



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0004009

(51) **C23C 16/30; C30B 29/46; C30B 25/00**
2024.01

(13) **Y**

(21) 2-2024-00297

(22) 31/08/2021

(67) 1-2021-05367

(45) 25/03/2025 444

(43) 25/11/2021 404A

(71) Đại học Bách khoa Hà Nội (VN)

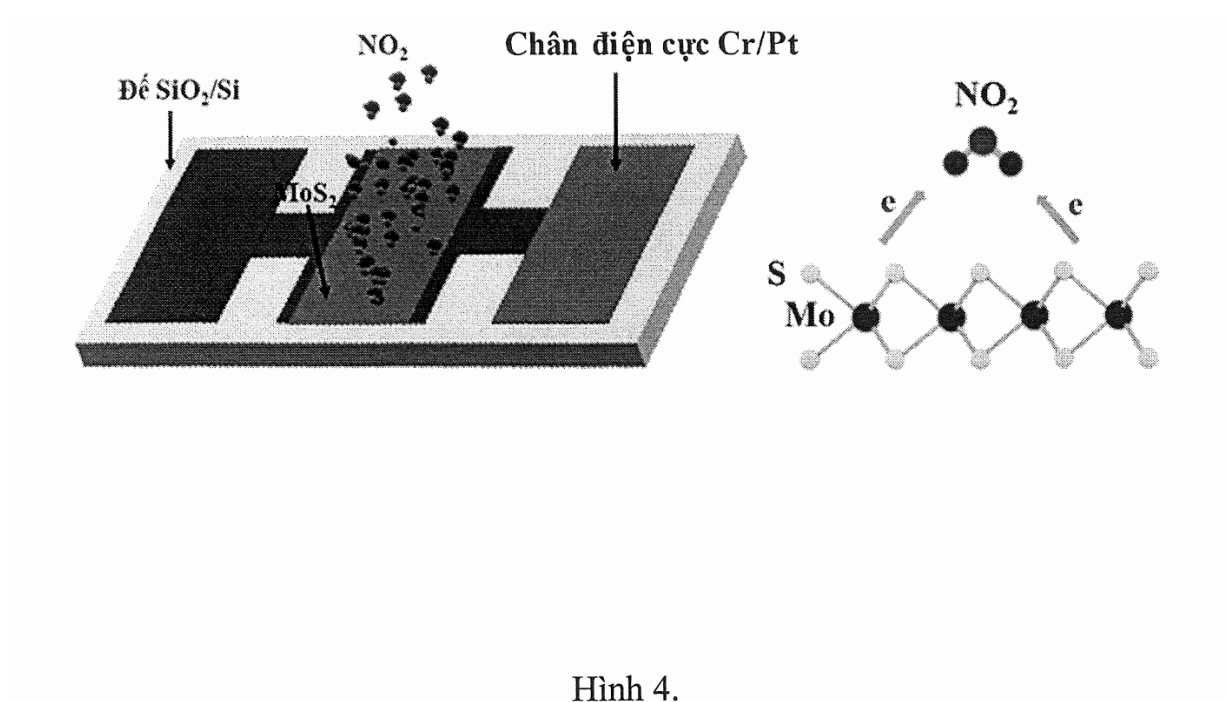
Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

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

(54) **QUY TRÌNH CHẾ TẠO TẤM NANO MOS₂ (MOLIPĐEN (II) SUNFUA) TRỰC TIẾP BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỘNG PHA HỒI HÓA HỌC CHO CẢM BIẾN KHÍ NO₂ Ở NHIỆT ĐỘ PHÒNG**

(21) 2-2024-00297

(57) Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình chế tạo cảm biến khí trên cơ sở tấm nano MoS₂ để phát hiện khí NO₂ nồng độ siêu thấp tại nhiệt độ phòng bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học, trong đó tổ hợp tấm nano MoS₂ được tạo ra trên điện cực Cr/Pt. Vật liệu nhạy khí là tổ hợp tấm nano MoS₂ được mọc trực tiếp trên điện cực bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học bởi tiền chất là bột molyden ôxít (MoO₃) và bột lưu huỳnh (S). Giải pháp theo giải pháp hữu ích này khác biệt ở chỗ, chỉ cần một công đoạn chế tạo là mọc trực tiếp tấm nano MoS₂ là thành công trong việc chế tạo được cảm biến đo khí độc tới nồng độ 0,1 ppm khí NO₂ tại nhiệt độ phòng. Giải pháp hữu ích có tiềm năng ứng dụng rất lớn với sự cảnh báo của khí độc liên quan trực tiếp tới sức khỏe con người.



Hình 4.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến việc chế tạo tổng hợp tấm nano Molipden (II) sunfua (MoS_2) trực tiếp bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học lên trên điện cực Cr/Pt làm cảm biến đo khí NO_2 với nồng độ siêu thấp dưới một phần triệu (parts per million - ppm) tại nhiệt độ phòng.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hiện nay ô nhiễm môi trường gây bởi các loại khí độc như NH_3 , NO_2 , H_2S , SO_2 đang là một trong những vấn đề nóng bỏng được thế giới quan tâm do chúng có thể hủy hoại hệ sinh thái và sức khỏe con người. Với sự phát triển mạnh mẽ của các khu công nghiệp thì các khí thải công nghiệp NO_x là hỗn hợp gồm nhiều loại khí như NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , và N_2O_5 rất ảnh hưởng đến môi trường. Trong đó NO và NO_2 chiếm thành phần chủ yếu, đây là loại khí độc gây ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Theo tổ chức Quản lý An toàn và Sức khỏe Nghề nghiệp (OSHA - Hoa Kỳ), thì nồng độ khí NO và NO_2 cho phép trong môi trường làm việc bảo đảm sức khỏe chỉ ở mức lần lượt là 25 ppm và 5 ppm. Các nghiên cứu gần chỉ ra rằng cảm biến khí sử dụng vật liệu dây nano ô xít kim loại bán dẫn (*metal oxide semiconductor - MOS*) thường có độ nhạy và tính ổn định cao, vì thế đã được các nhà khoa học trong nước nói riêng và trên thế giới nói chung sử dụng để phát triển cảm biến khí, đặc biệt là khí NO_x .

