



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0034977

(51)^{2020.01} H01L 29/06; H01L 21/00

(13) B

(21) 1-2020-02618

(22) 08/05/2020

(45) 27/03/2023 420

(43) 27/07/2020 388ASC

(73) 1. TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI (VN)

Số 1, Đại Cồ Việt, quận Hai Bà Trưng, thành phố Hà Nội

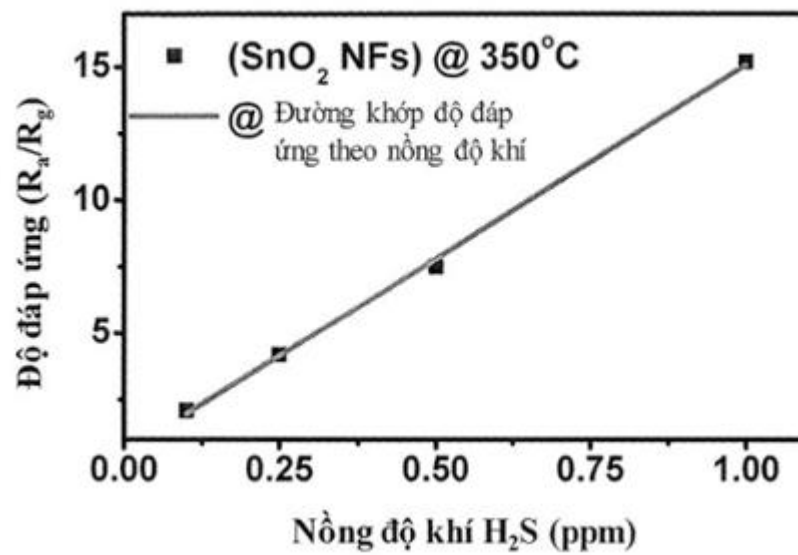
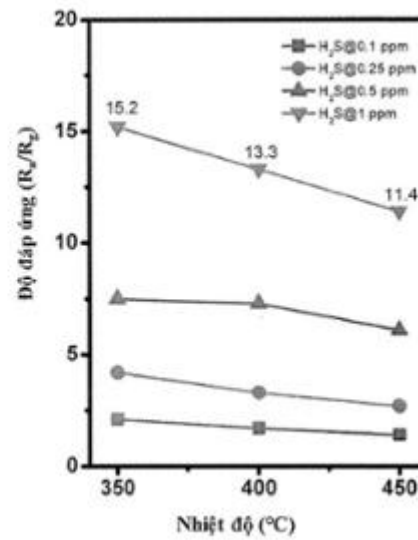
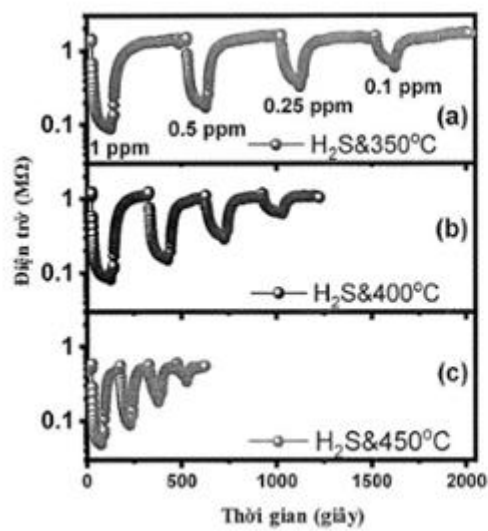
2. VIỆN ĐÀO TẠO QUỐC TẾ VỀ KHOA HỌC VẬT LIỆU (ITIMS) (VN)

Tòa nhà ITIMS - Trường ĐHBK Hà Nội, số 01, Đại Cồ Việt, Hà Nội

(72) Chủ Mạnh Hưng (VN); Nguyễn Văn Toán (VN); Nguyễn Văn Hiếu (VN); Nguyễn Đức Hòa (VN); Nguyễn Văn Duy (VN).

(54) QUY TRÌNH CHẾ TẠO CẢM BIẾN KHÍ TRÊN CƠ SỞ SỢI NANO SnO_2 XỐP ĐỂ PHÁT HIỆN KHÍ H_2S NỒNG ĐỘ SIÊU THẤP BẰNG KỸ THUẬT PHUN TĨNH ĐIỆN

