

Tổng hợp bằng phương pháp ôxi hóa nhiệt và khảo sát đặc tính nhạy khí của thanh nano Fe₂O₃

Synthesis by Thermal Oxidation and Gas Sensing Properties of Fe₂O₃ Nanorods

Nguyễn Thanh Nghị, Vũ Xuân Hiền*, Đặng Đức Vương, Nguyễn Đức Chiến

Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

*Email: Hien.vuxuan@hust.edu.vn

Tóm tắt

Bằng phương pháp ôxi hóa nhiệt tấm sắt ở nhiệt độ 300 °C - 500 °C trong không khí, thanh nano ôxit sắt được chế tạo thành công. Hình thái và cấu trúc của vật liệu nano Fe₂O₃ được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét và nhiễu xạ tia X. Đặc tính nhạy khí của thanh nano Fe₂O₃ được khảo sát trên hệ đo khí tĩnh ở nhiệt độ làm việc trong dải nhiệt độ vùng từ 300 °C đến 500 °C với các khí C₂H₅OH, CH₃COCH₃, LPG và NH₃. Kết quả thu được vật liệu thanh nano Fe₂O₃ cho độ nhạy cao và đáp ứng tốt với khí CH₃COCH₃. Độ nhạy thu được lớn nhất 19 lần với khí CH₃COCH₃ ở nồng độ 1000 ppm và nhiệt độ 400 °C.

Từ khóa: Fe₂O₃, thanh nano, ôxi hóa nhiệt, cảm biến khí

Abstract

Iron oxide nanorods were synthesized by thermal oxidation of iron foil in the air at 300 °C - 500 °C. The scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to investigate the crystal structures and morphologies properties of the Fe₂O₃ nanorods. The gas sensing properties of the Fe₂O₃ nanorods were investigated using a static-gas measuring system in a range of 300 °C - 500 °C with the target gases of C₂H₅OH, CH₃COCH₃, LPG, and NH₃. The results show that Fe₂O₃ nanorods possess high sensitivity and selectivity toward CH₃COCH₃. The highest response of 19 was recorded with 1000 ppm CH₃COCH₃ at the operating temperature of 400 °C.

Keywords: Fe₂O₃, nanorods, thermal oxidations, gas sensors

1. Giới thiệu

Đầu những năm 1950, nhóm K. G. Compton đã quan sát thấy hiện tượng mọc sợi trên bề mặt kim loại bằng quá trình ôxi hóa nhiệt, nung nóng tấm kim loại ở nhiệt độ cao trong không khí [1,2]. Hiện tượng này đã mở ra một hướng nghiên cứu mới cho các nhà khoa học bởi ưu điểm quy trình đơn giản, giá thành rẻ đồng thời giúp chế tạo các vật liệu nano ôxit kim loại với số lượng lớn và độ đồng đều cao [3,4]. Bằng phương pháp ôxi hóa nhiệt ở nhiệt độ cao trong không khí, một số vật liệu đã chế tạo thành công như dây nano CuO [3,5], dây nano Fe₂O₃ [6], tấm nano Co₃O₄ [7] và thanh nano WO₃ [8].

Vật liệu ôxit sắt có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp như là: phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý, phương pháp hóa ướt, phương pháp sol-gel, phương pháp đông kết tủa, phương pháp vi nhũ tương, phương pháp nhiệt thủy phân [9,10] vv... Tuy nhiên, chúng tôi lựa chọn phương pháp ôxi hóa nhiệt để chế tạo vật liệu dây nano sắt ôxit vì phương pháp này đơn giản và có thể thực hiện trên quy mô lớn với độ đồng đều cao.

Ôxit sắt đã và đang được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như xúc tác, pin năng lượng, pin mặt trời, lớp phủ kháng khuẩn và cảm biến khí [11-16]. Trong lĩnh vực ứng dụng làm cảm biến khí, các nghiên cứu về chế tạo số lượng lớn vật liệu nano ôxit kim loại với độ đồng đều cao và hình thái như mong muốn vẫn đang là chủ đề được các nhà khoa học trên thế giới đặc biệt quan tâm.