Từ những năm 1990, Akiyama và cộng sự đã phát triển cảm biến khí NO_x trên cơ sở vật liệu WO_3 . Cảm biến loại này nhạy khá tốt với thành phần khí NO và NO_2 ở nồng độ khí là 200 ppm và nhiệt độ làm việc từ $200 \div 300^\circ\text{C}$. Tuy nhiên, độ chọn lọc của cảm biến loại này kém, độ nhạy đối với khí NO_x giảm đáng kể khi đo trong môi trường có mặt các loại khí khác như CO và hydrocarbon. Tamaki và cộng sự đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của kích thước hạt WO_3 đến tính chất nhạy khí NO_x của chúng và chỉ ra rằng, nếu giảm kích thước hạt WO_3 xuống khoảng 25 nm thì chúng sẽ có độ nhạy cao nhất với khí NO_x (NO , NO_2). Cantalini và cộng sự đã thành công trong việc phát triển cảm biến khí WO_3 màng mỏng nano có thể phát hiện khí ở các nồng độ dưới 1 ppm trong môi trường có mặt các loại khí CO và CH_4 . Tuy nhiên, độ nhạy của cảm biến loại này bị suy giảm trong môi

trường có hơi nước và ethanol. Điều đáng chú ý là màng mỏng WO_3 với chiều dày khoảng 150 nm được chế tạo bằng phương pháp phun xạ trong chân không cao, đây là phương pháp thuận tiện cho việc chế tạo hàng loạt trong công nghệ vi điện tử truyền thống. Tuy nhiên các loại vật liệu nano ô xít kim loại bán dẫn thuần và biến tính thì nhiệt độ làm việc của cảm biến đều rất cao. Để chế tạo loại cảm biến khí nói chung và cảm biến đo khí NO_x nói riêng đã được các nhà nghiên cứu trên thế giới quan tâm tập trung nghiên cứu tìm hiểu về công nghệ, vật liệu tiên tiến...

Năm 2004, hai nhà khoa học Konstantin S. Novoselov và Andre K. Geim đã phát hiện ra vật liệu hai chiều graphene bằng cách bóc tách cơ học từ graphite. Việc khám phá ra graphene đã thu hút được rất nhiều sự chú ý bởi vật liệu này có tính dẫn điện, độ dẫn nhiệt tốt, độ linh động điện tử cao $\sim 10.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, tạo ra một cuộc cách mạng về khoa học vật liệu trên toàn thế giới. Mặc dù có nhiều điểm nổi bật nhưng thiếu đi vùng cấm trong cấu trúc điện tử đã làm giới hạn đi những ứng dụng của graphene trong các thiết bị điện tử nano. Do đó, các nhà khoa học đã nỗ lực tạo ra vùng cấm nội tại cho graphene bằng nhiều phương pháp khác nhau nhưng chúng quá phức tạp và làm giảm mạnh độ linh động của điện tử. Với thách thức này việc tìm ra vật liệu khác có thể thay thế graphene là vô cùng cấp thiết.

Trong những năm gần đây, người ta đã phát hiện ra rằng các loại vật kim loại chuyển tiếp dichalcogenides (TMDs), tương tự như graphene là vật liệu hai chiều có cấu trúc dạng lớp đã dành được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học bởi sự tồn tại vùng cấm tự nhiên của chúng. Molipđen (II) sunfua (MoS_2) là một thành viên điển hình của nhóm vật liệu TMDs thể hiện những tính chất cơ học, quang học và điện tử vô cùng độc đáo. Đặc biệt, MoS_2 sở hữu một vùng cấm xiên có bề rộng 1.2 eV khi ở dạng khối và vùng cấm thẳng có bề rộng 1.9 eV khi ở dạng đơn lớp. Năm 2013, tác giả Xinsheng Wang và cộng sự trên tạp chí (J. Am. Chem. Soc., DOI: 10.1021/ja4013485) công bố về việc tổng hợp vảy nano tinh thể MoS_2 bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học. Tác giả Jonathan C. Shaw và cộng sự năm 2014 đã công bố chế tạo thành công đơn lớp Molipđen selen (MoSe_2) bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học (Nano Research, DOI 10.1007/s12274-014-0417-z). Trên tạp chí Adv. Funct. Mater năm 2014, (DOI: 10.1002/adfm.201401389) nhóm tác giả A. Tarasov đã công bố việc chế tạo thành công 3 lớp MoS_2 kích cỡ trên phiên silc. Tác giả đã sử dụng phương pháp bốc bay bằng chùm điện tử để lắng đọng tạo lớp màng mỏng Molipđen (Mo) và sau đó đưa trực tiếp vào lò nhiệt để sun phua hóa lớp Mo trực tiếp tạo màng MoS_2 . Tác giả đã chứng minh việc tạo ra đơn lớp, 3 lớp MoS_2 bằng các phương pháp