(57) Sáng chế đề xuất quy trình chế tạo cảm biến khí trên cơ sở sợi nano SnO_2 xốp để phát hiện khí H_2S nồng độ siêu thấp bằng kỹ thuật phun tĩnh điện, trong đó mạng lưới sợi nano SnO_2 xốp được tạo ra trên mặt phẳng đế silic ôxit (1), bao gồm các thành phần như điện cực Cr/Pt (2) (3). Vật liệu nhạy khí là mạng lưới sợi nano SnO_2 xốp được phun trực tiếp sau khi chế tạo dung dịch nano SnO_2 lên trên điện cực tạo sợi nano SnO_2 xốp. Giải pháp theo sáng chế này khác biệt ở chỗ, chỉ cần một công đoạn chế tạo dung dịch rồi phun điện phân trực tiếp tạo màng nano SnO_2 xốp là thành công trong việc chế tạo được cảm biến đo khí độc tới nồng độ 0,1 ppm khí H_2S . Sáng chế có tiềm năng ứng dụng rất lớn với sự cảnh báo sự gây ô nhiễm môi trường liên quan trực tiếp tới sức khỏe con người.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến việc chế tạo cảm biến khí dựa trên công nghệ phun tĩnh điện trực tiếp sợi nano ô xít thiếc xoắn (SnO_2 nanofiber – SnO_2 NFs) lên bề mặt cảm biến. Quy trình chế tạo đơn giản, tiết kiệm chi phí và cảm biến khí chế tạo có khả năng phát hiện được khí độc H_2S với nồng độ siêu thấp dưới một phần triệu (parts per million - ppm), thời gian đáp ứng và hồi phục nhanh. Các quy trình công nghệ chế tạo linh kiện cảm biến sử dụng trong sáng chế này cũng được đề cập.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cảm biến khí đóng một vai trò quan trọng trong các ứng dụng thực tế trong cuộc sống. Trong vài thập kỷ qua, cảm biến khí ngày càng trở nên quan trọng trong các lĩnh vực khác nhau như phát hiện hư hỏng của thực phẩm, sức khỏe con người và giám sát ô nhiễm môi trường cũng như chất lượng không khí. Vấn đề này được đông đảo các nhà khoa học trên thế giới tập trung nghiên cứu và có rất nhiều công bố liên quan đến vấn đề này. Trên tạp chí “Chemical Reviews”, số 119 – 2019, trang 5298 – 5415, tập thể tác giả J. Xue và cộng sự công bố, “Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications”. Bài báo tổng quan về phương pháp chế tạo, vật liệu chế tạo và những ứng dụng trên cơ sở của phương pháp phun tĩnh điện của vật liệu nano xoắn. Qua bài báo này chúng ta nhận thấy tác giả đã nêu ra nguyên lý hoạt động của phương pháp phun tĩnh điện: kéo sợi từ dung dịch polyme đến bộ thu sợi thông qua lực tĩnh điện (điện trường). Qua bài tổng quan này ta thấy vật liệu nano xoắn dựa trên cơ sở điện phân trực tiếp có rất nhiều tiềm năng và ứng dụng trong cuộc sống. Trên tạp chí “ACS Applied Nano Materials, Vol. 2, 2019, tác giả Luiza A. Mercante và cộng sự công bố bài báo tổng quan, “Electrospun Ceramic Nanofibers and Hybrid-Nanofiber Composites for Gas Sensing”. Bài báo tập trung nêu lên những ứng dụng trên cơ sở phương pháp phun tĩnh điện trực tiếp của vật liệu gốm và vật liệu tổng hợp lai có cấu trúc nano xoắn nhằm ứng dụng cho cảm biến khí. Bài báo tổng quan về các phương pháp chế tạo vật liệu, các loại vật liệu lai có cấu trúc nano xoắn trên cơ sở các loại cảm biến khác nhau và khả năng ứng dụng của chúng trong thực tiễn. Nghiên cứu này đã chỉ ra rằng, có rất nhiều loại vật liệu nano xoắn khác nhau như SnO_2 ,

WO₃, TiO₂... dùng làm cảm biến đo khí và các vật liệu này có thể được chế tạo từ nhiều phương pháp chế tạo khác nhau, v.v. Tuy nhiên, phương pháp phun tĩnh điện được cho là đơn giản và hiệu quả cao. Nhóm tác giả S.S. Kim và cộng sự công bố kết quả trên tạp chí “Journal of the Korean Ceramic Society Vol. 54, No. 5, pp. 366~379, 2017”, với tiêu đề “Electrospun Metal Oxide Composite Nanofibers Gas Sensors”. Bài báo trình bày vào các vấn đề như các tính chất, cơ chế nhạy khí của vật liệu nano xốp hỗn hợp được chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện đối với một số loại khí khác nhau như H₂S, NO₂, CO, H₂, v.v. Qua một số bài báo tổng quan về phương pháp phun tĩnh điện trực tiếp đối với vật liệu nano xốp ta thấy rằng vật liệu nano xốp trên cơ sở phun tĩnh điện rất có nhiều tiềm năng vào trong ứng dụng thực tiễn của cuộc sống và trực tiếp là vấn đề quan trắc và cảnh báo ô nhiễm môi trường. Trong những chất khí gây ô nhiễm và ảnh hưởng đến sức khỏe con người như NO_x, CO, H₂S, v.v. thì ta thấy khí H₂S là nguy hiểm hơn cả.

Như đã biết, khí Hydrogen sulfide (H₂S) là một loại khí ăn mòn, không màu, dễ cháy và cực kỳ nguy hiểm, gây kích ứng mắt, mũi, họng và hệ hô hấp của con người ngay cả ở nồng độ thấp (<10 ppm). Khí này có mặt và được sinh ra rộng rãi trong môi trường tự nhiên như trong khai thác dầu thô, trong sản xuất công nghiệp như trong các nhà máy nghiền bột giấy, chế biến thực phẩm, thuộc da và lò luyện cốc, v.v. Nồng độ khí H₂S rất cao (lên đến 0,5%) cũng có thể được tìm thấy trong các hệ thống bồn tạo khí sinh học nhưng không được khử lưu huỳnh dùng để đun nấu ở các vùng nông thôn ở Việt Nam. Do đó, việc phát hiện H₂S với nồng độ thấp (ở mức một phần triệu (ppm)) là rất quan trọng để cho vấn đề an toàn khi sử dụng an toàn khí sinh học, các quy trình công nghiệp cũng như bảo vệ sức khỏe con người. Sự phát triển của các cảm biến khí để theo dõi khí độc (ví dụ khí H₂S) và các chất gây ô nhiễm môi trường gần đây đã thu hút được sự chú ý đáng kể của các nhà khoa học. Các chất bán dẫn oxit kim loại, như ZnO, SnO₂, In₂O₃, WO₃, TiO₂, NiO và CuO là những vật liệu nhạy tốt để làm cảm biến khí. Trong số các vật liệu này thì vật liệu SnO₂, với mức năng lượng vùng cấm lớn cỡ 3,6 eV ở nhiệt độ phòng và có độ ổn định nhiệt cũng như hóa học cao, là vật liệu cảm biến phù hợp để phát hiện các khí khử và oxy hóa. Cảm biến đo khí H₂S dựa trên cơ sở vật liệu SnO₂ được chế tạo với các cấu trúc khác nhau như màng mỏng, tinh thể nano và cấu trúc nano 1 chiều (1D) bao gồm dây nano, sợi nano và sợi nano xốp. Trong số các vật liệu này, cấu trúc nano 1 chiều dùng cho cảm biến khí hiệu suất cao được ưa chuộng hơn cả vì tỷ lệ bề mặt trên thể tích lớn và có cấu trúc các điện cực đơn giản. Vật liệu nano SnO₂ xốp cho thấy các tính chất nhạy khí hơn cả bởi vì diện tích bề mặt riêng lớn và sự hình thành các hạt nano cũng như các biên hạt làm góp

phần tăng cường tính chất nhạy khí của chúng. Cho đến nay, các báo cáo về cảm biến khí H_2S trên cơ sở phun tĩnh điện trực tiếp các sợi nano SnO_2 xếp lên trên điện cực còn rất ít.

