

CẢM BIẾN KHÍ TRÊN CƠ SỞ VẬT LIỆU PEROVSKITE  $ABO_3$ 

Hồ Trường Giang, Nguyễn Ngọc Toàn

*Phòng cảm biến và thiết bị đo khí, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

**Tóm tắt.** Công trình này trình bày tổng quan các kết quả điển hình được thực hiện tại Phòng cảm biến và thiết bị đo khí, Viện Khoa học vật liệu về lĩnh vực cảm biến khí trên cơ sở vật liệu perovskite đất hiếm và kim loại chuyển tiếp 3d. Ở đó, vật liệu perovskite  $ABO_3$  ( $A = La, Nd, Sm; B = Mn, Fe, Co$ ; và O là oxy) được nghiên cứu trong các cảm biến loại độ dẫn điện và cảm biến điện hóa cho các khí oxy hóa/khử như  $CO, NO_x, HC, v.v.$  Đặc trưng của các cảm biến được trình bày một cách hệ thống theo ảnh hưởng kim loại đất hiếm tại vị trí A và kim loại chuyển tiếp 3d tại vị trí B.

**Từ khóa:** Cảm biến khí độ dẫn, cảm biến khí điện hóa, oxit perovskite  $ABO_3$ .

**I. Giới thiệu**

Việc phân tích các khí có đặc tính oxy hóa/khử có ý nghĩa quan trọng cho việc cảnh báo sớm mức độ nguy hiểm nhiễm độc hoặc nguy cơ cháy nổ cũng như khống chế điều khiển nồng độ ứng dụng trong sản xuất công nghiệp. Một số loại khí phổ biến được quan tâm đặc biệt, ví dụ các khí có độc tính cao (ngay ở vùng nồng độ rất nhỏ cỡ ppm) như  $CO$  và  $NO_x$ , các khí có khả năng gây cháy nổ như  $H_2, CH_4, C_3H_8, C_4H_{10}, v.v.$  Vì vậy, phân tích định tính hay định lượng các loại khí này là cần thiết và quan trọng đối với an toàn lao động cũng như mang lại những lợi ích kinh tế.

Các thiết bị phân tích khí truyền thống có độ chính xác cao được biết đến như là 'sắc ký khí', 'phân tích phổ linh động ion', 'phân tích phổ khối lượng' và 'phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại' hiện vẫn đang được sử dụng [1]. Tuy nhiên, các thiết bị này có hạn chế như là kích thước lớn, cấu tạo phức tạp, giá thành cao, quá trình vận hành sử dụng khó khăn, và thời gian phân tích dài. Vì lý do đó, các thiết bị này đều được lắp đặt cố định và không thích hợp cho việc thực hiện phân tích nhanh và trực tiếp tại hiện trường. Để đáp ứng được với yêu cầu thực tế, các cảm biến khí hóa học trên cơ sở vật liệu dạng rắn được đặc biệt quan tâm nghiên cứu. Một số loại cảm biến khí sử dụng oxit kim loại được quan tâm nghiên cứu nhiều như là cảm biến độ dẫn điện (hay còn gọi là cảm biến bán dẫn), cảm biến nhiệt xúc tác, cảm biến điện hóa, cảm biến dựa trên hiệu ứng trường của một số linh kiện bán dẫn, v.v. [1,2]. Cảm biến dựa trên vật liệu nhạy khí là oxit kim loại có ưu điểm vượt trội về nguyên lý đơn giản, dải đo rộng, độ bền và ổn định cao, thiết kế đơn giản, giá thành rẻ, có khả năng chế tạo hàng loạt, thời gian thực hiện phép đo nhanh, có thể thực hiện đo trực tiếp trong môi trường cần phân tích khí và dễ kết hợp với thiết bị điều khiển khác [1,3,4]. Cảm biến độ dẫn điện và cảm biến điện hóa phù hợp cho phát hiện khí oxy hóa/khử trong vùng nồng độ thấp. Trong khi đó, cảm biến nhiệt xúc tác phù hợp cho phát hiện khí cháy nổ trong vùng nồng độ cao. Tính chất nhạy khí của oxit kim loại phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố, ví dụ như kích thước hạt và dạng hạt; kết cấu hình thái học; ảnh hưởng của các chất xúc tác và các chất thêm; ảnh hưởng của điện cực; cấu hình cảm biến; ảnh hưởng của điều kiện hoạt động cảm biến; v.v. [5,6]. Hiện tại các nghiên cứu trong lĩnh vực này vẫn

đang hướng tới mục đích là cải thiện các tham số của cảm biến đặc biệt là về độ nhạy, độ chọn lọc, độ ổn định và khả năng ứng dụng.

Vật liệu oxit kim loại được nghiên cứu ứng dụng nhiều cho cảm biến khí như là  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ABO}_3$ ,  $\text{A}_2\text{BO}_4$ , v.v. [5,7-9]. Tính chất nhạy khí, hoạt tính xúc tác khí của vật liệu do kim loại trong oxit đóng vai trò quyết định. Ngoài ra, để tăng cường các tính chất nhạy khí các oxit có thể được thêm vào một lượng nhỏ các chất có hoạt tính xúc tác cao, ví dụ như Pt, Au, Pd, Ni, Ag, v.v.. Với oxit đa kim loại, do có thể kết hợp nhiều kim loại khác trong một cấu trúc tinh thể nên chúng có ưu điểm đa dạng về cấu trúc tinh thể, tính chất dẫn điện và tính chất nhạy khí. Công trình này trình bày một cách tổng quan các nghiên cứu của chúng tôi về vật liệu perovskite  $\text{ABO}_3$  trên cơ sở đất hiếm và kim loại chuyển tiếp 3d cho cảm biến độ dẫn điện và cảm biến điện hóa YSZ.

