

## OXIT PEROVSKIT - VẬT LIỆU CHO CẢM BIẾN KHÍ VÀ THIẾT BỊ KHẢO SÁT MÔI TRƯỜNG

Nguyễn Ngọc Toàn<sup>1</sup>, Hoàng Cao Dũng<sup>2</sup>, Hồ Trường Giang<sup>1</sup>, Đỗ Thị Anh Thu<sup>1</sup>,  
Phạm Quang Ngân<sup>2</sup>, Nguyễn Sĩ Hiếu<sup>1</sup>, và Giang Hồng Thái<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Nhóm Vật liệu ABO<sub>3</sub> và Ứng dụng,

Phòng Vật lý và Công nghệ màng mỏng, Phân viện Vật liệu Điện tử,  
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, E-mail: [toanna@ims.vast.ac.vn](mailto:toanna@ims.vast.ac.vn)

<sup>2</sup>Phòng Kỹ thuật Điện tử, Phân viện Quang học và Quang phổ,  
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

**Tóm tắt.** Cảm biến nhạy khí oxy, CO, HC và ethanol đã được nghiên cứu và chế tạo trên cơ sở các oxit có cấu trúc perovskit. Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của cấu trúc, điều kiện công nghệ chế tạo vật liệu, kích thước tinh thể, cơ chế nhạy khí và sự pha tạp lên các tính chất nhạy khí của cảm biến. Các nghiên cứu thiết kế, tăng độ nhạy, độ chọn lọc và độ ổn định của cảm biến cũng đã được thực hiện nhằm mục đích ứng dụng và phát triển các loại thiết bị đo đạc và khảo sát môi trường.

### MỞ ĐẦU

Các loại oxit SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>... là các loại vật liệu truyền thống đã được nhiều phòng thí nghiệm của các hãng sử dụng để chế tạo cảm biến khí. Tuy nhiên cho đến nay, các cảm biến khí vẫn còn có nhiều hạn chế về độ nhạy, độ chọn lọc và độ ổn định. Do vậy, việc nghiên cứu tìm kiếm các vật liệu cảm biến nhạy khí mới luôn được các phòng thí nghiệm trên thế giới quan tâm [1-3]. Trong các loại vật liệu mới, oxit perovskit được coi là một loại vật liệu được đặc biệt chú ý do có nhiệt độ nóng chảy cao và cấu trúc ổn định nên có thể cải tiến được độ tin cậy và tuổi thọ của cảm biến. Các oxit perovskit có cấu trúc ABO<sub>3</sub> dễ dàng biến dạng và thay đổi các tính chất khi có sự thay thế của các ion kim loại kiềm thổ ở vị trí A và ion kim loại chuyển tiếp khác ở vị trí B. Các tính chất dẫn và hoạt tính xúc tác của các oxit cũng dễ dàng thay đổi khi được chế tạo ở các điều kiện công nghệ khác nhau.

Trong bài báo này chúng tôi tổng hợp một số kết quả nghiên cứu về vật liệu nhạy khí mới của các nhóm oxit kim loại có cấu trúc perovskit, các nghiên cứu phát triển cảm biến và thiết bị đo khí. Các nghiên cứu không chỉ giới hạn ở các ảnh hưởng của cấu trúc lên độ nhạy, độ chọn lọc, các quá trình hấp phụ bề mặt, lựa chọn công nghệ chế tạo vật liệu kích thước nano-mét, mà còn ở các nghiên cứu thiết kế cảm biến, thiết kế mạch điện tử, xây dựng các phần mềm điều khiển cho các loại thiết bị đo đạc và khảo sát môi trường.

### CÁC KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN [4-23]

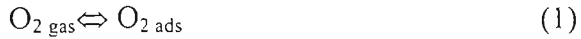
#### 1. Cơ chế xúc tác và nhạy khí của vật liệu

Tính xúc tác của các oxit perovskit 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 (dắt hiếm) tuy ít ảnh hưởng lên hoạt tính xúc tác, mặc dù nó ảnh hưởng lên

độ bền của các oxit perovskite, nhưng khi pha tạp một phần bởi nguyên tố khác sẽ tạo ra sự biến đổi cấu trúc, tạo ra các nút khuyết oxy và làm thay đổi trạng thái hóa trị của ion kim loại chuyển tiếp... làm thay đổi hoạt tính xúc tác của vật liệu.

Khi đặt trong không khí, vật liệu oxit perovskite có thể hấp phụ oxy trên bề mặt theo các phương trình sau:

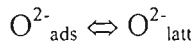
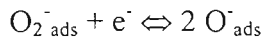
Hấp phụ vật lý:



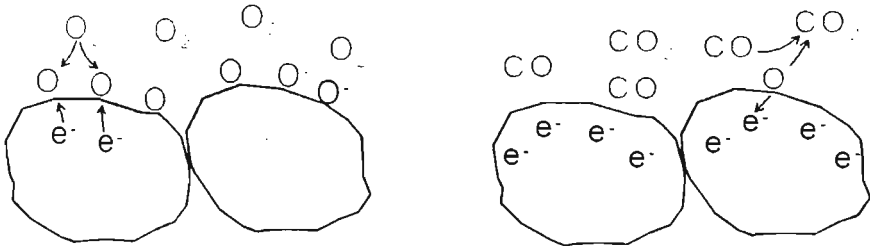
Hấp phụ hóa học (bước khử thứ nhất):



Sự phân ly của oxy (bước khử thứ hai):

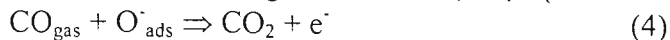


Như vậy, các hợp chất perovskite có thể giải phóng oxy từ mạng hoặc hấp phụ oxy từ môi trường [3], nghĩa là cấu trúc perovskit có thể trao đổi oxy của mạng với môi trường mà nó đặt trong đó.

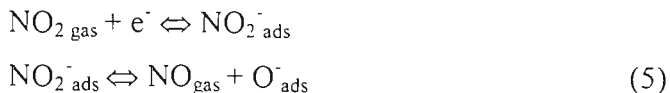


Hình 1. Cơ chế xúc tác của perovskite khi đặt trong môi trường khí oxy hóa (bên trái), khí khử (bên phải).

