

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF POROUS ZnO NANO/MICRORODS FOR HIGHLY SENSITIVE NO₂ GAS SENSING

Luu Hoang Minh, Pham Thi Thuy Thu, Pham Van Tong*

Hanoi University of Civil Engineering

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 08/7/2025 Revised: 21/11/2025 Published: 25/11/2025 KEYWORDS Gas sensor ZnO Hydrothermal NO₂ Nano/Microstructures	This study presents a simple, low-cost hydrothermal synthesis method for fabricating porous ZnO nano/microrods without the use of surfactants, combined with a thermal treatment process. The resulting material exhibits a highly porous structure, which significantly increases the specific surface area and enhances effective interactions with gas molecules. When applied in gas sensors, the material demonstrates excellent NO₂ detection capabilities at low concentrations (0.1–2.0 ppm), with a high response and an optimal operating temperature of only 150 °C. The sensor also shows fast response time, stable repeatability, good recovery, and high selectivity toward NO₂ compared to reducing gases and volatile organic compounds such as H₂, CO, NH₃, ethanol, and acetone. These results affirm the potential of porous ZnO nanorods for developing high-performance NO₂ gas sensors, paving the way for practical applications in air quality monitoring.

TỔNG HỢP THANH NANO/MICRO ZnO XỐP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT ỨNG DỤNG CHO CẢM BIẾN NO₂ ĐỘ NHẠY CAO

Luu Hoàng Minh, Phạm Thị Thùy Thu, Phạm Văn Tông*

Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 08/7/2025 Ngày hoàn thiện: 21/11/2025 Ngày đăng: 25/11/2025 TỪ KHÓA Cảm biến khí ZnO Thủy nhiệt NO₂ Cấu trúc nano/micro	Nghiên cứu này trình bày quy trình chế tạo thanh nano/micro ZnO có cấu trúc xốp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, giá thành thấp, không sử dụng chất hoạt động bề mặt và kết hợp với quá trình xử lý nhiệt. Vật liệu thu được có cấu trúc xốp cao, giúp gia tăng diện tích bề mặt riêng và thúc đẩy tương tác hiệu quả với các phân tử khí. Khi được ứng dụng trong cảm biến khí, vật liệu cho thấy khả năng phát hiện NO₂ ở nồng độ thấp (0,1–2,0 ppm) với độ đáp ứng cao và nhiệt độ hoạt động tối ưu chỉ 150 °C. Cảm biến cũng thể hiện thời gian đáp ứng nhanh, độ lặp lại ổn định, khả năng hồi phục tốt và độ chọn lọc cao đối với NO₂ so với các khí khử và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi như H₂, CO, NH₃, ethanol và acetone. Kết quả này khẳng định tiềm năng của thanh nano ZnO xốp trong việc phát triển cảm biến khí NO₂ hiệu suất cao, hướng tới ứng dụng thực tiễn trong giám sát chất lượng không khí.

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.13189>

* Corresponding author. Email: tongpv@huce.edu.vn

1. Giới thiệu

Nitơ điôxít (NO_2) là một trong những khí ô nhiễm không khí nguy hiểm nhất, chủ yếu sinh ra từ hoạt động giao thông, đốt nhiên liệu hóa thạch và các quá trình phát thải từ sản xuất công nghiệp, nông nghiệp [1]. NO_2 không chỉ gây tổn thương hệ hô hấp và tim mạch mà còn là tác nhân chính hình thành ôzôn tầng thấp và sương mù quang hóa [2]. Do đó, việc nghiên cứu phát triển các cảm biến khí NO_2 có độ nhạy cao, độ chọn lọc tốt, độ ổn định tốt, giá thành thấp và có thể phát hiện NO_2 ở nồng độ thấp là nhu cầu cấp thiết trong giám sát khí ô nhiễm môi trường.

