

TẠP CHÍ KHOA HỌC ĐẠI HỌC TÂN TRÀO ISSN: 2354 - 1431 <u>http://tckh.daihoctantrao.edu.vn/</u>



SYNTHESIS OF WO₃ NANORODS BY HYDROTHERMAL METHOD FOR CO GAS SENSOR APPLICATIONS

Pham Van Tong^{1,*}, Pham Thi Thuy Thu¹, Luong Minh Tuan¹ ¹National University of Civil Engineering, Vietnam ^{*}Email address : tongpv@nuce.edu.vn http://doi.org/10.51453/2354-1431/2021/460

Article info

Recieved: 3/4/2021 *Accepted:* 3/5/2021

Keywords:

Gas sensing, WO₃ nanorods, hydrothermal

Abstract:

WO₃ nanorods were synthesized through a simple, low-cost hydrothermal method using a soft template, followed by calcination. The morphology and crystal structure of the WO3 nanorods were examined by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD). The gas sensors are fabricated by drop-casting and test for CO toxic gas at different temperatures in the concentration range from 100 ppm to 1000 ppm. The best performance was found at the working temperature of 400°C with the highest response of 2.7 to 1000 ppm CO. The sensor showed fast response/recovery time (7 s/11 s), and good stability after six consecutive measurement cycles. In addition, sensor selectivity has also been studied for CO, NH₃, CO₂, and CH₄.



TẠP CHÍ KHOA HỌC ĐẠI HỌC TÂN TRÀO ISSN: 2354 - 1431 <u>http://tckh.daihoctantrao.edu.vn/</u>



CHẾ TẠO THANH NANO WO3 BẰNG PHƯỜNG PHÁP THUỶ NHIỆT ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN KHÍ CO

Phạm Văn Tòng^{1,*}, Phạm Thị Thùy Thu¹, Lương Minh Tuấn¹ ¹Trường Đại học Xây dựng, Việt Nam ^{*}Email address : tongpv@nuce.edu.vn http://doi.org/10.51453/2354-1431/2021/460

Thông tin bài viết

Tóm tắt

Ngày nhận bài: 3/4/2021 Ngày duyệt đăng: 3/5/2021

Từ khóa:

Cảm biến khí, thanh nano WO₃, thuỷ nhiệt Thanh nano WO₃ đã được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, có giá thành thấp, sử dụng chất hoạt động bề mặt làm khuôn mềm và kết hợp với quá trình xử lý nhiệt. Hình thái và cấu trúc tinh thể của vật liệu thanh nano WO₃ đã được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét tán xạ trường (FE-SEM) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Cảm biến khí đã được chế tạo bằng kỹ thuật nhỏ phủ và khảo sát tính chất nhạy khí với khí độc CO tại các nhiệt độ làm việc khác nhau trong dải nồng độ từ 100 ppm đến 1000 ppm. Kết quả cho thấy, cảm biến cho độ đáp ứng cao nhất tại nhiệt độ làm việc 400 °C, ở nồng độ 1000 ppm khí CO độ đáp ứng R_{air}/R_{gas} có giá trị bằng 2,7 lần. Cảm biến có thời gian đáp ứng/hồi phục ngắn (7 s/11 s) và độ ổn định tốt sau sáu chu kỳ mở/đóng khí CO liên tiếp. Ngoài ra, tính chọn lọc của cảm biến cũng đã được nghiên cứu đối với các khí CO, NH₃, CO₂ và CH₄.