Quá trình hấp phụ hóa học đã làm thay đổi điện trở bề mặt của vật liệu (hình 1). Trong môi trường có khí khử (như CO), chúng sẽ tương tác với các ion oxy trên bề mặt, giải phóng điện tử trở lại và làm tăng độ dẫn của vật liệu (đối với bán dẫn loại n):

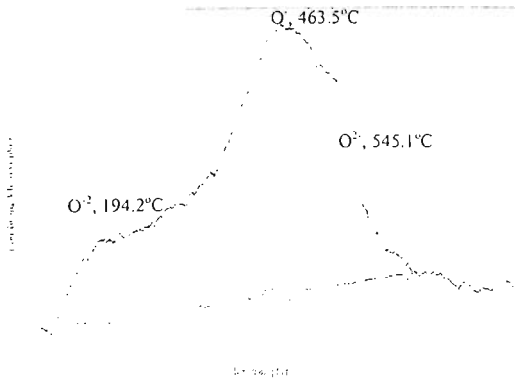


Ngược lại, khi có khí oxy hóa như NO<sub>2</sub> sẽ làm giảm độ dẫn của vật liệu (đối với bán dẫn loại n) theo phương trình sau:



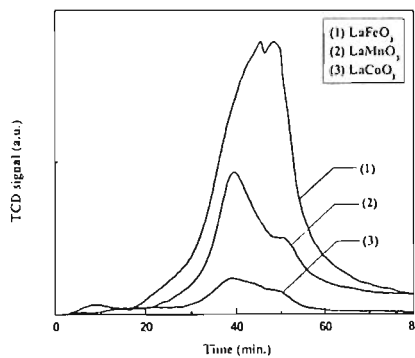
Hoạt tính xúc tác của các perovskit liên quan đến tính linh động của oxy và đặc tính oxy hóa - khử của kim loại chuyển tiếp được sử dụng. Việc thế từng phần các nguyên tố đã làm biến đổi hóa trị của nguyên tố kim loại chuyển tiếp và ảnh hưởng đến độ linh động của oxy (trên bề mặt cũng như trong khối). Tất cả các tính chất này (độ

linh động của oxy, trạng thái oxy hóa và tính khử của kim loại chuyển tiếp) có ảnh hưởng lên hoạt tính xúc tác của vật liệu.



Hình 2. Phổ TPD của mẫu  $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  đo trong dải nhiệt độ 50-700°C

Để đánh giá các quá trình hấp phụ hóa học và vật lý trên bề mặt vật liệu khi nhiệt độ thay đổi, chúng tôi đã đo sự khử hấp phụ oxy theo chương trình nhiệt độ (TPD - Temperature Programmed Desorption). Kết quả phân tích phổ TPD cho ba đỉnh khử hấp phụ oxy của vật liệu  $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  (hình 2). 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  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  và  $\text{O}^{2-}$ . Trong đó, ion  $\text{O}^-$  bắt đầu hình thành từ khoảng 200°C và hình thành mạnh nhất tại nhiệt độ 463.9°C. Các ion  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  và  $\text{O}^{2-}$  sẽ đóng vai trò oxy hóa các khí khử tạo ra hoạt tính xúc tác cho vật liệu trong các vùng nhiệt độ khác nhau.



Hình 3. Phổ TPD của hệ vật liệu  $\text{LaBO}_3$ , trong đó B là các ion Fe, Mn và Co

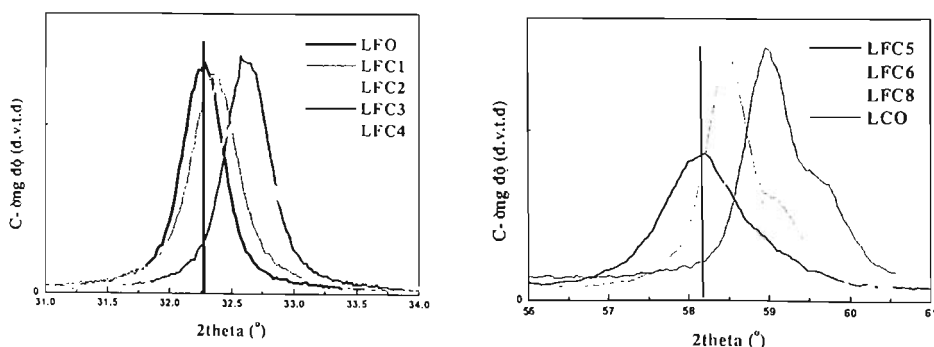
Các kết quả phân tích phổ TPD của hệ vật liệu  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  và  $\text{LaCoO}_3$ , cho thấy sự hình thành các sản phẩm  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  và  $\text{O}^{2-}$  trong cùng một vùng nhiệt độ và không phụ thuộc vào bán kính của ion kim loại chuyển tiếp, nhưng cường độ đỉnh khử hấp phụ  $\text{O}^-$  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 B (hình 3).

## 2. Cấu trúc và kích thước hạt tinh thể

Cấu trúc tinh thể và kích thước hạt của các nhóm vật liệu  $\text{LaBO}_3$ ,  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LnFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sn}_x\text{WO}_{3+x}$ ,... (B là các nguyên tố Mn, Fe, Co và Ni; Ln là các nguyên tố La, Nd, Sm và Gd) chế tạo bằng các phương pháp sol-gel và lắng đọng hóa học đã được nghiên cứu và phân tích. Sự thay đổi cấu trúc tinh thể và kích thước hạt của các nhóm vật liệu được chế tạo trong cùng một điều kiện công nghệ cho thấy khoảng cách liên kết giữa các ion B-O, hay Ln-O đã ảnh hưởng đến sự hình thành và phát triển của các hạt tinh thể. Với sự thay thế của ion  $\text{Co}^{3+}$  vào vị trí ion  $\text{Fe}^{3+}$ , mạng tinh thể  $\text{LaFeO}_3$  chuyển dần từ mạng tinh thể cấu trúc trực giao sang cấu trúc trực thoi khi  $x > 0.4$  (bảng 1 và hình 4). Sự chuyển giao này còn nhận thấy rõ nét ở sự thay đổi kích thước hạt tinh thể (được tính từ các giá trị thực nghiệm của phổ nhiễu xạ tia X) của mẫu  $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ .

Bảng 1. Cấu trúc, hằng số mạng, kích thước tinh thể (D) và hệ số khuyết thiếu oxy ( $\delta$ ) của hệ mẫu  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ .

Tên mẫu	Cấu trúc	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	D (nm)	$\delta$
LFO	O	5.568	5.521	7.837	240.92	19.4227	-
LFC1	O	5.528	5.534	7.820	239.23	24.5233	0.0142
LFC2	O	5.521	5.509	7.794	237.06	20.6928	0.0063
LFC3	O	5.494	5.482	7.773	234.11	11.7310	0.0065
LFC4	O	5.499	5.474	7.759	233.56	9.6184	0.0071
LFC5	(O)+R	5.467	13.182		237.37	19.4554	0.0064
LFC6	R	5.462	13.164		236.50	18.1999	0.0060
LFC8	R	5.445	13.107		233.71	17.4506	0.0086
LCO	R	5.440	13.091		232.92	17.1729	0.0062



Hình 4. Sự dịch chuyển vạch nhiễu xạ của hệ mẫu khi hàm lượng Coban thay đổi: (a) Với  $x = 0-0,4$ : độ rộng vạch thay đổi; (b) Với  $x = 0,5-1,0$ : xuất hiện sự chệch vạch.

Sự thay đổi kích thước ion ở vị trí A trong nhóm vật liệu  $\text{LnFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  và ở vị trí B trong  $\text{LaBO}_3$  và  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , tuy không tạo ra sự thay đổi cấu trúc nhưng giá trị hằng số mạng và kích thước hạt tinh thể đã thay đổi rất rõ nét (Bảng 2 và 3).