Trong những năm gần đây, cảm biến khí sử dụng vật liệu ôxít kim loại bán dẫn đã thu hút sự quan tâm rộng rãi nhờ các ưu điểm như độ nhạy cao, khả năng đáp ứng nhanh và dễ tích hợp vào các hệ thống điện tử. Trong số các vật liệu ôxít kim loại bán dẫn phổ biến như SnO_2 , WO_3 , NiO , CuO , ZnO , trong đó ZnO nổi bật như một ứng viên đầy triển vọng [3], [4]. Điều này đến từ đặc tính bán dẫn loại n với vùng cấm rộng ($\sim 3,37$ eV), năng lượng liên kết exciton lớn (~ 61 meV) [5], cấu trúc tinh thể ổn định và khả năng dễ dàng tổng hợp dưới nhiều cấu trúc hình thái nano khác nhau như thanh nano [6], dây nano [7] hay tấm nano [8]. Đặc biệt, các cấu trúc nano của ZnO thường sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn, giúp tăng cường khả năng hấp phụ khí và nâng cao hiệu suất hoạt động của cảm biến. Những đặc tính ưu việt này đã thúc đẩy nhiều nghiên cứu hướng tới việc tối ưu hóa hình thái nano của ZnO nhằm phát triển các cảm biến khí có độ nhạy cao, ổn định và chi phí thấp phục vụ cho các ứng dụng môi trường và công nghiệp. Chẳng hạn, Fan và cộng sự [3] đã chế tạo thành công các dây nano ZnO đơn tinh thể bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học và tiến hành khảo sát ảnh hưởng của đường kính dây đến độ nhạy của các cảm biến đối với các khí NO_2 , CO và NH_3 . Trong một nghiên cứu khác, Zhang và cộng sự [9] đã tổng hợp ZnO có cấu trúc cầu rỗng bằng phương pháp hóa, sử dụng vi cầu carbon làm khuôn, cho thấy độ đáp ứng cao đối với khí NO_2 và NH_3 . Vì vậy, phát triển các phương pháp đơn giản có khả năng tổng hợp số lượng lớn vật liệu ZnO có cấu trúc thích hợp để ứng dụng chế tạo các cảm biến khí có độ đáp ứng cao, chi phí thấp vẫn là một thách thức quan trọng hiện nay.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung phát triển vật liệu ZnO có cấu trúc dạng thanh nano/micro xốp bằng phương pháp thủy nhiệt, không sử dụng chất hoạt động bề mặt làm khuôn mềm, đồng thời khảo sát đặc tính nhạy khí NO_2 và khả năng chọn lọc của vật liệu. Phương pháp thủy nhiệt được lựa chọn nhờ quy trình đơn giản, chi phí thấp và đặc biệt phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm trong nước, không yêu cầu hệ chân không phức tạp, đắt tiền hay kim loại quý làm xúc tác trong quá trình tổng hợp.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo thanh nano/micro ZnO xốp

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu (ZnCl_2 , NH_4OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) do Công ty Sigma–Aldrich cung cấp. Thanh nano/micro ZnO xốp được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, như minh họa ở Hình 1. Cụ thể, 1,36 g ZnCl_2 được hòa tan trong 80 ml nước khử ion, sau đó nhỏ giọt dung dịch NH_4OH để điều chỉnh $\text{pH} \approx 10$ và khuấy tiếp 25 phút. Hỗn hợp được đưa vào bình Teflon 100 ml và phản ứng ở 160°C trong 16 giờ. Sau khi làm nguội tự nhiên, sản phẩm được rửa nhiều lần bằng nước khử ion và ethanol, ly tâm (4000 vòng/phút), sấy ở 80°C trong 24 giờ và nung tiếp ở 550°C trong 2 giờ để thu được ZnO thành phẩm. Hình thái, cấu trúc tinh thể, diện tích bề mặt riêng và cấu trúc xốp của vật liệu được khảo sát bằng các kỹ thuật phân tích tiên tiến, bao gồm hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, JEOL 7600F) và nhiễu xạ tia X (XRD, hệ Bruker D8 Advance, $\text{CuK}\alpha = 0,15406$ nm). Diện tích bề mặt riêng (BET) của mẫu được xác định thông qua phương pháp hấp phụ–giải hấp nitơ đẳng nhiệt trên thiết bị Gemini VII 2390t, trong khi phân bố kích thước lỗ rỗng được tính toán bằng phương pháp Barrett–Joyner–Halenda (BJH) áp dụng cho nhánh giải hấp của đường đẳng nhiệt.



Hình 1. Mô hình minh họa quy trình chế tạo thành nano/micro ZnO có cấu trúc xốp

2.2. Chế tạo cảm biến

Để khảo sát tính chất nhạy khí của vật liệu ZnO, 15 mg mẫu thu được sau quá trình thủy nhiệt được phân tán đều trong 10 mL ethanol bằng rung siêu âm nhẹ trong khoảng 2 phút. Dung dịch phân tán được nhỏ phủ lên bề mặt điện cực bằng lược bằng Pt, đã được chế tạo sẵn trên đế SiO₂. Mỗi điện cực bao gồm 15 răng lược, với khoảng cách và bề rộng mỗi răng đều là 20 μ m. Mẫu được sấy khô ở 80 °C trong 3 giờ, rồi nung ở 550 °C trong 2 giờ (tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút) nhằm ổn định đặc tính điện trở. Sau khi nguội tự nhiên, cảm biến hoàn chỉnh được thu nhận [10].