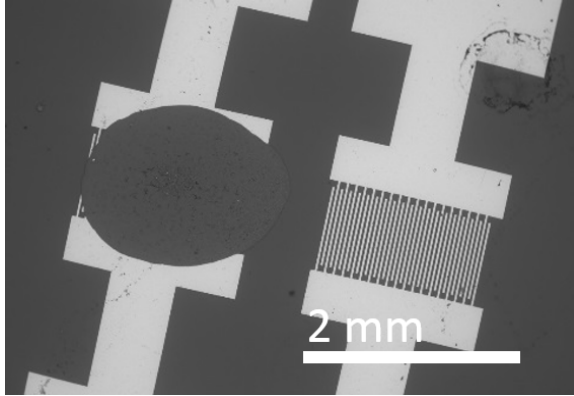
Trong nghiên cứu này, chúng tôi đưa ra quy trình tổng hợp thanh nano Fe₂O₃ trực tiếp từ kim loại sắt đồng thời khảo sát đặc trưng nhạy khí của vật liệu này sau chế tạo.

2. Thực nghiệm

Tấm sắt có độ tinh khiết 99,9% được mài nhẵn, xử lý bằng CH₃COCH₃ và ethanol để loại bỏ lớp màng chống gỉ và các tạp chất trên bề mặt. Sau đó, tấm sắt được đưa vào lò ủ nhiệt ở nhiệt độ 300 °C và thời gian ôxi hóa được đặt là 96 h. Sau khi chế tạo được lớp màng ôxit trên bề mặt, mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD; XPERT-PRO) và hiển vi điện tử quét (SEM; JEOL JSM-7610F).

Để nghiên cứu đặc trưng nhạy khí của mẫu sau khi chế tạo, chúng tôi rung siêu âm mẫu trong dung dịch C₂H₅OH, để tách và phân tán phần ôxit sắt trên bề mặt tấm sắt. Sau đó, dung dịch này được nhỏ phủ

lên trên bề mặt điện cực rỗng lực Pt (kích thước khe rỗng lực là 20 μm trên đế SiO_2/Si) hình 1. Các điện cực sau khi phủ vật liệu được ủ ở 400 $^\circ\text{C}$ trong 2 h trước khi khảo sát với các khí $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COCH_3 , LPG và NH_3 .



Hình 1. Ảnh cảm biến sau khi chế tạo sử dụng điện cực rỗng lực Pt.

Các đặc tính nhạy khí của mẫu được khảo sát bằng hệ đo khí tĩnh. Ở đây tín hiệu là điện trở của lớp vật liệu nhạy khí.

$$S = R_{air} / R_{gas} \quad (1)$$

trong đó:

- R_{air} là điện trở của màng cảm biến trong không khí.
- R_{gas} là điện trở của màng cảm biến khi xuất hiện khí thử.