## II. Cảm biến khí trên nguyên lý độ dẫn điện

Cảm biến khí độ dẫn điện hay còn có tên gọi khác là cảm biến bán dẫn được dựa trên thay đổi độ dẫn điện của vật liệu bán dẫn (thường là oxit kim loại) theo nồng độ các khí oxy hóa/khử. Trong đó, oxit đa kim loại dạng perovskite  $\text{ABO}_3$  thể hiện tính chất điện và tính xúc tác khí rất đa dạng và các tính chất này có thể điều khiển được bằng cách lựa chọn nguyên tố đất hiếm tại vị trí A hoặc nguyên tố kim loại chuyển tiếp 3d tại vị trí B. Ngoài ra, tính chất của oxit perovskite  $\text{ABO}_3$  cũng thay đổi khi thay thế một phần nguyên tố tại vị trí A và B bằng kim loại kiềm hoặc kiềm thổ. Tuy vậy, vật liệu oxit kim loại được lựa chọn để thiết kế cho cảm biến khí phải đáp ứng được rất nhiều tham số như độ nhạy, thời gian hồi đáp, thời gian sống, tính ổn định, tính chọn lọc, tính hoạt hóa khí thuận nghịch, v.v.. Thực tế, tuy có rất nhiều oxit perovskite có hoạt tính xúc tác khí tốt nhưng chỉ ít trong số chúng được lựa chọn để thiết kế cảm biến. Hệ vật liệu perovskite  $\text{ABO}_3$  điển hình với A là kim loại đất hiếm như La, Nd, Sm, Gd, v.v.; B là kim loại 3d như V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni có tính chất cơ bản sau:

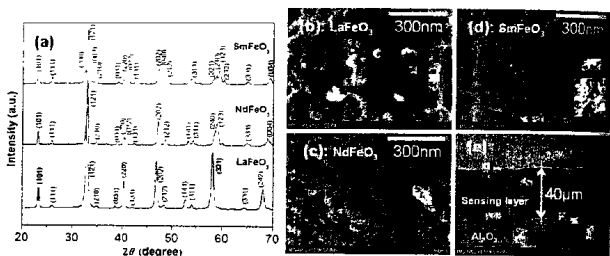
Hệ  $\text{AVO}_3$  và  $\text{ACrO}_3$  tuy có độ bền trong môi trường khí khử và nhiệt độ cao nhưng có hoạt tính xúc tác nhỏ.  $\text{ACrO}_3$  có độ rộng vùng cấm rất lớn, trong khi  $\text{AVO}_3$  có độ dẫn kiểu kim loại. Ngoài ra, trong vật liệu này năng lượng liên kết của oxy hấp phụ trên bề mặt lớn dẫn đến thời gian xảy ra phản ứng hóa học giữa oxy hấp phụ và khí oxy hóa/khử dài. Vì vậy, với các yếu tố này các oxit  $\text{AVO}_3$  và  $\text{ACrO}_3$  không thuận lợi cho thiết kế cảm biến kiểu độ dẫn.

Trong khi đó, các nguyên tố Mn, Co và Ni dễ dàng chuyển các trạng thái hóa trị dẫn đến các oxit  $\text{ACoO}_3$ ,  $\text{AMnO}_3$  và  $\text{ANiO}_3$  đều khá nhạy cảm với môi trường khí oxy hóa/khử nên thường có tính chọn lọc kém. Do vậy, các oxit  $\text{ACoO}_3$ ,  $\text{AMnO}_3$  và  $\text{ANiO}_3$  thường ít được lựa chọn cho cảm biến khí dạng độ dẫn điện.

- Trong hệ vật liệu perovskite đất hiếm kim loại chuyển tiếp 3d,  $\text{AFeO}_3$  có độ bền nhiệt và bền hóa học tốt [10], vật liệu này thể hiện tính ổn định và tính tương tác thuận nghịch giữa vật liệu và pha khí tốt nhất so với các kim loại chuyển tiếp 3d khác. Ngoài ra, oxit  $\text{AFeO}_3$  có độ dẫn điện phù hợp cho cảm biến khí kiểu độ dẫn (ví dụ,  $\text{LaFeO}_3$  có  $E_g = 2.1 \text{ eV}$  [11]) so với các oxit perovskite kim loại chuyển tiếp 3d khác. Vì vậy,  $\text{AFeO}_3$  được nghiên cứu nhiều cho cảm biến khí dạng độ dẫn điện.

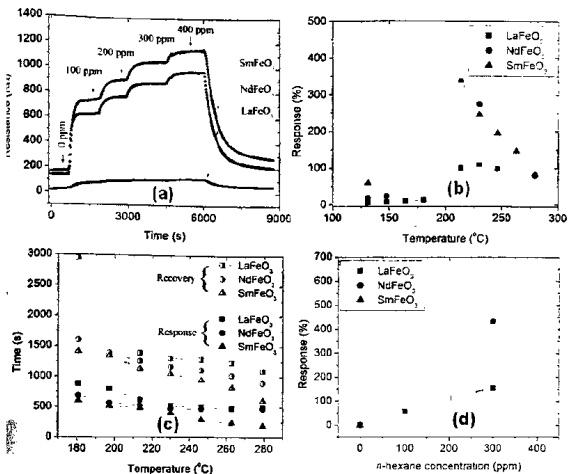
Trên các cơ sở đó, chúng tôi đã nghiên cứu cảm biến khí độ dẫn điện dựa trên hệ vật liệu  $\text{ABO}_3$ . Trong đó, hệ oxit  $\text{AFeO}_3$  (với A = La, Nd và Sm) được lựa chọn để

nghiên cứu ảnh hưởng nguyên tố đất hiếm tới tính chất nhạy khí. Các nguyên tố đất hiếm có tính chất vật lý và hóa học rất giống nhau. Về mặt suy luận, đặc trưng nhạy khí của các oxit perovskite  $AFeO_3$  khi thay đổi nguyên tố đất hiếm La, Nd và Sm là giống nhau. Tuy vậy, trong họ các nguyên tố đất hiếm bán kính của chúng giảm theo sự tăng số nguyên tử, do đó việc lựa chọn La, Nd và Sm sẽ làm thay đổi về thể tích ô mạng tinh thể của hệ perovskite  $AFeO_3$ . Sự thay đổi này được nhận biết gây ra một số hiệu ứng thú vị về tính chất nhạy khí của perovskite  $AFeO_3$ . Ví dụ, Sadaoka và các đồng nghiệp [12] đã nghiên cứu hệ  $AFeO_3$  ( $A = La, Nd, Sm, Gd$ ) và nhận thấy khi thay đổi bán kính nguyên tố đất hiếm thì  $SmFeO_3$  cho tính chất nhạy khí tốt nhất với  $NO_2$  là do sự tối ưu hấp thụ oxy trên bề mặt khi ô mạng tinh thể thay đổi theo bán kính nguyên tử đất hiếm



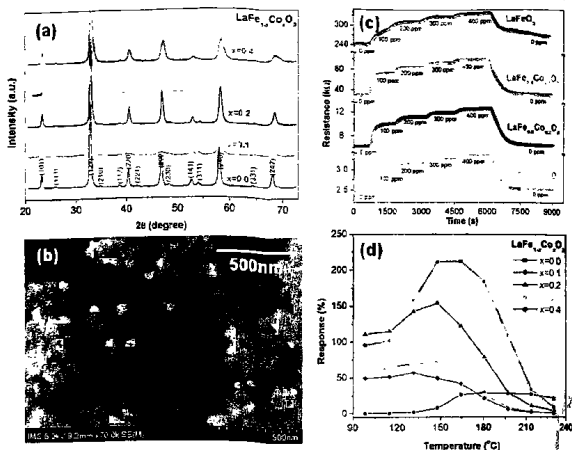
**Hình 1** Kết quả về cảm biến khí dựa trên hệ  $AFeO_3$ : giản đồ nhiễu xạ tia X (a); ảnh SEM bề mặt lớp màng nhạy khí  $LaFeO_3$  (b),  $NdFeO_3$  (c),  $SmFeO_3$  (d), và ảnh chụp mặt cắt lớp màng nhạy khí trên đế  $Al_2O_3$  (e).

