

CẢM BIẾN ĐIỆN HÓA SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ĐO KHÍ O_2 NHẪM ỨNG DỤNG CHO ĐIỀU KHIỂN ĐỐT CHÁY NHIÊN LIỆU

Hồ Trường Giang^{1,*}, Đoàn Tuấn Anh¹, Nguyễn Phúc Hải¹, Phạm Quang Ngân¹,
Nguyễn Trung Hiếu¹, Giang Hồng Thái¹, Nguyễn Trọng Thành¹, Nguyễn Đức Thọ²,
Đỗ Thị Anh Thu¹, Nguyễn Ngọc Toàn¹, Đỗ Thanh Trung¹, Phạm Đình Tuấn³,
Nguyễn Đức Văn¹, Lê Ngọc Thành Vinh¹

¹Viện Khoa học vật liệu, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;

²Quỹ đổi mới Công nghệ Quốc gia, số 39 Trần Hưng Đạo, Hoàn Kiếm, Hà Nội.

³Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: gianght@ims.vast.ac.vn

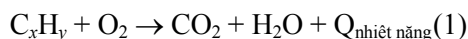
Tóm tắt

Cảm biến khí đo O_2 kiểu điện hóa hoạt động nhiệt độ cao được ứng dụng phổ biến trong điều khiển phản hồi cho quá trình đốt cháy nhiên liệu của nhiều ngành công nghiệp. Cảm biến điện hóa đo khí O_2 thương mại thông dụng có cấu trúc gồm lớp điện ly YSZ (ZrO_2 pha tạp Y_2O_3) và hai điện cực kim loại Pt. Cảm biến loại này được thiết kế khi hoạt động với một điện cực Pt ở trong môi trường khí so sánh (biết trước nồng độ khí O_2) và điện cực còn lại đặt trong môi trường khí cần xác định nồng độ khí O_2 . Hiện nay, các nhà nghiên cứu đang quan tâm phát triển loại cảm biến điện hóa có khả năng hoạt động trực tiếp trong môi trường khí cần xác định nồng độ O_2 mà không cần thêm môi trường khí so sánh. Một cách tiếp cận được nghiên cứu phổ biến là một điện cực Pt được bổ sung thêm lớp đệm oxit kim loại nhằm khống chế sự khuếch tán khí O_2 đến biên tiếp giáp “điện cực - chất điện ly” để tham gia phản ứng điện hóa, từ đó điều khiển được tín hiệu lối ra của cảm biến phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ khí O_2 . Công trình này trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo cảm biến điện hóa với cấu hình Pt/YSZ/Pt- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ -Pt và các đặc trưng nhạy khí. Tín hiệu lối ra của cảm biến thể hiện đáp ứng tốt và phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ khí O_2 trong dải từ 0 - 20% thể tích trong vùng nhiệt độ khảo sát từ 500 đến 800 °C.

Từ khóa: Vật liệu đa oxit kim loại, chất điện ly YSZ, cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao, cảm biến điện hóa kiểu giới hạn dòng.

GIỚI THIỆU

Nhiên liệu hóa thạch (than, xăng dầu, khí đốt) hiện được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp lớn như nhiệt điện, sản xuất xi-măng, sản xuất sắt-thép, sản xuất gạch-gốm, công nghiệp ô tô, v.v... [1-3]. Quá trình đốt cháy nhiên liệu xảy ra phản ứng hóa học giữa nhiên liệu (thành phần chứa C và H) với khí Oxy để sinh ra năng lượng nhiệt, phản ứng điển hình như sau:



Tuy vậy, thực tế rất khó tối ưu hóa cho phản ứng cháy (1), do nhiều nguồn nhiên liệu khác nhau, cấu trúc buồng đốt khác nhau dẫn đến không đạt được tỉ lệ phù hợp giữa nhiên liệu và khí Oxy tham gia trong quá trình cháy. Giải pháp phổ biến áp dụng trong thực tế cho vấn đề này là phân tích khí O_2 trực tiếp trong buồng đốt hoặc trong môi trường khí thải ngay sau quá trình đốt cháy nhiên liệu, từ đó đưa ra điều khiển phản hồi việc cấp nhiên liệu là hiệu quả để tối ưu hóa đốt

cháy nhiên liệu và giảm khí phát thải độc hại ra môi trường [4,5].