phân tích chuyên dụng để chứng tỏ là đã chế tạo thành công đơn lớp, 3 lớp bằng cách là điều chỉnh tốc độ và thời gian bay bao vật liệu Mo. Vì vậy, vật liệu MoS₂ được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: Transistor, cảm biến khí, năng lượng, thiết bị điện tử, quang điện tử, sản xuất hydro... Hiện nay có rất nhiều phương pháp để tổng hợp vật liệu MoS₂ như: bóc tách cơ học, thủy nhiệt, phún xạ, lắng đọng hóa học pha hơi (CVD). Tuy nhiên, phương pháp CVD tỏ ra có nhiều ưu điểm hơn các phương pháp khác khi tổng hợp được vật liệu hai chiều MoS₂ với diện tích lớn, độ đồng đều và chất lượng cao. Tác giả Hai Li và cộng sự trong một công bố năm 2012 trên tạp chí Small (DOI: 10.1002/sml.201101016) về việc chế tạo màng mỏng MoS₂ đơn và đa lớp dưới dạng transistor hiệu ứng trường để đo khí NO tại nhiệt độ phòng. Tác giả đã sử dụng phương pháp bóc tách cơ học từ vật liệu khối nguồn có sẵn để chế tạo và đo khí NO từ nồng độ 0,3 đến 2 ppm. Tuy nhiên, với việc bóc tách cơ học này thì chỉ đơn thuần là nghiên cứu cơ bản và làm đơn chiếc, độ đồng đều của phương pháp là không cao. Năm 2019, tác giả S. R. Gottam và cộng sự đã công bố bài báo về việc tổng hợp và chế tạo vật liệu màng mỏng MoS₂ có cấu trúc nano làm lớp đệm ứng dụng trong cảm biến khí (Applied Physics A (2019), doi.org/10.1007/s00339-019-2916-y). Tác giả đã tập trung vào việc chế tạo màng mỏng nano MoS₂ từ phương pháp hóa, sao đó đo khí H₂ và các khí NO₂, NH₃, CO ở các nhiệt độ khác nhau. Tại nhiệt độ phòng thì cảm biến chỉ có hiệu ứng với khí H₂ và khí NH₃, các khí NO₂ và CO không có hiệu ứng. Tại nhiệt độ 70 °C và 200 °C thì độ đáp ứng của khí NO₂ và CO cũng rất là thấp, cảm biến cho độ đáp ứng tốt nhất với khí H₂. Mặc dù đã có những báo cáo về việc tổng hợp MoS₂ bằng phương pháp CVD được công bố tuy nhiên, mỗi báo cáo này đều có những thông số chế tạo cụ thể khác nhau. Năm 2015, nhóm tác giả Byungjin Cho tại Viện nghiên cứu Hàn Quốc về khoa học vật liệu cùng các cộng sự của mình đã công bố về phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học để chế tạo lớp màng mỏng MoS₂ ứng dụng trong cảm biến đo khí NO₂ và NH₃ (SCIENTIFIC REPORTS|5:8052|DOI: 10.1038/srep08052). Kết quả đo nhạy khí NO₂ từ nồng độ 1,5 đến 50 ppm, tại điều kiện nhiệt độ 100 °C thì cảm biến cho độ đáp ứng kém hơn so với đo tại nhiệt độ phòng. Cảm biến cho độ đáp ứng tại nhiệt phòng ở nồng độ 20 ppm là cao nhất, đạt 27% và sau đó cảm biến suy hao khi tăng nồng độ khí lên. Đối với khí NH₃ thì cảm biến cho độ đáp ứng là gần như không đáng kể. Để tăng cường tính chất nhạy khí của vật liệu MoS₂, một số tác giả đã biến tính vật liệu MoS₂ với một số loại vật liệu khác. Năm 2018 tác giả Kumar và cộng sự trên công bố về việc chế tạo cảm biến NO₂ có hiệu suất cao sử dụng mạng lưới dây nano MoS₂ (Appl. Phys. Lett. 112, doi.org/10.1063/1.5019296). Tác giả đã sử dụng phương

pháp lắng đọng pha hơi hóa học để chế tạo dây nano MoS₂, sau đó đo nhạy với các loại khí khác nhau. Kết quả cảm biến cho độ đáp ứng là 18.1% với nồng độ 5 ppm khí NO₂ tại nhiệt độ 60 °C. Cảm biến cũng có thể đo được tại nhiệt độ phòng, nhưng độ đáp ứng ko cao bằng. Theo tính toán thì cảm biến có thể đo được xuống tới nồng độ 4.6 ppb. Nhóm tác giả Zhou và cộng sự năm 2018 trên tạp chí (Appl. Phys. Lett. 113, doi.org/10.1063/1.5042061) công bố nghiên cứu về việc biến tính vàng (Au) trên vật liệu MoS₂, sau đó dùng ánh sáng tia cực tím (UV) để khảo sát ảnh hưởng của ánh sáng tia cực tím tới độ đáp ứng với khí NO₂. Kết quả chỉ ra, khi không có vàng thì độ đáp ứng là không đáng kể. Khi có hạt nano Au trên vật liệu thì cảm biến cho độ đáp ứng cỡ 10%, chiếu ánh sáng tia cực tím lên trên nền vật liệu MoS₂/Au thì độ đáp ứng tăng lên cỡ 3 lần (30%). Điều này chứng tỏ được khả năng tăng cường độ đáp ứng với khí NO₂ cả cảm biến MoS₂/Au khi có sự tác động của ánh sáng tia cực tím. Năm 2019 tác giả X. Xin và cộng sự trên tạp chí ACS Appl. Mater. Interfaces 11, (DOI: 10.1021/acsami.8b20984 2019) công bố về tăng cường tính chất nhạy khí NO₂ của vật liệu MoS₂ biến tính bề mặt với chấm lượng tử của sunfua chì (II) (PbS). Tác giả sử dụng phương pháp hóa học tiến hành chế tạo vật liệu MoS₂. Sau khi chế tạo xong, thêm các vật liệu Pb(NO₃)₂ và Na₂S·9H₂O trộn lẫn với vật liệu MoS₂ tiến hành thủy nhiệt. Tiến hành nhỏ phủ lên điện cực, sau đó cấp nguồn một chiều 3,5V trong nhiệt độ phòng với thời gian là 24 giờ để ổn định cảm biến. Kết quả đo đặc tính nhạy khí NO₂ trong dải nồng độ từ 5 ÷ 400 ppm của vật liệu MoS₂/PbS khi có và không có sunfua chì (II). Vật liệu MoS₂ khi không biến tính PbS thì độ đáp ứng gần như là không có. Khi có biến tính MoS₂/PbS thì độ đáp ứng đạt xấp xỉ 30% khi thổi nồng độ là 400 ppm khí NO₂.

Vấn đề được đặt ra là các thông số chế tạo ảnh hưởng như thế nào đến hình thái cấu trúc và tính chất của vật liệu hai chiều MoS₂ bằng phương pháp CVD. Theo tìm hiểu của tác giả về lĩnh vực nghiên cứu này ở Việt Nam, hầu như không thấy nhóm nào có những báo cáo cụ thể liên quan đến thực nghiệm chế tạo vật liệu bằng phương pháp CVD. Việc tìm ra được thông số tối ưu đối với điều kiện thực nghiệm và khả năng ứng dụng sau này của vật liệu ở trong nước là rất quan trọng. Thêm vào đó, vật liệu này cũng được biết đến như là vật liệu có khả năng ứng dụng trong cảm biến có công suất tiêu thụ thấp và vì thế các loại cảm biến này có thể dễ dàng được tích hợp vào các thiết bị điện tử cầm tay, di động trong tương lai. Tuy nhiên các phương pháp chế tạo cảm biến dựa trên điện cực này vẫn nhiều phức tạp, như phải bóc tách vật liệu được chế tạo ra sau đó lắng đọng trên điện cực. Phương pháp lắng đọng vật liệu trực tiếp trên cảm biến (on-chip) đơn giản hơn, cho độ ổn định cảm biến tốt hơn. Tuy nhiên, chế tạo vật liệu MoS₂ on chip vẫn chưa được

nghiên cứu nhiều. Do đó, trong giải pháp hữu ích này chúng tôi tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của các thông số chế tạo đến đến hình thái cấu trúc và tính chất của vật liệu hai chiều MoS_2 bằng phương pháp CVD nhằm đưa ra các giá trị thông số chế tạo tối ưu nhất từ đó bước đầu nghiên cứu ứng dụng của vật liệu trong cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ thấp.