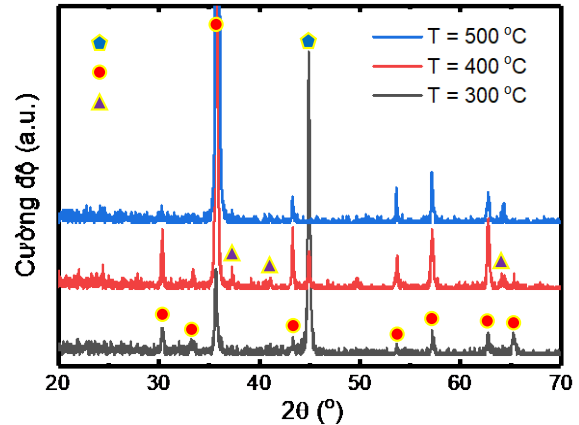
Cùng với độ nhạy, khả năng chọn lọc và các yếu tố khác như nhiệt độ làm việc, thời gian đáp ứng và hồi phục cũng là các thông số được khảo sát trong bài báo này.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 2 là kết quả XRD của tấm sắt được nung ở 300 $^\circ\text{C}$. Trên phổ XRD của mẫu, đỉnh nhiễu xạ ở 44,9 $^\circ$ ứng với mặt (011) là đỉnh đặc trưng của Fe [Mã JCPDF số 96-900-6604]. Các đỉnh nhiễu xạ còn lại của mẫu ở 30,2 $^\circ$, 33,9 $^\circ$, 35,5 $^\circ$, 43,4 $^\circ$, 53,8 $^\circ$, 57,6 $^\circ$, 62,7 $^\circ$ và 65,1 $^\circ$ đều phù hợp với các mặt (220), (310), (311), (400), (422), (511), (440), (530) của ôxít sắt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Mã JCPDF số 00-004-0755]. Khi nâng nhiệt độ nung lên 400 $^\circ\text{C}$ và 500 $^\circ\text{C}$, phổ XRD của các mẫu này xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ nhỏ ở 37,1 $^\circ$, 43,0 $^\circ$ và 62,7 $^\circ$ tương ứng với các mặt (222), (400) và (440) của pha Fe_3O_4 [Mã JCPDF số 00-001-1111]. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của nhóm L. Liao tổng hợp các cấu trúc nano Fe_2O_3 [6]. Trong đó, khi ôxi hóa nhiệt ở 300 $^\circ\text{C}$ mẫu là ôxít sắt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, trên 300 $^\circ\text{C}$ đến 400 $^\circ\text{C}$ mẫu có thêm pha ôxít sắt Fe_3O_4 .

Kết quả khảo sát hình thái bề mặt cho thấy bề mặt mẫu được nung ở 300 $^\circ\text{C}$ (hình 3a) có dạng thanh nano phủ kín bề mặt tấm sắt với độ đồng đều cao.

Các thanh nano ôxít sắt có chiều dài 1 μm đến 3 μm , bề rộng trung bình khoảng 50-70 nm, định hướng mọc theo phương thẳng đứng vuông góc với bề mặt mẫu. Khi tăng nhiệt độ nung lên 400 $^\circ\text{C}$ - 500 $^\circ\text{C}$ (hình 3b-c), các tấm nano với kích thước trung bình 500 nm đã xuất hiện với mật độ dày đặc. Quá trình chuyển đổi hình thái từ thanh sang tấm nano Fe_2O_3 khi nung tấm sắt ở nhiệt độ trên 300 $^\circ\text{C}$ đã được lý giải trước đó [6].

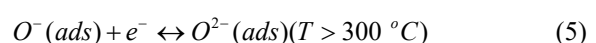
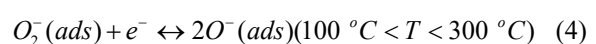
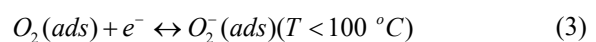