Trên cơ sở đó, chúng tôi đã nghiên cứu hệ  $AFeO_3$  (với  $A = La, Nd, Sm$ ) cho đặc trưng nhạy các khí HC [13]. Ở đó, các bột nano-oxit  $AFeO_3$  được chế tạo bằng phương pháp sol-gel và dùng phương pháp in-phủ để tạo lớp màng nhạy khí sử dụng các oxit này trên đế  $Al_2O_3$  với điện cực Pt. Hình 1 thể hiện các kết quả về: giản đồ nhiễu xạ của các bột nano-oxit  $AFeO_3$  sử dụng chế tạo màng nhạy khí (a); ảnh SEM chụp bề mặt các lớp màng  $LaFeO_3$  (b),  $NdFeO_3$  (c),  $SmFeO_3$  (d); và ảnh SEM chụp cắt ngang chiều dày của lớp nhạy khí  $LaFeO_3$  trên đế  $Al_2O_3$  (e). Kết quả này thể hiện cảm biến được nghiên cứu ở đây là dạng màng dày (chiều dày cỡ  $40 \mu m$ ), màng có độ xốp cao với các hạt vật liệu  $AFeO_3$  ở kích thước nano-mét. Trong nghiên cứu này chúng tôi khảo sát đánh giá tính nhạy với khí CO và HC, từ đó nhận thấy rằng hệ  $AFeO_3$  có độ nhạy tốt với khí HC. Hình 2 thể hiện kết quả diễn hình đặc trưng nhạy khí HC của hệ vật liệu  $AFeO_3$  về: diện trở thay đổi theo nồng độ khí (a), độ đáp ứng phụ theo nhiệt độ hoạt động (b), thời gian đáp ứng và hồi phục theo nhiệt độ hoạt động (c), độ đáp ứng theo nồng độ khí tại  $200^\circ C$  (d). Kết quả này minh chứng  $SmFeO_3$  và  $NdFeO_3$  có tính chất nhạy khí HC vượt trội so với  $LaFeO_3$  về độ nhạy lớn và thời gian hồi đáp nhanh. Điều này thêm bằng chứng nữa về việc thay đổi nhỏ bán kính nguyên tố đất hiếm tại vị trí A làm ảnh hưởng thể tích ô mạng tinh thể oxit perovskite  $ABO_3$  dẫn đến thay đổi đặc trưng nhạy khí của vật liệu. Ngoài ra, kết quả cho thấy hệ  $AFeO_3$  có hoạt tính xúc tác tốt có thể được dùng cho cảm biến độ dẫn điện để phát hiện các khí HC và  $NO_2$ .



Hình 2. Các đặc trưng nhạy khí HC của hệ vật liệu  $AFeO_3$ : điện trở thay đổi theo nồng độ khí (a), độ đáp ứng phụ theo nhiệt độ hoạt động (b), thời gian đáp ứng và hồi phục theo nhiệt độ hoạt động (c), độ đáp ứng theo nồng độ khí tại  $200^\circ C$  (d).

Trong hệ vật liệu  $AFeO_3$ , khi thay thế một phần nhỏ Fe bằng các nguyên tố 3d khác hoặc bằng các kim loại khác cũng có thể tăng cường tính chất nhạy khí. Thực tế cho thấy rằng tính chất nhạy khí của hệ vật liệu  $AFeO_3$  được cải thiện đáng kể về độ nhạy, thời gian hồi đáp và độ dẫn điện khi thay thế một phần Fe bằng Co. Ví dụ  $SmFe_{1-x}Co_xO_3$  [14] cho độ nhạy ethanol cực đại khi x nhận giá trị 0.3; kết quả tương tự cũng được tìm thấy cho hệ vật liệu  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ . Sadaoka và các đồng nghiệp [15] đã nghiên cứu tính chất nhạy khí  $NO_2$  và  $O_3$  của hệ  $SmFe_{1-x}Co_xO_3$  nhận thấy rằng độ nhạy  $NO_2$  cực đại tại giá trị  $x = 0.05$  và nhiệt độ hoạt động giảm khi giá trị x tăng đối với cả hai loại khí. Tính chất nhạy khí CO được tăng cường về độ nhạy cũng như nhiệt độ hoạt động khi nồng độ thay đổi Co trong các hệ  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$  [16],  $NdFe_{1-x}Co_xO_3$  [17] và  $La_{0.8}Pb_{0.2}Fe_{1-x}Co_xO_3$  [18]. Chúng tôi cũng đã nghiên cứu tính chất nhạy khí cảm biến dạng màng dày sử dụng hệ  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$  (với  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  và  $0.4$ ) đối với một số khí HC và khí CO [19]. Kết quả nhạy khí cho thấy tính chất nhạy khí CO của các cảm biến được cải thiện khi Fe được thay thế một phần bởi Co, đặc biệt với  $x = 0.1$  thì độ nhạy khí CO của cảm biến  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$  là cực đại. Ngoài ra, độ dẫn điện của hệ  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$  tăng theo nồng độ Co là ưu điểm cho cảm biến dạng độ dẫn điện khi xét trong thiết kế cho ứng dụng. Hình 3 minh họa các kết quả điển hình trong nghiên cứu của chúng tôi về cảm biến sử dụng hệ oxit  $LaFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$  chế tạo bằng phương pháp sol-gel, đáp ứng điện trở của các cảm biến theo các nồng độ khí CO (c), và độ đáp ứng của các cảm biến phụ thuộc vào nhiệt độ hoạt động (d).



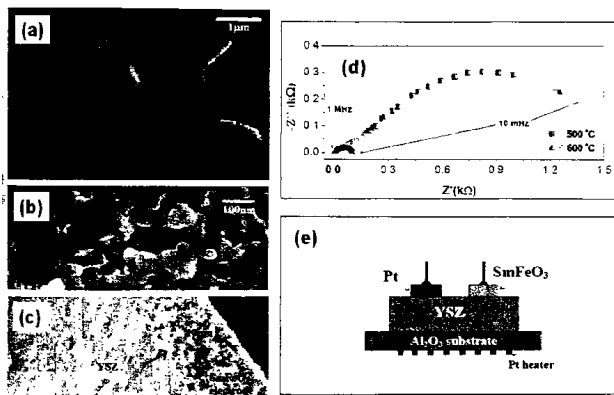
**Hình 3.** Cảm biến khí dựa trên hệ  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ : giản đồ nhiễu xạ (a); ảnh SEM của nano-oxit  $LaFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$  (b); điện trở của các cảm biến thay đổi theo nồng độ khí CO (c); độ đáp ứng khí CO phụ theo nhiệt độ hoạt động (d).