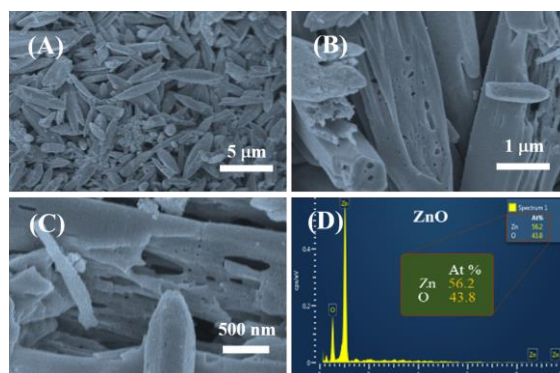
Tính chất nhạy khí được đánh giá thông qua phép đo sự thay đổi điện trở của lớp màng vật liệu khi tiếp xúc với khí NO₂ so với không khí khô (khí nền). Độ đáp ứng được xác định theo công thức $R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$ hoặc $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$, trong đó R_{air} là điện trở trong khí nền và R_{gas} là điện trở trong khí cần đo. Thời gian đáp ứng ($\tau_{\text{resp.90\%}}$) được định nghĩa là khoảng thời gian để điện trở đạt đến 90% giá trị bão hòa, trong khi thời gian hồi phục ($\tau_{\text{recov.90\%}}$) là khoảng thời gian để điện trở giảm trở lại 90% giá trị ban đầu sau khi ngừng cấp khí NO₂.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hình thái của vật liệu

Hình 2(A–C) trình bày ảnh FE-SEM của vật liệu ZnO sau khi xử lý nhiệt ở 550 °C trong 2 giờ. Hình 2A là ảnh FE-SEM có độ phóng đại thấp, cho thấy cấu trúc ZnO chủ yếu có dạng thanh nano/micro với hai đầu thon nhỏ lại, đường kính dao động từ 200 đến hơn 900 nm, dài khoảng 3–5 μ m. Ở Hình 2B, với độ phóng đại cao hơn, các thanh có hình dạng gần lăng trụ sáu cạnh, bề mặt xuất hiện nhiều lỗ nhỏ hoặc vết nứt dọc theo trục, có thể do quá trình kết tinh hoặc thoát khí trong phản ứng thủy nhiệt. Hình 2C là ảnh FE-SEM ở độ phóng đại cao hơn, cho thấy rõ cấu trúc xốp với các lỗ rỗng vi mô kích thước vài chục đến vài trăm nanomet phân bố khắp bề mặt. Cấu trúc xốp này hình thành do sự tự lắp ráp không đồng nhất trong điều kiện thủy nhiệt, giúp tăng diện tích bề mặt riêng, tạo điều kiện thuận lợi cho tương tác khí–vật liệu, từ đó nâng cao độ nhạy và tốc độ đáp ứng của cảm biến khí dùng thanh ZnO xốp làm vật liệu nhạy khí.

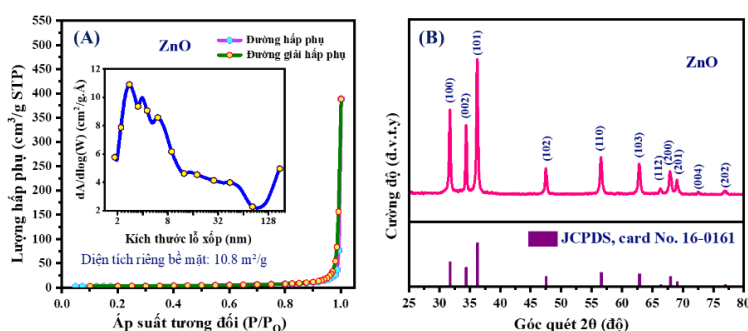
Hình 2D là phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), cho thấy mẫu chủ yếu bao gồm hai nguyên tố là kẽm (Zn) và oxy (O), với tỷ lệ nguyên tử tương ứng là 56,2% Zn và 43,8% O. Tỷ lệ này gần tiệm cận với tỷ lệ lý thuyết của hợp chất ZnO (Zn:O $\approx$ 1:1), đồng thời không phát hiện sự hiện diện của các nguyên tố tạp khác, cho thấy mẫu có độ tinh khiết cao. Điều này chứng tỏ quy trình thủy nhiệt đã được kiểm soát tốt và hiệu quả, tạo ra sản phẩm ZnO có độ kết tinh cao và thành phần hóa học ổn định, phù hợp cho các ứng dụng cảm biến khí. Mặt khác, sự thiếu hụt oxy trong mạng tinh thể ZnO có thể tạo ra các cặp điện tử tự do, đóng vai trò như các hạt mang điện chủ yếu, từ đó dẫn đến bản chất bán dẫn loại n đặc trưng của vật liệu ZnO [11].



