

# CHẾ TẠO CẢM BIẾN $\text{CO}_2$ DỰA TRÊN COMPOSITE POLYMER - NANO VÔ CƠ

Các nhà khoa học thuộc Đại học Zurich (Thụy Sĩ) mới phát triển thành công một loại cảm biến khí có thể đo được chính xác hàm lượng  $\text{CO}_2$  trong môi trường khí ở nhiệt độ thường. Khác với những cảm biến  $\text{CO}_2$  đã thương mại hóa, cảm biến mới này nhỏ hơn, có cấu tạo đơn giản hơn, đòi hỏi năng lượng ít hơn và có nhiều chức năng hơn nhờ được cấu tạo từ một hệ composite kết hợp polymer và các hạt vật liệu vô cơ ở kích thước nano, có khả năng tương tác với  $\text{CO}_2$  và thay đổi độ dẫn điện tùy thuộc vào nồng độ  $\text{CO}_2$ . Nhờ đó, chỉ cần đo điện trở của vật liệu mới này, các nhà khoa học có thể dễ dàng tính toán chính xác nồng độ  $\text{CO}_2$  trong khí quyển. Thành công này hứa hẹn sẽ đem đến một xu hướng nghiên cứu mới đối với việc chế tạo các cảm biến  $\text{CO}_2$ .

## Vật liệu dùng trong chế tạo cảm biến $\text{CO}_2$

Vật liệu composite dựa trên việc kết hợp những hợp chất vô cơ với polymer từ lâu đã đóng vai trò quan trọng trong công nghệ tái tạo năng lượng và xử lý môi trường. Những tính chất điện tử và hoạt tính hóa học đặc trưng của chúng đã góp phần tạo ra rất nhiều thiết bị hoặc vật liệu mới ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như pin nhiên liệu, xúc tác và cảm biến khí [1]. Trước đây, nghiên cứu về cảm biến khí hầu như chỉ tập trung trên các vật liệu oxit kim loại [2, 3]. Tuy nhiên kể từ những năm 80 của thế kỷ trước, vật liệu polymer dẫn điện bắt đầu thu hút sự chú ý của các nhà khoa học. Khác với vật liệu cảm biến khí truyền thống, cảm biến thế hệ mới dựa trên các hạt nano vô cơ - polymer dẫn tỏ ra rất nhạy với các khí có tính oxy hóa hoặc khử ngay cả khi hoạt động ở nhiệt độ phòng [4]. Đặc biệt, nhiều nghiên cứu đã báo cáo về triển vọng của những polymer có chứa các nhóm amino trong việc dò tìm khí  $\text{CO}_2$ , mặc dù các polymer này dễ bị đầu độc bởi các nhóm carbamate, nên vẫn chưa được ứng dụng vào thực tế [5].

Bản chất  $\text{CO}_2$  là một khí trơ đối với các phản ứng oxy hóa - khử xảy ra trên bề mặt vật liệu. Vì vậy tìm ra một loại vật liệu cảm biến tốt  $\text{CO}_2$  hiện vẫn đang là thách thức đối với các nhà khoa học. Trong suốt một thời gian dài,  $\text{CO}_2$  vẫn chỉ có thể cảm biến thông qua phổ hồng ngoại. Gần đây, nhiều nghiên cứu đã tổng hợp thành công polymer ion lỏng (PIL), một loại chất điện phân cao phân tử đặc biệt có cấu tạo từ