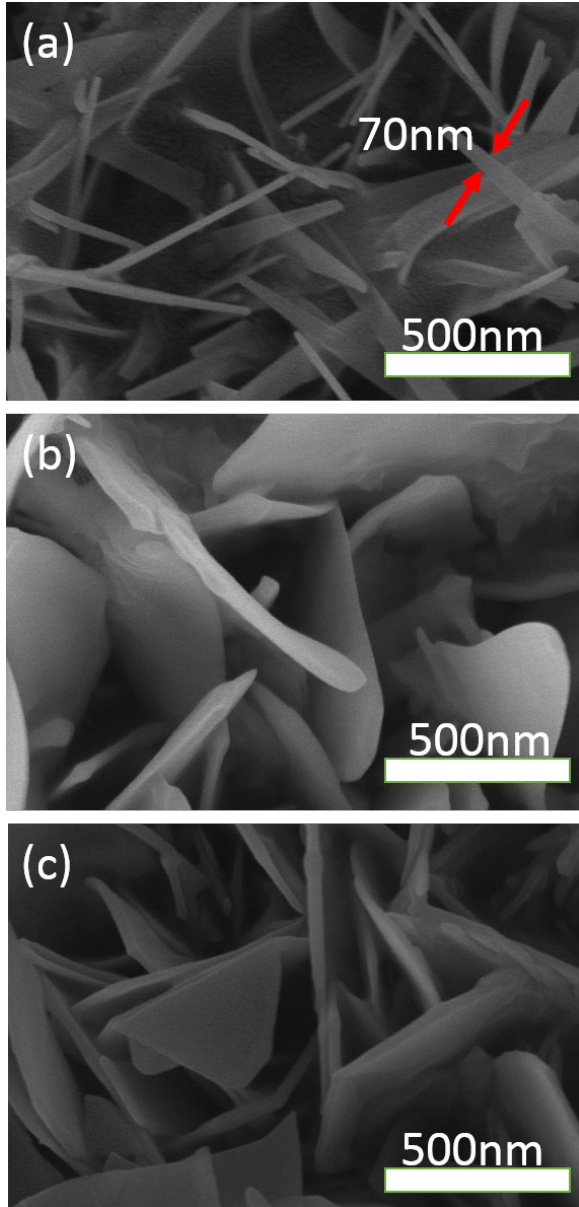
Hình 2. Phổ XRD của thanh nano ôxít sắt Fe_2O_3 chế tạo bằng phương pháp ôxi hóa nhiệt ở 300 $^\circ\text{C}$ (a), 400 $^\circ\text{C}$ (b) và 500 $^\circ\text{C}$ (c).

Vật liệu thanh nano ôxít $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ được nhiều nhóm các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu và ứng dụng làm cảm biến nhạy khí [17]. Nó là chất bán dẫn loại n có năng lượng vùng cấm $E_g = 2,1$ eV và là chất ôxít sắt ổn định nhất trong điều kiện môi trường xung quanh [17]. Trong thí nghiệm của chúng tôi, mẫu sắt nung ở 300 $^\circ\text{C}$ cho kết quả chế tạo vật liệu nano thanh Fe_2O_3 đơn pha. Do đó, mẫu này được chọn để khảo sát đặc tính nhạy khí. Hình 4 là kết quả đo nhạy khí phụ thuộc nhiệt độ với các khí $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COCH_3 , LPG và NH_3 ở nhiệt độ làm việc trong vùng 300 $^\circ\text{C}$ đến 500 $^\circ\text{C}$ với nồng độ các khí đều là 1000 ppm.

Kết quả khảo sát tính chất nhạy khí của mẫu cho thấy, vật liệu đáp ứng tốt nhất với khí CH_3COCH_3 ở nhiệt độ 400 $^\circ\text{C}$, độ đáp ứng ở nồng độ khí là 1000 ppm là khoảng 19 lần. Trong khi đó độ đáp ứng ở cùng nồng độ với $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ độ tốt nhất khoảng 7 lần, với LPG và NH_3 thì hầu như không nhạy. Kết quả này cho thấy mẫu thể hiện tính chọn lọc với khí CH_3COCH_3 .

