

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT NHẠY KHÍ CỦA MỘT SỐ OXIT PEROVSKITE VÀ PHÁT TRIỂN ỨNG DỤNG

*Nguyễn Ngọc Toàn, Hồ Trường Giang, Đỗ Thị Anh Thư, Giang Hồng Thái,
Phạm Quang Ngân và Hoàng Cao Dũng*

*Phòng Cảm biến và Thiết bị đo khí,
Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam
18 Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu giấy, Hà nội.*

Tóm tắt. Báo cáo này trình bày một số kết quả nghiên cứu tính chất nhạy khí của vật liệu có cấu trúc ABO_3 và phát triển ứng dụng. Các nghiên cứu có tính hệ thống như cấu trúc tinh thể, trạng thái lớp biên, khả năng hấp phụ, hoạt tính xúc tác, tính chất dẫn điện, độ ổn nhiệt và tính phù hợp của vật liệu với công nghệ chế tạo cảm biến, đã được thực hiện. Các kết quả nghiên cứu đã giúp ích cho việc chế tạo các cảm biến khí CO, HC và ethanol trên cơ sở các nano-tinh thể oxit perovskit. Các loại cảm biến khí này đã được sử dụng để chế tạo các dạng thiết bị đo đặc và giám sát ô nhiễm môi trường.

I. GIỚI THIỆU

Trong lĩnh vực chế tạo các thiết bị công nghệ cao, việc triển khai nghiên cứu và phát triển ứng dụng các loại cảm biến khí nhằm phát hiện, đo đạc các thông số môi trường khí, đã được các nhà khoa học và các hãng chế tạo thiết bị điện tử trên thế giới đặc biệt quan tâm. Nghiên cứu, chế tạo cảm biến khí đã được bắt đầu từ hơn 30 năm trước trong các phòng thí nghiệm tiên tiến trên thế giới. Nhiều loại cảm biến đã được nghiên cứu và chế tạo trên cơ sở các oxit bán dẫn SnO_2 , ZnO , WO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , các oxit perovskit để phát hiện sự rò rỉ các loại khí cháy nổ, như CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} , H_2 ,... và các loại khí độc như CO, NO_2 , SO_2 , H_2S , ...

Vật liệu sử dụng trong các cảm biến khí cần có sự tổ hợp đặc biệt các tính chất vật lý và hóa học, và không phải tất cả các vật liệu đều phù hợp với những yêu cầu này. Trong số các yêu cầu, thì yêu cầu quan trọng nhất liên quan tới các đặc tính nhạy khí là: độ nhạy, độ chọn lọc và tốc độ đáp ứng; và độ tin cậy-liên quan tới các đặc tính như: độ lệch chuẩn, độ ổn định và sự ảnh hưởng của các loại khí khác. Tất cả các điều này liên quan tới vật liệu nhạy khí được sử dụng, do vậy sự lựa chọn và chế tạo vật liệu nhạy khí đóng một vai trò quan trọng trong nghiên cứu và phát triển cảm biến khí. Xem xét một cách hệ thống các thông số mong muốn của vật liệu ứng dụng cho các cảm biến khí cho thấy rằng các tính chất quan trọng xác định sự lựa chọn vật liệu là: khả năng hấp phụ; các tính chất điện tử, dẫn điện, thành phần hóa học; hoạt tính xúc tác; độ ổn nhiệt; cấu trúc tinh thể; trạng thái lớp biên; tính phù hợp của vật liệu với công nghệ chế tạo cảm biến khí và độ tin cậy [1-3].

Trong báo cáo này chúng tôi sẽ trình bày một số kết quả nghiên cứu về vật liệu nhạy khí, thiết kế, chế tạo cảm biến khí và phát triển ứng dụng các sản phẩm được chế tạo tại phòng thí nghiệm vào thực tế. Các mối liên hệ giữa các tính chất vật lý-hóa học, công nghệ chế tạo và các đặc trưng của cảm biến khí sẽ được xem xét và bàn luận.

II. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU VÀ MỤC TIÊU ỨNG DỤNG

Các nghiên cứu chế tạo vật liệu nhạy khí, thiết kế và chế tạo các loại cảm biến khí đều xuất phát từ các yêu cầu ứng dụng, do đó cảm biến khí không những phải đáp ứng được yêu cầu 3S: Sensitivity-độ nhạy, Selectivity-độ chọn lọc và Stability-độ ổn định, mà còn 1S thứ tư rất quan trọng, đó là Suitability-tính phù hợp. Để hiểu được ý nghĩa rộng lớn trong từ Suitability-tính phù hợp, chúng ta cần phải xem xét ở khía cạnh cấu trúc cảm biến, công nghệ chế tạo và các đặc trưng cơ bản của cảm biến khí.

Cảm biến khí là dạng cảm biến hoá học. Khác với các cảm biến vật lý có độ ổn định cao và chỉ bị một hoặc rất ít yếu tố bên ngoài tác động, như các cảm biến đo nhiệt độ, áp suất,

cường độ ánh sáng và tốc độ; thì cảm biến khí lại kém ổn định và có độ chọn lọc kém do dễ dàng bị các thông số môi trường và điều kiện công nghệ chế tạo ảnh hưởng.

Để hiểu được những thách thức trong lĩnh vực nghiên cứu và chế tạo cảm biến khí, cũng như phát triển ứng dụng trong thực tế, chúng ta cần xem xét các vấn đề như sau:

1. Môi trường ứng dụng và các tiêu chuẩn
2. Lựa chọn vật liệu nhạy khí
3. Chế tạo cảm biến và nghiên cứu các đặc trưng nhạy khí
4. Chế tạo thiết bị với các tính năng phù hợp mục đích ứng dụng

1. Môi trường ứng dụng và các tiêu chuẩn

Trong cuộc sống, không khí đóng một vai trò hết sức quan trọng. Ngoài việc cung cấp oxy cho sự sống, nhiều loại khí đã tham gia vào các quá trình sản xuất, làm nhiên liệu và tạo ra nhiều của cải vật chất cho xã hội. Tuy nhiên với sự phát triển của nền văn minh nhân loại và khoa học kỹ thuật, các quá trình sản xuất và hoạt động của con người đã tạo ra nhiều loại khí, gây ra sự ô nhiễm môi trường, sinh ra nhiều bệnh tật và dẫn đến chết người. Nhiều cơ quan nghiên cứu môi trường đã tham gia vào quá trình nghiên cứu, điều tra, đo đạc và đưa ra các tiêu chuẩn về các loại khí được phép phát thải trong môi trường sống và môi trường công nghiệp [4].

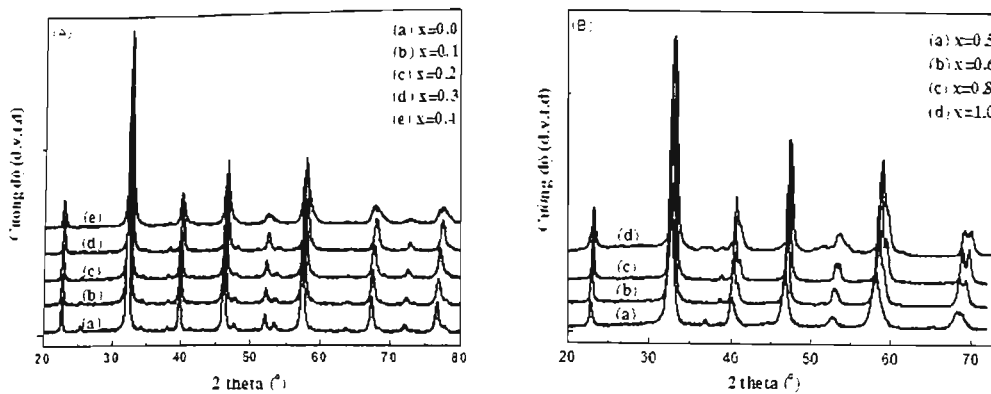
Chế tạo các cảm biến khí CO, hay HC phục vụ trong môi trường nào, thì các cảm biến đó phải phù hợp với yêu cầu ứng dụng và các tiêu chuẩn Quốc tế quy định cho môi trường đó. Cảm biến CO đo trong môi trường sống phải có độ nhạy cao, đảm bảo độ ổn định và độ chọn lọc trong dải đo 0-250 ppm. Trong các khu công nghiệp, các làng nghề, các cảm biến CO phải đo được trong dải đo rộng hơn, ví dụ như 0-1000 ppm hay 0-2000 ppm. Tuy nhiên, trong công nghiệp chế biến gạch men và trong các thiết bị đo khí thải ô tô, xe máy, các cảm biến CO phải đo được các nồng độ cao từ 0-10% thể tích không khí.