Thực tế, cảm biến điện hóa trên cơ sở chất điện ly YSZ (ZrO_2 pha tạp Y_2O_3) phân tích khí O_2 , hoạt động ở nhiệt độ cao đã được ứng dụng trong điều khiển phản hồi quá trình đốt cháy nhiên liệu [5,6]. Cảm biến điện hóa thương mại phân tích khí O_2 thông thường có cấu trúc gồm lớp điện ly YSZ và hai điện cực kim loại Pt. Cảm biến loại này được thiết kế với một điện cực Pt ở trong môi trường khí so sánh (ví dụ lấy môi trường không khí với nồng độ khí O_2 là 20% thể tích) và điện cực còn lại đặt trong môi trường khí cần phân tích. Hiện tại, hướng nghiên cứu phát triển loại cảm biến điện hóa này với khả năng hoạt động không cần môi trường khí so sánh nhận được sự quan tâm lớn [7-9]. Một cách tiếp cận được nghiên cứu khá phổ biến là một điện cực Pt được bổ sung thêm lớp đệm oxit kim loại xấp xỉ đóng vai trò khống chế sự khuếch tán khí O_2 đến biên tiếp giáp của “điện cực - chất điện ly” để tham gia phản ứng điện hóa, từ đó điều khiển được tín hiệu lối ra của cảm biến phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ khí O_2 trong

môi trường đo. Cảm biến điện hóa này vì thế được gọi theo nghĩa giới hạn dòng. Ưu điểm của cảm biến này là hoạt động trực tiếp trong môi trường khí nhiệt độ cao, không cần môi trường so sánh và tín hiệu lối ra (cường độ dòng điện) phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ khí O₂.

Yêu cầu về oxit kim loại dùng cho điện cực cảm biến điện hóa YSZ kiểu giới hạn dòng ngoài tính ổn định trong môi trường khắc nghiệt (nhiệt độ cao, có tác nhân oxy hóa/khử) thì cần có cả độ dẫn ion (O²⁻) và dẫn điện tử tốt. Vật liệu điện cực dựa trên cơ sở các oxit đa kim loại được quan tâm nhiều do có sự phong phú về tính dẫn điện hỗn hợp (hạt tải ion và điện tử). Ví dụ điển hình có thể kể đến như LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ [7], (La_{0.4}Ce_{0.6}O₂)_{0.96}(FeO_{1.5})_{0.04} [8], CaZr_{0.7}M_{0.3}O₃ (với M = Fe, Cr và Co) [10], La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ [11], LaSrMnO₃ [12-14]. Oxit LaMnO_{3+δ} được biết có tính bền nhiệt và tính dẫn ion O²⁻ tốt trong hệ vật liệu oxit perovskite đất hiếm kim loại chuyển tiếp 3d [15]. Tính chất này là do oxy linh động trong mạng tinh thể của vật liệu này (giá trị δ có thể nhận giá trị dương hoặc âm [16]). Mặt khác, hệ vật liệu oxit perovskite đất hiếm kim loại chuyển tiếp 3d cũng dễ điều khiển để tăng độ dẫn điện khi thay thế một phần nguyên tố đất hiếm bằng kim loại hóa trị II (như Sr, Ca, Mg,...) [16]. Do đó, oxit perovskite trên cơ sở LaMnO₃ là vật liệu được quan tâm nhiều cho điện cực cảm biến điện hóa YSZ đo khí O₂ kiểu giới hạn dòng [11-14].