Trên tạp chí, *Sensors Actuators, B Chem.* 157 (2011) 154–161, doi:10.1016/j.snb.2011.03.043, tác giả K.Y. Dong cùng cộng sự công bố bài báo tăng cường tính chất nhạy khí H_2S của vật liệu nano SnO_2 xếp biến tính Pt sử dụng trên lò vi nhiệt. Qua báo cáo, ta nhận thấy tác giả đã nghiên cứu các tính chất nhạy khí của vật liệu nano SnO_2 xếp ở nồng độ tương đối cao (4 – 20 ppm) và độ đáp ứng chỉ đạt xấp xỉ 23 lần ở nồng độ 4 ppm khí H_2S , nhiệt độ hoạt động là 300 °C. Tác giả A. Katoch và cộng sự công bố công trình trộn giữa hai loại vật liệu nano xếp CuO/SnO_2 để đo khí H_2S . Tác giả nhận thấy trong khoảng đo từ 10 – 100 ppm khí H_2S khi đo với hạt nano SnO_2 xếp thì độ đáp ứng chỉ trong khoảng từ 19 – 24 lần tại nhiệt độ 300 °C “*J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015, Vol. 15, No. 11, doi:10.1166/jnn.2015.11505”. Nhóm tác giả Z. Lu công bố bài báo phun tĩnh điện vật liệu nano xếp tổng hợp của ZnO-SnO_2 để nâng cao tính nhạy khí H_2S từ nguồn khí khi sử dụng khí SF_6 làm môi trường cách điện và dập hồ quang. Tác giả đo trong môi trường khí H_2S rất cao, đến hàng 100 ppm (từ 0,5 – 100 ppm), tại nồng độ 50 ppm, nhiệt độ là 300 °C thì cảm biến đạt giá trị là 10,49 lần đối với vật liệu nano SnO_2 xếp và đạt 66,23 lần khi hạt nano SnO_2 xếp được biến tính với hạt nano ZnO “*Lu Z, (2018), Front. Chem.* 6:540.doi: 10.3389/fchem.2018.00540”.

Năm 2001, trong sáng chế số WO 01/63094 A1, tác giả đã tổng hợp một số sáng chế để đưa ra các phương pháp và thiết bị phát hiện khí H_2S hình thành trong chất lỏng từ sản phẩm hỗn hợp các khí hydrocarbon. Có hai phương pháp chính là: phân tích khí đầu cân bằng (equilibrium headspace gas analysis) và phân tích khí thấm qua màng (membrane permeation gas analysis) sử dụng các loại cảm biến như cảm biến điện hóa, cảm biến quang học, sử dụng màng lọc hiển thị màu, v.v. Tác giả B.Y. Wei và cộng sự, Hsinchu City (TW), với sáng chế US 2005/0045477 A1, sử dụng phương pháp hóa để tạo dung dịch huyền phù của vật liệu hỗn hợp sợi nano các bon (CNTs) với dung dịch bột thiếc (Sn) sau đó phủ lên một cặp điện cực. Tác giả thay đổi nồng độ vật liệu (CNTs) khác nhau vào trong dung dịch. Tác giả đo được với nhiều loại khí khác nhau như NO_2 , H_2S , CO , CH_4 . Tuy nhiên với khí H_2S , CO , CH_4 thì cho độ đáp ứng không bằng so với khí NO_2 . Năm 2008, Christopher T. Holt, Columbus, OH (US), với sáng chế số US 2008/0006531 A1, về cảm biến H_2S trên nền đế ceramic. Tác giả đã chế tạo cảm biến trên cơ sở cảm biến điện hóa sử dụng vật liệu Molipden (Mo) và Tungsten (W) trộn lẫn với nhau sau đó tạo dạng màng dày phủ lên cặp điện cực trên nền đế ceramic. Độ đáp ứng khí là tỉn hiệu điện trở của màng mỏng khi có

khí H₂S thổi và không thổi. Cảm biến hoạt động tốt, nhưng nhiệt độ làm việc rất cao (trong khoảng 350 ÷ 500 °C), cảm biến cho độ đáp ứng thấp (S = 25%, nhiệt độ 350 °C khi thổi 10 ppm khí H₂S). Với nồng độ 1 ppm khí H₂S tại nhiệt độ 350 °C thì cảm biến cho độ đáp ứng chỉ đạt 0,50 lần. Cảm biến có thể đo được đến nồng độ khí là 50 ppb.

Khi so sánh với cảm biến quang hay các loại cảm biến có sử dụng các kim loại quý làm xúc tác để tăng cường tính chất nhạy khí của vật liệu. Chúng ta thấy cảm biến quang thì giá thành đắt, cồng kềnh. Cảm biến sử dụng kim loại quý như Pt, Pd, Au... làm vật liệu xúc tác thì đó đều là những vật liệu đắt, dẫn đến giá thành chi phí cao. Cảm biến chúng tôi chế tạo sử dụng không sử dụng vật liệu tăng cường tính nhạy khí của vật liệu là loại vật liệu rẻ tiền, giúp cho chi phí cũng như giá thành của cảm biến rẻ hơn.