Khí hydrocarbon-HC tuy không độc ở nồng độ thấp, nhưng lại là loại khí có tỷ trọng lớn, dễ bị tích tụ, dễ gây cháy nổ ở nồng độ cao và nhiệt độ cao. Khí HC có rất nhiều loại khác nhau, như khí methan-CH₄, khí LPG, hơi xăng dầu,.... Các cảm biến đo khí HC thông thường được chế tạo cho các dải đo từ 0-100%LEL (LEL-Low Explosive Limit: ngưỡng cháy nổ ở mức thấp). Đây là một thông số cực kỳ quan trọng đối với các loại khí dễ cháy nổ. Ngưỡng cháy nổ là khác nhau đối với từng loại khí. Mặt khác, một thông số quan trọng đối với các thiết bị đo khí HC là ngưỡng báo động. Ngưỡng báo động được đặt theo tiêu chuẩn của Quốc tế đối với từng loại khí và đối với từng loại môi trường ứng dụng. Ngoài ra các thiết bị đo khí trong môi trường có khí dễ cháy nổ phải đảm bảo tiêu chuẩn an toàn tia lửa điện.

2. Lựa chọn vật liệu nhạy khí

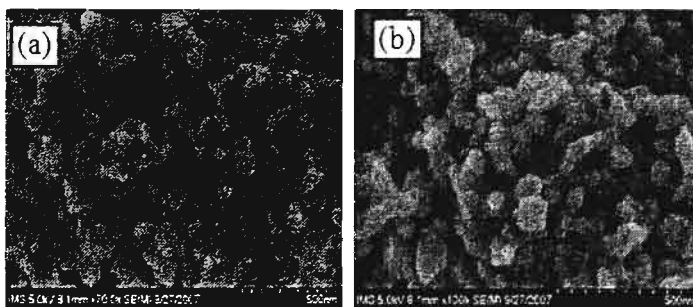
Vật liệu nhạy khí được nghiên cứu và ứng dụng trên cơ sở các oxit đơn kim loại hoặc đa kim loại. Mỗi loại vật liệu có đặc trưng cấu trúc tinh thể, cấu trúc điện tử, hoạt tính xúc tác và tính dẫn điện khác nhau. Một điểm chung giữa các cảm biến khí là chúng đều hoạt động ở nhiệt độ cao, độ ẩm cao và trong môi trường có khí CO₂. Như vậy, vật liệu được lựa chọn để chế tạo cảm biến khí phải có độ nhạy cao với loại khí cần đo và ít bị ảnh hưởng bởi các khí khác trong môi trường.

Oxit perovskit là loại vật liệu được đặc biệt thu hút đối với các ứng dụng chế tạo cảm biến khí từ vài chục năm trước, bởi vì chúng có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ phân hủy cao, có vi cấu trúc và hình thái học ổn định để có thể cải thiện độ tin cậy và tuổi thọ của cảm biến. Sự pha tạp linh hoạt của các oxit perovskit cho phép kiểm soát được tính chất dẫn điện và hoạt tính xúc tác của chúng, để tối ưu hóa cấu trúc của cảm biến cho từng ứng dụng riêng biệt [2,3,5 và 6].



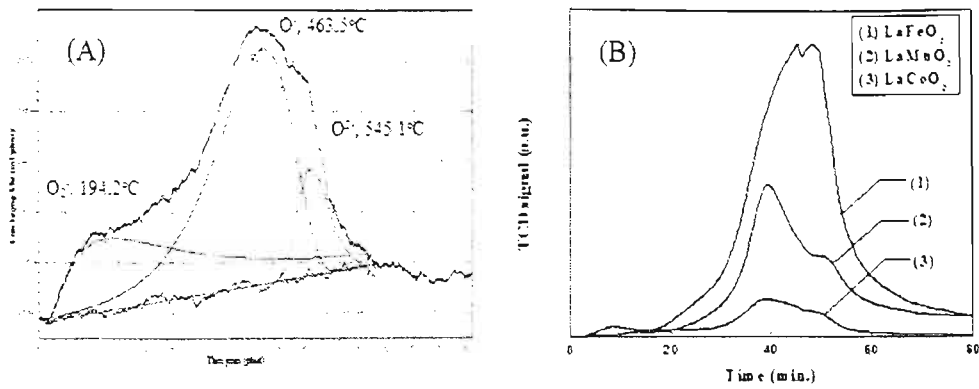
Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) có cấu trúc trực giao (A) và của các mẫu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) có cấu trúc trực thoi (B).