Như vậy, từ các kết quả nghiên cứu về cảm biến dạng độ dẫn điện cho thấy việc kết hợp các nguyên tố đất hiếm và kim loại chuyển tiếp 3d khác nhau có thể điều khiển được tính chất nhạy khí và độ dẫn điện của oxit perovskite  $ABO_3$ . Sự phù hợp về tính chất xúc tác khí, tính chất dẫn điện, hệ vật liệu perovskite trên cơ sở các nguyên tố đất hiếm và kim loại chuyển tiếp Fe được đặc biệt quan tâm cho cảm biến độ dẫn điện cho các khí như HC, CO và  $NO_2$ .

### III. Cảm biến khí trên nguyên lý điện hóa

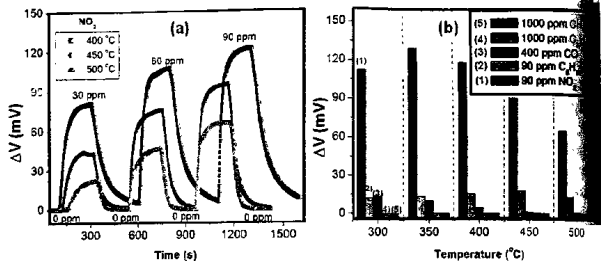
Cảm biến khí dựa trên nguyên lý điện hóa có ưu điểm về độ chọn lọc tốt so cảm biến khí độ dẫn điện. Thông thường, cảm biến gồm điện cực nhạy khí (sensing electrode), điện cực đối (counter electrode), điện cực so sánh (reference electrode) và lớp điện ly hay còn gọi là lớp dẫn ion (electrolyte). Cảm biến điện hóa có thể sử dụng chất điện ly lỏng hoặc rắn. Cảm biến với chất điện ly lỏng (ví dụ dung dịch  $H_2SO_4$ ) được dùng cho hoạt động trong môi trường nhiệt độ thấp (vùng nhiệt độ phòng). Tuy nhiên, cảm biến dựa trên chất điện ly lỏng có nhược điểm như độ ổn định kém, cấu tạo phức tạp (do dùng chất dẫn ion thường là dung dịch axit hoặc bazơ mạnh). Trong khi đó, cảm biến điện hóa trên cơ sở chất điện ly rắn, ví dụ như YSZ ( $ZrO_2$  pha tạp  $Y_2O_3$ ), có ưu điểm là có thể hoạt động trong môi trường khắc nghiệt (nhiệt độ cao đến 1000 °C, có tác nhân oxy hóa/khử), độ ổn định tốt và giá thành rẻ. Chất điện ly YSZ là vật liệu có độ dẫn ion tốt tại vùng nhiệt độ cao (thường lớn hơn 300 °C) và có độ ổn định tốt, do đó hiện chúng là chất điện ly được nghiên cứu nhiều nhất trong cảm biến khí điện hóa hoạt động ở môi trường khắc nghiệt, như trong khí thải từ quá trình đốt cháy

hiên liệu [9,20-23]. Ví dụ, cảm biến  $O_2$  với cấu hình Pt/YSZ/Pt có tuổi thọ và độ ổn định rất cao lên đến 10 năm, được ứng dụng nhiều trong công nghệ ô tô để điều khiển quá trình đốt cháy nhiên liệu [24,25]. Đặc trưng của cảm biến điện hóa là chịu ảnh hưởng mạnh của vùng tiếp giáp 3 pha “khí-chất điện ly-điện cực”, tại vùng đó phản ứng điện hóa xảy ra và hình thành tín hiệu điện lối ra của cảm biến trên các điện cực [9,23]. Cảm biến điện hóa rắn YSZ với điện cực nhạy là oxit kim loại cho các khí khác nhau như  $NO_x$ , HC, CO, v.v. nhận được nhiều sự quan tâm nghiên cứu [22,25-30]. Trong cấu trúc cảm biến YSZ loại này, thường chỉ có điện cực nhạy khí sử dụng oxit kim loại (ví dụ  $NiO$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $ABO_3$ ,  $A_2BO_4$ , v.v.) và điện cực đóng vai trò so sánh là các kim loại (ví dụ như Pt, Au, Pd, v.v.). Với kỹ thuật này, cảm biến điện hóa trên cơ sở YSZ hứa hẹn là linh kiện cho ứng dụng phân tích khí trực tiếp trong môi trường nhiệt độ cao. Độ nhạy, độ chọn lọc của cảm biến điện hóa YSZ phụ thuộc mạnh vào hoạt tính xúc tác khí của bản thân oxit kim loại làm điện cực. Ví dụ, đối với khí  $NO_x$ , cảm biến điện hóa YSZ với các điện cực oxit kim loại  $WO_3$ ,  $NiO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $LaFeO_3$ ,  $SmFeO_3$ ,  $ZnCr_2O_4$  thường cho độ nhạy và độ chọn lọc tốt; đối với khí CO thì các oxit điện cực như  $Nb_2O_5$ ,  $CuO-ZnO$ ,  $Zn_2SnO_4+SnO_2$  được quan tâm [9,28,31].



Hình 4 Kết quả nghiên cứu về cảm biến điện hóa Pt/YSZ/SmFeO<sub>3</sub>: ảnh SEM bề mặt lớp YSZ (a) và điện cực SmFeO<sub>3</sub> (b); ảnh SEM chụp mặt cắt lớp SmFeO<sub>3</sub> trên YSZ (c); đặc trưng dẫn ion của YSZ tại 500 °C và 600 °C (d); cấu trúc cảm biến (e).