Hình 2. (A–C) Ảnh hiển vi điện tử quét trường phát xạ (FE-SEM) và (D) phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) của vật liệu ZnO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó được xử lý nhiệt ở 600 °C/2h

Diện tích bề mặt riêng và đặc tính mao quản của các thanh nano/micro ZnO xốp được đánh giá thông qua phép đo đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ nitơ, như thể hiện trong Hình 3A. Đường cong đẳng nhiệt thu được thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC, đi kèm với vòng trễ H3 rõ nét – đặc trưng cho vật liệu mao quản. Biểu đồ phân bố kích thước lỗ xốp (Hình nhỏ bên trong) cho thấy phần lớn lỗ xốp có đường kính trong khoảng 3–8 nm, phản ánh đặc trưng của hệ lỗ xốp trung bình chiếm ưu thế trong cấu trúc vật liệu. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu, được xác định theo phương pháp BET, đạt khoảng 10,8 m²/g – cao hơn so với cấu trúc hạt gạo nano rỗng có chiều dài 500 nm và đường kính khoảng 160 nm với diện tích là 9,4 m²/g [11]. Điều này cho thấy các thanh nano/micro ZnO trong nghiên cứu có mật độ lỗ xốp cao hơn. Tuy nhiên, giá trị này vẫn thấp hơn đáng kể so với mẫu thanh micro ZnO đặc có độ xốp rất cao (23,0 m²/g) được báo cáo trong tài liệu [12]. Cần lưu ý rằng, các cấu trúc được so sánh ở trên đều được tổng hợp với sự hỗ trợ của các chất tạo khuôn mềm hoặc tác nhân định hướng cấu trúc, trong khi thanh nano/micro ZnO của chúng tôi được tổng hợp hoàn toàn không sử dụng bất kỳ chất hỗ trợ nào. Điều này cho thấy diện tích bề mặt riêng không chỉ phụ thuộc vào hình thái học và kích thước hình học của vật liệu, mà còn bị chi phối mạnh mẽ bởi mật độ và phân bố kích thước của hệ lỗ xốp. Diện tích bề mặt lớn đóng vai trò quan trọng trong việc gia tăng khả năng hấp phụ khí và góp phần cải thiện đáng kể độ nhạy cũng như tốc độ đáp ứng trong các ứng dụng cảm biến khí.

3.2. Cấu trúc tinh thể

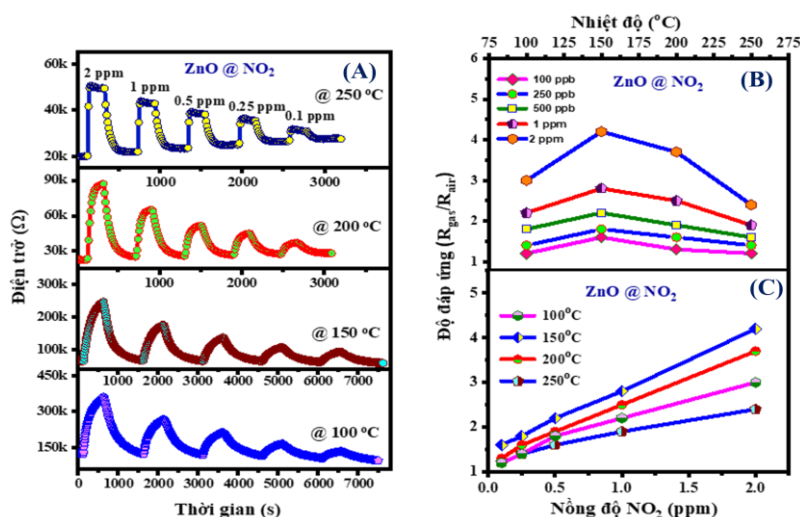


Hình 3. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ–khử hấp phụ N₂ và (B) Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của thanh nano/micro ZnO xốp thu được sau khi xử lý nhiệt ở 550 °C/2h

Giản đồ nhiễu xạ tia X của thanh ZnO xốp thu được sau khi xử lý nhiệt ở 550 °C trong 2 giờ được thể hiện trong Hình 3B. Các đỉnh nhiễu xạ quan sát được nằm tại các vị trí 2θ tương ứng với các mặt phẳng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (200), (201), (004) và (202), phù hợp hoàn toàn với cấu trúc lục giác wurtzite của ZnO theo thẻ chuẩn JCPDS số 16-0161

