

Chế tạo khối lập phương nano In_2O_3 xếp ứng dụng trong cảm biến khí H_2

Synthesis of Mesoporous In_2O_3 Nanocubes for H_2 Gas Sensor Applications

Phạm Văn Tông^{1*}, Lưu Hoàng Minh¹, Bùi Quang Thanh¹, Chủ Mạnh Hưng²

¹Trường Đại học Xây dựng (NUCE) - Số 55 Giải Phóng, Hai Bà Trưng, Hà Nội

²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 08-3-2019; chấp nhận đăng: 20-01-2020

Tóm tắt

Vật liệu nano In_2O_3 có cấu trúc hình thái dạng khối lập phương xếp được chế tạo bằng phương pháp phản ứng thủy nhiệt đơn giản, giá thành thấp, không sử dụng khuôn mềm và kết hợp với quá trình xử lý nhiệt. Hình thái và cấu trúc tinh thể của vật liệu nano In_2O_3 đã được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Cảm biến khí đã được chế tạo bằng phương pháp nhỏ phủ và khảo sát tính chất nhạy khí với khí cháy nổ H_2 tại các nhiệt độ làm việc khác nhau. Kết quả cho thấy, cảm biến cho độ đáp ứng cao nhất tại nhiệt độ làm việc 350 °C, ở nồng độ 1000 ppm khí H_2 độ đáp ứng R_{air}/R_{gas} có giá trị bằng 2,3 lần. Cảm biến có thời gian đáp ứng/hồi phục nhỏ (5 s/45 s) và độ ổn định rất tốt sau sáu chu kỳ mở/đóng khí liên tiếp.

Từ khóa: Cảm biến khí, Khối nano In_2O_3 , nano In_2O_3 xếp

Abstract

Mesoporous In_2O_3 nanocubes were synthesized through a simple, low-cost hydrothermal method without using soft template, followed by calcination. The morphology and crystal structure of the In_2O_3 nanocubes were examined by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD). The gas sensors were fabricated by drop casting method and tested over flammable and explosive H_2 gas at different temperatures. The best performance was found at working temperature of 350°C with the highest response of 2.3 to 1000 ppm H_2 . The sensor showed fast response/recovery time (5 s/45 s), and good stability after six consecutive measurement cycles.

Keywords: Gas sensing, In_2O_3 nanocubes, mesoporous In_2O_3

1. Tổng quan

Hydro (H_2) được dự báo sẽ trở thành nguồn năng lượng xanh tái tạo thay thế cho nguồn năng lượng hóa thạch trong tương lai, được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: pin nhiên liệu, máy phát điện, hàng không [1, 2]. Tuy nhiên, H_2 là chất khí không mùi, không màu, nhẹ và có thể gây cháy nổ ở nồng độ thể tích từ 4% đến 75% trong không khí [3, 4]. Sự rò rỉ khí hydro có thể xảy ra và dẫn đến các vụ cháy nổ gây hậu quả nghiêm trọng, chẳng hạn vụ nổ của lò phản ứng hạt nhân ở Fukushima (Nhật Bản) năm 2011 do sự giải phóng hydro trong quá trình sạc lại pin nhiên liệu [5]. Do vậy, cần phải phát triển các bộ cảm biến H_2 với chi phí thấp, hiệu quả, sử dụng trong thực tế để cảnh báo sớm sự rò rỉ khí H_2 cũng như trong quá trình sản xuất, lưu trữ và vận chuyển. Cảm biến khí trên cơ sở vật liệu oxide kim loại bán dẫn là sự lựa chọn đầy hứa hẹn cho việc phát triển các bộ cảm biến hydro cho độ nhạy cao, chi phí thấp và dễ tích hợp trong các thiết bị điện tử điều khiển đơn giản. Indium oxide (In_2O_3) thể hiện là một oxide kim loại bán dẫn loại n có vùng cấm rộng (3,6 eV), thể