TÔNG QUAN

Cảm biến khí trên cơ sở vật liệu ô xít kim loại bán dẫn có cấu trúc nano đã và đang được nghiên cứu phát triển rất mạnh mẽ vì chúng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: phát hiện các loại khí độc (CO, H₂S, NO₂, v.v.), khí cháy nổ (H₂, CH₄, LPG), khí gây hiệu ứng nhà kính (CO₂, CH₄), phân tích hơi thở để chẩn đoán bệnh trong y tế [1–3]. Nghiên cứu, phát triển các bộ cảm biến khí có khả năng phát hiện sớm một hàm lượng rất nhỏ các loại khí là hết sức quan trọng và cấp bách, đồng thời tạo ra thế hệ cảm biến khí truyền thống trên cơ sở vật liệu ô xít kim loại bán dẫn dạng khối hoặc màng dầy. Khí CO là chất khí không mùi, không màu và rất độc vì máu người có ái lực với CO cao gấp 200 – 300 lần so với oxy [4]. Theo tổ chức Y tế Thế giới, con người có thể tiếp xúc với khí CO liên tục trong 8 giờ ở nồng độ 10 ppm sẽ không có bất kỳ tác hại nào. Ở nồng độ 50 ppm khí CO, con người chỉ được phép tiếp xúc dưới 2 giờ, còn nếu tiếp xúc liên tục trong 30 phút ở nồng độ 200 ppm thì sẽ gây nhức đầu và khó chịu. Khi tiếp xúc ở nồng độ từ 1000 ppm – 2000 ppm khí CO trong 10 phút có thể gây nhức đầu, đau ngực, buồn nôn và nhầm lẫn. Và nếu tiếp xúc ở nồng độ cao hơn nữa từ 2000 ppm – 3000 ppm khí CO trong 30 phút có thể dẫn tới trạng thái vô thức và tử vong nếu nồng độ khí cao hơn 3000 ppm [5]. Khí độc CO được hình thành từ các quá trình đốt nhiên liệu trong công nghiệp, than, củi và trong khí thải ô tô. Đối với các nước đang phát triển, ô nhiễm môi trường khí ngày càng nghiêm trọng và ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe của con người. Do vậy, việc phát triển các loại cảm biến khí có thể phát hiện được khí độc CO ở nồng độ thấp là một vấn đề hết sức quan trọng và cấp thiết.

Vôn-fram ô xít (WO₃) là một ô xít kim loại bán dẫn loại n có vùng cấm rộng (2,6 - 3,2 eV), thể hiện tính chất điện và quang đầy hứa hẹn [6, 7]. Đặc biệt, WO₃ đã được nghiên cứu để phát triển các bộ cảm biến khí độc như SO₂, H₂S [8]. Bằng nhiều phương pháp khác nhau, nhiều cấu trúc nano WO₃ đã được tổng hợp như ống nano [9], dây nano [8], tấm nano [10]. Các cấu trúc nano WO₃ có diện tích bề mặt riêng lớn nên tăng khả năng hấp phụ khí trên bề mặt dẫn đến làm tăng độ đáp ứng cho cảm biến và có thể phát hiện khí độc ở nồng độ rất thấp [11].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào nghiên cứu chế tạo vật liệu WO_3 có cấu trúc nano một chiều bằng phương pháp thủy nhiệt, đồng thời khảo sát và đánh giá tính nhạy khí CO và tính chất chọn lọc của chúng. Đây là phương pháp khá đơn giản, chi phí thấp và phù hợp với điều kiện các phòng thí nghiệm tại Việt Nam vì không yêu cầu hệ chân không hay các kim loại quý hiếm làm vật liệu xúc tác trong quá trình chế tạo.

THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo vật liệu

Vật liệu nguồn và các dung môi sử dụng cho quá trình tổng hợp thanh nano WO₃ gồm: bột sodium tungstate hydrate (Na₂WO₄.2H₂O) được mua từ công ty hóa chất Kanto (Nhật Bản); muối NaCl, axit HCl, chất hoạt động bề mặt pluronic P123 mua từ công ty Sigma–Aldrich (Mỹ). Tất cả các hóa chất sử dụng đều là hóa chất phân tích, với độ tinh khiết trên 99%. Quy trình chế tạo thanh nano WO₃ được trình bày trên Hình 1.