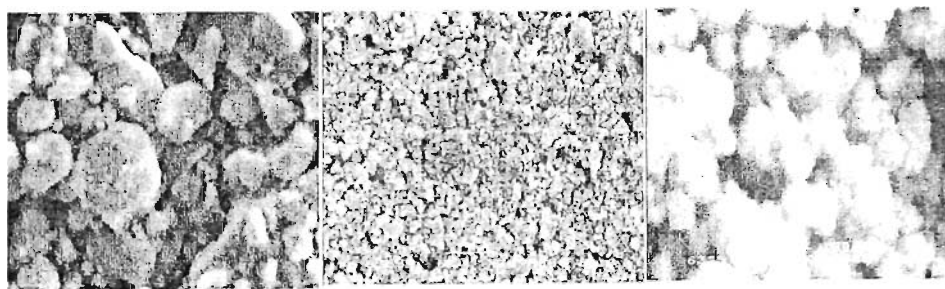
Bảng 2. Hằng số mạng và kích thước tinh thể của vật liệu phụ thuộc vào kích thước ion ở vị trí A và vị trí B trong cấu trúc Perovskit

Tên mẫu	a (Å)	b (Å)	c (Å)	D (nm)
LaFeO <sub>3</sub>	5.557	7.837	5.548	12
LaMnO <sub>3</sub>	5.505	5.505	13.545	15.1
LaCoO <sub>3</sub>	5.443	5.443	13.099	13.6
LaNiO <sub>3</sub>	5.425	5.425	13.140	13.1
LaFe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	5.514	7.737	5.481	11.5
NdFe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	5.499	7.641	5.371	10.7
SmFe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	5.353	7.628	5.494	8.7
GdFe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	5.319	7.591	5.532	9.6

Bảng 3. Sự thay đổi hằng số mạng, thể tích và kích thước hạt của hệ mẫu SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(STFO)

Tên mẫu	a (Å)	V (Å) <sup>3</sup>	D (nm)
STFO-60	3.88868±0.0001	58.8042	32.45
STFO-40	3.89954±0.00021	59.2981	38.51
STFO-30	3.90252±0.00017	59.4342	44.15
STFO-0	3.90628±0.00012	59.6061	55.54

### 3. Công nghệ chế tạo, vi cấu trúc, hình thái học và diện tích hoạt hóa bề mặt



Hình 5. a)  $d = 1-2 \mu\text{m}$   
 $S < 1 \text{ m}^2/\text{g}$

b)  $d = 0.2-1 \mu\text{m}$   
 $S = 2-4 \text{ m}^2/\text{g}$

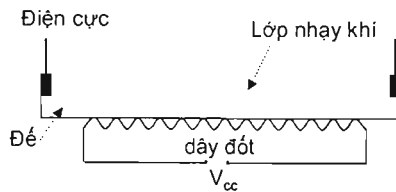
c)  $d = 10-30 \text{ nm}$   
 $S = 10-40 \text{ m}^2/\text{g}$

Vi cấu trúc, hình thái học và diện tích hoạt hóa bề mặt vật liệu nhạy khí là những thông số quan trọng, ảnh hưởng trực tiếp đến độ nhạy, độ ổn định và tuổi thọ của cảm biến. Các phản ứng hấp phụ, xúc tác và oxy hóa-khử đều xảy ra trên bề mặt của vật liệu khi tiếp xúc với môi trường khí. Do vậy, việc lựa chọn công nghệ chế tạo thích hợp và sử dụng các phương pháp phân tích X-ray, Raman, SEM và BET cho phép đánh giá và lựa

chọn điều kiện chế tạo tối ưu cho mỗi hệ vật liệu. Phương pháp phản ứng pha rắn là phương pháp công nghệ đơn giản, tuy nhiên các bột oxit sau khi chế tạo thường có kích thước hạt lớn, thô và diện tích bề mặt nhỏ (hình 5a). Phương pháp phản ứng pha rắn kết hợp với nghiền hành tinh có thể giảm kích thước hạt tinh thể và tăng diện tích bề mặt, nhưng vật liệu vẫn thô, rập và không phù hợp để sử dụng làm vật liệu cảm biến khí (hình 5b). Phương pháp sol-gel và phương pháp kết tủa hóa học cho phép nhận được các tinh thể có kích thước nano-mét và diện tích bề mặt lớn. Hình 5c là hình ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên bề mặt màng dày  $\text{LaFeO}_3$ . Độ xốp của vật liệu, sự tạo thành các đám tinh thể kích thước cỡ 30nm là các yếu tố tạo nên vật liệu có thiết diện bề mặt hấp phụ lớn và làm tăng độ nhạy của cảm biến.

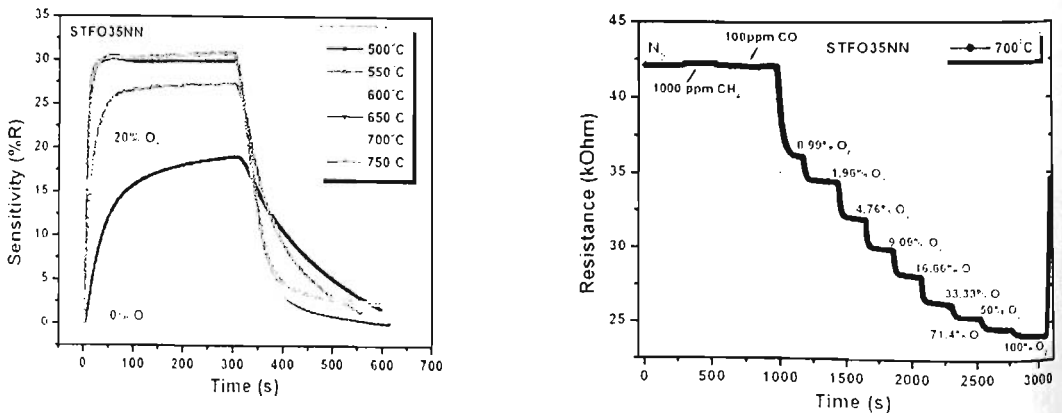
#### 4. Chế tạo cảm biến và nghiên cứu tính chất nhạy khí

Các cảm biến khí được thiết kế và chế tạo dựa trên các yêu cầu kỹ thuật của các tiêu chuẩn Quốc tế về loại khí, dải nồng độ đo, độ phân giải, thời gian đáp ứng và công suất tiêu thụ điện. Nhiều phương án thiết kế đã được áp dụng nhằm mục đích chế tạo được các cảm biến khí oxy, CO, HC và hơi cồn, có công suất tiêu thụ điện thấp (cỡ 0.05-0.2W), độ nhạy cao, độ ổn định và độ chọn lọc tốt (hình 6).



Hình 6. Cấu trúc của cảm biến khí

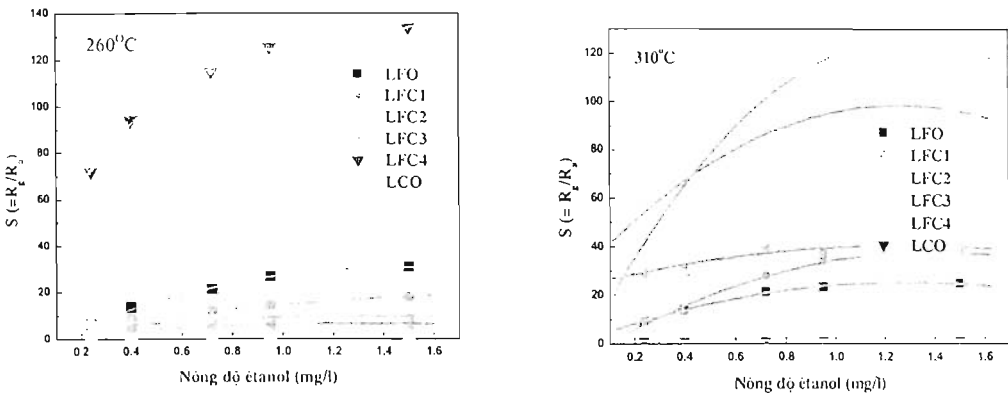
Trên cơ sở của các phản ứng hóa học trên bề mặt vật liệu, độ dẫn của lớp nhạy khí thay đổi tùy thuộc vào loại khí (khí oxy hóa, hay khí khử) mà chúng ta có thể nhận biết được nồng độ khí trong môi trường. Tùy theo bản chất của vật liệu, sự thay đổi này có thể là do hiện tượng dẫn khối, hiện tượng dẫn bề mặt hoặc cả hai loại dẫn trên. Với cùng loại vật liệu, cơ chế thay đổi độ dẫn của vật liệu còn phụ thuộc vào vùng nhiệt độ hoạt động.



