

NGHIÊN CỨU VỀ CÁC CẢM BIẾN KHÍ VÀ PHÁT TRIỂN ỨNG DỤNG Ở VIỆT NAM

Hồ Trường Giang, Đỗ Thị Anh Thư, Phạm Quang Ngân, Giang Hồng Thái, Đỗ Thanh Trung, Lê Ngọc Thành Vinh, Nguyễn Đức Văn, Nguyễn Trọng Thành, Nguyễn Ngọc Toàn - *Viện Khoa học vật liệu*

Nguyễn Trường Giang - *Đại học Giao thông Vận tải*

Phạm Đình Tuấn - *Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội*

Nguyễn Ngọc Khải - *Đại học Hàng hải Việt Nam*

Ngày nhận bài: 04/06/2020

Ngày nhận bài được sửa theo ý kiến phản biện: 30/06/2020

Ngày bài được duyệt đăng: 21/09/2020

Bài báo trình bày tổng quan về tình trạng nghiên cứu và phát triển ứng dụng các loại cảm biến khí tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST). Các loại linh kiện cảm biến khí được đề cập gồm cảm biến dẫn điện (cảm biến bán dẫn), cảm biến điện hóa, và cảm biến quang (hấp thụ hồng ngoại) đã được nghiên cứu trong nước. Trong đó, thế mạnh nghiên cứu cơ bản liên quan đến các vật liệu nhạy khí tiên tiến cấu trúc nano - mét và sử dụng chúng trong cảm biến độ dẫn điện cho nhận biết các loại khí độc ở nồng độ thấp được trình bày nhấn mạnh về các ưu, nhược điểm cho phát triển ứng dụng trong quan trắc môi trường không khí. Các triển khai ứng dụng cảm biến khí mà được nghiên cứu chế tạo trong nước cho điều khiển sản xuất mới đang ở bước ban đầu và cho thấy đây là cơ hội tốt cho các đơn vị nghiên cứu trong nước phát triển công nghệ ứng dụng trong lĩnh vực này. Trong bài báo này, một số kết quả nghiên cứu nổi bật về cảm biến khí điện hóa hoạt động nhiệt độ cao và cảm biến khí hấp thụ hồng ngoại cũng như tiềm năng triển khai ứng dụng chúng trong công nghiệp cho nâng cao hiệu suất cháy nhiên liệu đã được thực hiện gần đây bởi nhóm nghiên cứu chúng tôi cũng được giới thiệu.

Từ khóa: Cảm biến khí độ dẫn điện, cảm biến khí điện hóa, cảm biến khí hấp thụ hồng ngoại, tối ưu hóa đốt cháy nhiên liệu.

I. Sơ lược về nghiên cứu cảm biến khí ở Việt Nam

Gần đây, các lĩnh vực như trí tuệ nhân tạo (AI), internet vạn vật (IoT), tự động hóa, người máy, công nghiệp 4.0,... đang phát triển rất mạnh và đạt được những kết quả vượt bậc, và chúng mở ra các ứng dụng tiên tiến rộng khắp ở quy mô trên toàn thế giới. Trong các lĩnh vực này, các linh kiện cảm biến không những quyết định về tính chính

xác, tính tin cậy mà còn về tính đa dạng trong các ứng dụng. Vì vậy, nghiên cứu về các loại cảm biến nói chung và cảm biến khí nói riêng ngày càng phát triển và có vai trò đặc biệt quan trọng.

Xét về cảm biến khí, chúng đa dạng về nguyên lý hoạt động và chủng loại khi dựa trên các hiệu ứng vật lý, hóa học và sinh học. Mỗi loại cảm biến khí có những ưu, nhược điểm riêng và phù hợp

Bảng 1. Tổng hợp những ưu nhược điểm về các loại cảm biến khí [1 - 4].