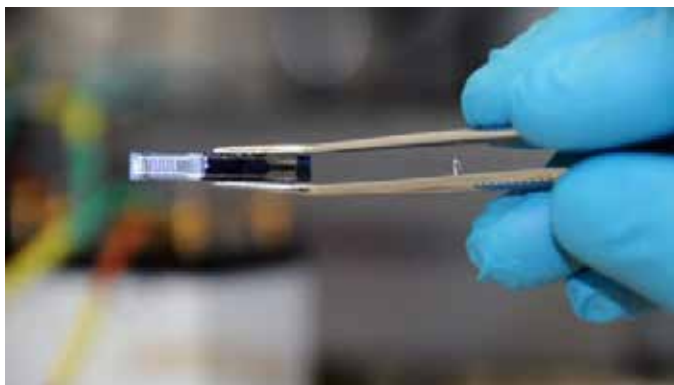
các đơn vị mắt xích ion lỏng. Loại vật liệu mới này có những tính chất vật lý, chẳng hạn tính dẫn điện, dễ dàng được điều chỉnh nhờ việc lựa chọn các cặp cation/anion trong thành phần ion lỏng [6, 7]. Về mặt lý thuyết, một PIL được thiết kế tốt có khả năng hấp thụ nghịch  $\text{CO}_2$ . Quá trình hấp phụ  $\text{CO}_2$  có thể thay đổi mức độ linh động của anion hay cation của polymer, từ đó thay đổi độ dẫn điện của vật liệu và cung cấp cho chúng ta tín hiệu trả lời. Mặt khác PIL thường có ái lực tốt để liên kết với nhiều bề mặt khác nhau như kim loại, carbon, cũng như có các tương tác ion với các phần tử mang điện thông qua các lực đẩy tĩnh điện hoặc quá trình tạo phức [8, 9].

## Hạn chế của polymer ion lỏng

Dựa trên nền tảng ý tưởng đó, một số nỗ lực đã tổng hợp các ống nano carbon được bao bọc bởi poly[1-(p-vinylbenzyl)-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate] ( $\text{P[VBTMA][BF}_4\text{]}$ ), một loại PIL, nhằm khảo sát khả năng cảm biến  $\text{CO}_2$  [10]. Kết quả cho thấy, vật liệu này có độ nhạy cao đối với  $\text{CO}_2$  ở nồng độ thấp trong khí quyển không có  $\text{O}_2$ , nhưng tín hiệu cảm biến nhanh chóng đạt bão hòa khi nồng độ  $\text{CO}_2$  vượt 50 ppm, vốn thấp hơn nhiều so với nồng độ  $\text{CO}_2$  trong không khí thực (250 ppm) và vì vậy thiếu đi khả năng ứng dụng thực tế. Do đó, chọn lựa PIL có khả năng cảm biến  $\text{CO}_2$  phù hợp với điều kiện thực tế, cụ thể 21% thể tích oxy, 50% độ ẩm tương đối, 400 ppm  $\text{CO}_2$  ở nhiệt độ phòng trở thành mục tiêu của rất nhiều nghiên cứu cảm biến hiện tại.

Giữa nhiều ứng viên PIL khác nhau, poly[(p-vinylbenzyl)-trimethylammonium hexafluorophosphate] (P[VBTMA][PF<sub>6</sub>]) cho thấy khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> vượt trội và độ thuận nghịch của quá trình hấp phụ cao [11]. Mặt khác, đối với các vật liệu vô cơ nano, chỉ có lanthanide oxycarbonate thể hiện độ nhạy cảm với CO<sub>2</sub>. Tuy nhiên cả hai vật liệu trên đều có độ dẫn điện thấp, cản trở khả năng ứng dụng để chế tạo cảm biến CO<sub>2</sub>.