Trong quy trình tổng hợp này, 3,0 g Na₂WO₄₋ .2H₂O, 1,0 g muối NaCl và 0,5 g P123 được hòa tan trong 80 ml nước khử ion bằng máy khuấy từ trong khoảng 30 phút. Điều chỉnh độ pH của dung dịch khoảng 2,5 bằng việc nhỏ giọt axit HCl. Sau đó dung dịch cho vào bình Teflon (100 ml) có vỏ làm bằng thép chịu áp suất để tiến hành thủy nhiệt tại nhiệt độ 160 °C trong 24 giờ. Sau 24 giờ, lò tự tắt và nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Sản phẩm kết tủa thu được bằng cách lọc rửa nhiều lần bằng nước khử ion, các lần cuối bằng ethanol, sử dụng máy ly tâm 4000 rpm và sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ. Cuối cùng, vật liệu được xử lý nhiệt ở 600 °C/2 h để thu được hợp phần cuối cùng là WO₃. Hình dang, cấu trúc tinh thể của vật liệu đã được nghiên cứu bằng các phép đo như ảnh hiển vi điện tử quét tán xạ trường (FE-SEM - JEOL model 7600F) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD- Bruker D8 Advance) sử dụng bước sóng CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm).



Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu thanh nano WO₃

2.2. Chế tạo cảm biến

Để đánh giá tính chất nhạy khí của vật liệu thanh nano WO_3 , 10 mg vật liệu thu được sau quá trình thủy nhiệt, được phân tán trong dung dịch ethanol bằng rung siêu âm cường độ thấp trong khoảng 5 phút. Hỗn hợp được nhỏ phủ lên trên điện cực răng lược Pt đã được chế tạo sẵn trên đế SiO₂, mỗi điện cực có 15 răng lược và khe hở giữa hai răng lược liền kề là 20 µm, bề rộng mỗi răng lược cũng bằng 20 µm. Sau khi nhỏ phủ, cảm biến được sấy khô ở 80 °C/3 h trong không khí. Tiếp theo, cảm biến được xử lý nhiệt tại 600 °C/2 h với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút để đảm bảo tính ổn định điện trở của cảm biến, sau hai giờ lò tự động tắt và nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, thu được cảm biến [12].

Tính chất nhạy khí của cảm biến được nghiên cứu bằng cách đo sự thay đổi điện trở của màng nhạy khí sử dụng vật liệu thanh nano WO₃ trong môi trường không khí khô và môi trường có khí cần đo. Trong nghiên cứu này, khí được lựa chọn là khí độc CO. Độ đáp ứng của cảm biến được định nghĩa bởi công thức $S = R_{air} / R_{gas}$, trong đó R_{air} và R_{gas} lần lượt là điện trở của lớp màng vật liệu nhạy khí trong môi trường không khí khô (khí nền so sánh) và trong khí cần đo. Thời gian đáp ứng là thời gian điện trở của cảm biến đạt được 90% giá trị bão hòa ($\tau_{resp.90\%}$) 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 ($\tau_{recov.90\%}$).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc tinh thể

Cấu trúc tinh thể của vật liệu nano WO₃ thu được sau quá trình thủy nhiệt đã được phân tích bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 2(A)). Trên Hình 2(A) cho thấy giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nano WO₃ tổng hợp được đều có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể lục giác của WO₃. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ điển hình của mẫu trên giản đồ nhiễu xạ tia X đã được so sánh với thẻ chuẩn WO₃ có cấu trúc lục giác (JCPDS, 33-1387). Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X chỉ ra rằng vật liệu thu được sau thủy nhiệt có cấu trúc tinh thể dạng lục giác và không quan sát thấy đỉnh phổ tạp chất nào. Các đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao và sắc nét, điều này cho thấy các mẫu tổng hợp được đều có độ kết tinh cao của pha lục giác của tinh thể WO₃.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu WO₃ thu được: (A) sau thủy nhiệt và (B) sau khi ôxy hóa nhiệt ở 600 °C/2h.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu sau khi xử lý nhiệt tại 600 °C/2 h được thể hiện trong Hình 2(B). Giản đồ nhiễu xạ tia X chỉ ra tinh thể có cấu trúc đơn tà của WO₃ với các hằng số mạng a = 0,729 nm, b = 0,7539 nm, c = 0,7688 nm, và β = 90,91°. Giản đồ nhiễu xạ tia X của phù hợp với thẻ chuẩn của tinh thể WO₃ có cấu trúc đơn tà (JCPDS, 43-1035). Không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ của cấu trúc hình lục giác điều này cho thấy rằng WO₃ có cấu trúc lục giác đã hoàn toàn chuyển thành cấu trúc đơn tà WO₃ sau khi ủ nhiệt ở 600 °C/2 h. Màu sắc của vật liệu cũng chuyển từ màu xám đá đặc trưng cho WO_3 ở cấu trúc tinh thể dạng lục giác sang màu vàng chanh của tinh thể WO_3 cấu trúc dạng đơn tà sau quá trình xử lý nhiệt.