Vật liệu nhạy khí được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau. Phương pháp sol-gel citrat và đồng kết tủa là hai phương pháp mà chúng tôi thường sử dụng để chế tạo các bột vật liệu nhạy khí có kích thước nano-mét [5]. Hình 1 là kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ được chế tạo trong cùng một điều kiện công nghệ và có cấu trúc trực giao (orthorhombic) với $0 \leq x \leq 0.4$, với các mẫu $x=0.6 \div 1.0$ có cấu trúc trực thoi (rhombohedral) và mẫu với $x=0.5$ đồng tồn tại cả hai loại cấu trúc trên. Quan sát trên phổ nhiễu xạ cho thấy khi hàm lượng coban pha tạp tăng, các đỉnh phổ có xu hướng dịch chuyển về phía 2 theta lớn, nghĩa là có sự giảm kích thước ô cơ sở. Điều này có thể được giải thích là do bán kính của ion Co^{3+} (0.61 Å) nhỏ hơn bán kính ion của Fe^{3+} (0.645 Å).



Hình 2. Ảnh hình thái học bề mặt của màng dày $LaFe_{0.4}Co_{0.8}O_{3-\delta}$ (a) và $LaFe_{0.2}Co_{0.6}O_{3-\delta}$ (b).

Kích thước tinh thể của các mẫu được tính toán từ phép đo nhiễu xạ tia X cho thấy các tinh thể có kích thước khác nhau (11 nm với mẫu $x=0.3$, 9.6nm với mẫu $x=0.4$ và 17-20.7nm với các mẫu còn lại). Tuy nhiên, quan sát trên các hình ảnh chụp FESEM cho thấy các hạt tinh thể đã liên kết và tạo thành các đám có kích thước tương đương nhau, điều này có thể do các mẫu được chế tạo trong cùng một điều kiện công nghệ. Mặc dù kích thước tinh thể giảm không đáng kể, nhưng diện tích bề mặt riêng của vật liệu có thể tăng lên vài lần. Giảm kích thước hạt tức là tăng diện tích bề mặt hoạt hóa của vật liệu và tăng độ nhạy của cảm biến khí [5]. Để đánh giá các quá trình hấp phụ hóa học và vật lý trên bề mặt vật liệu khi thay đổi nhiệt độ hoạt động, chúng tôi đã đo sự khử hấp phụ oxy theo chương trình nhiệt độ (TPD) trên thiết bị của Khoa Hóa học trường Đại học Bách khoa Hà nội. Kết quả phân tích phổ TPD cho thấy ba đỉnh khử hấp phụ oxy như trên hình 3A. Vị trí của ba đỉnh khử hấp phụ tại nhiệt độ 194,2; 463,5 và 545,1°C tương ứng với các quá trình hấp phụ tạo ra sản phẩm chủ yếu là O_2^- , O^- và O^{2-} (hình 3A).



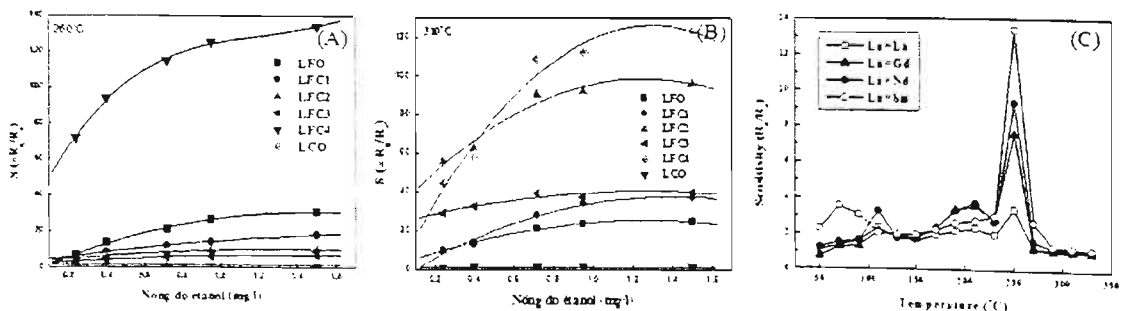
Hình 3. Kết quả đo phổ khử hấp phụ oxy theo chương trình nhiệt độ của mẫu LFC4 với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút (A) và phổ khử hấp phụ oxy của các mẫu $LaBO_3$, với B là Fe, Mn và Co (B).