[13]. Các đỉnh nhiễu xạ sắc nét và cường độ mạnh cũng cho thấy rằng vật liệu ZnO có độ kết tinh cao. Theo phương trình Scherrer $D = 0,89\lambda/\beta\cos\theta$ (trong đó λ là bước sóng của tia X phát ra từ $\text{CuK}\alpha = 0,15406 \text{ nm}$; β là độ rộng tại nửa chiều cao của đỉnh nhiễu xạ tính bằng radian; và θ là góc Bragg), kích thước tinh thể tính cho đỉnh nhiễu xạ (101) có cường độ mạnh nhất khoảng 40,35 nm. Các giá trị này nhỏ hơn so với đường kính của thanh nano, điều này cho thấy thanh ZnO xấp sau xử lý nhiệt có tính đa tinh thể.

3.3. Tính chất nhạy khí

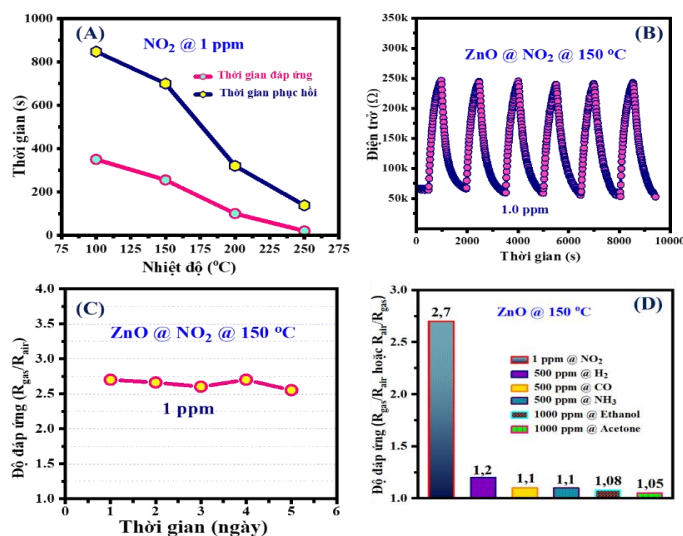


Hình 4. Đặc tính nhạy khí NO₂ của thanh nano/micro ZnO xấp: (A) Sự thay đổi điện trở theo nồng độ khí NO₂ tại các nhiệt độ hoạt động từ 100 đến 250 °C; Độ đáp ứng của cảm biến phụ thuộc vào (B) Nhiệt độ làm việc và (C) Nồng độ khí NO₂

Hình 4 trình bày đáp ứng của cảm biến dựa trên thanh nano/micro ZnO xấp đối với khí NO₂ trong dải nhiệt độ hoạt động từ 100 đến 250 °C. Tín hiệu điện trở được ghi nhận theo thời gian khi cảm biến luân phiên tiếp xúc với khí nền (không khí khô) và khí NO₂ ở các nồng độ lần lượt là 0,1 ppm; 0,25 ppm; 0,5 ppm; 1,0 ppm và 2,0 ppm. Kết quả cho thấy điện trở của cảm biến tăng rõ rệt khi tiếp xúc với khí NO₂ và phục hồi về mức ban đầu sau khi cảm biến được tiếp xúc trở lại với khí nền, chứng tỏ quá trình hấp phụ và giải hấp xảy ra hiệu quả và thuận nghịch.

Độ đáp ứng của cảm biến dùng thanh ZnO xấp theo nhiệt độ hoạt động ở các nồng độ NO₂ khác nhau được trình bày trong Hình 4B. Cảm biến đạt độ đáp ứng cao nhất tại 150 °C ở tất cả các nồng độ khảo sát. Nhiệt độ tối ưu này thấp hơn khoảng 100 °C so với cảm biến dùng màng dây nano ZnO mọc trực tiếp trên điện cực bằng phương pháp thủy nhiệt do Chen và cộng sự công bố [7] khi đo cùng loại khí NO₂. Hình 4C cho thấy mối quan hệ gần như tuyến tính giữa độ đáp ứng và nồng độ NO₂ (0,1–2,0 ppm) ở các nhiệt độ khác nhau. Tính tuyến tính này cho phép ứng dụng các mạch điện tử tuyến tính trong đo lường, hiệu chuẩn và phân tích định lượng đối với khí NO₂.