hiện tính chất điện và quang đầy hứa hẹn [6]. Đặc biệt, In_2O_3 đã được ứng dụng để phát triển các cảm biến khí độc như NH_3 , H_2S và Cl_2 [6, 7]. Trong những năm gần đây, bằng nhiều phương pháp tổng hợp khác nhau, nhiều cấu trúc nano của In_2O_3 với nhiều hình thái khác nhau đã được tổng hợp [8, 9]. In_2O_3 với cấu trúc xếp, có diện tích riêng bề mặt lớn và đặc biệt thích hợp cho việc hấp phụ và khuếch tán nhanh các phân tử khí, khiến nó trở thành vật liệu đầy hứa hẹn để phát triển các bộ cảm biến khí có thể phát hiện các khí mục tiêu ở dải nồng độ thấp.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào chế tạo vật liệu In_2O_3 có cấu trúc nano bằng phương pháp thủy nhiệt, đồng thời khảo sát tính nhạy khí H_2 và đánh giá tính chọn lọc của chúng với một số loại khí khác. Đây là phương pháp khá đơn giản, không yêu cầu hệ chân không hay các kim loại quý hiếm làm xúc tác. Ngoài ra, phương pháp thủy nhiệt cho phép chế tạo số lượng lớn vật liệu (cỡ gram) với giá thành thấp.

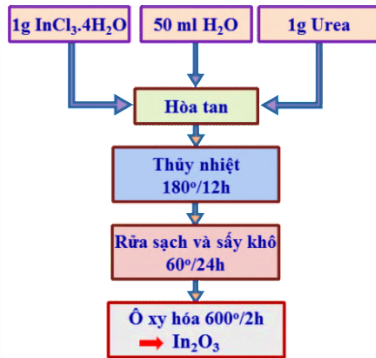
2. Thực nghiệm

2.1 Chế tạo vật liệu

Hóa chất chế tạo bao gồm nước khử ion, muối InCl_3 , Urea. Các hóa chất sử dụng đều là hóa chất có

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 983237800
Email: tongpv@nuce.edu.vn

độ sạch cỡ 99.99%. Quy trình chế tạo vật liệu In_2O_3 có cấu trúc nano bằng phương pháp thủy nhiệt được mô tả trên Hình 1.



Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu nano In_2O_3 có cấu trúc khối lập phương

Muối $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 g) được hòa tan trong 50 ml nước khử ion ở nhiệt độ phòng bằng máy khuấy từ, sau đó cho thêm 1 g Urea và tiếp tục khuấy thêm 10 phút. Dung dịch thu được chuyển vào bình phản ứng bằng teflon có dung tích 100 ml và có vỏ chịu áp suất bằng thép không gỉ. Quá trình thủy nhiệt được tiến hành ở nhiệt độ 180°C trong khoảng thời gian 12 h. Sau khi tiến hành thủy nhiệt, vật liệu chế tạo được thu lại bằng máy quay ly tâm và rửa sạch bốn lần bằng nước khử ion và hai lần bằng dung dịch ethanol. Vật liệu thu được sau khi quay ly tâm và sấy khô ở nhiệt độ 60°C trong môi trường không khí trong 24 giờ. Cuối cùng, vật liệu được xử lý nhiệt ở nhiệt độ 600°C trong 2h để thu được hợp phần cuối cùng là In_2O_3 . Hình dạng, cấu trúc tinh thể của vật liệu đã được nghiên cứu bằng các phép đo như ảnh hiển vi điện tử quét (SEM - JEOL model 7600F), ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM - JEOL model 2100F) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD- Bruker D8 Advance) sử dụng bước sóng $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$).

2.2 Chế tạo cảm biến

Để đánh giá tính chất nhạy khí của vật liệu, 20 mg vật liệu thu được sau quá trình thủy nhiệt, được phân tán trong dung dịch ethanol bằng rung siêu âm cường độ thấp. Hỗn hợp được nhỏ phủ lên đế SiO_2 có sẵn điện cực rỗng lưới Pt có độ dày khoảng 200 nm, với khoảng cách giữa các điện cực là 20 μm , mỗi điện cực có 15 răng lược. Cuối cùng cảm biến được xử lý nhiệt tại 600°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ để đảm bảo tính ổn định điện trở của cảm biến, sau đó lò tự động tắt và nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, thu được cảm biến.