3.2. Hình thái của vật liệu

Hình 3(A-B) là ảnh FE-SEM của vật liệu WO_3 thu được sau quá trình thủy nhiệt. Vật liệu thu được có dạng thanh nano, các thanh nano có xu hướng kết đám lại với nhau tạo thành bó và kích thước các bó không bằng nhau. Bó lớn có đường kính khoảng 2 μm, bó nhỏ vài trăm nano mét và nhiều thanh độc lập, chiều dài của các thanh khoảng 3 μm (Hình 3(A)). Hình 3(B) là ảnh FE-SEM độ phân giải cao cho thấy các thanh nano có đường kính tương đối đồng đều với đường kính trung bình khoảng 160 nm, bề mặt thanh hình thành các rãnh nhỏ dọc theo thanh.

Sự hình thành các thanh nano WO_3 trong quá trình thủy nhiệt có thể được giải thích là do lượng axít H_2WO_4 sinh ra nhiều và quá bão hòa, phân hủy thành WO_3 tạo thành các mầm tinh thể. Các mầm

tinh thể WO₃ mọc dọc theo các đám mixen có tổ chức ống hình trụ của chất hoạt động bề mặt P123. Sự phát triển tinh thể đồng đều theo một hướng của ống và hình thành nên một cấu trúc bó với các thanh nhỏ. Khi các bó WO₃ được hình thành, nồng độ H₂WO₄ giảm dần và sự phát triển chiều dài của các thanh nano WO₃ cũng dừng lại ở một giới hạn nhất định. Hình 3 (C-D) là ảnh FE-SEM của mẫu sau khi xử lý nhiệt 600 °C/2 h. Kết quả cho thấy hình thái của các thanh nano không thay đổi nhiều so với mẫu sau thuỷ nhiệt, bề mặt các thanh nhẫn hơn.



Hình 3. Ảnh FE-SEM của các thanh nano WO₃: (A; B) sau quá trình thủy nhiệt và (C; D) sau quá trình xử lý nhiệt 600 °C/2 h

3.3. Tính chất nhạy khí

Đối với cảm biến khí loại thay đổi độ dẫn trên cơ sở vật liệu ô xít kim loại bán dẫn, việc tìm được nhiệt độ làm việc của cảm biến ứng với độ đáp ứng cao là hết sức quan trọng trong việc ứng dụng để phát hiện và đo nồng độ khí. Do đó, trong nghiên cứu này, cảm biến được khảo sát trong dải nhiệt độ làm việc từ 250 °C đến 450 °C ở nồng độ 1000 ppm khí CO. Kết quả tính toán độ đáp ứng (R_{air}/R_{gas}) của cảm biến trên cơ sở màng nhạy khí là các thanh nano WO₃ tại các nhiệt độ làm việc 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C và 450 °C đối với 1000 ppm khí CO được trình bày trên Hình 4. Nhiệt độ làm nóng cảm biến được sử dụng nhiệt độ của lò ngoài với bộ điều khiển nhiệt độ PID có sai số khoảng 0,5 °C.



Hình 1. Đồ thị độ đáp ứng (R_{air}/R_{gas}) của cảm biến thanh nano WO₃ đo tại nồng độ 1000 ppm khí CO tại các nhiệt độ làm việc khác nhau.

Kết quả khảo sát cho thấy, cảm biến thanh nano WO₃ cho độ đáp ứng tối ưu (cao nhất) tại nhiệt độ làm việc 400 °C. Thật vậy, tại nhiệt độ làm việc 400 °C, cảm biến cho độ đáp ứng (R_{air}/R_{gas}) là 2,7 lần. Còn nhiệt độ làm việc của cảm biến cao hơn hoặc thấp hơn thì độ đáp ứng của cảm biến đều giảm (Hình 4).