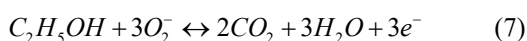
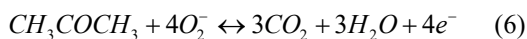
Hình dạng thanh tạo lớp xốp trên bề mặt ôxít rất lớn làm tăng khả năng phản ứng giữa khí thử với (O_2^- , O^- , O^{2-}) nên độ nhạy của cảm biến tăng. Trên bề mặt ôxít bán dẫn kim loại, ôxi ngoài môi trường có thể được hấp phụ vật lý và hóa học theo các phương trình sau [18]:



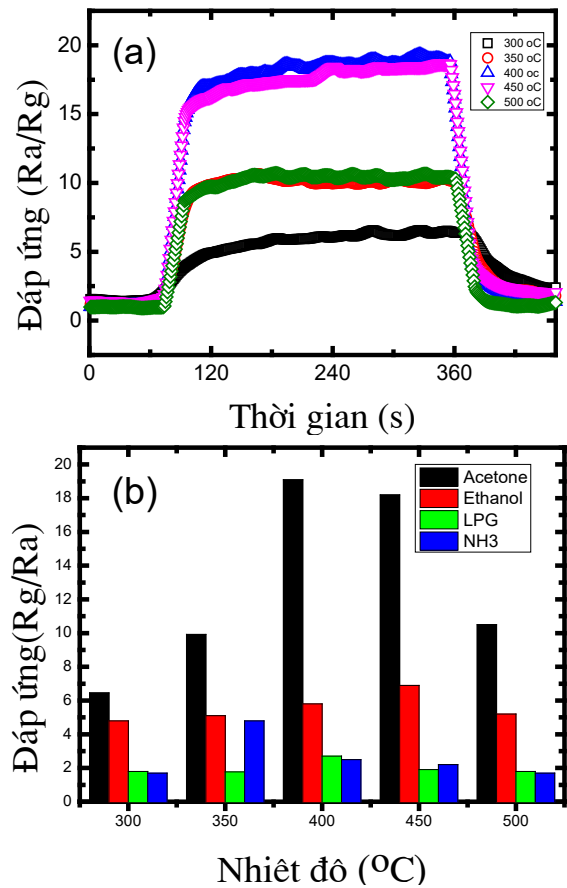


Hình 3. Ảnh FE-SEM bề mặt tấm sắt sau khi nung ở 300 °C (a), 400 °C (b), 500 °C (c) trong 96 h.

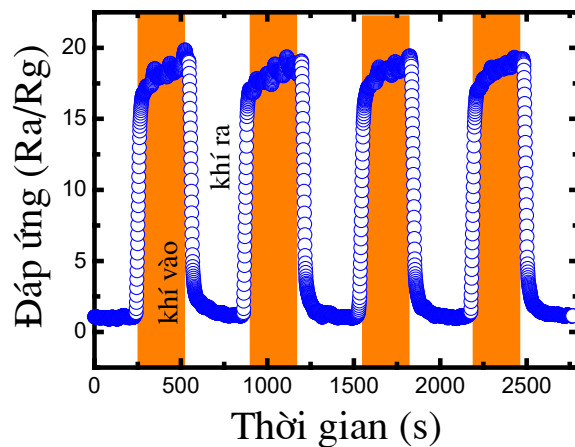
Khi vật liệu tiếp xúc với khí khử như CH_3COCH_3 hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Sẽ xảy ra phản ứng giữa các khí này với các ion (O_2^- , O^- và O^{2-}) tạo thành CO_2 và H_2O đồng thời giải phóng các điện tử làm tăng độ dẫn của thanh nano sắt ôxít. Các quá trình này được mô tả bởi phương trình 6 và 7 [19]:



Khi tăng nhiệt độ làm việc làm tăng khả năng khuếch tán của khí $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Điều này khiến cho độ đáp ứng khí của cảm biến tăng khi nhiệt độ làm việc lớn hơn 300 °C. Khi nhiệt độ làm việc tiếp tục tăng do ôxi hấp phụ trước đó bị giải hấp phụ khỏi bề mặt vật liệu thì độ nhạy sẽ giảm dần.