Năm 2020, tác giả C.M. Hung và cộng sự đã công bố bài báo “Một bước chế tạo sợi nano SnO₂ xốp để phát hiện khí H₂S nồng độ xấp xỉ cỡ một phần triệu” (*One-step fabrication of SnO₂ porous nanofiber gas sensors for sub-ppm H₂S detection*) trên tạp chí Sensors and Actuators A: Physical, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111722>. Chúng tôi sử dụng sợi nano SnO₂ xốp ứng dụng trong cảm biến để có thể đo được 0,1 - 1 ppm khí H₂S. Kết quả tính toán, giới hạn đo của cảm biến với khí H₂S chỉ ra trên Hình 5 cho thấy cảm biến có thể phát hiện được nồng độ khí cỡ 1,6 phần tỷ (ppb). Kết quả cảm biến có độ đáp ứng cao, thời gian đáp ứng nhanh và độ chọn lọc tốt với khí H₂S so với các loại khí khác như CO (200 ppm), H₂ (250 ppm), NH₃ (250 ppm), SO₂ (20 ppm) và khí H₂S (1 ppm) tại nhiệt độ 350 °C. Độ lặp lại của cảm biến khi đo khí H₂S cũng được tác giả khảo sát với 10 chu kỳ đo xung khí liên tục. Qua báo cáo này chúng tôi nhận thấy việc chế tạo trực tiếp cảm biến nano SnO₂ xốp trên cơ sở điện phân trực tiếp lên trên chip cảm biến có các ưu điểm là: (1) giảm các bước trong quá trình chế tạo để tránh sự hình thành các nhiễm bẩn/tạp chất trên cảm biến nano và (2) là khả năng kiểm soát của mật độ hạt nano SnO₂ xốp ở mức thấp trong khi vẫn đảm bảo được tiếp xúc tốt giữa hai điện cực.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình chế tạo cảm biến khí trên cơ sở sợi nano SnO₂ xốp để phát hiện khí H₂S nồng độ siêu thấp bằng kỹ thuật phun tĩnh điện có độ đáp ứng cao với khí H₂S, độ chọn lọc tốt, thời gian đáp ứng nhanh với chỉ một công đoạn chế tạo.

Quy trình chế tạo được đề xuất bao gồm: sử dụng phương pháp hóa để thực hiện trộn dung dịch nguồn đó là hạt nano $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ với một số dung môi thành dung dịch nano SnO_2 , sau đó khuấy trộn trong một thời gian nhất định rồi đưa vào hệ phun tĩnh điện, sợi nano SnO_2 xốp được kéo và hình thành trên điện cực thông qua lực tĩnh điện giữa đầu kim phun và bộ thu mẫu (có gắn điện cực). Cảm biến được đo với các loại khí khác nhau và cho độ đáp ứng tốt nhất với khí H_2S , cảm biến cho độ đáp ứng là 15,2 lần khi đo với 1 ppm khí H_2S tại nhiệt độ 350°C , thời gian đáp ứng của cảm biến là 15 giây. Để đạt được mục đích nêu trên, cảm biến đo khí H_2S theo sáng chế hiện tại bao gồm:

Các cấu trúc cảm biến đo khí H_2S dựa trên màng nhạy khí là các sợi SnO_2 xốp được phun tĩnh điện trực tiếp trên điện cực; các điện cực răng lược này được chế tạo bằng công nghệ vi điện tử truyền thống. Phía trên lớp đế sẽ được phủ một lớp kim loại có tính chất dẫn điện tốt như Cr và Pt. Các kim loại được lắng đọng sẽ phụ thuộc vào yêu cầu của ứng dụng. Sau khi lắng đọng lớp điện cực, sử dụng phương pháp phun tĩnh điện nhằm điện phân trực tiếp dung dịch nano SnO_2 tạo lớp nhạy khí dựa trên nguồn hỗn hợp dung dịch Sn tạo mạng lưới sợi nano SnO_2 xốp trên điện cực răng lược.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình vẽ quy trình chế tạo sợi nano SnO_2 từ các dung dịch khác nhau và phun tĩnh điện trực tiếp lên điện cực răng lược tạo sợi nano SnO_2 xốp, các bước công nghệ chế tạo cảm biến H_2S .

Hình 2 là hình vẽ quy trình chế tạo cặp điện cực răng lược của cảm biến khí H_2S dạng mạng lưới sợi nano SnO_2 xốp và cấu trúc mặt cắt ngang quy trình các bước công nghệ được đề xuất trong sáng chế này.

Hình 3 là ảnh cấu trúc sợi nano SnO_2 xốp.

Hình 4 là hình vẽ đặc trưng nhạy khí H_2S của cảm biến mạng lưới sợi nano SnO_2 xốp trong dải nhiệt độ từ $350 \div 450^\circ\text{C}$, nồng độ khí H_2S khi khảo sát là $0,1 \div 1$ ppm.

Hình 5 là hình vẽ đường khớp độ nhạy theo nồng độ khí H_2S tại nhiệt độ 350°C

Mô tả chi tiết sáng chế

Quy trình chế tạo sợi nano SnO_2 xốp và phun tĩnh điện tạo dung dịch nhạy khí có cấu trúc sợi nano SnO_2 xốp được thể hiện trên Hình 1. Như được thể hiện trên hình 1, cảm