Hình 5. (A) Đồ thị sự thay đổi điện trở của cảm biến thanh nano WO₃ theo thời gian với các nồng độ khí CO khác nhau và (B) Độ đáp ứng của cảm biến theo nồng độ CO tại nhiệt độ làm việc 400 °C.

Hình 5 (A) là đồ thị sự thay đổi điện trở của cảm biến thanh nano WO₃ theo thời gian tại nhiệt độ làm việc cho độ đáp ứng cao nhất 400 °C với các nồng độ 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm và 1000 ppm khí độc CO. Kết quả khảo sát cho thấy, điện trở của cảm biến thanh nano WO₃ giảm khi tiếp xúc với khí CO tại tất cả các nồng độ khí đo. Nồng độ khí CO càng cao thì điện trở của cảm biến thanh nano WO₃ giảm càng nhiều. Thật vậy, tại nồng độ 100 ppm khí CO điện trở (R_{gas}) của cảm biến có giá trị bằng 5570 Ω , còn khi đo ở nồng độ khí CO cao hơn 250 ppm, 500 ppm và 1000 ppm thì điện trở của cảm biến giảm và có giá trị tương ứng 4831 Ω , 3791 Ω và 2516 Ω .

Thời gian đáp ứng của cảm biến cũng rất nhỏ cỡ vài giây. Thật vậy, tại nhiệt độ làm việc 400 °C,

thời gian đáp ứng $\tau_{resp.90\%}$ của cảm biến tại các nồng độ 100 ppm, 250ppm, 500 ppm và 1000 ppm khí CO tính được từ đồ thị sự thay đổi điện trở của cảm biến theo thời gian có giá trị tương ứng vào khoảng 7, 5, 4 và 3 giây, còn thời gian hồi phục $\tau_{recov.90\%}$ có giá trị cũng rất nhỏ và có giá trị tương ứng khoảng 11, 9, 8 và 6 giây.

Độ đáp ứng (R_{air}/R_{gas}) của cảm biến thanh nano WO₃ theo nồng độ CO tại nhiệt độ làm việc cho độ đáp ứng cao nhất 400 °C (Hình 5(B)). Kết quả khảo sát cho thấy, độ đáp ứng của cảm thanh nano WO₃ theo nồng độ khí CO khá tuyến tính. Kết quả nay cho thấy, có thể ứng dụng các mạch điện tử tuyến tính đơn giản để thiết kết mạch đo, mạch điều khiển để đo và kiểm soát khí độ CO.



Hình 6. Đồ thị (A) độ lặp lại của cảm biến sau 6 chu kỳ đóng/ngắt khí CO so với khí nền và (B) so sánh độ đáp ứng của cảm biến với các khí CO₁NH₃, CO₂ và CH₄ ở cùng nồng độ 1000 ppm tại nhiệt độ làm việc 400 °C.

Hình 6(A) là đồ thị độ lặp lại của cảm biến sau 6 chu kỳ đóng/ngắt khí CO so với khí nền là không khí khô tại nhiệt độ làm việc 400 °C. Kết quả khảo sát cho thấy cảm biến trên cơ sở màng nhạy khí là vật liệu thanh nano WO₃ cho độ ổn định tốt với 6 chu kỳ đóng/ngắt khí CO. Độ ổn định là thông số quan trọng để đánh giá tính tin cậy của cảm biến, độ ổn định càng cao thì tính tin cậy của cảm biến càng lớn. Còn Hình 6(B) là đồ thị so sánh độ đáp ứng của cảm biến thanh nano WO₃ tại nhiệt độ làm

3.4. Cơ chế nhạy khí

việc 400 °C với cùng nồng độ 1000 ppm khí CO, NH₃, CO₂ và CH₄. Kết quả của khảo sát cho thấy cảm biến cho độ đáp ứng cao nhất với khí CO bằng 2,7 lần, tiếp đến là NH₃ là 2,0 lần, còn các khí CO₂ và CH₄ có độ đáp ứng rất nhỏ (1,3 lần và 1,2 lần). Từ kết quả khảo sát trên, cảm biến với màng nhạy khí trên cơ sở thanh nano WO₃ có độ chọn lọc tương đối tốt với khí CO và có thể sử dụng cảm biến để quan trắc ô nhiễm môi trường khí.