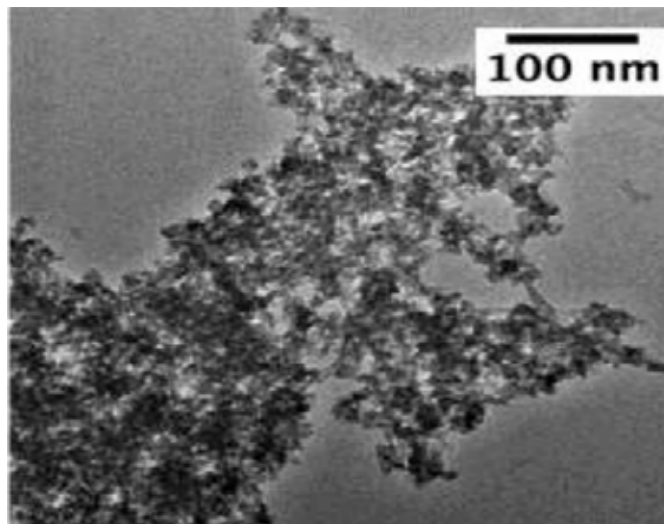
Chính vì vậy, tiến sĩ Dorota Koziej cùng các đồng nghiệp thuộc Phòng thí nghiệm vật liệu đa chức năng, Khoa Vật liệu, Đại học Zurich đã tổng hợp một màng mỏng composite mới (hình 1) có khả năng chuyển hóa hoạt tính hóa học của P[VBTMA][PF<sub>6</sub>] và La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> thành tín hiệu điện ở nhiệt độ phòng [12]. Cụ thể, thay vì sử dụng một chất vô cơ làm đầy có độ dẫn điện cao như Au, ống nanocarbon, nhóm nghiên cứu nhận thấy khả năng dẫn điện cao ở liên bề mặt giữa hai vật liệu P[VBTMA][PF<sub>6</sub>] và La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, từ đó đề nghị một vật liệu màng mỏng composite dựa trên nền tảng kết hợp hai vật liệu trên.



Hình 1: vật liệu cảm biến CO<sub>2</sub> (Đại học Zurich): chip điện tử với màng mỏng composite polymer và hạt nano vô cơ

### Tổng hợp phim composite vô cơ - polymer

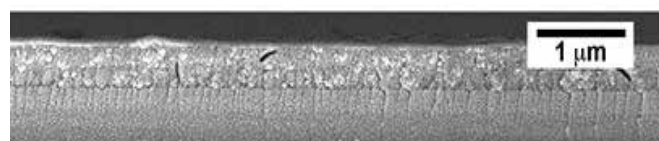
Để tổng hợp những tấm phim composite, nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp phủ nhỏ giọt đơn giản. Ở giai đoạn đầu, các hạt nano La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> được tổng hợp bằng cách hòa tan tiền chất lanthanide isopropoxide La(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> trong acetophenol trong môi trường argon và được khuấy trong 10 phút. Dung dịch trong suốt thu được sẽ được đun và gia nhiệt trong lò vi sóng ở 200°C trong 20 phút để hình thành kết tủa La(OH)<sub>3</sub> (hình 2). Kết tủa sau đó được lọc, rửa với acetone và sấy khô. La(OH)<sub>3</sub> tiếp tục được nung ở 400°C trong 2 giờ để thu được sản phẩm hạt nano La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



Hình 2: ảnh hiển vi truyền qua của các hạt nano La(OH)<sub>3</sub>

Ở giai đoạn thứ hai, 3 gam P[VBTMA][PF<sub>6</sub>], 66 gam 2,2'-azobis(2-methylpropionitril) và 7 ml dimethylformamide được trộn vào với nhau trong bình tam giác. Bình tam giác được sục khí argon ba lần rồi được đặt vào bể đun dầu ở 85°C trong 24 giờ. Dung dịch sau đó sẽ được làm nguội, đổ vào ethanol để kết tủa polymer. Quá trình sẽ cung cấp khoảng 2,5 gam polymer (hiệu suất 85%).

Tiếp tục ở giai đoạn 3, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> được cho vào ống nghiệm ly tâm cùng với P[VBTMA][PF<sub>6</sub>] và 20 ml acetonitrile, đánh siêu âm trong 1 giờ. Dung dịch này sẽ được nhỏ giọt phủ trên chất nền nhôm oxit trang bị các điện cực Pt, sấy ở 60°C trong vòng 12 giờ để loại bỏ acetonitrile và hình thành lớp phim cảm biến CO<sub>2</sub> có bề dày khoảng 450 nm (hình 3).