Đặc trưng nhạy khí của cảm biến được nghiên cứu bằng cách đo sự thay đổi điện trở của vật liệu trong môi trường không khí và môi trường khí cần đo bằng phương pháp đo động với dòng chảy ổn định

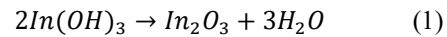
400 sccm. Trong nghiên cứu này, khí được lựa chọn là khí H_2 , do đây là một loại khí dễ gây cháy nổ khi đặt trong không khí. Độ đáp ứng của cảm biến được định nghĩa bởi công thức $S = R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$, trong đó R_{gas} và R_{air} lần lượt là điện trở của lớp màng vật liệu nhạy khí trong môi trường khí đo và trong không khí. Thời gian đáp ứng là thời gian điện trở của cảm biến đạt được 90% giá trị bão hòa ($\tau_{\text{resp.90\%}}$) và thời gian hồi phục được tính là thời gian để điện trở của cảm biến trở về và đạt được 90% giá trị điện trở ban đầu ($\tau_{\text{recov.90\%}}$).

3. Kết quả và thảo luận

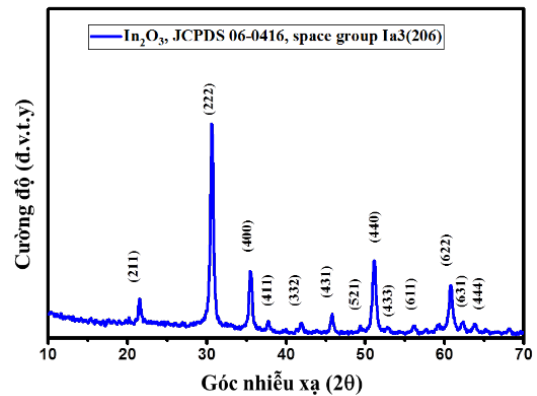
3.1. Kết quả chế tạo vật liệu

3.1.1 Cấu trúc tinh thể của vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu sau khi ô xy hóa nhiệt ở $600^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (Hình 4). Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu sau khi oxy hóa nhiệt thể hiện cấu trúc tinh thể lập phương của In_2O_3 , phù hợp với thể chuẩn (JCDPS, 06-0416). Kết quả này cũng tương đồng với báo cáo của Wang và cộng sự [10], vật liệu thu được sau phản ứng thủy nhiệt có cấu trúc tinh thể lập phương của $\text{In}(\text{OH})_3$. Khi ô xy hóa ở nhiệt độ trên 450°C , $\text{In}(\text{OH})_3$ bị phân hủy thành In_2O_3 và H_2O theo phương trình phản ứng:



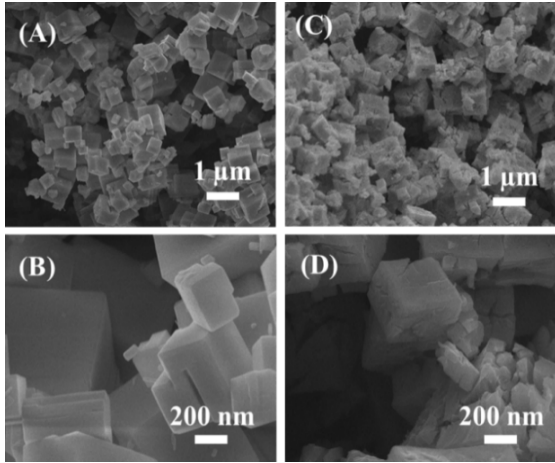
Trên giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu sau khi oxy hóa nhiệt không phát hiện được đỉnh nhiễu xạ nào khác của In_2O_3 , điều này cho thấy vật liệu thu được có tính đơn pha.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu thu được sau khi oxy hóa nhiệt ở $600^\circ\text{C}/2 \text{ h}$.

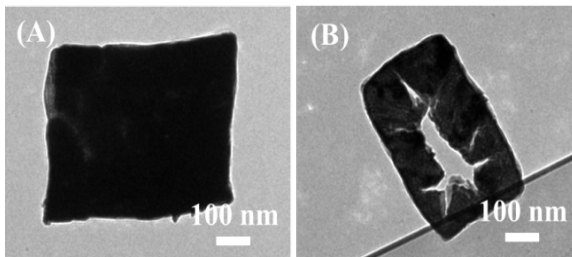
3.1.2 Hình thái của vật liệu

Hình thái của vật liệu thu được sau quá trình thủy nhiệt và ô xy hóa nhiệt ở $600^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ trong môi trường không khí đã được khảo sát bằng ảnh SEM thể hiện trên Hình 3.



Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu thu được sau quá trình thủy nhiệt (A, B); và sau khi oxy hóa nhiệt ở 600°C/2 h (C, D).

Hình 3 (A) là ảnh SEM của vật liệu thu được sau quá trình thủy nhiệt. Hình thái của vật liệu thu được có dạng các khối lập phương với kích thước không đồng nhất, khối to có kích thước cạnh lên đến 700 nm, còn khối nhỏ chỉ khoảng 300 nm, các khối có kích thước 500 nm chiếm đa số. Ảnh SEM có độ phóng đại lớn hơn cho thấy bề mặt của các khối rất phẳng và nhẵn (Hình 2 (B)). Hình 3 (C) và (D) là ảnh SEM của mẫu sau khi oxy hóa nhiệt ở 600°C trong môi trường không khí. Kết quả cho thấy, sau khi oxy hóa nhiệt, hình thái vật liệu về cơ bản vẫn giữ được dạng các khối lập phương. Tuy nhiên, bề mặt các khối không còn phẳng và nhẵn nữa, có mặt xuất hiện các lỗ xốp, do đó có thể ứng dụng vật liệu để phát triển các bộ cảm biến cho độ nhạy cao.



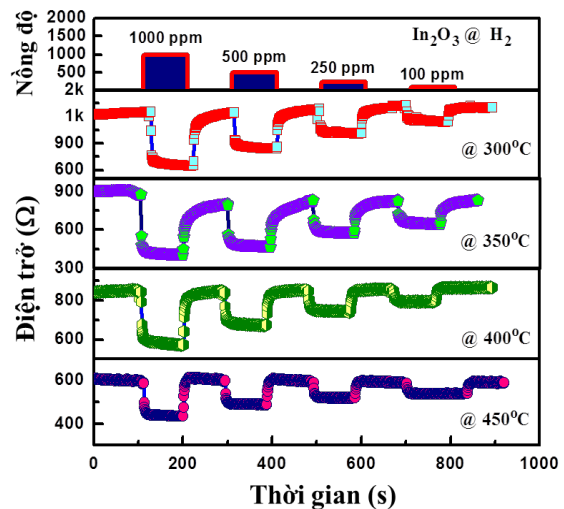
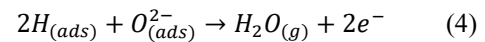
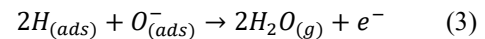
Hình 4. Ảnh TEM của khối nano In₂O₃ xốp sau khi oxy hóa nhiệt 600 °C/2 h.

Để quan sát rõ hơn các lỗ xốp, cấu trúc xốp của vật liệu nano In₂O₃, chúng tôi đã tiến chụp ảnh TEM của mẫu sau khi oxy hóa nhiệt. Ảnh TEM Hình 3(A) cho thấy hình thái vật liệu thu được vẫn có dạng khối, với mặt quan sát này không thấy xuất hiện lỗ xốp, kích thước vào khoảng 500 × 500 nm. Còn ảnh TEM

Hình 3(B) cho thấy một lỗ xốp có kích thước khoảng 80×200nm rộng giữa hai mặt đối diện của khối.