biến đo khí H_2S dựa trên phương pháp phun tĩnh điện nhằm phun dung dịch polyme trực tiếp lên trên điện cực tạo mạng lưới sợi nano SnO_2 xốp. Trên đế silic ô xít sẽ phủ một lớp kim loại có tính chất dẫn điện tốt như Cr và Pt. Sau khi lắng đọng được điện cực, sử dụng hỗn hợp dung dịch sợi nano SnO_2 (từ nguồn bột $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Trước tiên ta cho dung dịch bột $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào trong ethanol và dimethylformamide với tỷ lệ 1 : 1 khuấy trong 2 giờ. Sau đó cho thêm 1 gam dung môi Poly Vinyl Pyrrolidone polymer (PVP) vào trong dung dịch đã khuấy trước đó và khuấy tiếp trong thời gian 24 giờ. Sau khi chế tạo được dung dịch nano SnO_2 ta cho vào xi lanh của hệ phun tĩnh điện, áp nguồn cao áp lên tới 17 kV lên đầu xi lanh bằng thép không gỉ. Dưới tác dụng của điện trường, các dung dịch được phun ra trên đầu kim trực tiếp lên trên các điện cực tạo các sợi nano SnO_2 xốp. Các sợi nano xốp được phun liên tục trong 10 phút. Sau đó các điện cực này được đưa ra ủ trong nhiệt độ 600°C (tốc độ tăng nhiệt từ nhiệt độ phòng lên tới 600°C là $0,5^\circ\text{C/phút}$), thời gian ủ là 3 giờ trong môi trường khí tự nhiên. Với quy trình chế tạo cảm biến như vậy cho ta phát triển được rất nhiều các thể hệ cảm biến khác nhau. Các cảm biến chế tạo được có thể được sử dụng để đo và phát hiện các loại khí độc hại trong môi trường như NO_2 , CO , H_2S và SO_2 ở nồng độ cỡ một phần triệu.

Hình 1 minh họa quy trình chế tạo sợi nano SnO_2 từ các dung dịch khác nhau và phun trực tiếp trên hệ phun tĩnh điện lên điện cực răng lược tạo sợi nano SnO_2 xốp như sau:

Phương án:

(a) Mạng lưới sợi nano SnO_2 được khuấy trộn từ nguồn bột $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và các dung môi ethanol, dimethylformamide và polyvinylpyrrolidone polymer (PVP) lên điện cực bằng phương pháp phun tĩnh điện tạo mạng lưới sợi nano SnO_2 xốp;

(b) Sợi nano SnO_2 xốp chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện sau đó ủ trong nhiệt độ 600°C , thời gian ủ là 3 giờ.

Quy trình chế tạo cảm biến khí trên cơ sở sợi nano SnO_2 xốp để phát hiện khí H_2S nồng độ siêu thấp bằng kỹ thuật phun tĩnh điện được thể hiện trên Hình 1 và Hình 2. Các bước thực hiện như sau:

Bước 1: Sử dụng silic ôxít làm đế;

Bước 2: Phủ lớp nhạy quang (photoresist), lớp photoresist được quay phủ trên máy quay phủ, chiều dày lớp màng $1 \div 1,4 \mu\text{m}$;

Bước 3: Quang khắc mặt nạ để chế tạo điện cực, sử dụng ánh sáng tia cực tím (UV) để chiếu lên mặt nạ, thời gian chiếu sáng $20 \div 20,5$ giây;

Bước 4: Sử dụng dung dịch tẩy rửa (developer) để tẩy bỏ lớp photoresist đã bị phân hủy đi (giống phương pháp rửa ảnh);

Bước 5: Phún xạ catot các lớp để tạo điện cực bao gồm: màng Cr (5 nm) và màng Pt (100 nm);

Bước 6: Dùng hóa chất tẩy bỏ lớp kim loại hy sinh để tạo điện cực Cr/Pt hoàn chỉnh sau khi chế tạo. Khoảng cách giữa 2 thanh của điện cực cạnh nhau thay đổi trong khoảng từ $10 \div 20 \mu\text{m}$;

Bước 7: Điện cực Cr/Pt hoàn chỉnh được gắn trực quay của hệ phun tĩnh điện tạo mạng lưới sợi nano SnO_2 xếp bên trên điện cực bao gồm các bước: Trước tiên ta cho dung dịch bột $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào trong ethanol và dimethylformamide với tỷ lệ 1 : 1 khuấy trong 2 giờ. Sau đó cho thêm 1 gam dung môi Poly Vinyl Pyrrolidone polymer (PVP) vào trong dung dịch đã khuấy trước đó và khuấy tiếp trong thời gian 24 giờ. Sau khi chế tạo được dung dịch nano SnO_2 ta cho vào xi lanh của hệ phun tĩnh điện, áp nguồn cao áp lên tới 17 kV lên đầu xi lanh bằng thép không gỉ. Dưới tác dụng của điện trường, các dung dịch được phun ra trên đầu kim trực tiếp lên trên các điện cực tạo các sợi nano SnO_2 xếp. Các sợi nano xếp được phun liên tục trong 10 phút. Sau đó các điện cực này được đưa ra ủ trong nhiệt độ 600°C (tốc độ tăng nhiệt từ nhiệt độ phòng lên tới 600°C là $0,5^\circ\text{C/phút}$), thời gian ủ là 3 giờ trong môi trường khí tự nhiên.

Hình 2 minh họa mặt cắt ngang của cấu trúc cảm biến trên đế silic ô xít, công nghệ chế tạo như sau:

Phương án:

Hình 2a minh họa mặt cắt ngang của đế silic ô xít;

Hình 2b minh họa mặt cắt ngang của đế silic ô xít được phủ lớp nhạy quang (photoresist), lớp photoresist được quay phủ trên máy quay phủ, chiều dày lớp màng $1 \div 1,4 \mu\text{m}$;

Hình 2c minh họa mặt cắt ngang của việc quang khắc mặt nạ để chế tạo điện cực, sử dụng ánh sáng tia cực tím (UV) để chiếu lên mặt nạ, thời gian chiếu sáng $20 \div 20,5$ giây;

Hình 2d minh họa mặt cắt ngang việc sử dụng dung dịch tẩy rửa (developer) để tẩy bỏ lớp photoresist đã bị phân hủy đi (giống phương pháp rửa ảnh);

Hình 2e minh họa mặt cắt ngang việc phun xạ catot các lớp để tạo điện cực bao gồm: màng Cr (5 nm) và màng Pt (100 nm);

Hình 2f minh họa mặt cắt ngang của điện cực Cr/Pt hoàn chỉnh sau khi chế tạo. Khoảng cách giữa 2 thanh của điện cực cạnh nhau thay đổi trong khoảng từ $10 \div 20 \mu\text{m}$.