Trong đó, ion O⁻ bắt đầu hình thành từ khoảng 200°C và hình thành mạnh nhất tại nhiệt độ 463,9°C. Các ion O₂⁻, O⁻ và O²⁻ sẽ đóng vai trò oxy hóa các khí khử tạo ra hoạt tính xúc tác cho vật liệu. Các kết quả phân tích phổ TPD của hệ vật liệu LaFeO₃, LaMnO₃ và LaCoO₃, cho thấy sự hình thành các sản phẩm O₂⁻, O⁻ và O²⁻ trong cùng một vùng nhiệt độ và không phụ thuộc vào bán kính của ion kim loại chuyển tiếp, nhưng cường độ đỉnh khử hấp phụ O⁻ của 3 loại vật liệu này lại thay đổi rõ rệt. Sự khác nhau này phải chăng là vai trò của cấu trúc điện tử 3d của các ion kim loại chuyển tiếp (hình 3B).

Tính xúc tác của các oxit perovskit ABO₃ chủ yếu dựa vào bản chất của các ion và các trạng thái hóa trị của chúng. Ngược lại với các nguyên tố B (kim loại chuyển tiếp), nguyên tố A (đất hiếm) tuy ít ảnh hưởng lên hoạt tính xúc tác, nhưng nó ảnh hưởng lên độ bền của các oxit perovskite. Khi pha tạp một phần bởi nguyên tố khác tại nút mạng A sẽ tạo ra sự biến đổi cấu trúc, tạo ra các nút khuyết oxy, làm thay đổi trạng thái hóa trị của ion kim loại chuyển tiếp và làm thay đổi hoạt tính xúc tác của vật liệu.

3. Chế tạo cảm biến và nghiên cứu các đặc trưng nhạy khí

Để hiểu được các bản chất của cảm biến hóa học-cảm biến khí, chúng ta hãy xem xét cấu trúc của một cảm biến và cách mà các tính hiệu nhận được khi môi trường thay đổi. Cấu trúc của cảm biến khí gồm 4 thành phần cơ bản: lớp nhạy khí, đế-Al₂O₃, điện cực và lò vi nhiệt. Cảm biến khí thường hoạt động trong vùng nhiệt độ từ 200-400°C. Như vậy, trên bề mặt vật liệu nhạy khí-các oxit perovskit, sẽ xảy ra các quá trình hấp phụ vật lý và hoá học. Các hợp chất perovskite có thể giải phóng oxy từ mạng hoặc hấp phụ oxy từ môi trường, nghĩa là cấu trúc perovskit có thể trao đổi oxy của mạng với môi trường mà nó đặt trong đó.



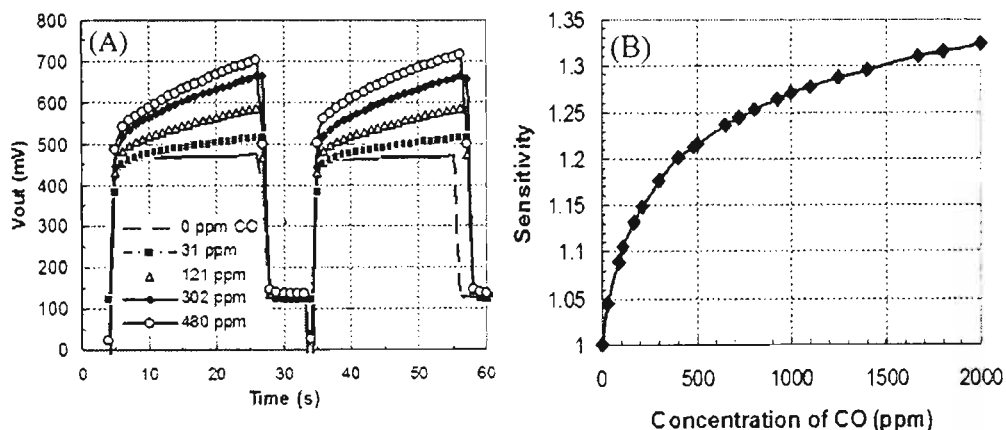
Hình 4. Độ nhạy của LFC phụ thuộc vào nồng độ hơi ethanol (A,B), và độ nhạy hơi ethanol của hệ vật liệu $LnFe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ phụ thuộc vào nhiệt độ hoạt động (C).