Trong các ứng dụng thực tiễn, thời gian đáp ứng và hồi phục, độ lặp lại, độ ổn định lâu dài và tính chọn lọc là những thông số quan trọng để đánh giá hiệu suất của cảm biến khí loại thay đổi độ dẫn. Hình 5A biểu diễn thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến thanh ZnO xấp khi tiếp xúc với 1 ppm khí NO₂ trong dải nhiệt độ hoạt động từ 100 đến 250 °C. Kết quả cho thấy, khi nhiệt độ tăng, thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến đều giảm mạnh, phản ánh sự cải thiện đáng kể trong khả năng hấp phụ và giải hấp khí trên bề mặt các thanh nano/micro ZnO xấp của màng cảm biến. Cụ thể, tại các nhiệt độ 100 °C, 150 °C, 200 °C và 250 °C, thời gian đáp ứng/hồi phục có giá trị tương ứng lần lượt là 350 s/847 s, 255 s/700 s, 100 s/320 s và 20 s/138 s. Điều này chứng minh rằng nhiệt độ cao thúc đẩy mạnh mẽ quá trình khuếch tán và phản ứng bề mặt giữa NO₂ và các hạt mang điện trong vật liệu bán dẫn ZnO, từ đó rút ngắn đáng kể thời gian phản ứng.



Hình 5. (A) Thời gian đáp ứng và hồi phục; (B) Độ lặp lại sau 6 chu kỳ; (C) Độ ổn định lâu dài; và (D) Độ chọn lọc của cảm biến sử dụng thanh nano/micro ZnO xoắn

Hình 5B cho thấy cảm biến khí dùng thanh nano/micro ZnO xoắn duy trì tín hiệu ổn định qua sáu chu kỳ đo luân phiên giữa không khí khô và 1 ppm NO₂ ở 150 °C, chứng tỏ khả năng lặp lại tốt và quá trình hấp phụ/giải hấp NO₂ ổn định. Đánh giá độ bền trong 5 ngày ở 150 °C với 1 ppm NO₂ (Hình 5C) cho thấy độ đáp ứng dao động nhẹ trong khoảng 2,6–2,7 lần, chứng minh hiệu suất ổn định theo thời gian.

Tính chọn lọc của cảm biến thanh nano/micro ZnO xoắn đối với các loại khí khác nhau như NO₂, H₂, CO, NH₃, ethanol và acetone cũng được khảo sát tại nhiệt độ hoạt động tối ưu 150 °C, như thể hiện trong Hình 5D. Kết quả cho thấy cảm biến có độ đáp ứng vượt trội đối với NO₂ so với các khí còn lại. Cụ thể, ở nồng độ 1 ppm NO₂, giá trị đáp ứng đạt 2,7; trong khi đối với các khí H₂, CO và NH₃ ở nồng độ cao hơn (500 ppm), giá trị đáp ứng chỉ lần lượt là 1,2; 1,1; và 1,1 lần. Còn với khí ethanol và acetone đo ở nồng độ 1000 ppm, giá trị đáp ứng đều nhỏ hơn 1,1 lần. Những kết quả này chứng minh rằng cảm biến dựa trên thanh nano ZnO xoắn có thể ứng dụng hiệu quả trong việc phát hiện và định lượng khí NO₂ trong không khí ô nhiễm, với tính chọn lọc cao, độ lặp lại tốt và khả năng hoạt động ổn định theo thời gian.

Bảng 1. So sánh hiệu suất cảm biến khí NO₂ trên cơ sở vật liệu ZnO

Hình thái vật liệu ZnO	Phương pháp chế tạo	Nhiệt độ hoạt động tối ưu (°C)	Nồng độ (ppm)	S = R _{gas} /R _{air}	Thời gian đáp ứng/hồi phục (s)	Tài liệu
Màng dây nano	Thủy nhiệt	250	5	3,4	25/21	[7]
Tấm nano	Thủy nhiệt	175	50	10,3	4/36	[8]
Thanh nano	Bốc bay nhiệt	200	100	7,0	48/180	[6]
Cầu rồng/xốp	Khuôn mềm	240	50	173	19/50	[9]
Thanh nano/micro xoắn	Thủy nhiệt	150	1	2,7	255/700	Nghiên cứu này

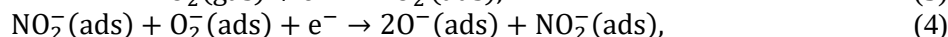
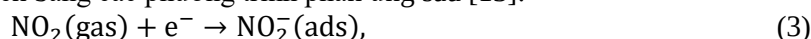
Bảng 1 trình bày sự so sánh hiệu suất cảm biến khí NO₂ của các vật liệu ZnO với hình thái và phương pháp chế tạo khác nhau. Trong số đó, cấu trúc cầu rồng/xốp cho độ đáp ứng cao (S = 173) ở nồng độ 50 ppm, tấm nano, dây nano và thanh nano cũng cho độ nhạy khá cao, cùng với thời gian đáp ứng nhanh, phù hợp cho các ứng dụng phát hiện khí rò rỉ. Đáng chú ý, vật liệu thanh nano/micro ZnO xoắn trong nghiên cứu này dù có thời gian đáp ứng và hồi phục còn khá dài (255/700 s) nhưng lại hoạt động hiệu quả ở nồng độ NO₂ rất thấp, độ đáp ứng cao và nhiệt độ tối ưu chỉ 150 °C, cho thấy khả năng ứng dụng tốt trong quan trắc khí ô nhiễm môi trường.