Đã có rất nhiều sáng chế đề cập đến việc chế tạo vật liệu, phương pháp chế tạo ứng dụng cho cảm biến khí. Tác giả B.Y. Wei và cộng sự, Hsinchu City (TW), với sáng chế US 2005/0045477 A1, sử dụng phương pháp hóa để 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 . Theo sáng chế số US 8,683,672 B2 về việc sử dụng vật liệu Cacbon nano tube (carbon nanotubes - SWNTs) biến tính bề mặt với kim loại quý để đo các loại khí khác nhau như H_2S , H_2 , NO_2 , CH_4 ... Tuy nhiên, việc đo tại nhiệt độ phòng thì loại cảm biến này cho độ đáp ứng cũng không cao và cho đáp ứng tốt với khí H_2 và NH_3 , đối với NO_2 thì độ đáp ứng là không có. Sáng chế số US 2016/0041116 A1 đã sử dụng vật liệu hỗn hợp của các loại vật liệu kim loại bán dẫn khác nhau như trộn lẫn sợi nano, hạt nano, hạt micro để tạo thành hỗn hợp các vật liệu nano để ứng dụng đo khí các loại như NH_3 , H_2S , NO , CO ... Cảm biến trên cơ sở hỗn hợp vật liệu nano ô xít kim loại bán dẫn này là cho độ đáp ứng cao với các loại khí, độ đáp ứng, hồi phục tốt. Tuy nhiên, với loại hỗn hợp vật liệu nano ô xít kim loại bán dẫn này thì nhiệt độ làm việc của cảm biến thường khá cao, trong khoảng từ $150 \div 400$ °C. Năm 2016, nhóm tác giả K. Zadeh, với phát minh số WO 2016/197181 A1. Tác giả đã công bố phát minh dựa trên nền vật liệu 2 chiều (2D) của các tấm nano thiếc sunfua (SnS_2) để đo nhạy khí NO_2 . Cảm biến cho độ đáp ứng cao, độ chọn lọc khí tốt với một số khí khác nhau như H_2 , CH_4 , CO_2 , NH_2 . Cảm biến có thể đáp ứng tới nồng độ 0,6 ppm. Tuy nhiên, cảm biến hoạt động trong nền nhiệt độ từ $80 \div 160$ °C, dưới 80 °C thì cảm biến không thể đáp ứng được với khí NO_2 . Tác giả J. Kim và cộng sự, của sáng chế US 2017/0276635 A1 nói về phương pháp chế tạo vật liệu MoS_2 trên nền đế dẻo và trong suốt để đo khí VOC, ở đây tác giả tập trung vào đo khí benzen. Ở đây tác giả đã đo khí benzen trong nền vật liệu nhạy là MoS_2 và vật liệu MoS_2 biến tính bề mặt với vật liệu “cobalt tetraphenylporphyrin”. Kết quả chỉ ra rằng cảm biến có và không có biến tính cho độ đáp ứng chênh nhau xấp xỉ 4 lần. Khi cho 7 ppm khí benzen thì cảm biến MoS_2 cho độ đáp ứng đạt 7,1 % và cảm biến MoS_2 biến

tính cho độ đáp ứng đạt 22,3 lần. Tác giả Yu Tong, với số sáng chế số US 2019/0257690 A1 đã sử dụng vật liệu MoS₂ để làm cảm biến quang học. Cảm biến quang học trên cơ sở của cấu trúc nano MoS₂ có cấu trúc kiểu cảm biến hiệu ứng trường (FET). Tế bào quang học dựa trên nền các tấm nano MoS₂ có thể phát hiện được cả cường độ và bước sóng của ánh sáng. Việc sử dụng phương pháp phân tích quang học trong lĩnh vực cảm biến môi trường là phát hiện ra các chất ô nhiễm có hại như NO, SO, NO₂. Với ứng dụng này của vật liệu MoS₂ cho ta thêm các phương pháp phân tích, tuy nhiên phương pháp này chỉ có thể thực hiện ở trong phòng thí nghiệm hiện đại và có máy móc phân tích đắt tiền. Năm 2020, nhóm tác giả Marcelo Lozada với phát minh số US 10,651,490 B2 đã công bố việc chế tạo lớp màng vật liệu trên cơ sở vật liệu graphene với một số loại vật liệu 2 chiều (2D) bao gồm Boron nitrozit (hBN), MoS₂, tung stan sunfit (WS₂) để chế tạo màng lọc khí H₂ trong pin nhiên liệu. Tác giả đã chế tạo màng đơn lớp, đa lớp, kết hợp với nhau. Trên cơ sở công nghệ vi cơ điện tử (MEMS) để chế tạo thành cảm biến H₂ để có thể ứng dụng như tạo nên các tấm màng trong pin nhiên liệu H₂ và trong các ứng dụng làm cảm biến nhằm phát hiện và cảnh báo sự nổ của H₂.

Năm 2020, tác giả C.M. Hung và cộng sự đã công bố bài báo “Điều khiển mọc có kiểm soát của các tấm nano MoS₂ ba lớp định hướng theo chiều dọc cho ứng dụng cảm biến khí NO₂ ở nhiệt độ phòng” (Controlled growth of vertically oriented trilayer MoS₂ nanoflakes for room-temperature NO₂ gas sensor application) trên tạp chí RSC Advances 10 (2020), <https://doi.org/10.1039/D0RA00121J>. Chúng tôi sử dụng tấm nano MoS₂ ứng dụng trong cảm biến để đo khí NO₂ trong dải nồng độ 0,5 ÷ 5 ppm và với các nhiệt độ khác nhau. Độ đáp ứng của cảm biến cho giá trị cao nhất là tại điều kiện nhiệt độ phòng. Với 0,5 ppm khí NO₂, cảm biến chúng tôi chế tạo được cho độ đáp ứng là 20,1 %. Theo kết quả tính toán giới hạn đo của cảm biến với khí NO₂ chỉ ra trên hình 3 cho thấy cảm biến có thể phát hiện được nồng độ khí cỡ 42 phần tỷ (ppb). Kết quả cảm biến có độ đáp ứng cao, thời gian đáp ứng nhanh và độ chọn lọc tốt với khí NO₂ so với các loại khí khác như H₂ (500 ppm), NH₃ (500 ppm), SO₂ (10 ppm) và khí H₂S (10 ppm) tại nhiệt độ phòng. Độ lặp lại của cảm biến khi đo khí NO₂ cũng được tác giả khảo sát với 3 chu kỳ đo xung khí liên tục. Qua báo cáo này chúng tôi nhận thấy việc chế tạo trực tiếp cảm biến tấm nano MoS₂ trên cơ sở lắng đọng pha hơi hóa học trực tiếp lên trên điện cực 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; (2) là khả năng kiểm soát của mật độ tấm nano MoS₂ ở mức thấp trong khi vẫn đảm bảo được tiếp xúc tốt giữa hai điện cực và (3) là cảm biến có thể đo được nồng độ thấp cỡ