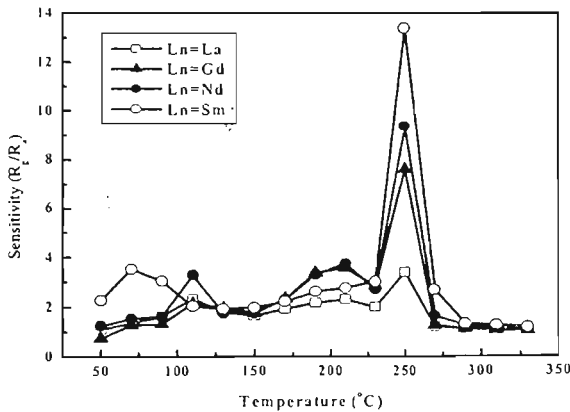
Hình 7. Độ nhạy của STFO phụ thuộc vào nhiệt độ (a) và nồng độ khí oxy tại nhiệt độ 700°C (b).

Hệ vật liệu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  được nghiên cứu và chế tạo cho cảm biến nhạy oxy. Với thành phần  $x=0.35$ ,  $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_3$  cho độ nhạy cao nhất, ổn định với nhiệt độ và không nhạy với các loại khí có trong môi trường (hình 7).

Sự thay thế của ion  $\text{Co}^{3+}$  ở vị trí ion  $\text{Fe}^{3+}$  không chỉ thay đổi cấu trúc, hằng số mạng, mà còn thay đổi độ nhạy của cảm biến hơi ethanol (hình 8). 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 của hệ vật liệu  $\text{LnFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  trong môi trường hơi ethanol (hình 9).

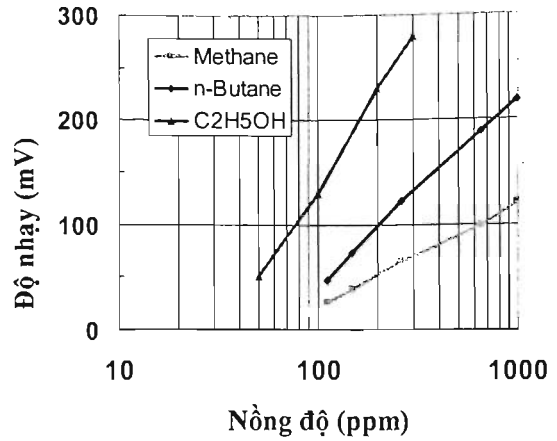
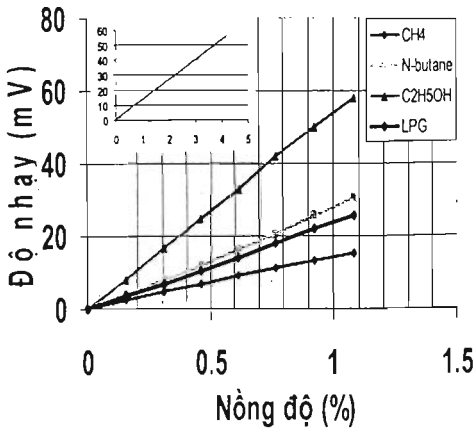


Hình 8. Độ nhạy của LFC phụ thuộc vào nồng độ hơi ethanol, nhiệt độ hoạt động và thành phần Co thay thế.



Hình 9. Độ nhạy hơi ethanol của hệ vật liệu  $\text{LnFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  vào nhiệt độ hoạt động và bán kính ion đất hiếm

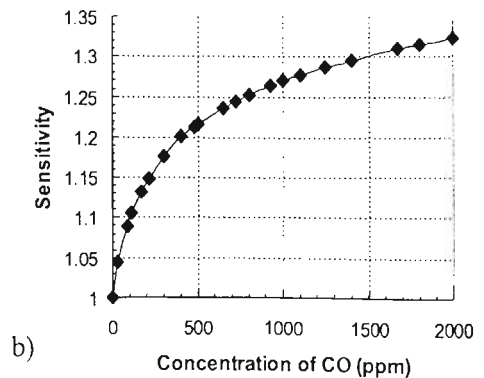
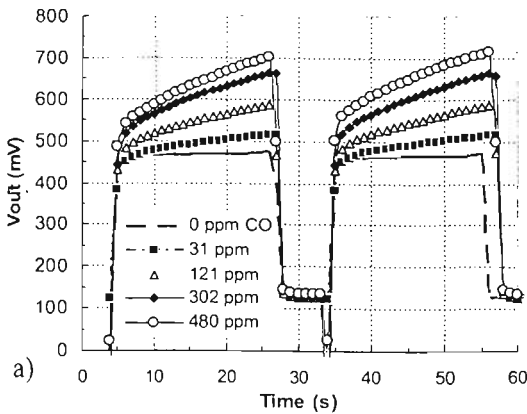
Cảm biến khí hydrocarbon-HC được thiết kế cho mục đích ứng dụng trong môi trường sống (nồng độ HC thấp) và môi trường công nghiệp (nồng độ HC cao).



Hình 10. Độ nhạy của cảm biến đo trong môi trường khí  $CH_4$ , n-butan, LPG và hơi cồn trong vùng nồng độ 0.15-1.1% (hình trái) và 100-1000ppm (hình bên phải)

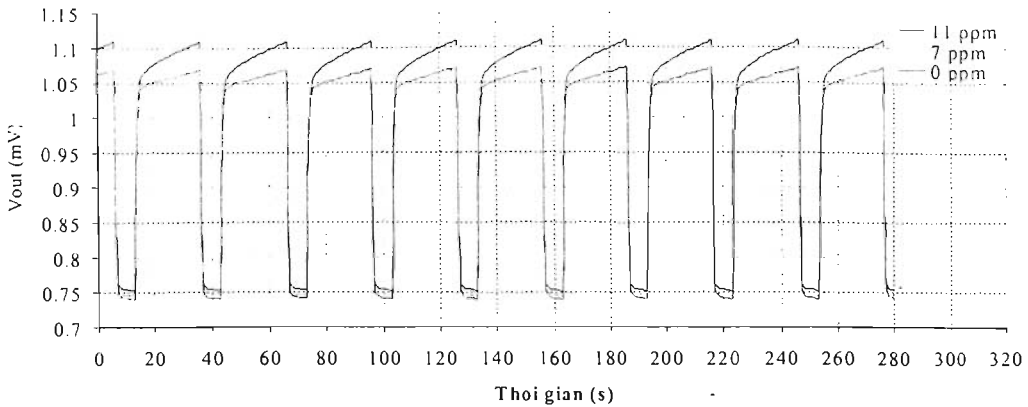
Cảm biến HC thường có thể sử dụng cùng một loại vật liệu để chế tạo. Tuy nhiên, trong thực tế người ta thường lựa chọn các loại vật liệu phù hợp nhất cho từng loại khí. Độ nhạy tương đối của một cảm biến được chuẩn trong môi trường khí  $CH_4$ , butane, LPG và hơi cồn, cho thấy cảm biến có độ nhạy cao nhất với hơi cồn (ethanol) và kém nhạy nhất trong môi trường khí  $CH_4$ . Điều này đúng cho cả hai dạng thiết kế của cảm biến (hình 10).