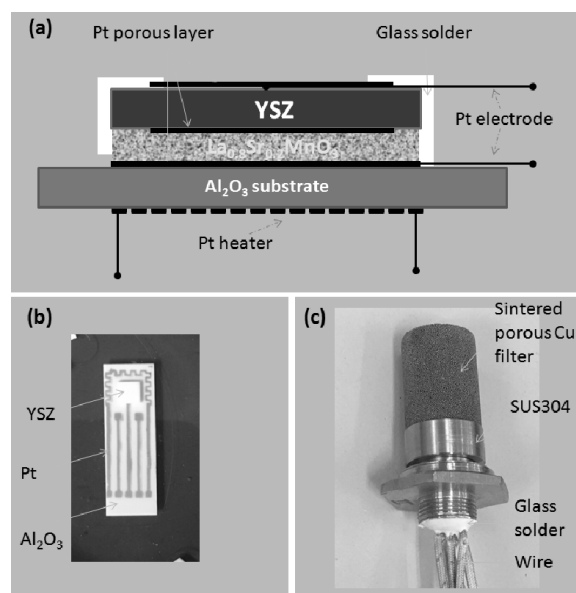
Công trình này nghiên cứu về cảm biến điện hóa YSZ kiểu hạn dòng sử dụng điện cực La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ đo khí O₂ ở nhiệt độ cao. Ý tưởng chính ở đây là chọn oxit perovskite trên cơ sở LaMnO₃ với việc thay thế một phần La³⁺ bằng Sr²⁺ để tăng cường cả về có tính dẫn ion O²⁻ và dẫn điện tử, từ đó dẫn đến tăng đáp ứng khí O₂ khi sử dụng trong điện cực cảm biến YSZ.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ được chế tạo bằng phương pháp đốt cháy dung dịch. Hỗn hợp phản ứng gồm 3,4643 g muối La(NO₃)₃, 0,4233 g muối Sr(NO₃)₂, 2,5101 g muối Mn(NO₃)₂ và 2,0043 g glyxin được cho vào một cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 1 lít, thêm 20 ml nước cất hai lần và khuấy nhẹ ở 70 °C trong 30 phút cho đến khi tạo gel nhớt. Sau đó tiếp tục vừa khuấy vừa cấp nhiệt trên bếp ở nhiệt độ 200 °C cho đến khi nước bốc hơi để lại một chất lỏng sệt

màu nâu đậm. Tiếp tục cấp nhiệt, chất lỏng nổi bọt khắp đáy cốc, rồi điểm bắt cháy xuất hiện sau đó cháy lan ra toàn bộ cốc. Khi cháy hết, ngọn lửa tắt thu được vật liệu xốp màu đen. Tiếp tục gia nhiệt thêm 10 phút và để nguội tự nhiên. Sản phẩm sau khi chế tạo được nghiền để thu được vật liệu La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ dạng bột mịn. Bột La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ sau khi chế tạo được trộn với chất hữu cơ để tạo thành hồ cho in lớp điện cực của cảm biến.

Bột YSZ (ZrO₂ + 8 %mol Y₂O₃) được ép với áp lực 5 tấn/cm² thành tấm YSZ mỏng chiều dày cỡ 0,1 mm, sau đó được nung ở nhiệt độ 1300 °C trong 5 h. Tấm YSZ được cắt laze thành nhiều đế YSZ hình vuông với kích thước 3 mm × 3 mm. Hồ Pt được in phủ trên cả hai mặt của đế YSZ, sau đó ủ ở 1000 °C trong 2 h để tạo thành hai điện cực với kích thước bề mặt 2 mm × 2 mm và đồng tâm với đế YSZ. Hồ La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ được phủ lên toàn bộ bề mặt của điện cực Pt phía trên và sau đó cấu trúc được nung ở 1300 °C trong 5 h. Dây Pt (đường kính 50 μm) được gắn với điện cực Pt và điện cực La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-Pt bằng cách phủ hồ Pt và nung 1000 °C trong 1 h. Cấu trúc linh kiện được phủ keo chịu nhiệt ở mặt cạnh để thu được linh kiện cho khảo sát đặc trưng nhạy khí. Hình 1 minh họa cấu trúc mặt cắt ngang linh kiện (a), ảnh chụp đế Al₂O₃ với điện cực Pt (b) và linh kiện đã đóng vỏ (c) của cảm biến đo khí O₂ kiểu giới hạn dòng. Ở đó, phần chính của cảm biến được thiết kế gồm lớp YSZ, các điện cực xốp Pt, điện cực xốp La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, đế Al₂O₃, lò vi nhiệt Pt, và lớp keo chịu nhiệt độ cao.