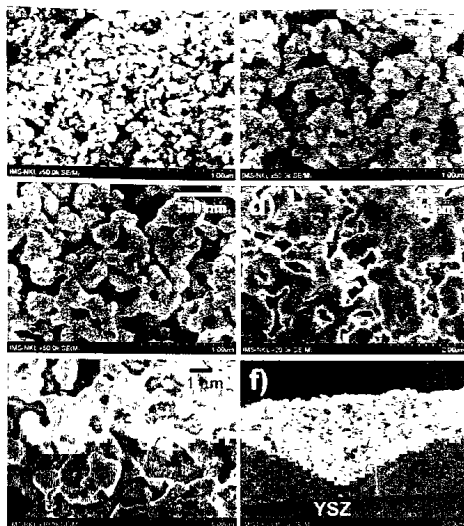
Dựa trên các nghiên cứu về tính chất nhạy khí của cảm biến độ dẫn điện về vật liệu perovskite  $ABO_3$ , chúng tôi gần đây cũng đã nghiên cứu chúng cho điện cực nhạy khí của cảm biến điện hóa YSZ ( $ZrO_2 + 8\%mol Y_2O_3$ ). Oxit  $SmFeO_3$  được biết có hoạt tính xúc tác tốt với khí  $NO_x$  và HC [12,13] được lựa chọn cho nghiên cứu cho điện cực nhạy khí của cảm biến điện hóa cấu hình Pt/YSZ/SmFeO<sub>3</sub> [32].



**Hình 5** Đặc trưng nhạy khí cảm biến Pt/YSZ/SmFeO<sub>3</sub>: điện thế ra ΔV đáp ứng theo nồng độ NO<sub>2</sub> (a) và tính chọn lọc các khí khác nhau trong vùng nhiệt độ hoạt động từ 300 đến 500 °C (b).

Hình 4 minh họa kết quả nghiên cứu cảm biến điện hóa Pt/YSZ/SmFeO<sub>3</sub> về: ảnh SEM bề mặt của lớp YSZ (a) và điện cực SmFeO<sub>3</sub> (b); ảnh chụp mặt cắt ngang lớp SmFeO<sub>3</sub> trên YSZ (c); đặc trưng tổng trở thể hiện tính dẫn ion của YSZ tại 500 °C và 600 °C (d); cấu trúc cảm biến (e). Cảm biến được nghiên cứu ở đây là dạng phẳng với lớp dẫn ion YSZ có tính chắc đặc cao (như trên hình 4d), điện cực xốp nhạy khí SmFeO<sub>3</sub> dạng màng dày (chiều dày cỡ 10 μm) và điện cực so sánh Pt. Hình 5 thể hiện các kết quả điển hình về tính chất nhạy khí cảm biến Pt/YSZ/SmFeO<sub>3</sub> với điện thế ra ΔV đáp ứng theo nồng độ NO<sub>2</sub> (a) và đáp ứng điện thế ΔV thể hiện tính chọn lọc các khí khác nhau (b). Kết quả nhạy khí cho thấy cảm biến YSZ với điện cực SmFeO<sub>3</sub> có độ chọn lọc và độ nhạy tốt với khí NO<sub>2</sub> trong vùng nhiệt độ hoạt động từ 300 đến 500 °C. Ngoài ra, tính chất nhạy của cảm biến với khí HC (ví dụ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) cũng là đáng kể. Từ các kết quả trong nghiên cứu này về cảm biến YSZ khẳng định thêm vai trò hoạt hóa tốt đối các khí NO<sub>2</sub> và HC của vật liệu SmFeO<sub>3</sub>.

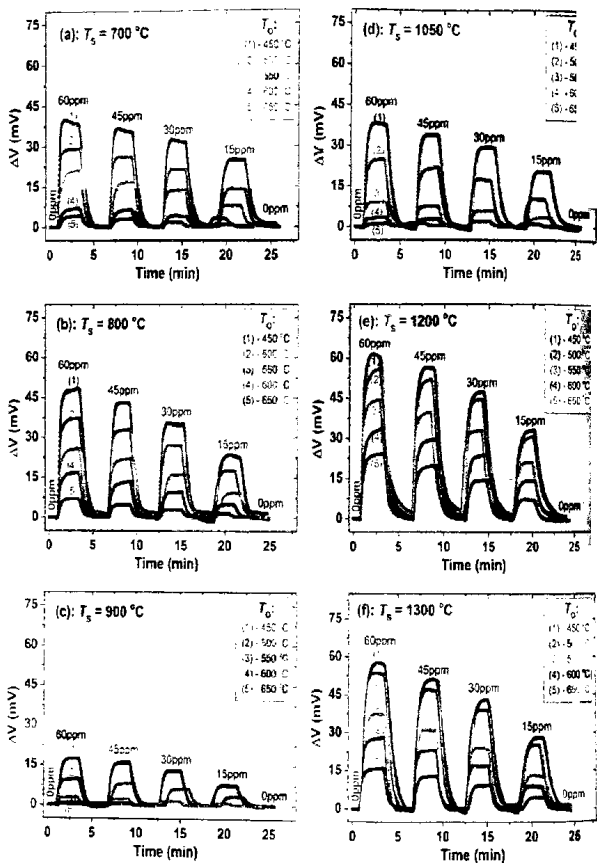
Tương tự như cảm biến YSZ với điện cực nhạy khí SmFeO<sub>3</sub> ở trên, chúng tôi cũng nghiên cứu cảm biến YSZ với điện cực nhạy khí là oxit LaFeO<sub>3</sub>. Ở đây, chúng tôi nghiên cứu chi tiết ảnh hưởng quá trình ủ nhiệt đến hình thái học điện cực LaFeO<sub>3</sub> cũng như đặc trưng nhạy khí của cảm biến với cấu hình Pt/YSZ/LaFeO<sub>3</sub>. Hình 6 thể hiện kết quả về ảnh SEM bề mặt các điện cực LaFeO<sub>3</sub> ủ nhiệt tại 700 °C (a), 900 °C (b), 1200 °C (c), 1300 °C (d), điện cực Pt ở 1050 °C (e) và ảnh chụp cắt ngang điện cực LaFeO<sub>3</sub> trên YSZ (f). Kết quả này minh họa cho thấy sự thay đổi rõ ràng hình thái học của lớp màng điện cực theo các nhiệt độ ủ. Điện cực có kích thước hạt LaFeO<sub>3</sub> tăng và độ xốp giảm theo nhiệt độ ủ nhưng đồng thời tại nhiệt độ nung ủ cao trên bề mặt của lớp điện cực hình thành các lỗ trống do sự co dãn và lớn lên của hạt. Việc tạo ra các lỗ trống này giúp cho khí có thể đến trực tiếp được vùng tiếp xúc của YSZ và điện cực để thực hiện phản ứng điện hóa. Trong nghiên cứu này chúng tôi cũng chế tạo màng LaFeO<sub>3</sub> với chiều dày giảm (gần 4 μm) so với màng SmFeO<sub>3</sub> (10 μm) trong nghiên cứu trước để có thể tránh hiện tượng khí oxy hóa/khử bị biến đổi khi đi qua lớp màng oxit, khi đó đặc trưng nhạy khí của cảm biến điện hóa YSZ được đánh giá một cách chính xác hơn về vai trò của vật liệu điện cực LaFeO<sub>3</sub>.