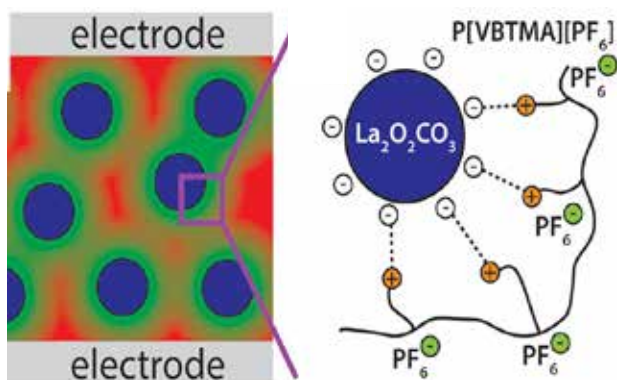


Hình 3: ảnh hiển vi điện tử quét của lớp phim composite (mặt cắt ngang)

### Tính chất dẫn điện và cảm biến CO<sub>2</sub> của phim composite

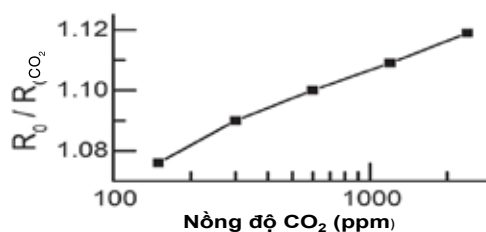
Để nghiên cứu khả năng dẫn điện của vật liệu composite mới, nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp tổng trở điện hóa. Kết quả cho thấy, khác với các vật liệu đơn lẻ, vốn là những chất cách điện, khi kết hợp P[VBTMA][PF<sub>6</sub>] và La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> thành dạng vật liệu composite mới, điện trở của toàn hệ giảm xuống mạnh, đặc biệt đối với vật liệu composite có thành phần khối lượng khoảng 60-80% La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Điều này

có thể được giải thích thông qua cấu trúc đặc biệt ở liên bề mặt của hệ vật liệu này (hình 4). Do các cation ammonium bị cố định trên mạch polymer, các anion  $[PF_6]^-$  được tin rằng chính là thành phần đóng góp chủ yếu cho độ truyền dẫn ion của phim. Tuy nhiên, khả năng truyền dẫn anion  $[PF_6]^-$  của polymer vẫn bị hạn chế nhất định do tương tác tĩnh điện giữa chúng với các cation ammonium. Khi có sự xuất hiện của hạt nano  $La_2O_2CO_3$ , các điện tích bề mặt của hạt nano sẽ tương tác tĩnh điện với các cation ammonium của polymer, làm gia tăng mức độ linh động của các anion  $[PF_6]^-$ . Hệ quả là các anion  $[PF_6]^-$  sẽ tạo thành một kênh truyền dẫn ion xuyên suốt vật liệu. Đặc biệt, nếu nồng độ của các pha polymer và pha vô cơ được điều chỉnh sao cho liên bề mặt giữa chúng là lớn nhất, những kênh truyền dẫn ion như trên sẽ được hình thành ngày càng nhiều, đóng vai trò là con đường dẫn điện chủ đạo của vật liệu và từ đó tạo ra tính dẫn điện cho vật liệu.



Hình 4: minh họa sự hình thành các kênh truyền dẫn ion tại liên bề mặt  $P[VBTMA][PF_6]$  và  $La_2O_2CO_3$

Bên cạnh đó, để đánh giá khả năng dò  $CO_2$  của cảm biến composite, Dorota Koziej đã tiến hành đo điện trở của cảm biến trong các thí nghiệm với nồng độ  $CO_2$  dao động từ 150 đến 4200 ppm. Hình 5 trình bày biến thiên  $R_0/R_{CO_2}$  theo nồng độ  $CO_2$ , trong đó  $R_0$  là điện trở của vật liệu composite ở không khí thường,  $R_{CO_2}$  là điện trở của vật liệu composite ở khí quyển  $CO_2$ . Có thể nhận thấy cảm biến hoạt động rất tốt ở các nồng độ  $CO_2$  khác nhau. Độ nhạy của cảm biến đảm bảo đủ để theo dõi biến thiên nồng độ của  $CO_2$  trong khoảng nồng độ thấp. Ngược lại ở nồng độ cao, hiện tượng bão hòa tín hiệu không xảy ra.