3.4. Cơ chế nhạy khí

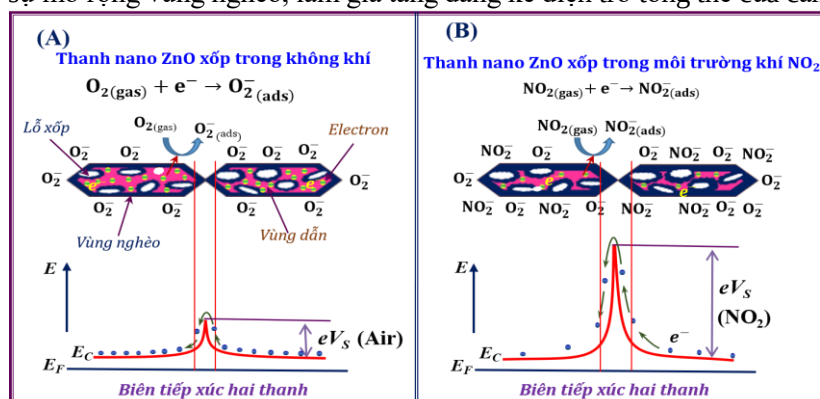
Cơ chế nhạy khí của cảm biến khí loại thay đổi độ dẫn, sử dụng vật liệu bán dẫn oxit kim loại như ZnO, chủ yếu được giải thích thông qua các phản ứng xảy ra tại bề mặt vật liệu [14]. Khi được đặt trong môi trường không khí, các phân tử oxy (O_2) bị hấp phụ lên bề mặt của các thanh nano ZnO và các vùng xốp, sau đó bắt giữ các electron tự do từ vùng dẫn của thanh nano ZnO. Quá trình này dẫn đến sự hình thành lớp nghèo điện tử tại bề mặt vật liệu và các vùng xốp có O_2 hấp phụ, làm tăng điện trở tổng thể của cảm biến (Hình 6A). Toàn bộ quá trình hấp phụ oxy và bắt giữ electron trên bề mặt thanh nano ZnO xốp có thể được mô tả thông qua các phương trình phản ứng sau [15]:



Khi cảm biến tiếp xúc với khí NO_2 , các phân tử NO_2 có thể hấp phụ trực tiếp lên bề mặt các thanh ZnO xốp hoặc phản ứng với các ion oxy đã được hấp phụ trước đó, bởi vì độ âm điện từ của NO_2 (2,28 eV) cao hơn so với O_2 (0,43 eV). Quá trình hấp phụ các phân tử khí NO_2 lên bề mặt ZnO có thể được biểu diễn bằng các phương trình phản ứng sau [13]:



Khi các phân tử NO_2 được hấp phụ lên bề mặt của các thanh ZnO xốp, chúng sẽ bắt giữ một lượng lớn electron từ vùng dẫn, làm mở rộng đáng kể vùng nghèo bề mặt (Hình 6B). Đặc biệt, ở các cấu trúc xốp, sự khuếch tán sâu của phân tử khí vào bên trong các lỗ xốp khiến toàn bộ bề mặt bên trong cũng tham gia vào quá trình cảm biến, dẫn đến sự thay đổi điện trở lớn hơn nhiều so với các thanh ZnO không xốp nhưng có cùng kích thước. Các kênh dẫn điện trong cấu trúc xốp bị thu hẹp mạnh do sự mở rộng vùng nghèo, làm gia tăng đáng kể điện trở tổng thể của cảm biến.