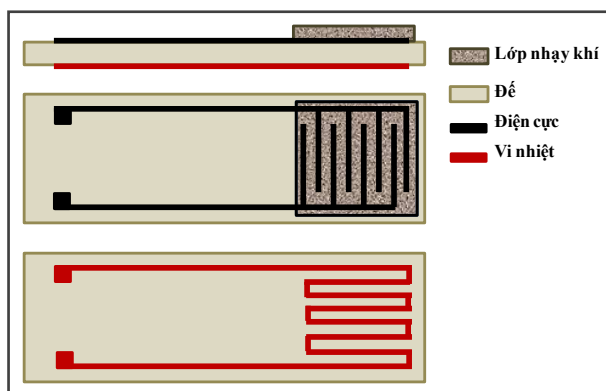
Cảm biến	Ưu điểm	Nhược điểm
Dẫn điện (điện trở, bán dẫn)	Độ nhạy tốt; Độ phân giải rất tốt; Giá thành rẻ Thời gian đáp ứng nhanh; Dễ tích hợp; Kích thước nhỏ gọn	Độ chọn lọc khá thấp; Nhiệt độ hoạt động cao; Trôi điểm '0' và hiệu ứng già hóa; Chịu ảnh hưởng bởi độ ẩm và nhiệt độ môi trường
Điện hóa (hoạt động nhiệt độ phòng)	Độ nhạy khá tốt; Tin cậy; Công suất tiêu thụ thấp; Thời gian đáp ứng nhanh; Giá thành rẻ; Kích thước nhỏ	Trôi điểm '0'; Già hóa, tuổi thọ ngắn
Điện hóa (hoạt động nhiệt độ cao)	Độ nhạy, độ chọn lọc khá tốt; Thời gian đáp ứng nhanh; Giá thành rẻ; Có thể hoạt động ở môi trường nhiệt độ cao 1000°C	Bị đầu độc; Trôi điểm '0'; Công suất tiêu thụ lớn
Quang-hóa ion (PID)	Độ nhạy cao với các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs); Đáp ứng nhanh; Nhỏ gọn (dạng cầm tay)	Chọn lọc kém (không nhận biết được từng loại khí trong VOCs); Giá thành cao
Sóng âm bề mặt (dao động thạch anh)	Độ nhạy tốt; Nhỏ gọn (dạng cầm tay)	Nhiều lớn; Độ chọn lọc kém; Trôi điểm '0'; Chịu ảnh hưởng bởi độ ẩm và nhiệt độ môi trường
Quang (hấp thụ hồng ngoại – IR, hấp thụ cực tím – UV)	Độ nhạy cao; Độ chọn lọc khí cao; Ít trôi điểm "0" và ít chịu ảnh hưởng chéo; Không bị phá hủy; Đáp ứng siêu nhanh	Kích thước lớn; Giá thành rất cao

riêng cho từng ứng dụng. Bảng 1 liệt kê những ưu, nhược điểm của một số linh kiện cảm biến khí phổ biến hiện nay, gồm cảm biến dẫn điện, cảm biến điện hóa, cảm biến quang - hóa ion (PID), cảm biến sóng âm bề mặt, và cảm biến quang.

Tại Việt Nam, các đơn vị nghiên cứu trong nước tại các Trường đại học và Viện nghiên cứu cũng đã và đang nỗ lực thực hiện để hướng đến làm chủ các công nghệ chế tạo các loại linh kiện cảm biến khí và phát triển chúng trong các ứng dụng cụ thể. Tuy vậy, hiện tại thể mạnh các hướng nghiên cứu và kết quả đạt được trong nước là về nghiên cứu cơ bản (công bố khoa học), trong khi đó các triển khai ứng dụng cảm biến khí trong công nghiệp mới đang ở bước đầu.