Hình 5: biến thiên tín hiệu  $R_0/R_{CO_2}$  của phim cảm biến theo nồng độ  $CO_2$

Như vậy, bằng việc kết hợp giữa một vật liệu polymer và một vật liệu vô cơ, nhóm nghiên cứu của tiến sĩ Dorota Koziej đã tổng hợp thành công một vật liệu composite mới vừa có khả năng cảm biến hiệu quả  $CO_2$ , vừa khắc phục được các hạn chế của các vật liệu cảm biến  $CO_2$  trước đó. Những kết quả này hứa hẹn sẽ là tiền đề cho nhiều nghiên cứu về cảm biến  $CO_2$  trong tương lai gần.

**LTK (tổng hợp)**

## Tài liệu tham khảo

- [1] C Sanchez, P Belleville, M Popall, L Nicole (2011), Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market, Chem. Soc. Rev., 40, 696-753.
- [2] N Barsan, D Koziej, U Weimar (2007), Metal oxide-based gas sensor research: How to, Sens. Actuators B, 121, 18-25.
- [3] E Comini, G Sberveglieri (2010), Metal oxide nanowires as chemical sensors, Mater. Today, 13, 36-44.
- [4] C.M Hangarter, N Chartuprayoon, S.C Hernández, Y Choa, N.V Myung (2013), Hybridized conducting polymer chemiresistive nano-sensors, Nano Today, 8, 39-55.
- [5] T.C.D Doan, R Ramaneti, J Baggerman, J.F van der Bent, A.T.M Marcellis, H.D Tong, C.J.M van Rijn (2012), Intrinsic and Ionic Conduction in Humidity-Sensitive Sulfonated Polyaniline, Sens. Actuators B, 168, 123-130.
- [6] J Texter, V.A Vasanth, R Crombez, R Maniglia, L Slater, T Mourey (2012), Triblock copolymer based on poly(propylene oxide) and poly(1-[11-acryloylundecyl]-3-methyl-imidazolium bromide), Macromol. Rapid Commun., 33, 69-74.
- [7] D England, L Slater, T Mourey, J Texter (2013), Thermomechanical Synergisms from Ionic Liquid Doping of Poly(methyl methacrylate), ACS Macro Lett., 2, 901-905.
- [8] A Wilke, J Yuan, M Antonietti, J Weber (2012), Enhanced Carbon Dioxide Adsorption by a Mesoporous Poly(ionic liquid), ACS Macro Lett., 1, 1028-1031.
- [9] S Soll, Q Zhao, J Weber, J Yuan (2013), Activated  $CO_2$  Sorption in Mesoporous Imidazolium-Type Poly(ionic liquid)-Based Polyampholytes, Chem. Mater., 25, 3003-3010.
- [10] Y Li, G Li, X Wang, Z Zhu, H Ma, T Zhang, J Jin (2012), Poly (ionic liquid)-wrapped single-walled carbon nanotubes for sub-ppb detection of  $CO_2$ , Chem. Commun., 48, 8222-8224.
- [11] S Supasitmongkol, P Styring (2010), High  $CO_2$  solubility in ionic liquids and a tetraalkylammonium-based poly(ionic liquid), Energy Environ. Sci., 3, 1961-1972.
- [12] C Willa, J Yuan, M Niederberger, D Koziej (2015), When Nanoparticles Meet Poly(ionic Liquid)s: Chemoresistive  $CO_2$  Sensing at Room Temperature, Adv. Funct. Mater., 1-6.