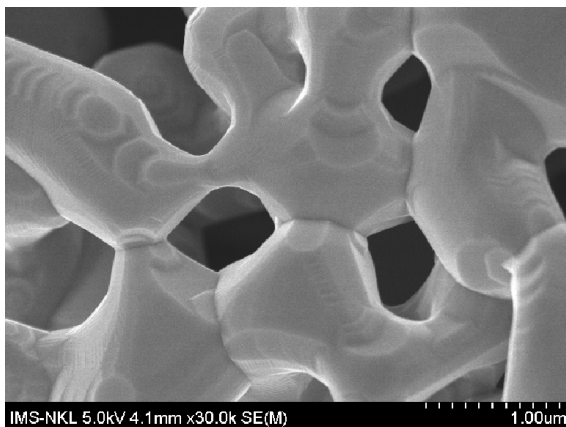


Hình 1: Minh họa mặt cắt ngang cấu trúc (a), ảnh chụp đế Al₂O₃ với điện cực Pt (b) và ảnh chụp linh kiện đã đóng vỏ (c) của cảm biến đo khí O₂ kiểu giới hạn dòng.

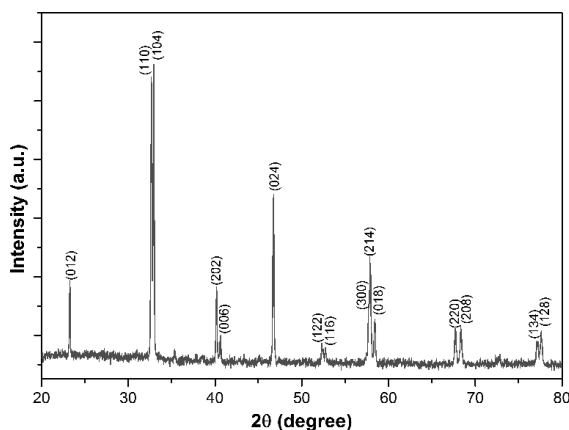
Hình thái học bề mặt điện cực $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ được khảo sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800), phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Siemens D5005) được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu. Đặc trưng nhạy khí của cảm biến được khảo sát ở trong buồng có thể tích 5 dm^3 . Khí O_2 được trộn (thông qua khống chế lưu lượng từ các nguồn khí chuẩn) với khí N_2 để tạo các nồng độ khí O_2 khác nhau cho khảo sát. Một nguồn thế được dùng để đặt điện thế vào hai đầu điện cực của cảm biến và dòng điện thay đổi tương ứng được ghi nhận qua thiết bị Keithley 2700.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 là ảnh SEM bề mặt lớp màng $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ sau khi nung 1300°C trong 5 giờ. Kết quả này cho thấy các hạt $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ đã kết dính vào nhau và bề mặt màng xốp với các khoang trống được hình thành. Với cấu trúc này, lớp màng $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ sẽ có thể đảm bảo cho khí khuếch tán và trao đổi hạt tải với điện cực.