Hình 3 ảnh chụp hiển vi độ phân giải cao (SEM) sợi nano SnO_2 xốp:

- (a) Sợi nano SnO_2 trước khi ủ;
- (b) Sợi nano SnO_2 xốp sau khi ủ.

Hình 4 minh họa độ đáp ứng khí H_2S của cảm biến mạng lưới sợi nano SnO_2 xốp đo trong dải nhiệt độ khảo sát là từ $350 \div 450^\circ\text{C}$, nồng độ $0,1 \div 1 \text{ ppm}$ khí H_2S .

Hình 5 minh họa đường khởp độ đáp ứng theo nồng độ khí H_2S tại nhiệt độ 350°C .

Hiệu quả kỹ thuật đạt được

Đây là một sáng chế liên quan trực tiếp đến quy trình chế tạo được cảm biến đo khí độc ảnh hưởng tới sức khỏe con người và cảnh báo sự gây ô nhiễm môi trường. Cảm biến cho phép việc phát hiện nồng độ khí H_2S ở dải nồng độ rất thấp cỡ một phần triệu (ppm). Cảm biến đo khí H_2S được ứng dụng trong lĩnh vực quan trắc cũng như ô nhiễm môi trường. Cảm biến chúng tôi chế tạo được có ưu điểm đó là:

Cảm biến được chế tạo từ trộn hỗn hợp dung dịch rồi phun trực tiếp lên điện cực, dưới tác dụng của điện trường cao tạo mạng lưới sợi nano SnO_2 xốp có thể đáp ứng với các khí thử khác nhau và có độ chọn lọc cao với khí H_2S ;

Cảm biến chế tạo được có thể tích hợp vào thiết bị di động để phát hiện khí H_2S ở nồng độ thấp (0,1 ppm), dự đoán cảm biến có thể đo xuống tới nồng độ cỡ (1,6 ppb) thời gian chỉ trong 15 giây là đáp ứng với khí thử.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình chế tạo cảm biến khí trên cơ sở sợi nano SnO_2 xốp để phát hiện khí H_2S nồng độ siêu thấp bằng kỹ thuật phun tĩnh điện gồm:

bước 1: sử dụng silic ôxít làm đế;

bước 2: phủ lớp nhạy quang (photoresist), lớp photoresist được quay phủ trên máy quay phủ, chiều dày lớp màng $1 \div 1,4 \mu\text{m}$;

bước 3: quang khắc mặt nạ để chế tạo điện cực, sử dụng ánh sáng tia cực tím (UV) để chiếu lên mặt nạ, thời gian chiếu sáng $20 \div 20,5$ giây;

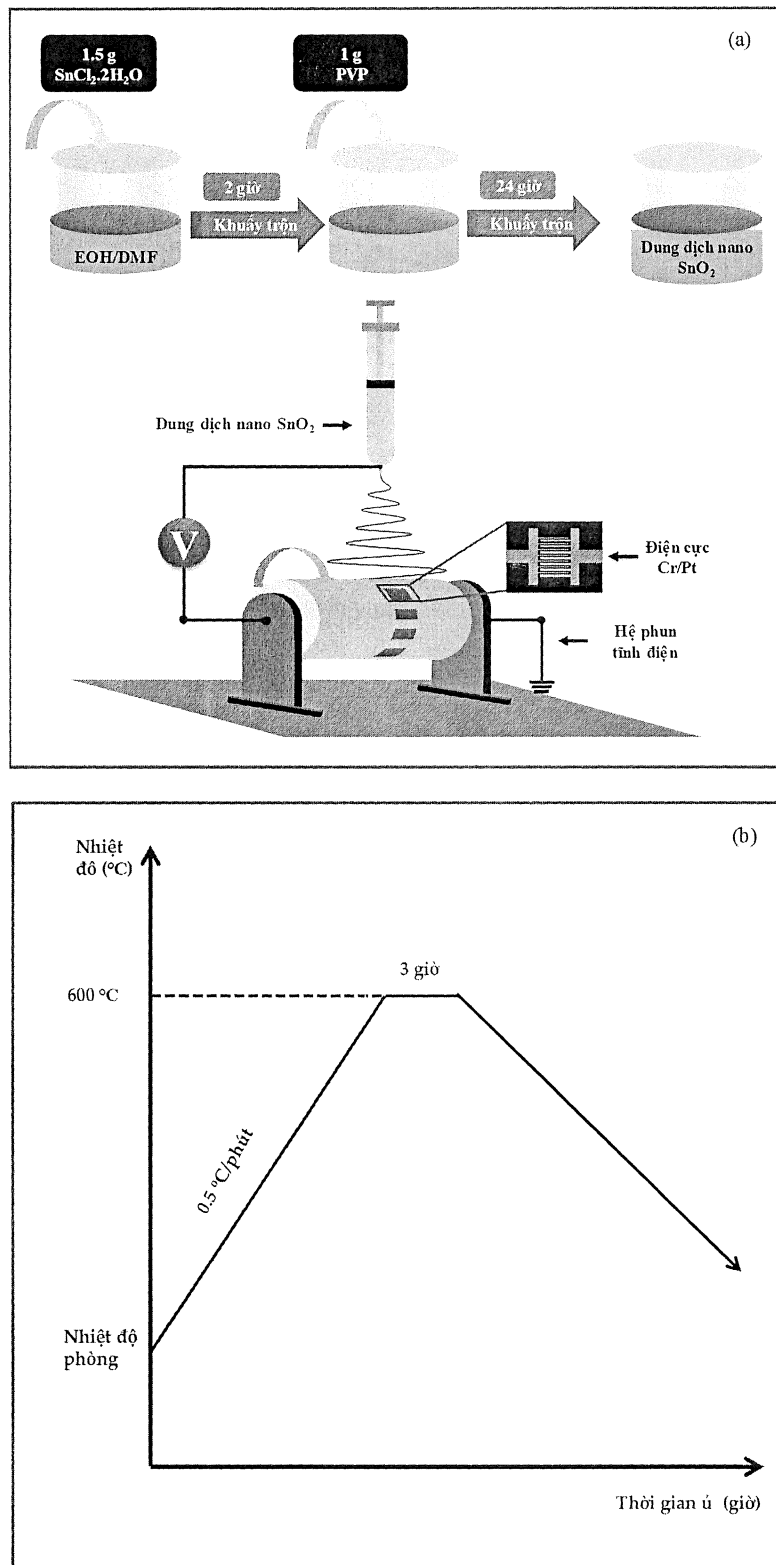
bước 4: sử dụng dung dịch tẩy rửa (developer) để tẩy bỏ lớp photoresist đã bị phân hủy đi;

bước 5: phun xạ catot các lớp để tạo điện cực bao gồm: màng Cr (5 nm) và màng Pt (100 nm);