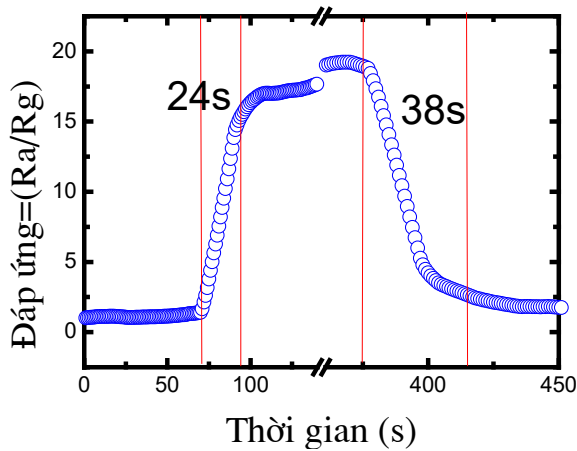
Hình 4. Kết quả đo nhạy khí trong dải nhiệt độ 300-500 °C, với 1000 ppm CH_3COCH_3 (a) và đồ thị so sánh đáp ứng khí của mẫu với một số khí khác nhau (b).



Hình 5. Kết quả độ lặp lại khí phụ thuộc nhiệt độ với 1000 ppm CH_3COCH_3 ở 400 °C.

Từ các kết quả trên cho thấy thanh nano ô xít sắt nhạy nhất với khí CH_3COCH_3 ở nhiệt độ 400 °C do đó chúng tôi tiến hành khảo sát độ lặp lại của mẫu ở điều kiện này. Kết quả khảo sát (hình 5) cho thấy mẫu có độ lặp lại cao, các xung khá giống nhau và đồng đều.

Thời gian đáp ứng và hồi phục của mẫu ở 400 °C với 1000 ppm CH₃COCH₃ được thể hiện trên hình 6. Kết quả cho thấy thời gian đáp ứng là 24 s và thời gian hồi phục là 38 s.

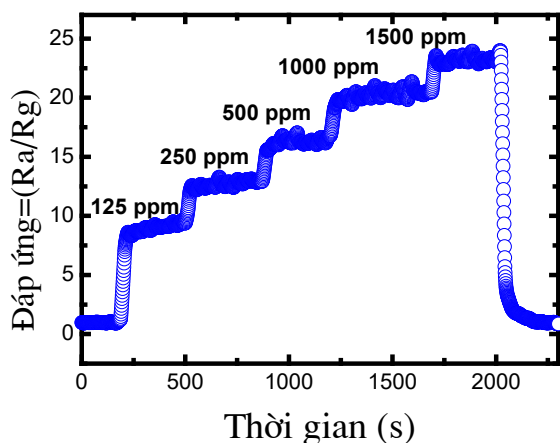


Hình 6. kết quả đo nhạy khí phụ thuộc nhiệt độ với 1000 ppm CH₃COCH₃ ở 400 °C.

Bảng 1. So sánh thời gian đáp ứng hồi phục của thanh nano Fe₂O₃ nhạy khí CH₃COCH₃.

Vật liệu	Nhiệt độ làm việc (°C)	Thời gian Đáp ứng / hồi phục	Tài liệu tham khảo
0.6% CNT & Fe ₂ O ₃	220	40 - 44	[20]
Ống nano α-Fe ₂ O ₃	271,2	40 - 13	[21]
α-Fe ₂ O ₃ /SnO ₂ HNAs	340	14 - 70	[22]
α-Fe ₂ O ₃ /CuO NRs	400	80 - 80	[23]
Thanh nano α-Fe ₂ O ₃	400	24 - 38	Nghiên cứu này

Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của thanh nano α-Fe₂O₃ cũng tương đương so với các mẫu có hình thái khác như trên bảng 1. Với kết quả trên mẫu có khả năng ứng dụng làm cảm biến nhạy khí.



Hình 7. Kết quả độ nhạy của mẫu theo nồng độ CH₃COCH₃ của thanh nano Fe₂O₃ ở 400 °C.