1.1. Cảm biến khí kiểu thay đổi điện trở

Cảm biến khí độ dẫn điện hay còn có tên là cảm biến khí điện trở hoặc cảm biến khí bán dẫn, nó hoạt động dựa trên sự thay đổi điện trở của lớp màng nhạy khí theo sự thay đổi nồng độ khí mục tiêu. Cảm biến khí dẫn điện có cấu trúc điển hình như được thể hiện trên Hình 1. Ở đó, cảm biến gồm lớp màng nhạy khí, hai điện cực, lớp đế và vi nhiệt. Lớp màng nhạy khí là quan trọng nhất, có cấu tạo từ vật liệu xốp (thường là vật liệu có cấu trúc nano - mét) với điện trở thay đổi tương ứng với nồng độ khí cần đo ở vùng nhiệt độ hoạt động phù hợp, điện cực (thường sử dụng là kim loại Pt hoặc Au) để đo điện trở tổng của màng nhạy khí, vi nhiệt (làm từ kim loại Pt hoặc hợp kim Ni-Cr) để tạo nhiệt độ nhất định cho cảm biến hoạt động, và đế là vật liệu cách điện (như Si/SiO₂, Al₂O₃) giúp cố định lớp màng nhạy khí, điện cực và vi nhiệt. Vi nhiệt có thể được thiết kế cùng trên một mặt hoặc khác mặt đế với lớp màng nhạy khí.



Hình 1. Cấu trúc mặt cắt ngang, mặt trên và mặt dưới của cảm biến khí dẫn điện.

Tại Việt Nam, cảm biến khí nói chung và cảm biến khí dẫn điện nói riêng đã được bắt đầu nghiên cứu từ đầu năm 2000. Chúng ta có thể kể đến các nghiên cứu tại Đại học Bách khoa Hà Nội (GS. Nguyễn Đức Chiến); tại Viện Khoa học vật

liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (GS. Đào Khắc An, PGS. Lê Thị Trọng Tuyên, PGS. Nguyễn Ngọc Toàn); và Đại học Sư phạm Hà Nội (PGS. Nguyễn Văn Hùng)[5-12].

Cho đến nay hướng nghiên cứu về cảm biến khí độ dẫn điện vẫn thu hút được sự quan tâm của khá nhiều nhóm nghiên cứu trong nước. Ở đây, xu hướng nghiên cứu chính là phát triển vật liệu cấu trúc nano tiên tiến cho nhạy khí độc ở dải nồng độ thấp (thang ppm hoặc ppb). Một số phát triển về chế tạo linh kiện cảm biến khí nhằm ứng dụng thực tế cũng đã được chú trọng. Có thể kể đến, nhóm nghiên cứu của GS. Nguyễn Đức Hòa, PGS. Nguyễn Văn Duy, PGS. Nguyễn Văn Quy, thuộc Viện đào tạo Quốc tế về Khoa học vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội [13-18]; nhóm nghiên cứu của PGS. Đặng Đức Vương, PGS. Nguyễn Hữu Lâm tại Viện Vật lý kỹ thuật - Đại học Bách khoa Hà Nội [15,19,20]; nhóm nghiên cứu của GS. Nguyễn Văn Hiếu - Đại học Phenikaa [21-24]; nhóm nghiên cứu của PGS. Chu Văn Tuấn tại Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên [25,26]; nhóm nghiên cứu PGS. Nguyễn Đức Cường tại Đại học Huế [27,28]; nhóm nghiên cứu của TS. Đỗ Đăng Trung tại Đại học Phòng cháy Chữa cháy [28], và nhóm nghiên cứu của chúng tôi tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [29-35]. Phần lớn các hướng nghiên cứu này được tài trợ kinh phí từ các đơn vị cấp Quốc gia như Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), Chương trình phát triển vật lý đến năm 2020, Chương trình trọng điểm khoa học và công nghệ cấp Quốc gia (KC),...