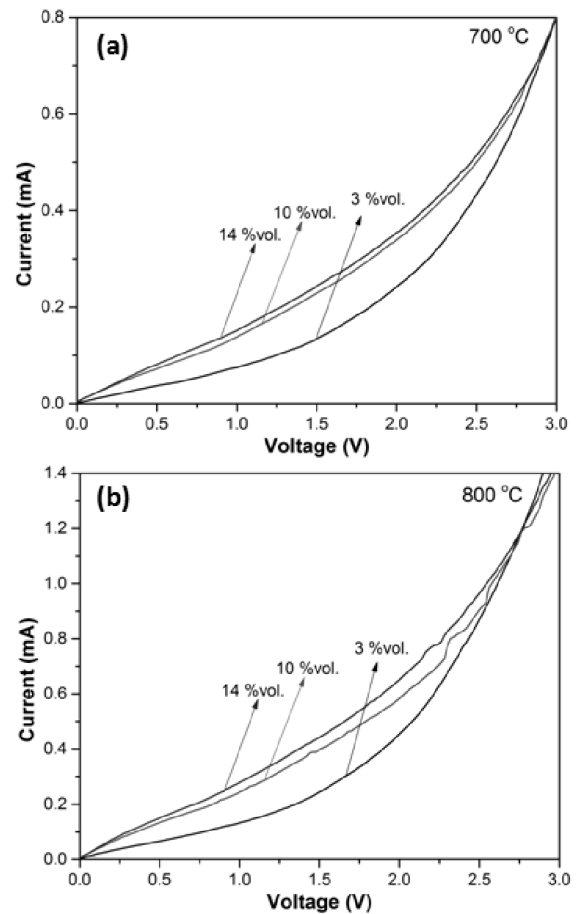


Hình 2: Ảnh SEM bề mặt màng $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ trên đế YSZ sau khi nung ở 1300°C .



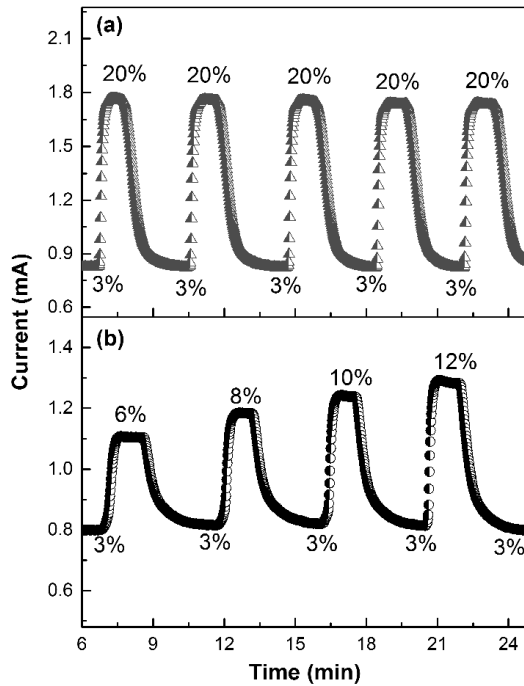
Hình 3: Giảm nhiễu xạ tia X của màng $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ sau khi nung 1300°C trong 5 h.

Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của lớp màng $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ sau khi nung 1300°C trong 5 giờ. Kết quả này cho thấy mẫu màng vật liệu $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ đơn pha tinh thể với các đỉnh đặc trưng tương ứng chỉ số (hkl) lần lượt là (012), (110), (104), (202), (006), (024), (122), (116), (300), (214), (018), (220), (206), (134) và (126). Các đỉnh nhiễu xạ tia X sắc nét minh họa độ kết tinh cao của vật liệu, thể hiện cấu trúc tinh thể đơn tà của pha LaMnO_3 tương ứng số thẻ JCPDS: 00-004-1100.



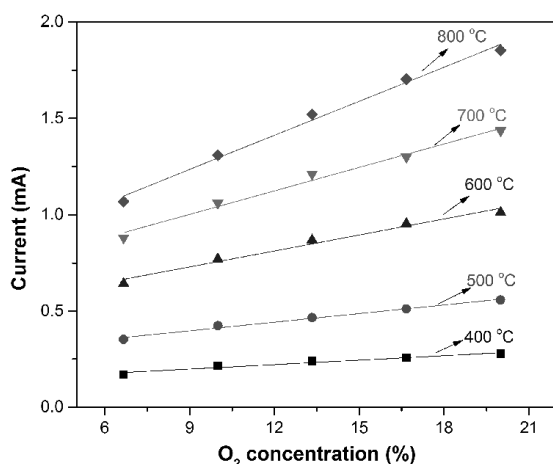
Hình 4: Đường $I-V$ của cảm biến khảo sát trong môi trường 3, 10 và 14 % khí O_2 tại nhiệt độ 700°C (a) và 800°C (b).

Hình 4 minh họa các đường $I-V$ điển hình của cảm biến khí được khảo sát ở các nồng độ khí O_2 3, 10 và 14% tại hai nhiệt độ hoạt động 700 và 800°C . Kết quả này cho thấy vùng điện áp cho biến đổi cường độ dòng điện lớn nhất theo nồng độ khí O_2 là trong khoảng $0,5 - 2,5 \text{ V}$. Tại nồng độ khí O_2 cố định, khi nhiệt độ hoạt động tăng thì cường độ dòng điện tăng do độ linh động các ion O^{2-} tăng lên.