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 10ppm. Độ nhạy, độ chọn lọc và độ ổn định của cảm biến CO cũng đã được nghiên cứu (hình 11, 12).



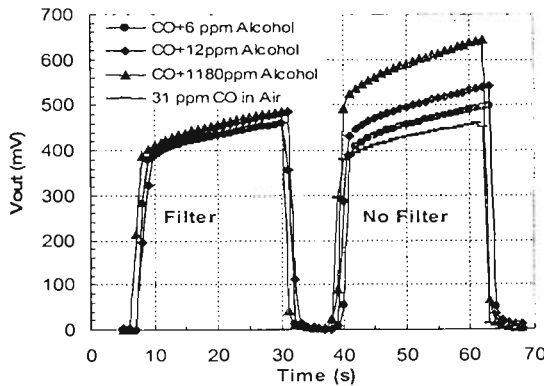
Hình 11. Độ nhạy của cảm biến CO phụ thuộc điện áp lò vi nhiệt (a) và vào nồng độ khí CO (b)



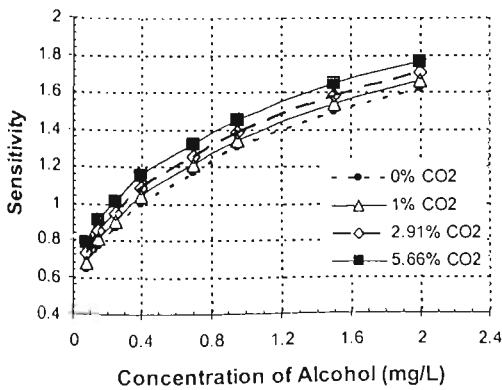


Hình 12. Các giá trị tín hiệu đo phụ thuộc vào nồng độ khí CO theo thời gian

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 than hoạt tính nhằm hạn chế ảnh hưởng của các loại khí HC và VOC (hình 13).



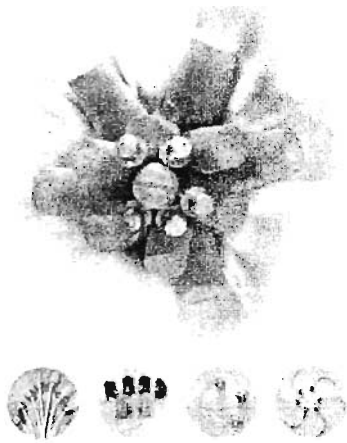
Hình 13. Độ nhạy của cảm biến khí CO khi có sử dụng và không sử dụng màng lọc than hoạt tính



Hình 14. Ảnh hưởng của CO<sub>2</sub> lên độ nhạy của cảm biến hơi cồn

Cảm biến nhạy hơi cồn (alcohol hay ethanol) được thiết kế với mục đích để chế tạo các thiết bị đo hàm lượng cồn trong hơi thở của người điều khiển phương tiện giao thông. Theo tiêu chuẩn của Việt nam và Quốc tế, người điều khiển ô tô, xe máy có hàm lượng cồn trong máu là 80 mg/100ml máu (tương đương với 0.4 mg/L khí thở) sẽ không được phép điều khiển các phương tiện giao thông. Do vậy, các cảm biến nhạy hơi cồn được thiết kế để đo trong vùng nồng độ thấp từ 0-2mg/L. Trong hơi thở

của con người, nồng độ khí CO<sub>2</sub> thay đổi trong khoảng từ 0-5% thể tích khí tùy thuộc vào trạng thái sức khỏe, do vậy các cảm biến khí đã được đo độ nhạy trong môi trường hơi cồn có chứa khí CO<sub>2</sub> thay đổi trong khoảng từ 0 đến 5.66%. Sự ảnh hưởng của hàm lượng khí CO<sub>2</sub> lên độ nhạy cảm biến cho đã được khảo sát trong toàn thang đo (hình 14).



Hình 15. Một số dạng vỏ cảm biến khí được chế tạo tại Viện Khoa học Vật liệu

Để hoàn thiện linh kiện, các cảm biến đã được đóng vỏ và đo đạc các thông số kỹ thuật. Tuy nhiên, do đặc thù của mỗi loại khí, môi trường ứng dụng và phương thức lấy mẫu khí, vỏ cảm biến được thiết kế riêng cho từng loại cảm biến khí và các yêu cầu ghép nối với thiết bị. Các loại vỏ được thiết kế không chỉ đảm bảo thông thoáng, hạn chế ảnh hưởng của bụi bẩn, mà còn đảm bảo các yêu cầu chống cháy nổ trong trường hợp sử dụng trong môi trường có khí cháy, nổ và bền trong môi trường nóng, ẩm và có hơi axit cao. Các nghiên cứu công nghệ chế tạo màng dày, hàn điện cực và đóng vỏ đã được tiến hành nhằm mục đích hoàn thiện sản phẩm-cảm biến, tăng độ ổn định và giảm sai số do các điểm nối điện cực đem lại.

Bảng 4. Một số thông số kỹ thuật của cảm biến khí do nhóm chế tạo

Loại khí	Dải đo	Độ phân giải
Oxygen	0-30 %	±1%
Hydro carbon	0-100 %LEL; 50-10000 ppm	±5 ppm
Carbon monoxide	0-2000 ppm	±1 ppm
Alcohol	0-1.5 mg/l	0.05 mg/l