Quá trình hấp phụ hóa học đã làm thay đổi điện trở bề mặt của vật liệu và sự thay đổi này không chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ hoạt động của cảm biến mà còn phụ thuộc vào bản chất của vật liệu. Trong môi trường có khí khur (như CO, HC và VOC), chúng sẽ tương tác với các ion oxy trên bề mặt, giải phóng điện tử và làm giảm độ dẫn của vật liệu (đối với bán dẫn loại p):

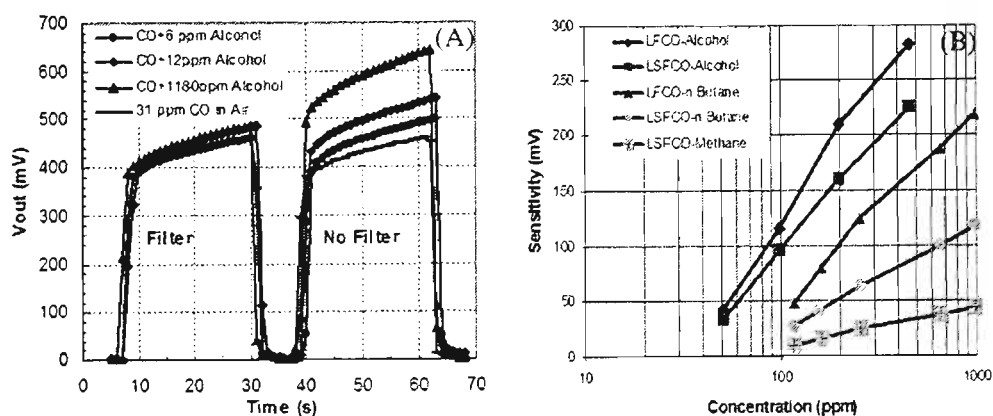


Sự thay thế của ion Co^{3+} ở vị trí ion Fe^{3+} không chỉ thay đổi cấu trúc, hằng số mạng, mà còn thay đổi độ nhạy của cảm biến hơi ethanol (hình 4A,B). Mặc dù hằng số mạng của hệ vật liệu LFC thay đổi không nhiều, nhưng rõ ràng ở khoảng cách liên kết ngắn nhất của $\text{Fe}(\text{Co})\text{-O}$, sự hấp phụ vật lý và hóa học của vật liệu LFC4 lớn hơn các vật liệu khác rất nhiều, do đó sự thay đổi độ dẫn cũng lớn hơn các vật liệu khác ở cùng một nhiệt độ và nồng độ ethanol. Sự thay đổi khoảng cách liên kết A-O cũng làm thay đổi độ nhạy và giảm nhiệt độ hoạt động của hệ vật liệu $\text{LnFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Ga, Nd, và Sm}$) trong môi trường hơi ethanol (hình 4C).

Trong môi trường sống, khí CO thường tồn tại ở nồng độ rất thấp (<30 ppm), do vậy vật liệu dùng để chế tạo cảm biến khí CO phải có độ nhạy cao và cảm biến phải nhạy ở vùng nồng độ cỡ vài ppm. Tuy nhiên, trong môi trường công nghiệp, người ta đã sử dụng khí CO để oxy hóa men gạch, do đó nồng độ khí CO sử dụng trong công nghiệp có thể lên đến vài phần trăm thể tích khí. Để đáp ứng các nhu cầu đo khí CO, chúng tôi đã triển khai nghiên cứu, thiết kế và chế tạo thử nghiệm các loại cảm biến CO, đo trong các vùng nồng độ khác nhau.



Hình 5. Độ nhạy của cảm biến phụ thuộc vào nồng độ khí CO.



Hình 6. Vai trò của màng lọc than hoạt tính sử dụng trong cảm biến CO (A) và độ nhạy của màng LFCO thay đổi phụ thuộc vào nồng độ các loại khí HC và alcohol (B).