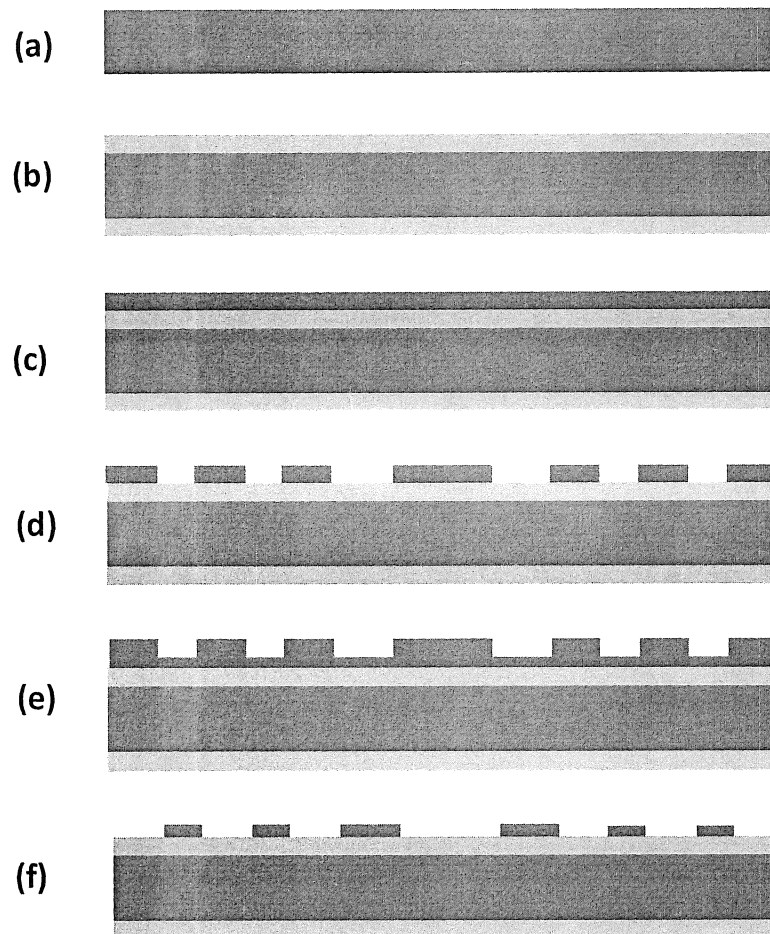
bước 6: dùng hóa chất tẩy bỏ lớp kim loại hy sinh để tạo điện cực Cr/Pt hoàn chỉnh sau khi chế tạo, khoảng cách giữa hai thanh của điện cực cạnh nhau thay đổi trong khoảng từ $10 \div 20 \mu\text{m}$;

bước 7: điện cực Cr/Pt hoàn chỉnh được gắn trực tiếp vào hệ phun tĩnh điện, sau đó thực hiện tạo mạng lưới sợi nano SnO_2 xốp lên trên điện cực bao gồm các bước: trước tiên cho dung dịch bột $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào trong ethanol và dimethylformamide với tỷ lệ 1 : 1 khuấy trong 2 giờ, sau đó cho thêm 1 gam dung môi Poly Vinyl Pyrrolidone polymer (PVP) vào trong dung dịch đã khuấy trước đó và khuấy tiếp trong thời gian 24 giờ, sau khi chế tạo được dung dịch nano SnO_2 ta cho vào xi lanh của hệ phun tĩnh điện, áp nguồn cao áp lên tới 17 kV lên đầu xi lanh bằng thép không gỉ, dưới tác dụng của điện trường, các dung dịch được phun ra trên đầu kim trực tiếp lên trên các điện cực tạo các sợi nano SnO_2 xốp, các sợi nano xốp được phun liên tục trong 10 phút, sau đó các điện cực này được đưa ra ủ trong nhiệt độ 600°C (tốc độ tăng nhiệt từ nhiệt độ phòng lên tới 600°C là $0,5^\circ\text{C/phút}$), thời gian ủ là 03 giờ trong môi trường khí tự nhiên.