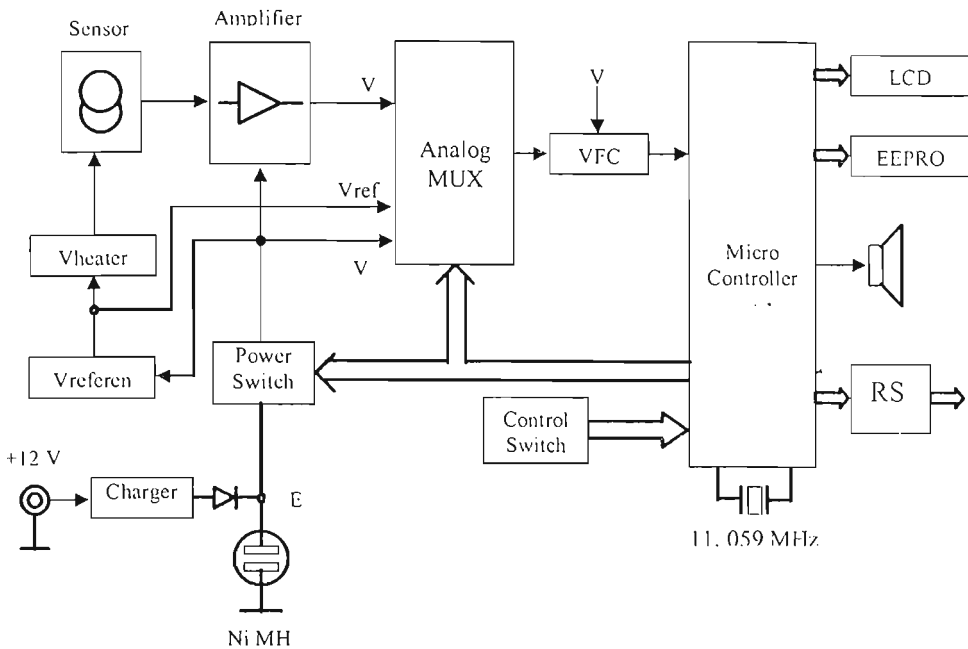
### 5. Nghiên cứu thiết kế và chế tạo thiết bị đo đơn khí, đa khí và thiết bị kiểm soát trực tuyến

Cảm biến khí sau khi đo đạc các thông số kỹ thuật đã được sử dụng trong một số thiết bị do chúng tôi chế tạo. Cơ sở để lựa chọn phương án thiết kế là yêu cầu về chỉ tiêu kỹ thuật đối với thiết bị, các tính năng kỹ thuật của cảm biến và môi trường ứng dụng. Phần thiết kế được tập trung trong 3 phần chính:

#### a. Thiết kế và chế tạo phần cứng:

- Nguồn nuôi : Được lựa chọn là ắc qui (pin nạp lại được) loại NiMH với dung lượng 2200 mAh. Với 4 pin nạp, điện áp khi được nạp đầy là 5,6 V (4 x 1,4 V) và khi gần hết là 4,6 V (4 x 1,15 V). Như vậy, thiết bị cần có bộ phận theo dõi điện áp nguồn nuôi để dừng hoạt động khi pin sắp hết (điện áp nguồn thấp hơn ngưỡng dưới).

- *Linh kiện:* Do nguồn nuôi là nguồn đơn, nên các loại linh kiện (kể cả khuếch đại, biến đổi AD ...) đều được lựa chọn là linh kiện sử dụng nguồn đơn (không dùng nguồn điện áp âm) để giảm tiêu tốn năng lượng và thể tích máy.
- *Hiển thị:* Sử dụng màn hình tinh thể lỏng LCD (2 hàng x 16 ký tự) nhằm giảm điện năng tiêu thụ (so với LED hiển thị) và cung cấp tối đa các thông tin cho người sử dụng.



Hình 16. Sơ đồ khối thiết bị đo nồng độ khi cầm tay

- *Khuếch đại thuật toán (Amplifier):* Các vi mạch khuếch đại thuật toán trong thiết bị đều sử dụng nguồn đơn (từ 3 V trở lên), thuộc họ LM 324. Sai số do vi mạch khuếch đại thuật toán gây ra chủ yếu là do trôi điện áp offset (khoảng  $7 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ , tương ứng 0,18 mV trong dải  $0^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$ ). Bản thân điện áp offset (7 mV tối đa) được bù trừ bằng phần mềm, cho sai số không quá 0,5 mV toàn thang.
- *Biến đổi tương tự - số:* Phương án được lựa chọn là sử dụng bộ biến đổi từ điện áp sang tần số (VFC) loại LM331. Ưu điểm của lựa chọn này là: sử dụng nguồn đơn (từ 4 V trở lên), độ tuyến tính cao (0,03 %), dải điện áp vào rộng (0 - 2/3 V+) và độ phân giải cao (tối 15 - bit, tùy theo lựa chọn linh kiện và thời gian lấy mẫu).
- *Vi điều khiển và các khối ngoại vi:*
  - Nhận tín hiệu từ các phím điều khiển (control switches) để chọn chế độ vận hành của thiết bị.
  - Đo và tính toán các điện áp đầu vào ( $V_+$ ,  $V_{ref}$  và  $V_x$ ) thông qua bộ biến đổi VFC.
  - Hiển thị lưu trữ và đọc lại (Backup) các kết quả đo. Bộ nhớ EEPROM cho phép lưu trữ tối đa 999 kết quả đo. Nếu số lần đo vượt quá 999, số liệu của các lần đo đầu sẽ bị xoá bỏ.

- Công giao tiếp RS-232 cho phép truyền số liệu lưu trữ vào máy tính để xử lý tiếp. Có thể sử dụng cổng RS-232 để in kết quả mỗi lần đo trên máy in xách tay.
- **Nạp pin (charger) :**
  - Bộ nạp pin được cung cấp nguồn một chiều 12 V từ bên ngoài và tự ngắt khi pin đầy. Thời gian nạp khoảng 5 giờ liên tục.

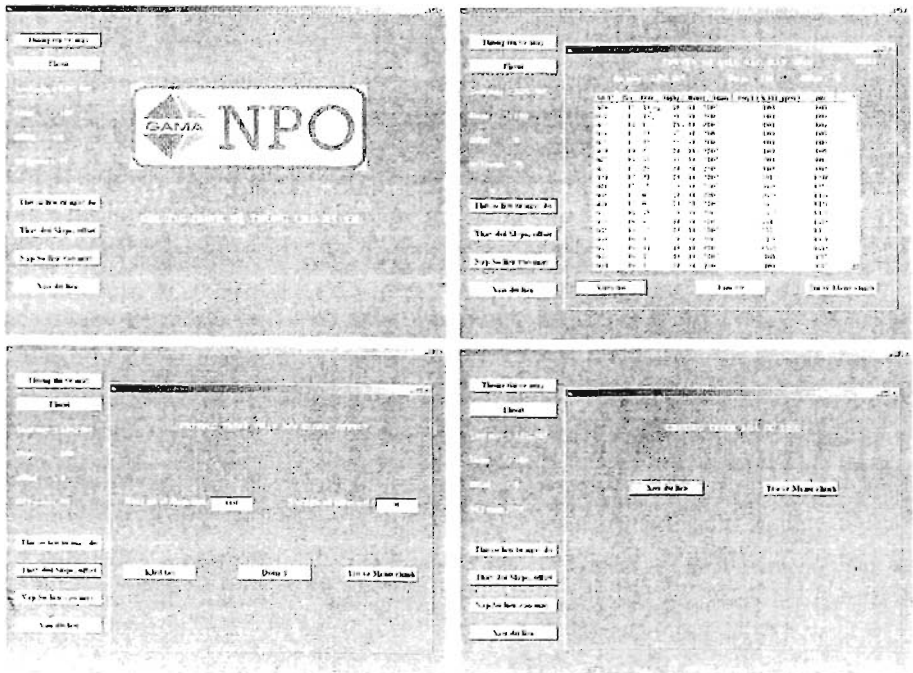
**b. Xây dựng phần mềm của thiết bị:**

Phần mềm cho vi điều khiển 89C2051 được viết bằng ngôn ngữ assembler dưới dạng module. Những module chủ yếu trong phần mềm là :

- Giao tiếp với màn hình tinh thể lỏng LCD (2 hàng, mỗi hàng 16 ký tự).
- Giao tiếp với bộ nhớ ngoài EEPROM loại 24C64. Bộ nhớ có dung lượng 8 Kbyte, trong đó 1 Kbyte dùng để lưu trữ các dữ liệu (message, bảng tra giá trị...) và 7 Kbyte để lưu trữ kết quả đo (999 lần đo). Lưu trữ được giữ nguyên kể cả khi mất điện nguồn nuôi.
- Giao tiếp với máy tính và máy in ngoài thông qua vi mạch MAX 232.
- Giao tiếp với các phím điều khiển để xác định chế độ vận hành của thiết bị.
- Điều khiển các quá trình đo và tính toán kết quả đo.