3.2 Tính nhạy khí của vật liệu

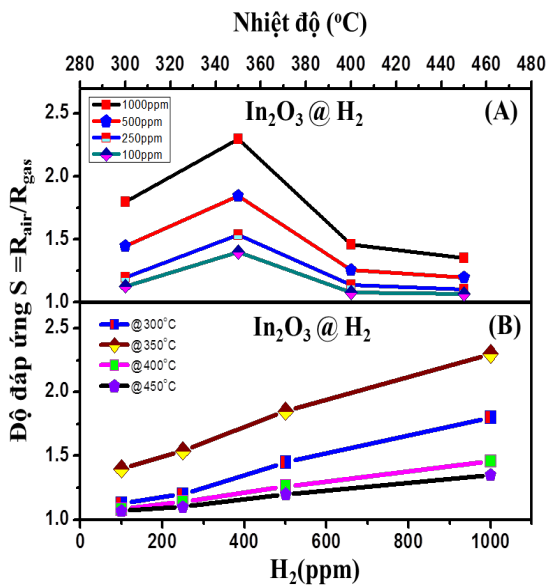
Tính chất nhạy khí của cảm biến trên cơ sở màng nhạy khí là vật liệu In₂O₃ chế tạo, được nghiên cứu đối với khí cháy nổ H₂. Hình 5 là đồ thị sự thay đổi điện trở của cảm biến khi tiếp xúc với khí H₂ tại các nhiệt độ làm việc 300°C, 350°C, 400°C và 450°C. Tại mỗi nhiệt độ làm việc, cảm biến được khảo sát với bốn nồng độ khí H₂ là 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm và 1000 ppm. Kết quả cho thấy, điện trở của cảm biến giảm khi tiếp xúc với khí H₂ và trở về điện trở nền khi ngắt khí H₂ ở tất cả các nồng độ và nhiệt độ làm việc. Kết quả này có thể được giải thích như sau: Hydro là khí khử nên khi tác dụng với các ion oxy hấp phụ bề mặt (O⁻, O₂⁻) của màng nhạy khí tạo thành H₂O và nhả lại điện tử cho các khối xốp nano In₂O₃ bán dẫn loại *n* của màng nhạy khí của cảm biến, làm cho nồng độ điện tử của khối tăng, điện trở của màng giảm. Phản ứng của khí H₂ với các ion oxy hấp phụ bề mặt các khối xốp In₂O₃ được mô tả bởi các phương trình sau [11]:



Hình 5. Sự thay đổi điện trở của cảm biến với màng nhạy khí là vật liệu In₂O₃ trong môi trường có khí H₂ ở dải nồng độ 100 - 1000 ppm so với khí nền không khí làm việc tại các nhiệt độ khác nhau.

Đồ thị độ đáp ứng của cảm biến theo nhiệt độ tại các nồng độ khí 100 ppm; 250 ppm; 500 ppm và 1000 ppm khí H₂ đã được tính toán từ đồ thị Hình 5 và được biểu diễn trên đồ thị Hình 6 (A). Kết quả cho thấy, tại nhiệt độ làm việc 350°C, cảm biến cho độ

đáp ứng (R_{air}/R_{gas}) cao nhất ở cả bốn giá trị nồng độ khí H_2 . Còn khi nhiệt độ làm việc của cảm biến lớn hơn hoặc nhỏ hơn $350^\circ C$ thì độ đáp ứng của cảm biến đều giảm. Kết quả này phù hợp với công bố của Yeon-Tae Yu và cộng sự [12]. Thật vậy, độ đáp ứng của cảm biến tại nhiệt độ làm việc $350^\circ C$ ở nồng độ 1000 ppm khí H_2 cho độ đáp ứng $R_{air}/R_{gas} = 2,3$, còn khi nhiệt độ làm việc là $300^\circ C$; $400^\circ C$ và $450^\circ C$ thì cảm biến cho độ đáp ứng tương ứng là 1,8; 1,5 và 1,4. Cảm biến có thể phát hiện được khí H_2 ở nồng độ còn thấp hơn 100 ppm , giá trị này là rất nhỏ so với nồng độ ở ngưỡng cháy nổ của H_2 là 4% (40000 ppm). Ngoài ra, thời gian đáp ứng của cảm biến cũng rất nhỏ cỡ vài giây. Thật vậy, tại nhiệt độ làm việc cho độ đáp ứng cao nhất $350^\circ C$, thời gian đáp ứng $\tau_{resp.90\%}$ của cảm biến tại nồng độ 1000 ppm khí H_2 tính được từ đồ thị sự thay đổi điện trở của cảm biến theo thời gian có giá trị vào khoảng 5 giây, còn thời gian hồi phục $\tau_{recov.90\%}$ có giá trị khoảng 45 giây. Trong kỹ thuật, các bộ cảm biến cảnh báo rò rỉ khí H_2 có thời gian đáp ứng càng nhỏ càng tốt, do đó có thể tăng nhiệt độ làm việc của cảm biến để giảm thời gian đáp ứng. Tại nhiệt độ làm việc $400^\circ C$ và $450^\circ C$ ở nồng độ 1000 ppm khí H_2 , cảm biến có thời gian đáp ứng tương ứng là $3,5$ và $2,5$ giây, thời gian hồi phục cũng giảm và có giá trị là 39 và 30 giây.