0,5 ppm khí NO_2 tại nhiệt độ phòng. Ngoài ra, tác giả Lê Thị Hồng và cộng sự có công bố trên tạp chí (Journal of Science & Technology 138 (2019)) về bài báo “Effect of Hydrothermal Temperature on the Morphology and Structure of Synthesized MoS_2 Nanostructures”. Tác giả nghiên cứu và giới thiệu phương pháp tổng hợp vật liệu bằng phương pháp thủy nhiệt để nghiên cứu về hình thái và cấu trúc của vật liệu nano MoS_2 . Đây là một trong những phương pháp chế tạo vật liệu MoS_2 của nhóm nghiên cứu.

Vì vậy, trong giải pháp hữu ích này chúng tôi đề xuất “Quy trình chế tạo tấm nano MoS_2 trực tiếp bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học cho cảm biến khí NO_2 ở nhiệt độ phòng” có độ đáp ứng cao với khí NO_2 , độ chọn lọc tốt, thời gian đáp ứng nhanh với chỉ một công đoạn chế tạo.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đưa ra “Quy trình chế tạo tấm nano MoS_2 trực tiếp bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học cho cảm biến khí NO_2 ở nhiệt độ phòng”. Quy trình chế tạo là: sử dụng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học để thực hiện bốc bay vật liệu nguồn là bột molyden ôxít (MoO_3) và bột lưu huỳnh (S) làm tiền chất để tạo các tấm nano MoS_2 trực tiếp điện cực rỗng lực. Cảm biến được đo với các loại khí khác nhau và cho độ đáp ứng tốt nhất với khí NO_2 , cảm biến cho độ đáp ứng là 20,1% khi đo với 0,5 ppm khí NO_2 tại nhiệt độ phòng, tuy nhiên thời gian đáp ứng của cảm biến là lớn khoảng 200 giây. Để đạt được mục đích nêu trên, cảm biến đo khí NO_2 theo giải pháp hữu ích hiện tại bao gồm:

Quy trình chế tạo tấm nano MoS_2 trực tiếp lên điện cực rỗng lực Cr/Pt sử dụng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học sử dụng nguồn bột molyden ôxít (MoO_3) và bột lưu huỳnh (S) làm tiền chất, chu trình nhiệt của quá trình lắng đọng pha hơi hóa học tạo tấm nano MoS_2 (Hình 1).

Một cặp điện cực song song (khoảng cách giữa hai thanh điện cực trong khoảng từ $10 \div 20 \mu\text{m}$), cơ chế nhạy khí NO_2 của vật liệu tấm nano MoS_2 (Hình 4);

Các cấu trúc cảm biến đo khí NO_2 dựa trên màng nhạy khí là các tấm nano MoS_2 được mọc trực tiếp trên điện cực Cr/Pt. Sử dụng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học, sử dụng 0,25 gam bột molyden ôxít (MoO_3) và 1 gam bột lưu huỳnh (S) làm tiền chất, nâng dần nhiệt độ lên đến 800°C , tốc độ gia nhiệt là $15^\circ\text{C}/\text{phút}$, thời gian lắng đọng là 30 phút, khí mang là khí Argon.

Mô tả văn tắt hình vẽ

Hình 1 là cơ cấu hệ CVD (a), giản đồ chu trình nhiệt của S (b) và của Mo (c);

Hình 2 là ảnh SEM các mẫu MoS₂ chế tạo với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút (a, b), 10 °C/phút (c, d), 15 °C/phút (e, f);

Hình 3 là đồ thị sự thay đổi điện trở của cảm biến đo khí NO₂ nồng độ khí từ 0,5 ÷ 5 ppm trên cơ sở tấm nano MoS₂ theo thời gian ở nhiệt độ phòng (a), 100 °C (b), 150 °C (c), và đồ thị so sánh độ đáp ứng khí NO₂ theo nồng độ, nhiệt độ khác nhau (d);

Hình 4 là ảnh minh họa của cảm biến trên cơ sở tấm nano MoS₂ đo nhạy khí NO₂.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Như được mô tả trên hình 1, cấu trúc cảm biến đo khí NO₂ dựa trên màng nhạy khí là các tấm nano MoS₂ được mọc trực tiếp trên điện cực Cr/Pt sử dụng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học. Toàn bộ dụng cụ trước khi tiến hành chế tạo vật liệu đều đã được làm sạch. Đế và điện cực Cr/Pt được làm sạch theo quy trình sau: Ngâm đế và điện cực Cr/Pt trong dung dịch acetone, ethanol và nước khử ion lần lượt trong vòng 5 phút để loại bỏ tạp chất hữu cơ và bụi bẩn, sau đó thổi bằng khí khô và sấy trên lò nhiệt. Đối với ống thạch anh và thuyền chứa vật liệu trước khi sử dụng sẽ được rửa sạch rồi đem ngâm hoàn toàn trong dung dịch axit flohydric (HF) 1% để lớp vật liệu bám bên trong ống bị ăn mòn đi, sau đó tráng qua bằng nước sạch rồi rửa lại bằng ethanol và nước khử ion. Dùng khí nén thổi kết hợp với lò nhiệt để làm khô. Điện cực Cr/Pt trước khi cho vào hệ lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) sẽ được che chân nhằm mục đích giúp cho vật liệu chỉ được tạo trên vùng các răng lược, nối các răng lược với nhau mà không phủ lên trên bề mặt chân điện cực. Với quy trình chế tạo cảm biến như vậy cho ta phát triển được rất nhiều các thế 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 NO₂, CO, H₂S và SO₂ ở nồng độ cỡ một phần triệu.