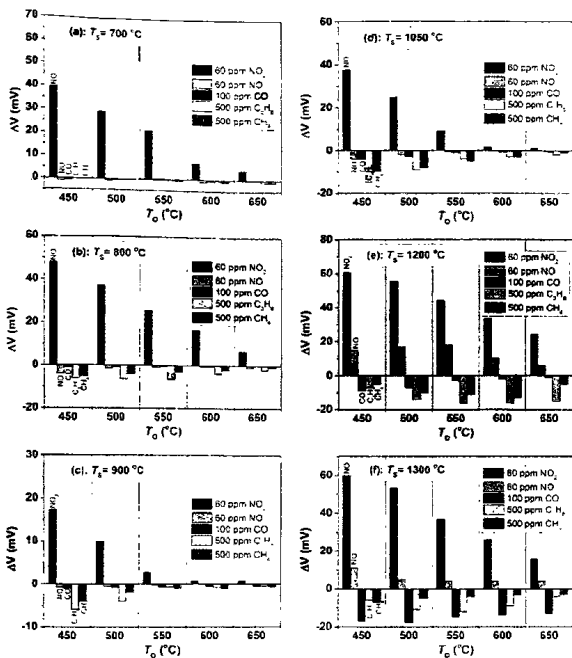
**Hình 6.** Kết quả ảnh SEM các lớp của cảm biến Pt/YSZ/LaFeO<sub>3</sub> về bề mặt các điện cực LaFeO<sub>3</sub> ở nhiệt độ tại 700 °C (a), 900 °C (b), 1200 °C (c) 1300 °C (d); ảnh bề mặt điện cực Pt ở 1050 °C (e); ảnh chụp cắt ngang điện cực LaFeO<sub>3</sub> trên YSZ (f).

Các cảm biến Pt/YSZ/LaFeO<sub>3</sub> được nghiên cứu nhạy khí với NO<sub>2</sub>, NO, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CH<sub>4</sub> nhằm đánh giá độ nhạy, độ chọn lọc phụ thuộc vào quá trình ủ nhiệt. Hình 7 minh họa kết quả diễn hình về đáp ứng của cảm biến theo các nồng độ khí NO<sub>2</sub> (tương ứng là 60, 45, 30, 15 ppm) tại các nhiệt độ ủ T<sub>s</sub> = 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), 1050 °C (d), 1200 °C (e), 1300 °C (f) khi cảm biến hoạt động ở T<sub>o</sub> = 450 - 650 °C. Kết quả này đã cho thấy độ nhạy khí NO<sub>2</sub> của cảm biến Pt/YSZ/LaFeO<sub>3</sub> phụ thuộc khá phức tạp vào quá trình ủ nhiệt. Tại vùng nhiệt độ ủ thấp (T<sub>s</sub> = 700 - 900 °C), độ nhạy của cảm biến giảm dần theo nhiệt độ ủ, giảm mạnh nhất tại T<sub>s</sub> = 900 °C. Trong khi đó tại vùng nhiệt độ ủ cao (T<sub>s</sub> = 900 - 1300 °C), độ nhạy của cảm biến lại có xu hướng tăng theo nhiệt độ ủ. Đặc trưng này được lý giải là do quá trình ủ nhiệt đã làm thay đổi hình thái học của lớp điện cực oxit LaFeO<sub>3</sub> cũng như tiếp xúc YSZ/LaFeO<sub>3</sub>. Vùng nhiệt độ ủ thấp, độ xốp của màng giảm theo sự tăng nhiệt độ ủ dẫn đến các khí oxi hóa/khử bị ngăn cản tới được vùng chuyển tiếp YSZ-oxit kim loại cho thực hiện phản ứng điện hóa. Trong khi đó ở vùng nhiệt độ cao tuy có làm giảm tính hoạt hóa khí (do kích hạt của oxit kim loại điện cực tăng) nhưng lại có thể tạo điều kiện thuận lợi cho khí đến được vùng chuyển tiếp YSZ/oxit kim loại điện cực để thực hiện phản ứng điện hóa.





Hình 7. Đáp ứng  $\Delta V$  của các cảm biến theo các nồng độ khí  $\text{NO}_2$  tương ứng với các nhiệt độ  $T_s = 700^\circ\text{C}$  (a),  $800^\circ\text{C}$  (b),  $900^\circ\text{C}$  (c),  $1050^\circ\text{C}$  (d),  $1200^\circ\text{C}$  (e),  $1300^\circ\text{C}$  (f) trong vùng nhiệt độ hoạt động  $T_o = 450 - 650^\circ\text{C}$ .

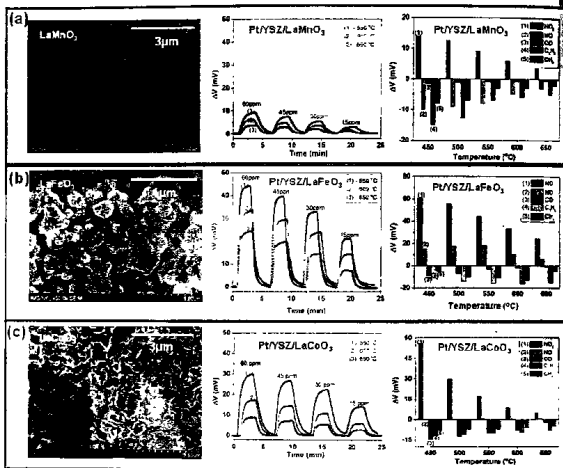


**Hình 8.** So sánh đáp ứng  $\Delta V$  của các cảm biến Pt/YSZ/LaFeO<sub>3</sub> tương ứng với nhiệt độ ủ  $T_s = 700^\circ\text{C}$  (a),  $800^\circ\text{C}$  (b),  $900^\circ\text{C}$  (c),  $1050^\circ\text{C}$  (d),  $1200^\circ\text{C}$  (e),  $1300^\circ\text{C}$  (f) khi các cảm biến được khảo sát trong các khí  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  và  $\text{CH}_4$  tại các nhiệt độ hoạt động  $T_o$  khác nhau.