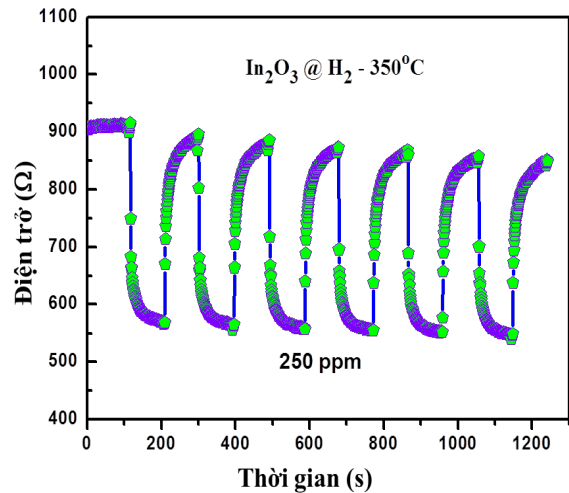


Hình 6. Các đồ thị đặc trưng nhạy khí H_2 của cảm biến với màng nhạy khí là vật liệu In_2O_3 : (A) Độ đáp ứng theo nhiệt độ tại các nồng độ khí H_2 khác nhau và (B) Độ đáp ứng theo nồng độ khí H_2 tại các nhiệt độ làm việc khác nhau.

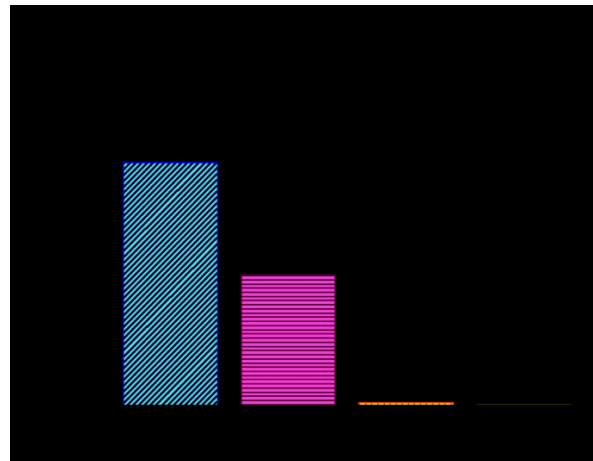
Hình 6 (B) là đồ thị độ đáp ứng của cảm biến theo nồng độ khí H_2 tại các nhiệt độ làm việc $300^\circ C$, $350^\circ C$, $400^\circ C$ và $450^\circ C$. Kết quả cho thấy độ đáp ứng khá tuyến tính theo dải nồng độ đo tại tất cả các nhiệt

độ làm việc. Điều này cho thấy, có thể ứng dụng cảm biến để tích hợp với các mạch điện tử tuyến tính để xây dựng, thiết kế thiết bị đo và cảnh báo rò rỉ khí H_2 .

Đánh giá tính ổn định của cảm biến, chúng tôi đã tiến hành đo độ lặp lại sau 6 chu kỳ mở/đóng khí H_2 cùng một nồng độ 250 ppm tại nhiệt độ làm việc $350^\circ C$ (Hình 7). Kết quả khảo sát cho thấy, cảm biến có độ lặp lại (hay độ ổn định) tốt với các chu kỳ mở/đóng khí so với khí nền. Điều này chứng tỏ lớp vật liệu nhạy khí có độ ổn định tốt do các khối nano xốp In_2O_3 có độ kết tinh tinh thể cao.



Hình 7. Độ lặp lại của cảm biến với màng nhạy khí là vật liệu In_2O_3 sau 6 chu kỳ mở/đóng khí H_2 ở nồng độ 250 ppm so với khí nền (không khí khô) tại nhiệt độ làm việc $350^\circ C$.



Hình 8. Độ chọn lọc của cảm biến khi khảo sát với các loại khí khác nhau: H_2 (1000 ppm), NH_3 (1000 ppm), CO_2 (50000 ppm) và CH_4 (5000 ppm) tại nhiệt độ làm việc $350^\circ C$.