Hình 1 minh họa phương pháp quy trình chế tạo tấm nano MoS₂ từ nguồn bột lưu huỳnh (S) và bột molyden ôxít (MoO₃) trực tiếp lên trên điện cực răng lược Cr/Pt tạo tấm nano MoS₂ như sau:

Phương án:

(a) Tầm nano MoS₂ được mọc trực tiếp trên điện cực Cr/Pt trong hệ lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) bởi 1 gam nguồn bột lưu huỳnh (S) và 0,25 gam bột molyden ôxít (MoO₃) với đế điện cực Cr/Pt được đặt tại trung tâm của mỗi vùng nhiệt độ tương ứng như hình 1a;

(b) Bơm và rút khí Argon trong thời gian 15 phút để làm sạch bên trong lò nhiệt;

(c) Từ nhiệt độ phòng với tốc độ gia nhiệt 15 °C/phút lên đạt nhiệt độ 150 °C, phản ứng hóa hơi bốc bay bột nguồn lưu huỳnh (S) là 30 phút tại nhiệt độ 150 °C, và kết thúc thì để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng;

(d) Từ nhiệt độ phòng với tốc độ gia nhiệt 15 °C/phút lên đạt nhiệt độ 800 °C, phản ứng hóa hơi bốc bay bột nguồn bột molyden ôxít (MoO₃) là 30 phút tại nhiệt độ 800 °C, và kết thúc thì để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng rồi lấy mẫu ra.

Hình 2 ảnh chụp hiển vi độ phân giải cao (SEM) tầm nano MoS₂: trong các điều kiện tốc độ gia nhiệt khác nhau (a-b): 5 °C/phút, (c, d): 10 °C/phút, và (e, f): 15 °C/phút.

Hình 3 minh họa sự thay đổi điện trở của cảm biến đo khí NO₂ nồng độ khí từ 0,5 ÷ 5 ppm trên cơ sở tầm nano MoS₂ theo thời gian ở nhiệt độ phòng (a), 100 °C (b), 150 °C (c), và đồ thị so sánh độ đáp ứng khí NO₂ theo nồng độ, nhiệt độ khác nhau (d).

Hình 4 minh họa của cảm biến trên cơ sở tầm nano MoS₂ đo nhạy khí NO₂.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Quy trình chế tạo của giải pháp hữu ích “Quy trình chế tạo tầm nano MoS₂ trực tiếp bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học cho cảm biến khí NO₂ ở nhiệt độ phòng” được thể hiện trên Hình 1. Các dụng cụ trước khi tiến hành chế tạo vật liệu đều phải được làm sạch. Ngâm đế và điện cực Cr/Pt trong dung dịch acetone, ethanol và nước khử ion lần lượt trong vòng 5 phút để loại bỏ tạp chất hữu cơ và bụi bẩn, sau đó thổi bằng khí khô và sấy trên lò nhiệt. Đối với ống thạch anh và thuyền chứa vật liệu trước khi sử dụng sẽ được rửa sạch rồi đem ngâm hoàn toàn trong dung dịch axit flohydric (HF) 1% để lớp vật liệu bám bên trong ống bị ăn mòn đi, sau đó tráng qua bằng nước sạch rồi rửa lại bằng ethanol và nước khử ion. Dùng khí nén thổi kết hợp với lò nhiệt để làm khô. Điện cực Cr/Pt trước khi cho vào hệ lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) sẽ được che chân nhằm mục đích giúp cho vật liệu chỉ được tạo trên vùng các răng lược, nối các răng lược với nhau mà không phủ lên trên bề mặt chân điện cực. Quy trình chế tạo vật liệu tầm nano MoS₂ bằng phương

pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) từ bột lưu huỳnh (S) và bột molyden ôxít (MoO_3) bao gồm các bước sau:

Bước 1: Cho 1 gam nguồn bột lưu huỳnh (S) vào thuyền gốm và 0,25 gam bột molyden ôxít (MoO_3) với đế điện cực Cr/Pt vào thuyền gốm. Mỗi thuyền vật liệu này được đặt tại trung tâm lò có 2 vùng nhiệt độ;

Bước 2: Bơm và hút khí Argon trong thời gian 15 phút để làm sạch bên trong lò nhiệt;

Bước 3: Từ nhiệt độ phòng với tốc độ gia nhiệt $15\text{ }^\circ\text{C/phút}$ lên đạt nhiệt độ $150\text{ }^\circ\text{C}$, tạo phản ứng hóa hơi bốc bay bột nguồn lưu huỳnh (S), thời gian bốc bay 30 phút tại nhiệt độ $150\text{ }^\circ\text{C}$, và kết thúc thì để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng;

Bước 4: Từ nhiệt độ phòng với tốc độ gia nhiệt $15\text{ }^\circ\text{C/phút}$ lên đạt nhiệt độ $800\text{ }^\circ\text{C}$, tạo phản ứng hóa hơi bốc bay bột nguồn bột molyden ôxít (MoO_3), thời gian bốc bay 30 phút tại nhiệt độ $800\text{ }^\circ\text{C}$, và kết thúc thì để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng rồi lấy mẫu ra.

Hiệu quả kỹ thuật đạt được

Đây là một giải pháp hữu ích 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 NO_2 ở dải nồng độ rất thấp cỡ một phần triệu (ppm) tại điều kiện nhiệt độ phòng. Cảm biến đo khí NO_2 được ứng dụng trong lĩnh vực kiểm tra khí độc hại tới sức khỏe con người, cũng như sự ô nhiễm môi trường. Cảm biến chúng tôi chế tạo được có ưu điểm đó là:

Cảm biến được chế tạo dựa trên cơ sở phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học trực tiếp lên điện cực. Dưới sự bay hơi của vật liệu trong điều kiện áp suất thấp, nhiệt độ cao đã tạo nên các tấm nano MoS_2 có thể đáp ứng với các khí thử khác nhau và có độ chọn lọc cao với khí NO_2 tại điều kiện nhiệt độ phòng;

Cảm biến chế tạo được có thể tích hợp vào thiết bị di động để phát hiện khí NO_2 ở nồng độ thấp cỡ đến 0,5 ppm;

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình chế tạo tấm nano MoS_2 trực tiếp bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học cho cảm biến khí NO_2 ở nhiệt độ phòng gồm:

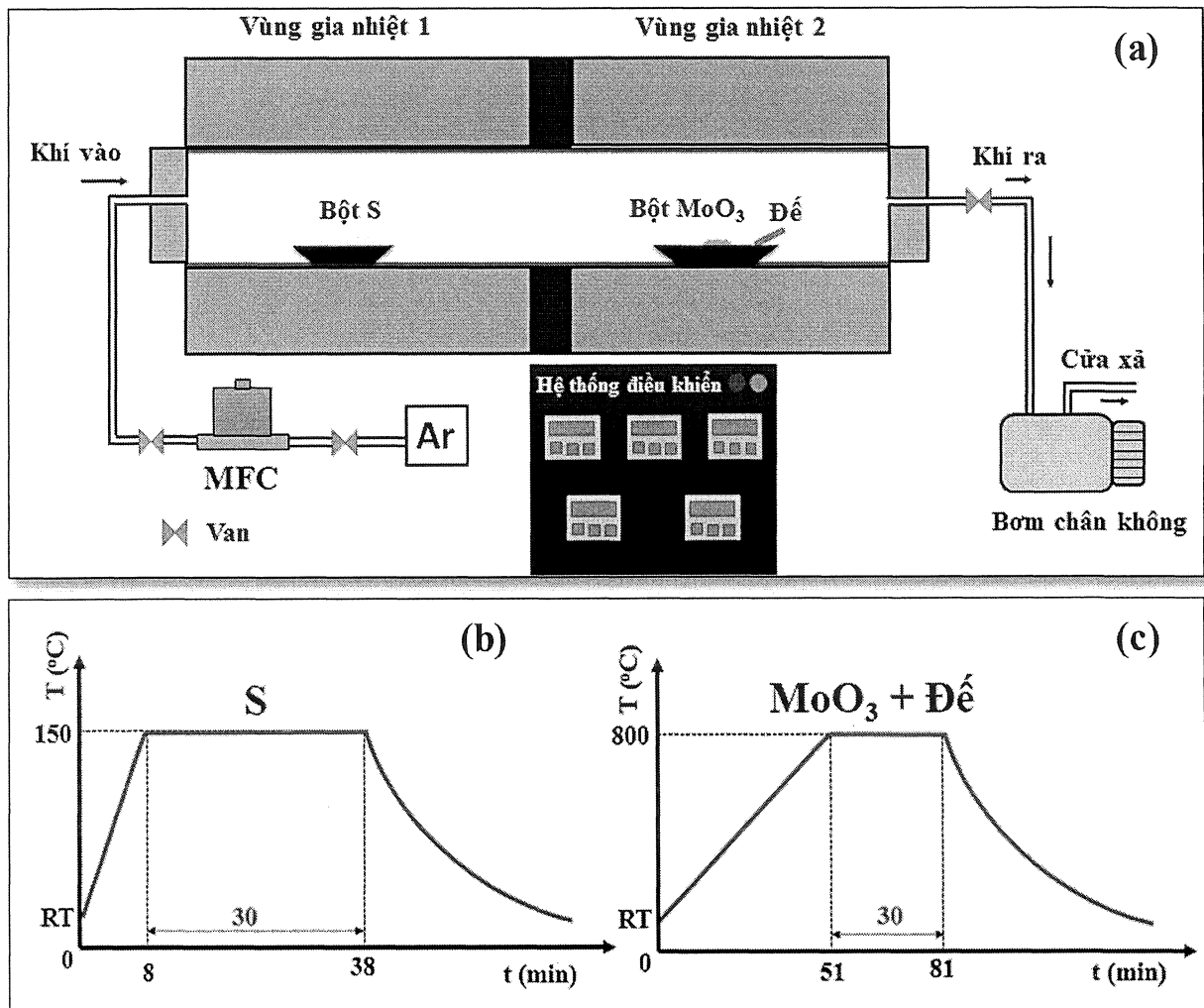
bước 1: cho 1 gam nguồn bột lưu huỳnh (S) vào thuyền gốm và 0,25 gam bột molypden ôxít (MoO_3) với đế điện cực Cr/Pt vào thuyền gốm, mỗi thuyền vật liệu này được đặt tại trung tâm lò có 2 vùng nhiệt độ;

bước 2: bơm và hút khí Argon trong thời gian 15 phút để làm sạch bên trong lò nhiệt;

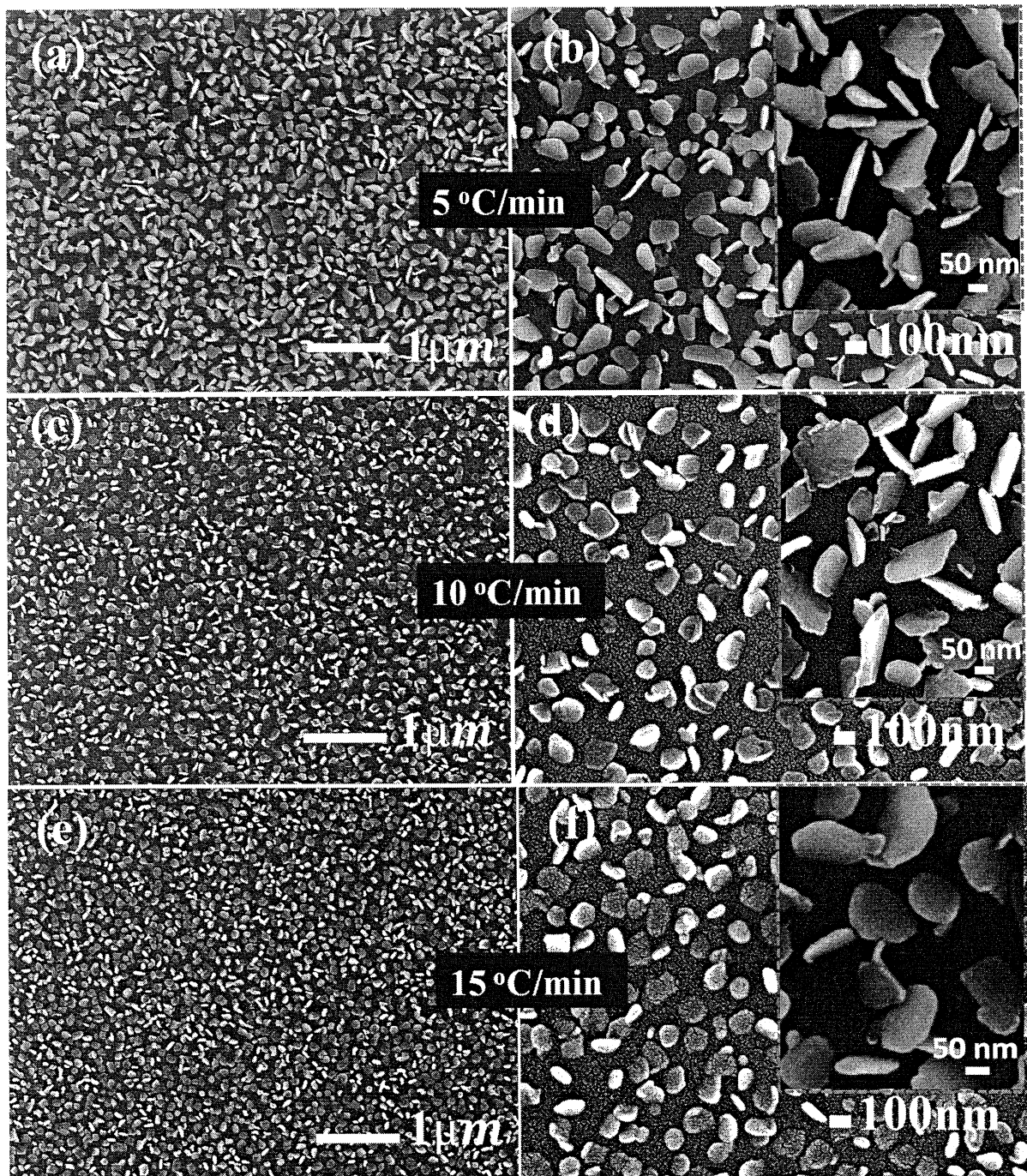
bước 3: từ nhiệt độ phòng với tốc độ gia nhiệt $15^\circ\text{C}/\text{phút}$ lên đạt nhiệt độ 150°C , tạo phản ứng hóa hơi bốc bay bột nguồn lưu huỳnh (S), thời gian bốc bay 30 phút tại nhiệt độ 150°C , và kết thúc thì để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng;