Mình chứng thêm lập luận này, hình 8 thể hiện đặc trưng đáp ứng  $\Delta V$  của cảm biến với các khí khác nhau để so sánh tính chọn lọc của các cảm biến Pt/YSZ/LaFeO<sub>3</sub> tương ứng với nhiệt độ ủ  $T_s = 700^\circ\text{C}$  (a),  $800^\circ\text{C}$  (b),  $900^\circ\text{C}$  (c),  $1050^\circ\text{C}$  (d),  $1200^\circ\text{C}$  (e),  $1300^\circ\text{C}$  (f) khi các cảm biến được khảo sát trong 60 ppm  $\text{NO}_2$ , 60 ppm  $\text{NO}$ , 100 ppm  $\text{CO}$ , 500 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$  và 500 ppm  $\text{CH}_4$  tại các nhiệt độ hoạt động  $T_o = 450 - 650^\circ\text{C}$ . Từ các kết quả trên hình 7 và hình 8 cho thấy độ nhạy của các cảm biến được nung ủ trong vùng  $T_s = 900 - 1300^\circ\text{C}$  có xu hướng tăng theo nhiệt độ ủ cấu hình cảm biến ( $T_s$ ) trong khi đó độ chọn lọc lại có xu hướng giảm. Theo nhiệt độ nung ủ, điện cực oxit kim loại có thể hình thành lỗ trống để khí oxy hóa khử dễ dàng đến vùng chuyển tiếp YSZ<sub>OXIT</sub> điện cực để thực hiện phản ứng điện hóa, do đó cảm biến có xu hướng tăng độ nhạy nhưng giảm độ chọn lọc. Vì vậy, có thể suy ra rằng ở vùng nhiệt độ nung

ù cao thì tính chất nhạy khí của cảm biến là do bản chất hoạt hóa khí của oxit kim loại cực đóng vai trò quyết định. Ngoài ra, kết quả này cho thấy khi các cảm biến được nung ở nhiệt độ cao có thể nâng được nhiệt độ hoạt động của chúng, đã điều có ý nghĩa cho phân tích khí trực tiếp trong môi trường nhiệt độ cao.

Trên cơ sở đã nghiên cứu về điện cực  $\text{LaFeO}_3$ , chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng kim loại chuyển tiếp 3d làm điện cực của cảm biến YSZ. Ở đó, cấu hình cảm biến Pt/YSZ/LaBO<sub>3</sub> (với B = Mn, Fe, Co) được ủ tại nhiệt độ cao ( $T_s = 1200^\circ\text{C}$ ).



Hình 9 Các đặc trưng của cảm biến điện hóa YSZ sử dụng điện cực nhạy khí  $\text{LaMnO}_3$  (a),  $\text{LaFeO}_3$  (b) và  $\text{LaCoO}_3$  (c).

Hình 9 minh họa các kết quả nghiên cứu về các cảm biến YSZ sử dụng các điện cực nhạy khí  $\text{LaMnO}_3$  (a),  $\text{LaFeO}_3$  (b) và  $\text{LaCoO}_3$  (c) tương ứng từ trái sang phải là ảnh SEM bề mặt điện cực oxit kim loại; đáp ứng điện thế  $\Delta V$  theo nồng độ khí NO<sub>2</sub> (60, 45, 30, và 15 ppm) tại các nhiệt độ hoạt động 550 °C, 650 °C và 650 °C; và so sánh đáp ứng điện thế  $\Delta V$  với các khí khác nhau (60 ppm NO<sub>2</sub>, 60 ppm NO, 100 ppm CO, 500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> và 500 ppm CH<sub>4</sub>) trong nhiệt độ hoạt động 450 - 650 °C. Kết quả đã chỉ ra cảm biến với điện cực  $\text{LaMnO}_3$  cho độ nhạy nhỏ nhất, điện cực  $\text{LaFeO}_3$  cho độ nhạy lớn nhất, trong khi đó với  $\text{LaCoO}_3$  thì độ nhạy giảm rất nhanh theo nhiệt độ hoạt động. Đặc trưng nhạy khí của các cảm biến sử dụng hệ vật liệu này được cho là liên quan trực tiếp đến kim loại chuyển tiếp 3d. Ở đó, Mn và Co với khả năng linh động về các bậc hóa trị, do đó oxit perovskite dựa trên các kim loại này có hoạt tính xúc tác mạnh dẫn đến các khí oxy hóa khử dễ dàng bị chuyển hóa trên bề mặt trước khi đến được vùng chuyển tiếp YSZ/oxit điện cực cho thực hiện phản ứng điện hóa. Do đó, độ nhạy khí của các cảm biến YSZ dựa trên các điện cực  $\text{LaMnO}_3$  và  $\text{LaCoO}_3$  cho độ nhạy thấp

và tính chọn lọc không tốt. Trong khi đó, sự ổn định và tính thuận nghịch tốt về hóa trị của Fe dẫn đến cảm biến điện hóa YSZ sử dụng điện cực  $\text{LaFeO}_3$  thể hiện độ nhạy, độ chọn lọc tốt với khí  $\text{NO}_2$  trong vùng nhiệt độ hoạt cao.

#### IV. Kết luận

Oxit perovskite  $\text{ABO}_3$  với nhiều tính chất quý báu và có thể điều khiển được về hoạt tính xúc tác khí, tính nhạy khí và độ dẫn điện hứa hẹn là vật liệu tiềm năng cho ứng dụng trong lĩnh vực cảm biến khí. Tính chất nhạy khí của oxit  $\text{ABO}_3$  (với  $A = \text{La, Nd, Sm}$ ;  $B = \text{Mn, Fe, Co}$ ) được nghiên cứu trong hai loại cảm biến khí đó là cảm biến độ dẫn điện và cảm biến điện hóa đối với số khí oxy hóa/khử như  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$  và  $\text{HC}$ . Các đặc trưng nhạy khí cảm biến độ dẫn điện trên cơ sở hệ vật liệu  $\text{AFeO}_3$  cho thấy vai trò điều khiển mạng tinh thể perovskite bằng cách thay đổi nhỏ bán kính ion đất hiếm  $A$  đã thay đổi oxy hấp phụ trên bề mặt các oxit này và tác động mạnh mẽ đến tính chất nhạy khí của chúng. Việc thay thế một phần nhỏ Fe bằng Co đã cải thiện đáng kể về tính chất nhạy khí  $\text{CO}$  và độ dẫn điện của cảm biến độ dẫn dựa trên hệ vật liệu  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . Cảm biến điện hóa với cấu hình  $\text{Pt/YSZ/ABO}_3$  cho thấy điện cực nhạy khí  $\text{AFeO}_3$  có độ nhạy và độ chọn lọc tốt với khí  $\text{NO}_2$  trong vùng nhiệt độ hoạt động cao. Quá trình nung ủ cảm biến  $\text{Pt/YSZ/ABO}_3$  ở nhiệt độ cao đã tăng cường độ nhạy khí và tăng nhiệt độ hoạt động. Ngoài ra, tính chất nhạy khí của cảm biến  $\text{Pt/YSZ/ABO}_3$  phụ thuộc nhiều vào bản chất hoạt hóa khí của vật liệu điện cực. Tính chất về hóa trị của kim loại chuyển tiếp  $3d$  ( $\text{Mn, Fe, Co}$ ) được cho là tác động mạnh mẽ tới độ chọn lọc, độ nhạy của cảm biến điện hóa  $\text{Pt/YSZ/ABO}_3$ .

