khá ngắn, trong khoảng 300 s. Ta thấy khi nồng độ khí ethanol tăng từ 200 sccm đến 250 sccm, kết quả là thời gian đáp ứng thay đổi không nhiều. Tuy nhiên, thời gian hồi phục thì có xu hướng tăng lên nhẹ khi nồng độ khí tăng lên. Qua đó chứng tỏ quá trình hấp phụ của khí ethanol nhanh hơn quá trình giải hấp, điều này cũng đã được một số báo cáo trước công bố [8]. Ta nhận thấy thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến QCM phủ vật liệu CNTs có thể ứng dụng được trong thực tế.



Hình 6. Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến.

4. Kết luận

Trong bài báo này, vật liệu CNTs đã được biến tính và phân tán thành công trong dung dịch nước. Vật liệu CNTs được phân bố đều trên bề mặt điện cực Au của cảm biến QCM bằng phương pháp phun phủ. Nghiên cứu bước đầu đã chế tạo thành công cảm biến khí ethanol trên cơ sở màng mỏng CNTs phủ lên điện cực của QCM. Cảm biến QCM phủ CNTs đáp ứng tốt đối với khí ethanol trong dải nồng độ từ 50 – 250 sccm ở nhiệt độ phòng. Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến nhanh trong khoảng từ 200 s. Trên cơ sở quy trình công nghệ chế tạo này chúng ta hoàn toàn có thể phát triển để chế tạo được cảm biến đo khí ethanol với độ đáp ứng cao, thời gian đáp ứng nhanh và hoạt động ở nhiệt độ phòng.

Lời cảm ơn. Công trình này được thực hiện với sự tài trợ của Đề tài cấp Bộ mã số: B2016-BKA-24

Tài liệu tham khảo

- [1]. S. K. Vashist and P. Vashist, Recent advances in quartz crystal microbalance-based sensors, J. Sensors, vol. 2011, 2011.
- [2]. F. N. Dultsev and A. V. Tronin, Rapid sensing of hepatitis B virus using QCM in the thickness shear mode, Sensors Actuators, B Chem., vol. 216, no. 2015, pp. 1–5, 2015.

- [3]. H. He, L. Zhou, Y. Wang, C. Li, J. Yao, W. Zhang, Q. Zhang, M. Li, H. Li, and W. F. Dong, Detection of trace microcystin-LR on a 20 MHz QCM sensor coated with in situ self-assembled MIPs, *Talanta*, vol. 131, no. 2015, pp. 8–13, 2015.
- [4]. B. Ding, J. Kim, Y. Miyazaki, and S. Shiratori, Electrospun nanofibrous membranes coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NH₃ detection, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 101, no. 3, pp. 373–380, 2004.
- [5]. X. H. Wang and J. Zhang, Wireless ZnO Nanowires QCM Ammonia Sensor System Based on Zigbee Protocol, *Appl. Mech. Mater.*, vol. 248, pp. 199–203, 2012.
- [6]. M. M. Ayad, G. El-Hefnawey, and N. L. Torad, A sensor of alcohol vapours based on thin polyaniline base film and quartz crystal microbalance, *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 85–88, 2009.
- [7]. M. H. Shinen, F. O. Essa, and A. S. Naji, Study the Sensitivity of Quartz Crystal Microbalance (QCM) Sensor Coated with Different Thickness of Polyaniline for Determination Vapors of Ether , Chloroform , Carbon tetrachloride and Ethyl acetate, *Chem. Mater. Res.*, vol. 6, no. 3, pp. 7–12, 2014.
- [8]. N. V. Quy, V. A. Minh, N. V. Luan, V. N. Hung, and N. V. Hieu, Gas sensing properties at room temperature of a quartz crystal microbalance coated with ZnO nanorods, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 153, no. 1, pp. 188–193, 2011.
- [9]. M. Varga, a. Laposa, P. Kulha, J. Kroutil, M. Husak, and a. Kromka, Quartz crystal microbalance gas sensor with nanocrystalline diamond sensitive layer, *Phys. Status Solidi*, vol. 252, no. 11, pp. 2591–2597, 2015.
- [10]. S. J. Young and Z. D. Lin, Ethanol gas sensors based on multi-wall carbon nanotubes on oxidized Si substrate, *Microsyst. Technol.*, pp. 1–4, 2016.
- [11]. N. X. Dinh, L. A. Tuan, and N. V. Quy, Room Temperature Violate Organic Compound Sensor Based on Functional Multi-Wall Carbon Nanotubes Coated Quartz Crystal Microbalance, *Sensor Lett. Vol. 13*, No. 6, pp 449-455, 2015.
- [12]. G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung diinner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.