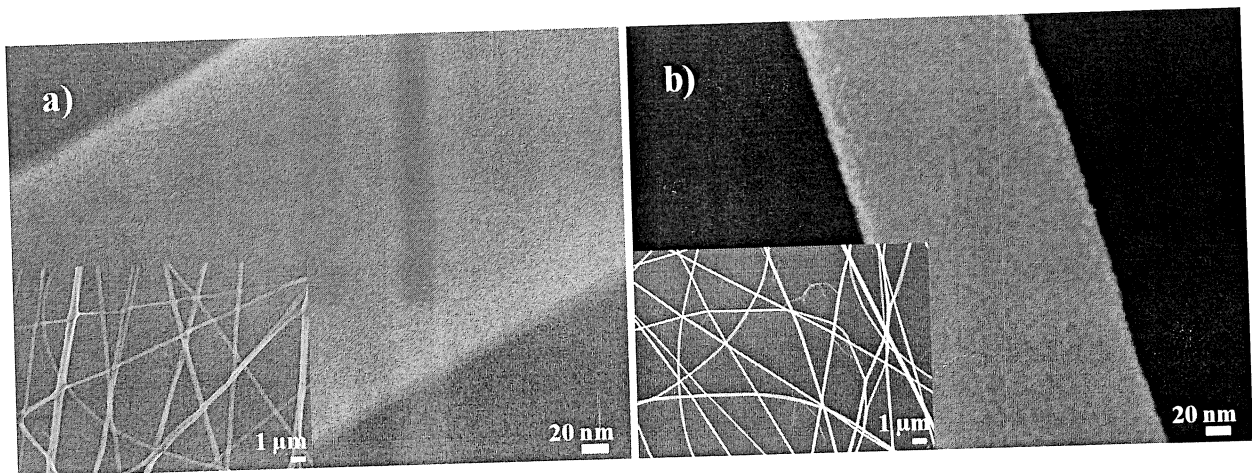
2. Quy trình chế tạo theo điểm 1, trong đó cảm biến được tạo ra trên mặt phẳng đế silic ôxít bao gồm các thành phần như điện cực Cr/Pt (chiều dày trong khoảng $100 \div 115\text{nm}$), vật liệu nhạy khí là mạng lưới sợi nano SnO_2 xốp (SnO_2 fiber – SnO_2 NFs) được phun trực tiếp trên hệ phun tĩnh điện.



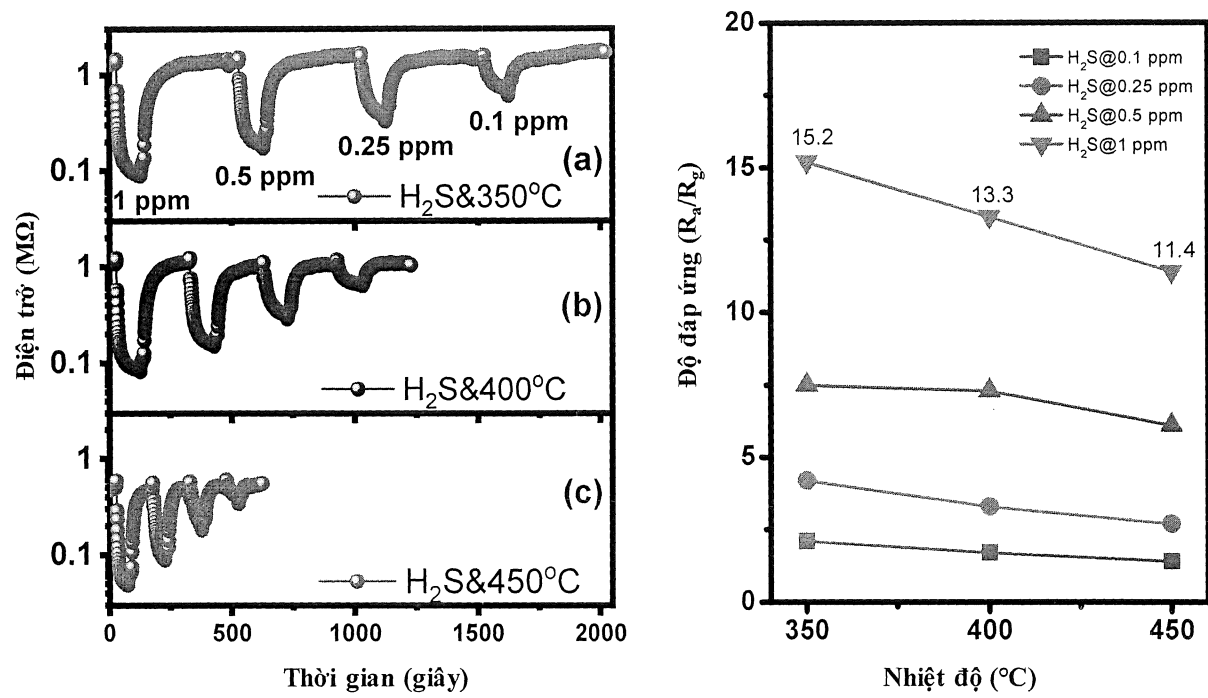
Hình 1



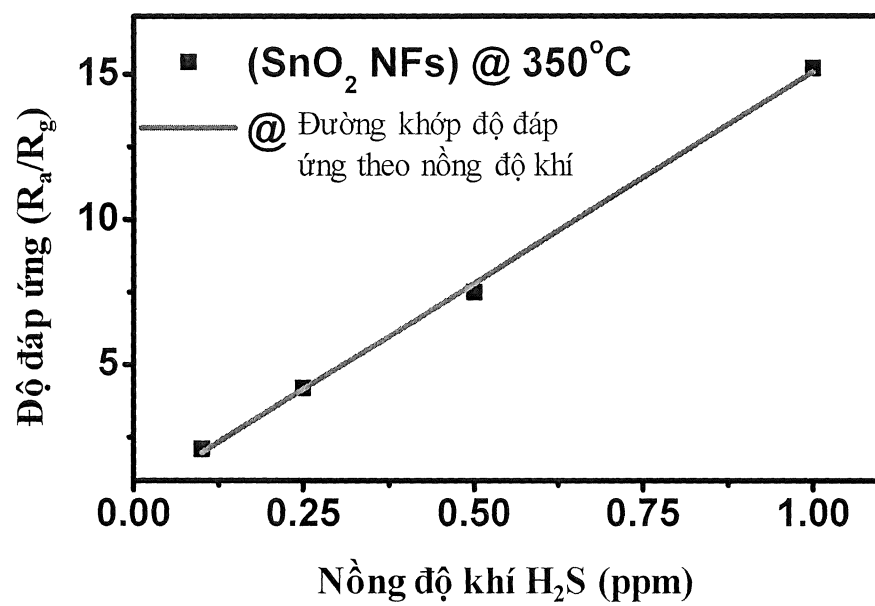
Hình 2



Hình 3



Hình 4



Hình 5