#### Tài liệu tham khảo

1. M. J. Madou, S. R. Morrison, "Chemical Sensing with Solid State Device", Academic Press, New York (1989).
2. T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, "Hydrogen sensors - A review", Sensors and Actuators B 157, 329-352 (2011).
3. S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, D. S. Presicce, A. M. Taurino, "Solid state gas sensor: State of the art and future activities", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 5, 1335-1348 (2003).
4. A. Mandelis, C. Christofides, Physics, "Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices", Wiley, New York, (1993).
5. G. Korotcenkov, "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?", Materials Science and Engineering B 139, 1-23 (2007).
6. G. Korotcenkov, "Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches", Sensors and Actuators B 107, 209-232 (2005).
7. E. Cornini, "Metal oxide nano-crystals for gas sensing", Analytica Chimica Acta 568, 28-40 (2006).
8. J. W. Fergus, "Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors", Sensors and Actuators B 123, 1169-1179 (2007).
9. N. Miura, T. Sato, S. A. Anggraini, H. Ikeda, S. Zhuyikov, "A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors". Ionics 20, 901-925 (2014).

10. E. M. Vogel, D. W. Johnson, "The reduction of alkali substituted  $\text{LaMnO}_3$ ", *Thermochimica Acta* 12, 49-55 (1975).
11. T. Arima, Y. Tokura, J. B. Torrance, "Variation of optical gap in perovskite-type transition-metal oxides", *Physical Review B* 48, 17006-17009 (1993).
12. H. Aono, E. Traversa, M. Sakamoto, Y. Sadaoka, "Crystallographic characterization and  $\text{NO}_2$  gas sensing property of  $\text{LnFeO}_3$  prepared by thermal decomposition of Ln-Fe hexacyanocomplexes,  $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Ln = La, Nd, Sm, Gd, and Dy", *Sensors and Actuators B* 94, 132-139 (2003).
13. H. T. Giang, H. T. Duy, P. Q. Ngan, G. H. Thai, D. T. A. Thu, D. T. Thu, N. N. Toan, "Hydrocarbon gas sensing of nano-crystalline perovskite oxides  $\text{LnFeO}_3$  (Ln = La, Nd and Sm)", *Sensors and Actuators B* 158, 246-251 (2011).
14. M. Zhao, H. Peng, J. Hu, Z. Han, "Effect of Cobalt doping on the microstructure, electrical and ethanol-sensing properties of  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ", *Sensors and Actuators B* 129, 953-957 (2008).
15. Y. Itagaki, M. Mori, Y. Hosoya, H. Aono, Y. Sadaoka, " $\text{O}_2$  and  $\text{NO}_2$  sensing properties of  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  perovskite oxides", *Sensors and Actuators B* 122, 315-320 (2007).
16. X. Ge, Y. Liu, X. Liu, "Preparation and gas-sensitive properties of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  semiconducting materials", *Sensors and Actuators B* 79, 171-174 (2001).
17. Z. Ru, H. Jifan, H. Zhouxiang, Z. Ma, W. Zhanlei, Z. Yongjia, Q. Hongwei, "Electrical and CO-sensing properties of  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  perovskite system", *Journal of Rare Earths* 28, 591-595 (2010).
18. P. Son, H. Qin, X. Liu, S. Huang, R. Zhang, J. Hu, M. Jiang, "Structure, electrical and CO sensing properties of the  $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  system", *Sensors and Actuators B* 119, 415-418 (2006).
19. H. T. Giang, H. T. Duy, P. Q. Ngan, G. H. Thai, D. T. A. Thu, D. T. Thu, N. N. Toan, "Effect of 3d transition metals on gas sensing characteristics of perovskite oxides  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ", *Analytical Methods* 6, 4252-4257 (2013).
20. J. W. Fergus, "Materials for high temperature electrochemical  $\text{NO}_x$  gas sensors", *Sensors and Actuators B* 121, 6252-663 (2007).
21. S. Akabar, P. Dutta, C. Lee, "High temperature ceramic gas sensor: a review", *International Journal of Applied Ceramic Technology* 3, 301-311 (2006).
22. S. Zhuyikov, N. Miura, "Development of zirconia-based potentiometric  $\text{NO}_x$  sensors for automotive and energy industries in the early 21st century: What are the prospects for sensors?", *Sensors and Actuators B* 121, 639-651 (2007).
23. S. Zhuyikov, "Electrochemistry of Zirconia Gas Sensors", CRC Publisher, (2008).
24. J. Riegel, H. Neumann, H. M. Wiedenmann, "Exhaust gas sensors for automotive emission control", *Solid State Ionics* 152-153, 783-800 (2002).
25. M. V. Twigg, "Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions", *Applied Catalysis B* 70, 2-15 (2007).
26. X. Liang, S. Yang, J. Li, H. Zhang, Q. Diao, W. Zhao, G. Lu, "Mixed-potential-type zirconia-based  $\text{NO}_2$  sensor with high-performance three-phase boundary", *Sensors and Actuators B* 158, 1-8 (2011).
27. J. Gao, J.P. Viricelle, C. Pijolat, P. Breuil, P. Vernoux, A. Boreave, A. Giroir-Fendler, "Improvement of the  $\text{NO}_x$  selectivity for a planar YSZ sensor", *Sensors and Actuators B* 154, 106-110 (2011).

28. S. A. Anggraini, V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, M. Breedon, N. Miura, "Stabilized zirconia-based planar sensor using coupled oxide (-Au) electrodes for highly selective CO detection", *Sensors and Actuators B* 160, 1273-1281 (2011).
29. V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, Y. Fujio, N. Miura, "Zirconia-based electrochemical gas sensors using nano-structured sensing materials aiming at detection of automotive exhausts", *Electrochimica Acta* 54, 6099-6106 (2009).
30. M. Mori, H. Nishimura, Y. Itagaki, Y. Sadaoka, E. Traversa, "Detection of sub-ppm level of VOCs based on a Pt/YSZ/Pt potentiometric oxygen sensor with reference air", *Sensors and Actuators B* 143, 56-61 (2009).
31. L. Chevallier, E. D. Bartolomeo, M. L. Grilli, E. Traversa, "High temperature detection of CO/HCs gases by non-Nernstian planar sensors using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode", *Sensors and Actuators B* 130, 514-519 (2008).
32. H. T. Giang, H. T. Duy, P. Q. Ngan, G. H. Thai, D. T. A. Thu, D. T. Thu, N. N. Toan, "High sensitivity and selectivity of mixed potential sensor based on Pt/YSZ/SmFeO<sub>3</sub> to NO<sub>2</sub> gas", *Sensors and Actuators B* 183, 550-555 (2013).