Để đánh giá tính chọn lọc khí của cảm biến trên cơ sở màng nhạy khí là vật liệu In_2O_3 , chúng tôi đã tiến hành khảo sát tính chất nhạy khí của cảm biến tại

nhiệt độ làm việc 350°C đối với các khí H₂ (1000 ppm), NH₃ (1000 ppm), CO₂ (50000 ppm) và CH₄ (5000 ppm). Độ đáp ứng (R_{air}/R_{gas}) của cảm biến đối với 4 loại khí trên được trình bày trên đồ thị Hình 8. Kết quả khảo sát cho thấy, cảm biến cho độ đáp ứng cao nhất đối với khí H₂ (2.3 lần) và tiếp đến là khí NH₃ (1.7 lần), còn các khí CO₂ và CH₄ đo ở nồng độ cao hơn gấp 5 lần so với H₂ và NH₃ đều cho độ đáp ứng không đáng kể. Điều này cho thấy có thể dùng cảm biến trên cơ sở màng nhạy khí là khối lập phương nano In₂O₃ để phát hiện và đo khí H₂ và NH₃.

4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano In₂O₃ có cấu trúc xếp tầng bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, giá thành thấp và không sử dụng chất để tạo khuôn mềm. Vật liệu nano In₂O₃ thu được sau quá trình thủy nhiệt có dạng các khối lập phương xếp rỗng và đã được nghiên cứu ứng dụng trong cảm biến khí H₂. Các kết quả khảo sát đánh giá tính nhạy khí của cảm biến trên cơ sở màng nhạy khí là vật liệu dạng khối nano có cấu trúc xếp. Cảm biến cho độ đáp ứng tốt nhất đối với khí H₂ tại nhiệt độ làm việc 350°C trong dải nồng độ 100 ppm - 1000 ppm. Ngoài ra, cảm biến có thời đáp ứng nhỏ và độ ổn định cao, có thể ứng dụng trong các thiết bị đo và cảnh báo rò rỉ khí H₂.

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: 103.02-2018.07.

Tài liệu tham khảo

- [1] S. Kharel and B. Shabani, Hydrogen as a Long-Term Large-Scale Energy Storage Solution to Support Renewables, *Energies*, 11 (2018) 2825.
- [2] J. Barton and R. Gammon, The production of hydrogen fuel from renewable sources and its role in grid operations, *Journal of Power Sources*, 24 (2010) 8222–8235.
- [3] L. Schlapbach and A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, 6861 (2001) 353–358.
- [4] N. D. Hoa, P. Van Tong, C. M. Hung, N. Van Duy, and N. Van Hieu, Urea mediated synthesis of Ni(OH)₂ nanowires and their conversion into NiO nanostructure for hydrogen gas-sensing application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 19 (2018) 9446–9453.
- [5] T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, and U. Banach, Hydrogen sensors – A review, *Sensors and Actuators B 2* (2011) 329–352.
- [6] P. Li and H. Fan, Porous In₂O₃ microstructures: Hydrothermal synthesis and enhanced Cl₂ sensing performance, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29 (2015) 83–89.
- [7] J. Xu, X. Wang, and J. Shen, Hydrothermal synthesis of In₂O₃ for detecting H₂S in air, *Sensors and Actuators B 2* (2006) 642–646.
- [8] S. Zhang et al., Highly sensitive detection of acetone using mesoporous In₂O₃ nanospheres decorated with Au nanoparticles, *Sensors and Actuators B 242* (2017) 983–993.
- [9] Z. Q. Zheng, L. F. Zhu, and B. Wang, In₂O₃ Nanotower Hydrogen Gas Sensors Based on Both Schottky Junction and Thermoelectronic Emission, *Nanoscale Research Letters*, 1 (2015) 293.
- [10] J. Zhao et al., Preparation of mesoporous In₂O₃ nanorods via a hydrothermal-annealing method and their gas sensing properties, *Materials Letters*, 75 (2012) 126–129.
- [11] K. Inyawilert, A. Wisitsoraat, C. Liewhiran, A. Tuantranont, and S. Phanichphant, H₂ gas sensor based on PdO_x-doped In₂O₃ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis, *Applied Surface Science*, 475 (2019) 191–203.
- [12] R. K. Chavaa, S. Y. Ohb and Y. T. Yu, Enhanced H₂ gas sensing properties of Au@In₂O₃ core-shell hybrid metalsemiconductor heteronanostructures, *CrystEngComm*, 18 (2016) , 3655-3666.