bước 4: từ nhiệt độ phòng với tốc độ gia nhiệt $15^\circ\text{C}/\text{phút}$ lên đạt nhiệt độ 800°C , tạo phản ứng hóa hơi bốc bay bột nguồn bột molypden ôxít (MoO_3), thời gian bốc bay 30 phút tại nhiệt độ 800°C , và kết thúc thì để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng rồi lấy mẫu ra.

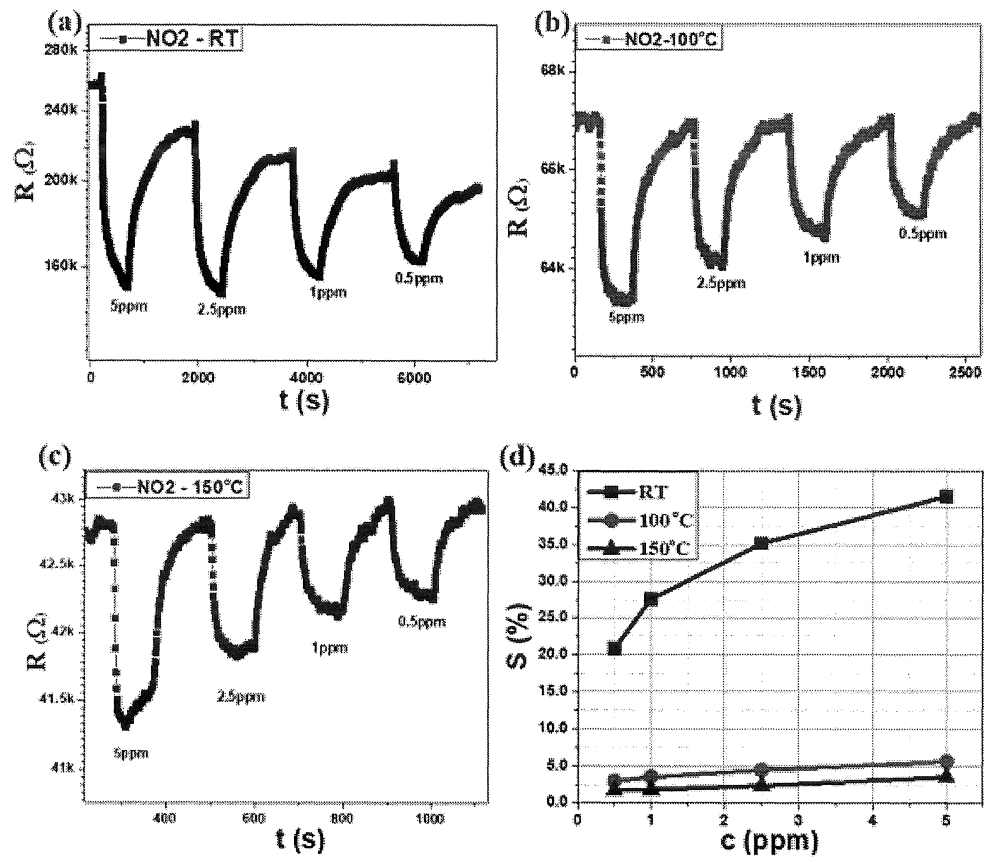
2. Quy trình chế tạo theo điểm 1, trong đó cảm biến được tạo ra trên cơ sở vật liệu nhạy khí là tấm nano Molypden (II) sunfua (MoS_2) được mọc trực tiếp lên trên điện cực Cr/Pt bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học từ nguồn bột lưu huỳnh và bột molypden ôxít.



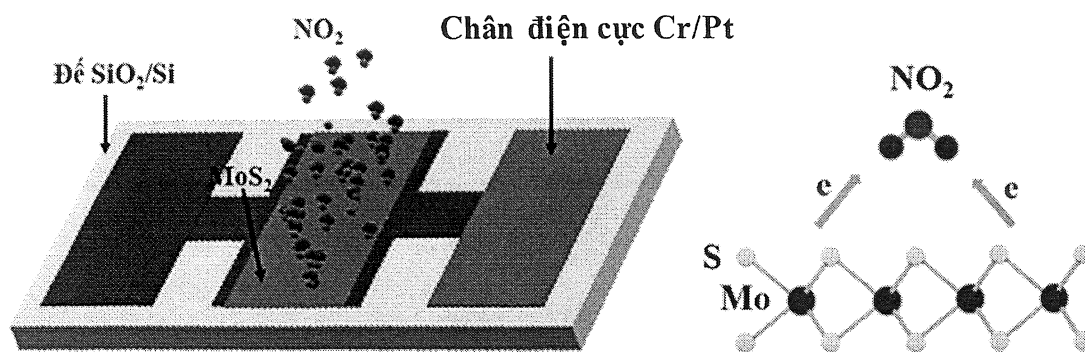
Hình 1:



Hình 2:



Hình 3:



Hình 4.