Hình 5: Đáp ứng cường độ dòng điện của cảm biến tại 800 °C theo các chu kỳ 3/20 % khí O₂ (a), và theo các nồng độ khí O₂ (b).

Hình 5 là kết quả đáp ứng dòng điện của cảm biến theo các chu kỳ 3/20 % thể tích khí O₂, và theo các nồng độ khí O₂ là 3, 6, 8, 10 và 12 % khi khảo sát ở nhiệt độ hoạt động 800 °C. Kết quả cho thấy cảm biến thể hiện sự đáp ứng dòng điện rõ ràng theo các nồng độ khí O₂ và cũng chứng tỏ cảm biến có độ lặp lại tốt với nhiều chu trình đo. Từ các kết quả khảo sát đáp ứng dòng điện theo các nồng độ khí O₂ tại các nhiệt độ hoạt động khác nhau, các đường dòng đáp ứng của cảm biến phụ thuộc vào nồng độ khí O₂ được tính toán và minh họa trên Hình 6.



Hình 6: Cường độ dòng điện lối ra của cảm biến phụ thuộc vào nồng độ khí O₂ khi khảo sát ở các nhiệt độ hoạt động 400, 500, 600, 700 và 800 °C.

Các đường đặc trưng điện áp lối ra phụ thuộc tuyến tính tốt vào nồng độ khí O₂. Khi nhiệt độ hoạt động tăng độ dốc của đường này tăng, kết quả này chứng tỏ độ nhạy của cảm biến tăng theo nhiệt độ hoạt động.

Bảng 1 trình bày giá trị các tham số cơ bản của cảm biến khi khảo sát ở các nhiệt độ hoạt động khác nhau. Ở đây, τ_{res} là thời gian đáp ứng và τ_{rec} là thời gian hồi phục (các giá trị này được lấy khi cường độ dòng điện đáp ứng đạt 90% giá trị bão hòa). Độ nhạy của cảm biến được tính theo độ dốc của các đường đáp ứng trên Hình 6. Kết quả trên Bảng 1 thể hiện độ nhạy của cảm biến tăng khá mạnh theo nhiệt độ hoạt động và thời gian hồi đáp có xu hướng giảm nhẹ theo sự tăng nhiệt độ hoạt động.

Bảng 1: Tham số đặc trưng nhạy khí .

Nhiệt độ (°C)	Độ nhạy ($\mu\text{A}/\% \text{vol}$)	τ_{res} (s)	τ_{rec} (s)
400	2,7	15	27
500	5,2	14	26
600	9,7	12	25
700	14,2	12	25
800	20,6	11	25

Như vậy, nhiệt độ hoạt động của cảm biến tăng sẽ cho ưu điểm về tham số độ nhạy và tham số thời gian hồi đáp. Ngoài ra, khi cảm biến hoạt động ở nhiệt độ cao, hiệu ứng ảnh hưởng chéo của các khí khác đến tín hiệu lối ra của cảm biến sẽ giảm, có nghĩa là độ chọn lọc của cảm biến tăng, và ưu điểm nữa là cảm biến có thể hoạt động trực tiếp trong môi trường khí có nhiệt độ cao. Tuy vậy, chúng ta cũng nhận thấy khi tăng nhiệt độ hoạt động sẽ đi kèm với những hạn chế như công suất tiêu thụ lớn, lớp vỏ dễ hư hỏng, và những thay đổi về vi cấu trúc trong điện cực oxit kim loại (ở đây là La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃) sẽ làm mất tính ổn định của cảm biến theo thời gian hoạt động.