Hình 7. Sơ đồ minh họa về cơ chế nhạy khí của cảm biến thanh nano WO₃ khi đặt (A) trong môi trường không khí và (B) trong môi trường có khí khử CO.

(

Cơ chế nhạy khí của cảm biến thanh nano WO₃ có thể được giải thích là do sự thay đổi độ dẫn của các thanh nano WO_3 trong quá trình hấp phụ và giải hấp phụ khí trên bề mặt các thanh. Vật liệu WO₃ được biết đến là một chất ô xít kim loại bán dẫn loại n, do đó khi đặt trong môi trường không khí khô, các phân tử oxy được hấp thụ hóa học trên bề măt các thanh nano WO₃ dưới dang 0_2^- , 0^- và 0^{2-} , tùy thuộc vào nhiệt độ làm việc của cảm biến [13]. Các loại ion ôxy hấp phụ bề mặt sẽ bắt giữ các điện tử tự do trong vùng dẫn của các thanh nano WO_3 và hình thành một lớp nghèo trên bề mặt các thanh nano. Do vậy, quá trình dẫn điện chủ yếu xảy ra bên trong lõi của các thanh vì có nồng độ điện tử cao hơn so với bề mặt các thanh nano và tại các vị trí tiếp xúc giữa các thanh có hình thành một hàng rào thế (Hình 7 (A)). Quá trình bắt giữ điện tử của các phân tử ôxy hấp phụ bề mặt các thanh nano WO₃ được mô tả bằng các phương trình phản ứng sau [14].

$$0_{2(gas)} \rightarrow 0_{2(ads)} \tag{1}$$

$$O_{2(ads)} + e^- \to O_{2(ads)}^-$$
 (2)

$$0_{2(ads)}^{-} + e^{-} \rightarrow 20^{-}_{(ads)}$$
 (3)

$$0^{-}_{(ads)} + e^{-} \rightarrow 0^{2^{-}}_{(ads)}$$
 (4)

Khi cảm biến thanh nano tiếp xúc với khí khử CO, các phân tử khí CO sẽ phản ứng hóa học với các loại ion ôxy đã được hấp thụ trên bề mặt trước đó và giải phóng các điện tử cho vùng dẫn của các thanh nano WO₃. Kết quả là nồng độ ôxy hấp phụ bề mặt giảm, dẫn đến độ rộng vùng nghèo bề mặt giảm, nồng độ điện tử của các thanh nano WO₃ tăng, điện trở của cảm biến giảm khi đặt trong môi trường có khí CO (Hình (7B)). Phản ứng hóa học giữa các phân tử khí CO và các loại ion ôxy hấp phụ trên bề mặt các thanh nano WO₃ được mô tả bằng các phương trình sau [15].

$$\mathrm{CO} + \mathrm{O}^- \to \mathrm{CO}_2 + \mathrm{e}^- \tag{5}$$

$$2CO_{(gas)} + O_{2(ads)}^{-} \rightarrow CO_{2(gas)} + 2e^{-}$$
 (6)

V. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu WO_3 có cấu dạng thanh nano bằng phương pháp thuỷ nhiệt đơn giản, giá thành thấp. Vật liệu thanh nano WO_3 đã được ứng dụng để chế tạo cảm biến bằng kỹ thuật nhỏ phủ và được xử lý ở 600 °C/2h. Cảm biến cho độ đáp ứng tốt nhất đối với khí độc CO tại nhiệt độ làm việc 400 °C và có khả năng phát hiện khí CO ở nồng độ dưới 100 ppm. Ngoài ra, cảm biến khí thanh nano WO_3 có thời gian đáp ứng và hồi phục nhỏ hơn 10 giây, có độ ổn định tốt và có thể ứng dụng trong lĩnh vực quan trắc ô nhiễm môi trường và cảnh báo khí độc CO.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Xây dựng (NUCE) trong đề tài mã số: 34-2021/KHXD.