Hình 7 cho thấy sự phụ thuộc giữa độ nhạy của mẫu theo nồng độ khí acetone của thanh nano Fe₂O₃ ở nhiệt độ tối ưu 400 °C. Độ nhạy của mẫu đo có xu hướng tăng tuyến tính với nồng độ khí CH₃COCH₃. Kết quả này cho thấy thanh nano Fe₂O₃ chế tạo bằng phương pháp oxi hóa nhiệt kim loại sắt là một ứng viên tốt làm cảm biến acetôn.

4. Kết luận

Bằng phương pháp ôxi hóa nhiệt, các thanh nano α-Fe₂O₃ có hình dạng chiều dài 1 μm đến 3 μm đã được chế tạo thành công. Khi nâng nhiệt độ từ 300 °C lên 400 °C - 500 °C, các tấm nano Fe₂O₃ đã xuất hiện thay thế các thanh nano Fe₂O₃. Tuy nhiên, các mẫu được nung ở 400 °C - 500 °C đã xuất hiện thêm pha Fe₃O₄. Thanh nano α-Fe₂O₃ thể hiện tính chọn lọc với khí CH₃COCH₃ tại nhiệt độ làm việc tối ưu 400 °C. Độ nhạy cao nhất mẫu này ghi nhận được là 19 lần. Thời gian đáp ứng hồi phục của mẫu lần lượt là 24 s và 38 s. Thêm vào đó, hoạt động ổn định của cảm biến và khả năng biến đổi tuyến tính của đáp ứng theo nồng độ CH₃COCH₃ cho thấy thanh nano α-Fe₂O₃ chế tạo bằng oxi hóa nhiệt tấm sắt có khả năng ứng dụng làm cảm biến acetôn.

Lời cảm ơn

Xin cảm ơn đề tài cấp trường T2017-PC-136 đã tài trợ kinh phí thực hiện bài báo này.

Tài liệu tham khảo

- [1] S. Bhassyyasantha, N. Fredj, S. D. Mahapatra, W. Jennings, I. Dutta, B. S. Majumdar, Whisker Mitigation Mechanisms in Indium-Doped Tin Thin Films: Role of the Surface, *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 10, pp. 6229–6240, 2018, <http://doi.org/10.1007/s11664-018-6522-0>.
- [2] S. M. Arnold, S. E. Koonce, Filamentary growths on metals at elevated temperatures, *J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 8, p. 964, 1956, <http://doi.org/10.1063/1.1722526>.
- [3] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air, *Nano Lett.*, vol. 2, no. 12, 2002, <http://doi.org/10.1021/nl0257519>.
- [4] Y. Zhu, C. H. Sow, Hotplate technique for nanomaterials, *Sel. Top. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 2, pp. 149–169, 2009, http://doi.org/10.1142/9789812839565_0007.
- [5] J. T. Chen *et al.*, CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route, *J. Alloys Compd.*, vol. 454, no. 1–2, pp. 268–273, 2008, <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.032>.
- [6] L. Liao *et al.*, Morphology controllable synthesis of α-Fe₂O₃ 1D nanostructures: Growth mechanism and nanodevice based on single nanowire, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 29, pp. 10784–10788, 2008, <http://doi.org/10.1021/jp802968a>.
- [7] T. Yu *et al.*, Controlled growth and field-emission properties of cobalt oxide nanowalls, *Adv. Mater.*,