Độ nhạy, độ chọn lọc và độ ổn định của cảm biến CO cũng đã được nghiên cứu (hình 5,6). Để tăng độ chính xác tín hiệu đo của cảm biến CO và loại bỏ sự ảnh hưởng của các loại khí khác trong môi trường, chúng tôi đã nghiên cứu và sử dụng màng lọc nhằm hạn chế ảnh hưởng của các loại khí HC và VOC (hình 6A). Hình 6B là kết quả nghiên cứu độ nhạy khí

của vật liệu LFCO đối với một số loại khí HC và alcohol. Chế độ hoạt động của các cảm biến khí (CO, HC và alcohol) được nghiên cứu và lựa chọn kỹ lưỡng nhằm mục đích đạt được các thông số kỹ thuật tốt nhất, đảm bảo độ ổn định và kéo dài tuổi thọ của cảm biến.

4. Chế tạo thiết bị với các tính năng phù hợp mục đích ứng dụng

Nghiên cứu, thiết kế và chế tạo cảm biến khí nhằm mục đích hướng tới ứng dụng trong thực tế, vì vậy các cảm biến khí phải có các thông số kỹ thuật đáp ứng được yêu cầu ứng dụng như: độ nhạy, độ chọn lọc, tốc độ đáp ứng, tuổi thọ và độ ổn định. Mặt khác, các thiết bị cũng phải có các chức năng sử dụng phù hợp (như dải đo, độ phân giải, sai số phép đo, công suất tiêu thụ điện và các tính năng kỹ thuật khác) và phải đảm bảo các tiêu chuẩn an toàn tia lửa điện đối với thiết bị. Các thiết bị được chế tạo phải nhỏ, gọn, nhẹ, dễ vận hành và có nhiều tính năng sử dụng. Các thiết bị do chúng tôi nghiên cứu và chế tạo đã được Trung tâm đo lường chất lượng kiểm định và cấp chứng chỉ chất lượng. Một số thiết bị đã cung cấp cho các cơ sở ứng dụng như: Hà nội, Tp. Hồ chí Minh, Bắc giang, Nam định và Kiên giang.

IV. KẾT LUẬN

Nghiên cứu, chế tạo vật liệu nhạy khí và cảm biến khí đòi hỏi phải hiểu rõ bản chất của vật liệu, cơ chế nhạy khí và đặc biệt là công nghệ chế tạo cảm biến khí. Mặc dù, sử dụng cùng một loại vật liệu để chế tạo cho một loại khí, nhưng đối với mỗi vùng đo, cảm biến cần phải được thiết kế và chế tạo riêng để đảm bảo độ nhạy, độ chọn lọc cũng như độ ổn định. Đây chính là tính phù hợp giữa vật liệu với công nghệ chế tạo, giữa công nghệ chế tạo với các tính năng kỹ thuật và giữa các tính năng kỹ thuật với mục tiêu ứng dụng. Mối liên hệ giữa các nghiên cứu vật liệu, công nghệ chế tạo và phát triển ứng dụng là rất chặt chẽ, luôn luôn hỗ trợ và bổ xung để đạt được một mục đích chung thống nhất là áp dụng các tiến bộ về khoa học và công nghệ để chế tạo ra sản phẩm đáp ứng được yêu cầu ứng dụng trong thực tế. Sự liên kết này chính là sự gắn kết giữa các nghiên cứu cơ bản với nghiên cứu công nghệ và phát triển ứng dụng.

Lời cảm ơn

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam (2005-2007), Chương trình nghiên cứu cơ bản thuộc lĩnh vực Vật lý (2006-2008) và Chương trình Khoa học và Phát triển công nghệ KC-02.05 (2007-2009) đã tài trợ kinh phí cho các nghiên cứu và chế tạo các cảm biến khí CO, CH₄, LPG, Alcohol và phát triển ứng dụng.

Tài liệu tham khảo

1. Elisabetta Comini, Analytica chimica Acta, 568, ,28-40, (2006).
2. Jeffrey W. Fergus, Sensor and Actuators B, 121, 652, (2007).
3. Jeffrey W. Fergus, Sensor and Actuators B, 123, 2.1169, (2007).
4. Hazardous Gas Data, 949, 452-9000.
5. N.N.Toan, D.T.A.Thu, N.S.Hieu, S.Saukko and V.Lantto, Proc. of the International Seminar on Rare Earths for Magnetic Materials, Hanoi, 133-140, (2002).
6. N.N.Toan, S.Saukko and V.Lantto, Physica B, 327, 279-282 (2003).