**c. Xây dựng phần mềm cho PC ghép nối với thiết bị đo:**

Phần mềm cho vi xử lý của thiết bị và cho máy tính PC được mở rộng nhằm đáp ứng yêu cầu của thị trường, tạo khả năng lưu trữ, xử lý số liệu trong quá trình đo đạc và hiệu chỉnh thiết bị trong quá trình chỉnh chuẩn được thuận lợi.



Hình 17. Một số menu hiển thị của phần mềm giao diện

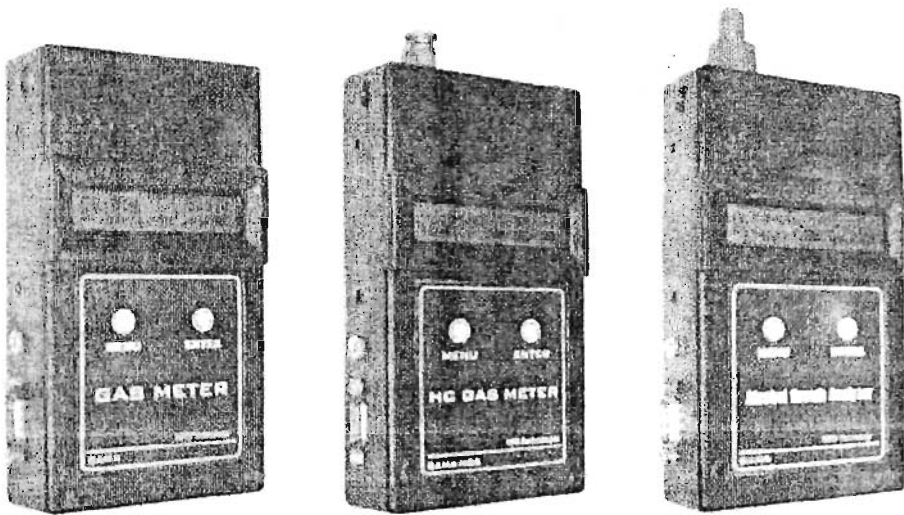
Phần mềm cho PC cho phép thực hiện các chức năng như:

- Xác định cấu hình thiết bị: chủng loại thiết bị (đo CO, HC, hay Alcohol,...), số serie máy, tổng số lần đo đang lưu trữ, các giá trị “slop” và “offset” cho đường chuẩn.
- Đọc toàn bộ số liệu lưu trữ, gồm: số thứ tự lần đo, thời điểm đo, kết quả đo.
- Xóa dữ liệu lưu trữ trong thiết bị đo.
- Hiệu chỉnh giá trị slop và offset (tức là hệ số khuếch đại và độ trôi điểm không của thiết bị)
- Hiệu chỉnh bảng chuẩn của thiết bị.

## 6. Các sản phẩm chế tạo thử nghiệm

Trên cơ sở các loại cảm biến CO, HC và hơi cồn đã được chế tạo, chúng tôi đã nghiên cứu, thiết kế và chế tạo thử nghiệm các loại sản phẩm như:

- Thiết bị đo đơn khí CO, HC (CH<sub>4</sub> và LPG)
- Thiết bị đo đa khí CO và HC
- Thiết bị báo quá ngưỡng nồng độ khí CO và LPG
- Thiết bị đo hàm lượng cồn trong hơi thở
- Hệ thiết bị giám sát môi trường (CO và LPG) trực tuyến dùng trong công nghiệp.



Hình 18. Các thiết bị đo đơn khí CO, HC và hơi cồn được chế tạo tại Viện Khoa học Vật liệu

Các thiết bị đã được triển khai đo đạc và sử dụng ở một số cơ sở trong nước và bước đầu đã được đánh giá cao.

## KẾT LUẬN

Từ các nghiên cứu cơ bản về các hệ vật liệu có cấu trúc perovskit, các tính chất và công nghệ, các cơ chế xúc tác và nhạy khí, các cơ chế dẫn điện và cấu trúc cảm biến, các nghiên cứu ứng dụng đã được triển khai và phát triển song song với các nghiên cứu thiết kế và chế tạo thiết bị. Sự phối hợp chặt chẽ giữa các nghiên cứu cơ bản và ứng dụng đã

thúc đẩy quá trình nghiên cứu chế tạo và hoàn thiện sản phẩm. Các sản phẩm cảm biến và thiết bị được thiết kế và chế tạo đều tuân theo các tiêu chuẩn quốc tế về linh kiện cảm biến khí và thiết bị đo trong các môi trường đặc biệt nóng, ẩm và có hơi axit cao. Các thiết bị đã được chế tạo ở loạt nhỏ và bước đầu đã được sử dụng ở một số cơ sở trong nước. Để các sản phẩm nghiên cứu của chúng tôi thực sự trở thành sản phẩm thương mại, đóng góp vào việc bảo vệ môi trường và sức khỏe cộng đồng, nhóm nghiên cứu đang tiếp tục hoàn thiện các thiết kế, hoàn thiện công nghệ chế tạo, cải tiến mẫu mã sản phẩm và liên kết với các cơ sở ứng dụng.