- vol. 17, no. 13, pp. 1595–1599, 2005,
<http://doi.org/10.1002/adma.200500322>.
- [8] F. C. Cheong *et al.*, WO_{3-x} nanorods synthesized on a thermal hot plate, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 46, pp. 17193–17199, 2007,
<http://doi.org/10.1021/jp074569z>.
- [9] R. Malik, V. K. Tomer, Y. K. Mishra, L. Lin, Functional gas sensing nanomaterials: A panoramic view, *Appl. Phys. Rev.*, vol. 7, no. 2, 2020,
<http://doi.org/10.1063/1.5123479>.
- [10] W. Tan, J. Tan, L. Fan, Z. Yu, J. Qian, X. Huang, Fe₂O₃-loaded NiO nanosheets for fast response/recovery and high response gas sensor, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 256, pp. 282–293, 2018, <http://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.187>.
- [11] C. Liu, J. Mao, X. Zhang, L. Yu, Selenium-doped Fe₂O₃-catalyzed oxidative scission of C[dbnd]C bond, *Catal. Commun.*, vol. 133, no. October 2019, p. 105828, 2020,
<http://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105828>.
- [12] X. Zhang *et al.*, Porous-Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated within reduced graphene oxide as superior anode for lithium-ion battery, *Nanotechnology*, vol. 31, no. 14, 2020,
<http://doi.org/10.1088/1361-6528/ab667d>.
- [13] H. Baniamerian, P. Tsapekos, M. Alvarado-Morales, S. Shokrollahzadeh, M. Safavi, I. Angelidaki, Anti-algal activity of Fe₂O₃-TiO₂ photocatalyst on *Chlorella vulgaris* species under visible light irradiation, *Chemosphere*, vol. 242, 2020,
<http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125119>.
- [14] D. Jlidi *et al.*, Ethanol sensing enhancement of low-coast sprayed α -Fe₂O₃ films, *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 12, 2019,
<http://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5691>.
- [15] X. Wang *et al.*, Oxygen vacancy defects engineering on Ce-doped α -Fe₂O₃ gas sensor for reducing gases, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 302, no. August 2019, p. 127165, 2020,
<http://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127165>.
- [16] A. Pramanik, S. Maiti, S. Mahanty, Metal hydroxides as a conversion electrode for lithium-ion batteries: A case study with a Cu(OH)₂ nanoflower array, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 43, pp. 18515–18522, 2014
<http://doi.org/10.1039/c4ta03379e>.
- [17] L. Liao *et al.*, Multifunctional CuO nanowire devices: P-type field effect transistors and CO gas sensors, *Nanotechnology*, vol. 20, no. 8, 2009,
<http://doi.org/10.1088/0957-4484/20/8/085203>.
- [18] D. Kohl, Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂ based devices, *Sensors and Actuators*, vol. 18, no. 1, pp. 71–113, 1989,
[http://doi.org/10.1016/0250-6874\(89\)87026-X](http://doi.org/10.1016/0250-6874(89)87026-X).
- [19] J. Ma *et al.*, Porous platelike hematite mesocrystals: Synthesis, catalytic and gas-sensing applications, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 23, pp. 11694–11700, 2012, <http://doi.org/10.1039/c2jm30216k>.
- [20] Q. Tan, J. Fang, W. Liu, J. Xiong, W. Zhang, Acetone sensing properties of a gas sensor composed of carbon nanotubes doped with iron oxide nanopowder, *Sensors*, vol. 15, no. 11, pp. 28502–28512, 2015,
<http://doi.org/10.3390/s151128502>.
- [21] Y. Tao, Q. Gao, J. Di, X. Wu, Gas sensors based on -Fe₂O₃ nanorods, nanotubes and nanocubes, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 8, pp. 5654–5660, 2013, <http://doi.org/10.1166/jnn.2013.7559>.
- [22] H. Gong, C. Zhao, G. Niu, W. Zhang, F. Wang, Construction of 1D/2D α -Fe₂O₃/SnO₂ Hybrid Nanoarrays for Sub-ppm Acetone Detection, *Research*, vol. 2020, pp. 1–11, 2020,
<http://doi.org/10.34133/2020/2196063>.
- [23] S. Park, H. Kheel, G. J. Sun, T. Ko, W. I. Lee, C. Lee, Acetone gas sensing properties of a multiple-networked Fe₂O₃-functionalized CuO nanorod sensor, *J. Nanomater.*, vol. 2015, pp. 1–7, 2015,
<http://doi.org/10.1155/2015/830127>.