KẾT LUẬN

Cảm biến đo khí O₂ kiểu hạn dòng với cấu hình Pt/YSZ/Pt-La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃-Pt đã được chế tạo và khảo sát các đặc trưng. Cảm biến đã thể hiện đáp ứng dòng điện phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ khí O₂ tại các nhiệt độ khảo sát trong vùng 400 - 800 °C. Độ nhạy của cảm biến tăng theo nhiệt độ hoạt động. Cảm biến loại này đã minh chứng cho khả năng ứng dụng phân tích khí O₂ trực tiếp trong môi trường khí thải nhiệt độ cao.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí từ Chương trình nghiên cứu ứng dụng và phát triển công nghệ năng lượng (mã số đề tài KC.05.13/16-20).

Tài liệu tham khảo

1. Y. H. Kiang, Fuel property estimation and combustion process characterization, Conventional fuels, biomass, biocarbon, waste fuels, refuse derived fuel, and other alternative fuels, Academic Press (2018).
2. D. L. Summerbell, C. Y. Barlow, J. M. Cullen, Potential reduction of carbon emissions by performance improvement: A cement industry case study, *Journal of Cleaner Production*, 135, 1327-1339, (2016).
3. M. Hook, K. Aleklett, A review on coal-to-liquid fuels and its coal consumption, *International Journal of Energy Research*, 34, 848-864, (2010).
4. S. Zhuiykov, N. Miura, Development of zirconia-based potentiometric 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).
5. M. V. Twigg, Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions, *Applied Catalysis B*, 70, 2-15, (2007).
6. S. Akabar, P. Dutta, C. Lee, High temperature ceramic gas sensor: a review, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 3, 301-311, (2006).
7. F. Zhou, X. Song, X. Zhou, J. Gao, J. Bao, Z. Tian, S. An, Limiting-current oxygen sensor with LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} dense diffusion barrier and Ce_{0.8}Gd_{0.15}Ca_{0.05}O_{2-δ} electrolyte, *Ceramics International*, 45, 12060-12065, (2019).
8. C. Wang, T. Liu, J. Li, Y. Mo, M. Yi, J. Yu, X. Wang, H. Jin, A limiting current oxygen sensor based on FeO_{1.5} doped LDC as dense diffusion barrier, *Journal of Alloys and Compounds*, 743, 479-484, (2018).
9. F. Schubert, S. Wollenhaupt, J. Kita, G. Hagen, R. Moos, Platform to develop exhaust gas sensors manufactured by glass-solder-supported joining of sintered yttria-stabilized zirconia, *Journal of Sensors and Sensors System* 5, 25-32, (2016).
10. X. Wang, T. Liu, J. Yu, Y. Mo, M. Yi, J. Li, L. Li, Preparation and electrical property of CaZr_{0.7}M_{0.3}O₃ (M=Fe, Cr and Co) dense diffusion barrier for application in limiting current oxygen sensor, *Sensors and Actuators B*, 266, 455-462, (2018).
11. J. Zou, Q. Lin, C. Cheng, X. Zhang, Q. Jin, H. Jin, J. Wang, J. Jian, T. Kimizuka, High-Performance Limiting Current Oxygen Sensor Comprised of Highly Active La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ Electrode, *Sensors*, 18, 2155, (2018).
12. C. Wang, T. Liu, X. Wang, J. Li, H. Jin, J. Yu, M. Yi, Y. Mo, A novel limiting current oxygen sensor prepared by slurry spin coating, *Sensors and Actuators B*, 270, 518-524, (2018).
13. W. Yinlin, W. Ling, L. Fushen, Z. Yanqin, Limiting Current Oxygen Sensors with LSM as Dense Diffusion Barrier Key Engineering Materials, 368-372, 263-264, (2008).
14. D. Lei, J. Pengpeng, J. Huiming, X. Guijiu, X. Tingxian, Preparation and performance of LaBMnO₃-ZrO₂ composite limiting current oxygen sensors, *Journal of the Chinese Ceramic Society* 37, (2009).
15. S. P. Jiang, S. Zhang, Y. D. Zhen, A fast method for the investigation of the interaction between metallic interconnect and Sr-doped LaMnO₃ of solid oxide fuel cells *Materials Science and Engineering B*, 119, 80-86, (2005).
16. M. A. Pena, J. L. G. Fierro, Chemical structure and performance of perovskite oxides, *Chemical Reviews*, 101, 1981-2017, (2001).