**Lời cảm ơn:** Nhóm Vật liệu  $ABO_3$  và ứng dụng - GAMA xin chân thành cảm ơn các chương trình Nhà nước: KC 02.13 (2003-2004) và KC.02-05 (2007-2008), chương trình Nghiên cứu cơ bản (4 077 06), chương trình Nghiên cứu khoa học và Phát triển Công nghệ của Viện Khoa học Việt nam: KHCN-9 và HT-1 đã tài trợ kinh phí cho các nghiên cứu của chúng tôi.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J.W. Fergus, Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors, *Sens. Actuators B: Chem.* (2006), doi:10.1016/j.snb.2006.10.051.
2. M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, M.L. Lugo, E. Pietri, J. Perez-Zuria, M.L. Cubeiro, A. Griboval-Constant, G. Ledercq, Combined methane reforming in presence of  $CO_2$  and  $O_2$  over  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$  mixed-oxide perovskites as catalysts precursors, *Catalysis Today* 107-108 (2005) 106-113.
3. O.K. Tan, W. Zhu, Q. Yan, L.B. Kong, Size effect and gas sensing characteristics of nanocrystalline  $xSnO_2-(1-x)\alpha-Fe_2O_3$  ethanol sensors, *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 361-365.
4. N.N. Toan, D.T.A. Thu, N.S. Hieu, S. Saukko and V. Lantto, Perovskite oxides with  $ABO_3$  structure for gas-sensing application, Proc. of the International Seminar on Rare Earths for Magnetic Materials (REMM), Hanoi, September 30-October 1, 2002, p. 133-140.
5. N.N. Toan, S. Saukko and V. Lantto, Gas-sensing with semiconducting perovskite oxides  $LaFeO_3$ , *Physica B* 327 (2003), p. 279-282
6. N.N. Toàn, N.S. Hiếu và Đ.T.A. Thu, Ảnh hưởng của sự thay thế Sr và Mg lên tính chất nhạy khí của hệ vật liệu orthoferrite lanthanite, Báo cáo Hội nghị Vật lý Chất rắn toàn quốc lần thứ IV, Núi Cốc 5-7/11/2003, tr. 568-571
7. V. Lantto, S. Saukko, N.N. Toan, L.F. Reyes and C.G. Granqvist, Gas sensing with Perovskite-like Oxides having  $ABO_3$  and  $BO_3$  structures, *J. of Electro-ceramics*, vol. 13 (2004), p. 721-726
8. N.N. Toan, N.S. Hieu and D.T.A. Thu, Influence of Sr and Mg substitutions on gas-sensing properties of Orthoferrite Perovskite Oxides, *Modern problems in Solid State Physics*, vol. III-B, 2004, p. 568-571
9. N.N. Toan, H.T. Giang, N.S. Hieu and D.T.A. Thu, LPG sensor based on Nano-crystalline Perovskite Oxides, Proc. of 9<sup>th</sup> Asia Pacific Physics Conference, October 25-31, 2004, Hanoi, Vietnam, p. 369-372

10. Nguyen Ngoc Toan, Ho Trung Giang, Nguyen Sy Hieu, Do Thi Anh Thu and Nguyen Xuan Phuc, Fabrication of Ethanol detector on basic of Nano-size Perovskite Oxides, Proceedings of the Eight German-Vietnamese Seminar on Physics and Engineering, Erlanger, 03-08, April, 2005, p. 47-50
11. Nguyen Ngoc Toan, Ho Trung Giang, Hoang Cao Dung, Pham Quang Ngan, Do Thi Anh Thu, and Nguyen Sy Hieu, Investigation of Hydrocarbon Sensors working at low temperature, Frontiers of Basic Science: Towards New Physics-Earth and Space Science-Mathematics (Osaka-Hanoi Forum, September 27-29, 2005, Hanoi-Vietnam), p. 192-193
12. Nguyen Ngoc Toan, Ho Trung Giang, Hoang Cao Dung, Pham Quang Ngan, Do Thi Anh Thu, and Nguyen Sy Hieu, Investigation of Perovskite-type oxides for Gas-sensing applications, First Hanoi-Thailand Seminar of IMS and MTEC, October 11, 2005, Hanoi
13. Nguyễn Ngọc Toàn, Hồ Trường Giang, Hoàng Cao Dũng, Phạm Quang Ngân, Đỗ Thị Anh Thư và Nguyễn Sĩ Hiếu, Chế tạo cảm biến và thiết bị đo khí hydrocarbon với công suất tiêu thụ thấp, Tuyển tập Báo cáo tại Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VI, Hà nội 23-25/11/2005, tr. 926-929
14. D.T.A. Thu, H.T. Giang, G.H. Thai, N.S. Hieu, P.Q. Ngan, H.C. Dung and N.N. Toan, Nano-perovskite oxide thick film gas sensor for breath alcohol testing, Proc. 1<sup>st</sup> IWOFM & 3<sup>rd</sup> IWONN, December 6-9, 2006, Halong, Vietnam, p. 169-171
15. H.T. Giang, G.H. Thai, D.T.A. Thu, N.S. Hieu, P.H. Khoi and N.N. Toan, Impovment CO selectivity of gas sensor basic on nanocrystalline perovskite oxide  $ABO_3$ , Proc. 1<sup>st</sup> IWOFM & 3<sup>rd</sup> IWONN, December 6-9, 2006, Halong, Vietnam, p. 172-174
16. N.S. Hieu, D.T.A. Thu, H.T. Giang, G.H. Thai and N.N. Toan, Semiconductor  $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$  perovskite oxides as oxygen sensing materials, Proc. of ICMAT 2007, 1-6/7/2007, Singapore, CD-023.pdf
17. Ho Trung Giang, Giang Hong Thai, Do Thi Anh Thu, Nguyen Sy Hieu, Phan Hong Khoi, and Nguyen Ngoc Toan, CO Gas sensor base on Nano-crystalline Perovskite compounds  $ABO_3$ , Proc. of ICMAT 2007, 1-6/7/2007, Singapore, CD-014.pdf
18. Nguyen Sy Hieu, Do Thi Anh Thu, Ho Trung Giang, Giang Hong Thai, and Nguyen Ngoc Toan, Oxygen sensor on Nano-crystalline Perovskite Oxide  $SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_3$ , Proc. of ICCE-15, 14-21/7/2007, Hainan Island, China, CD-A- p. 12-13.
19. Ho Trung Giang, Giang Hong Thai, Do Thi Anh Thu, Nguyen Sy Hieu, Phan Hong Khoi, Nguyen Thi Anh Minh and Nguyen Ngoc Toan, Study Gas Selectivity and Stability of CO/HC Sensor on basic of Perovskite oxides  $ABO_3$ , Proc. of ICCE-15, 14-21/7/2007, Hainan Island, China, CD-A-p. 18-19
20. Đỗ Thị Anh Thư, Nguyễn Xuân Nghĩa, Nguyễn Thị Anh Minh, Hồ Trường Giang, Giang Hồng Thái, Nguyễn Sĩ Hiếu và Nguyễn Ngọc Toàn, Nghiên cứu vi cấu trúc hệ vật liệu  $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$  (với  $0 \leq x \leq 1$ ), Tuyển tập báo cáo tại Hội nghị Vật lý Chất rắn Toàn quốc lần thứ 5, Vũng tàu 12-14/11/2007, p. 257-260
21. Đỗ Thị Anh Thư, Nguyễn Thị Anh Minh, Hồ Trường Giang, Giang Hồng Thái, Nguyễn Sĩ Hiếu và Nguyễn Ngọc Toàn, Ảnh hưởng của ion  $Co^{3+}$  trong hợp chất  $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$  (với  $0 \leq x \leq 1$ ), Tuyển tập báo cáo tại Hội nghị Vật lý Chất rắn Toàn quốc lần thứ 5, Vũng tàu 12-14/11/2007, p.731-734.
22. D.T.A. Thu, H.T. Giang, G.H. Thai, N.S. Hieu and N.N. Toan, Ethanol sensing properties of  $LnFe_{0.6}Co_{0.4}O_3$  ( $Ln=La, Nd, Sm$  and  $Gd$ ) perovskite oxides, Proceedings of the Eleventh

Vietnamese-German Seminar on Physics and Engineering, Nha Trang City, from March 31 to April 5, 2008.

23. D.T.A. Thu, H.T. Giang, G.H. Thai, N.S. Hieu and N.N. Toan, Influence of B element on ethanol sensing property of  $\text{LaBO}_3$  (B=Mn, Fe, Co and Ni) perovskite oxides, Proceedings of the Eleventh Vietnamese-German Seminar on Physics and Engineering, Nha Trang City, from March 31 to April 5, 2008.