VI. REFERENCES

[1] Tsujita, W., Yoshino, A., Ishida, H., Moriizumi T. (2005) Gas sensor network for airpollution monitoring. *Sensors Actuators, B Chem.*, 110: 304–311.

[2] Kim, H., Jin, C., Park, S., Kim, S., Lee C. (2012). Chemical H₂S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods. *Sensors Actuators B. Chem.*, 161: 594–599.

[3] Lee, I., Choi, S.J., Park, K.M., Lee, S.S., Choi, S., Kim, D., Park, C.O. (2014) The stability, sensitivity and response transients of ZnO, SnO_2 and WO_3 sensors under acetone, toluene and H_2S environments. *Sensors Actuators, B Chem.*, 197: 300–307.

[4] Stewart, M.J. (1994). Laboratory Investigation of the Poisoned Patient. (1994) *Scientific Foundations of Biochemistry in Clinical Practice*, 736–757.

[5] Mahajan, S., Jagtap, S. (2020) Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review. *Appl. Mater. Today*, 18, 100483.

[6] Huang, K., Pan, Q., Yang, F., Ni, S., Wei, X., He, D. (2008). Controllable synthesis of hexagonal WO₃ nanostructures and their application in lithium batteries., *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41, 2001.

[7] Gao, X., Su, X., Yang, C., Xiao, F., Wang,

J., Cao, X., Wang, S., Zhang L. (2013). Hydrothermal synthesis of WO_3 nanoplates as highly sensitive cyclohexene sensor and high-efficiency MB photocatalyst. *Sensors Actuators, B Chem.* 181: 537–543.

[8] Yang, A., Wang, D., Lan, T., Chu, J., Li, W., Pan, J., Liu, Z., Wang, X., Rong, M. (2019). Single ultrathin WO₃ nanowire as a superior gas sensor for SO₂ and H₂S: Selective adsorption and distinct I-V response *.Mater. Chem. Phys.* 240, 22165.

[9] An, S., Park, S., Ko, H., Lee, C. (2013) Fabrication of WO₃ nanotube sensors and their gas sensing properties. *Ceram. Int.* 40: 1423–1429.

[10] Jia, J., Liu, X.D., Li, X., Cao, L., Zhang, M., Wua, B., Zhou, X. (2020) Effect of residual ions of hydrothermal precursors on the thickness and capacitive properties of WO₃ nanoplates. *J. Alloys Compd.* 823, 153715.

[11] Xu, H., Gao, J., Li, M., Zhao, Y., Zhang, M., Zhao, T., Wang, L., Jiang, W., Zhu, G., Qian, X., Fan, Y., Yang, J., W. Luo, W. (2019). Mesoporous WO₃ Nanofibers With Crystalline Framework for High-Performance Acetone Sensing. *Front. Chem.* 7, 266.

[12] Tong, P.V., Hoa, N.D., Duy, N.V, Hieu, N.V. (2015). Micro-wheels composed of self-assembled tungsten oxide nanorods for highly sensitive detection of low level toxic chlorine gas. *RSC Adv.* 5: 25204–25207, Vietnam.

[13] Sharma, S., Madou, M. (2012). A new approach to gas sensing with nanotechnology. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 370: 2448–2473.

[14] Khai, T.V., Thu, L.V., Ha, L.T.T., Thanh, V.M., Lam, T.D. (2018) Structural, optical and gas sensing properties of vertically well-aligned ZnO nanowires grown on graphene/Si substrate by thermal evaporation method. *Mater. Charact.* 141: 296–317, Vietnam.

[15] Hübner, M., Simion, C.E., Haensch, A., Barsan, N., Weimar, U. (2010). CO sensing mechanism with WO₃ based gas sensors. *Sensors Actuators B Chem.* 151: 103–106. *P.V.Tong et al/* No.21_Jun 2021|p.22-29