Hình 6. Sơ đồ minh họa về cơ chế nhạy khí của cảm biến thanh nano/micro ZnO xốp khi đặt (A) trong môi trường không khí và (B) trong môi trường có khí NO_2

4. Kết luận

Đã chế tạo thành công thanh nano/micro ZnO có cấu trúc xốp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, không sử dụng khuôn mềm. Vật liệu sau tổng hợp được sử dụng làm lớp màng nhạy cho cảm biến khí NO_2 bằng kỹ thuật nhỏ phủ, kết hợp xử lý nhiệt ở 550 °C trong 2 giờ nhằm ổn định cấu trúc và điện trở liên kết giữa màng nhạy khí và điện cực răng lược Pt. Cảm biến thu được cho độ đáp ứng cao đối với khí NO_2 tại nhiệt độ hoạt động tối ưu 150 °C, với khả năng phát hiện hiệu quả trong dải nồng độ thấp (0,1–2 ppm). Ngoài ra, cảm biến còn thể hiện tính lặp lại tốt, độ ổn định dài hạn, cũng như khả năng chọn lọc cao đối với NO_2 . Những kết quả này cho thấy cảm biến dựa trên thanh nano ZnO xốp tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, có thể ứng dụng trong quan trắc ô nhiễm môi trường đối với khí độc NO_2 .

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Xây dựng Hà Nội (HUCE) trong đề tài mã số: 09-2025/KHXD-TĐ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] N. Elsayed, "Toxicity of nitrogen dioxide: an introduction," *Toxicology*, vol. 89, pp. 161–174, 1994.
- [2] Y.O. Khaniabadi, G. Goudarzi, S. M. Daryanoosh, A. Borgini, A. Tittarelli, and A. De Marco, "Exposure to PM₁₀, NO₂, and O₃ and impacts on human health," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, pp. 2781–2789, 2017.
- [3] Z. Fan and J. G. Lu, "Chemical Sensing with ZnO Nanowire," *IEEE Sensors*, vol. 158, pp. 834–836, 2005.
- [4] S. Kundu, M. Sarkar, J. Shaji, and R. Ghosh, "Resistive sensor for tetradecane and H₂S based on SnO₂ nanoparticles," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 391, pp. 116635–116643, 2025.
- [5] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, pp. 041301–041403, 2005.
- [6] Y. H. Navale, S. T. Navale, N. S. Ramgir, F. J. Stadler, S. K. Gupta, D. K. Aswal, and V. B. Patil, "Zinc oxide hierarchical nanostructures as potential NO₂ sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 251, pp. 551–563, 2025.
- [7] X. Chen, Y. Shen, W. Zhang, J. Zhang, D. Wei, R. Lu, L. Zhu, H. Li, and Y. Shen, "In-situ growth of ZnO nanowire arrays on the sensing electrode via a facile hydrothermal route for high-performance NO₂ sensor," *Appl. Surf Sci.*, vol. 435, pp. 1096–1104, 2018.
- [8] T. V. A. Kusumam, V. S. Siril, K. N. Madhusoodanan, M. Prashantkumar, Y. T. Ravikiran, and N. K. Renuka, "NO₂ gas sensing performance of zinc oxide nanostructures synthesized by surfactant assisted Low temperature hydrothermal technique," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 318, pp. 112389–112397, 2021.
- [9] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, H. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, and S. Wu, "ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 139, pp. 411–417, 2009.
- [10] V. T. Pham, T. T. T. Pham, and M. T. Luong, "Synthesis of WO₃ nanorods by hydrothermal method for CO gas sensor applications," *Sci. J. Tan Trao Univ.*, vol. 7, pp. 22–29, 2021.
- [11] H. M. Luu, T. T. T. Pham, Q. T. Bui, T. H. Nguyen, T. T. H. Do, V. T. Nguyen, M. H. Chu, V. D. Nguyen, V. T. Pham, and D. H. Nguyen, "Hollow ZnO nanorices prepared by a simple hydrothermal method for NO₂ and SO₂ gas sensors," *RSC Adv*, vol. 11, pp. 33613–33625, 2021.
- [12] J. Huang, C. Shi, G. Fu, P. Sun, X. Wang, and C. Gu, "Facile synthesis of porous ZnO microbelts and analysis of their gas-sensing property," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 144, pp. 343–348, 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.12.050.
- [13] H. M. Luu, T. T. T. Pham, V. D. Nguyen, and V. T. Pham, "Excellent NO₂ sensor based on porous Pd-ZnO nanorods prepared by a facile hydrothermal method," *Adv. Nat. Sci. Nanosci Nanotechnol*, vol. 15, pp. 035005–035016, 2024.
- [14] T. Q. Chu, X. T. Nguyen, D. H. Nguyen, T. T. L. Dang, M. H. Chu, V. D. Nguyen, and V. H. Nguyen, "C₂H₅OH and NO₂ sensing properties of ZnO nanostructures: correlation between crystal size, defect level and sensing performance," *RSC Adv*, vol. 8, pp. 5629–5639, 2018.
- [15] S. Peng, G. Wu, W. Song, and Q. Wang, "Application of flower-like ZnO nanorods gas sensor detecting decomposition products," *J. Nanomater*, vol. 2013, pp. 1–7, 2013.