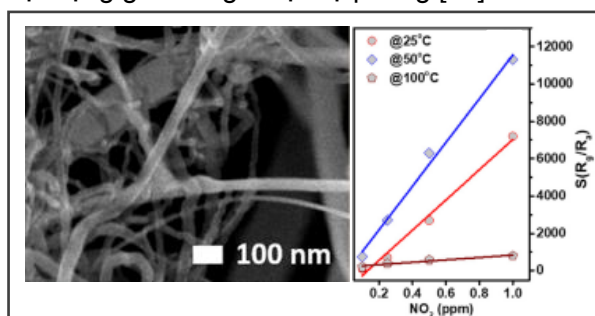
Vật liệu bán dẫn cho nhạy khí được nghiên cứu nhiều nhất là các oxit kim loại do chúng có các đặc tính dễ chế tạo, đa dạng về hình thái cấu trúc, tính chất nhạy khí phong phú và giá thành rẻ. Ví dụ điển hình về các oxit kim loại được nghiên cứu như SnO₂ [18, 36, 37], TiO₂ [38, 39], WO₃ [17, 40, 41], ZnO [31, 42 - 44], Fe₂O₃ [15, 23, 27], CuO [45, 46], NiO [47, 48], LaFeO₃ [10, 11, 29, 49],... Một số kỹ thuật để tăng cường độ nhạy, độ chọn lọc khí cho cảm biến là biến tính các oxit kim loại với các tác nhân hạt nano kim loại quý (Au, Pt, Pd, Ag,...) [31, 44, 50 - 54], nano cacbon (ống nano cacbon - CNTs, graphene) [22, 38, 55], hoặc tạo ra tiếp xúc dị thể giữa các oxit kim loại khác nhau [15, 39, 45, 56 - 58]. Ngoài ra, một số vật liệu polyme dẫn điện (polyaniline - PANI, polypyrrole - PPy) gần đây cũng được phát triển cho cảm biến khí hoạt động nhiệt độ thấp (vùng nhiệt độ phòng) [25, 26, 35].

Lớp màng vật liệu nhạy khí trong các nghiên cứu này được chế tạo bằng cách mọc trực tiếp trên đế khi sử dụng các phương pháp như bốc bay nhiệt, lắng đọng hơi hóa học (CVD), hoặc phun xạ [14, 37, 40,

45, 52, 53]. Cách tiếp cận khác được dùng phổ biến trong các nghiên cứu này là chế tạo các vật liệu cấu trúc nano với các hình thái (hạt nano, hoa nano, thanh / sợi / ống nano, tấm nano,...) từ các phương pháp hóa học như sol - gel, đồng kết tủa, và thủy nhiệt [17, 21, 29, 32, 34]. Sau đó các bột oxit cấu trúc nano được dùng để tạo lớp màng nhạy khí trên đế đã có tích hợp các điện cực bằng kỹ thuật như phun phủ, phun tĩnh điện, in phủ, quay phủ, nhỏ phủ,...

Các nghiên cứu trong nước về cảm biến khí độ dẫn điện là đa dạng đối tượng khí, ví dụ như khí CO, CO₂, NO₂, NH₃, H₂S, Cl₂, H₂, HC, VOCs,... Trong đó, có số lượng lớn các nghiên cứu là về cảm biến đo các loại khí độc ở dải nồng độ thấp.

Cảm biến khí dẫn điện có ưu điểm là cấu trúc đơn giản, có thể chế tạo hàng loạt, lớp vật liệu nhạy khí đa dạng, tín hiệu lối ra dễ thu nhận và phân tích, giá thành rẻ, thời gian hồi đáp khá nhanh, và đặc biệt giới hạn nồng độ khí phát hiện có thể đạt được rất thấp, đạt tới thang ppb (1/10⁹). Một ví dụ kết quả điển hình (như thể hiện trên Hình 2) về cảm biến độ dẫn điện dựa trên sợi nano SnO₂ kết hợp với ống nano cacbon đa tường - MWCNTs cho độ nhạy siêu lớn với khí NO₂ trong dải nồng độ thấp 0 - 1 ppm với nhiệt độ hoạt động gần vùng nhiệt độ phòng [13].



Hình 2. Dây nano SnO₂ kết hợp ống nano cacbon đa tường - MWCNTs (trái) cho độ nhạy siêu lớn với khí NO₂ trong dải nồng độ 0 - 1 ppm (phải) [13].

Cảm biến khí dẫn điện có một nhược điểm lớn đó là thường phải hoạt động nhiệt độ cao đến vài trăm độ C, điều này làm giảm tính ổn định của cảm biến do hiệu ứng thay đổi về kích thước hạt và cấu trúc hình thái của lớp nhạy khí. Ngoài ra, độ chọn lọc của cảm biến khí dẫn điện không cao (điện trở của lớp nhạy khí có thể thay đổi với nhiều loại khí oxy - hóa khử khác nhau), chịu ảnh hưởng bởi độ ẩm và nhiệt độ môi trường. Các hiệu ứng này có thể làm trôi điểm "0" và làm thay đổi đặc tuyến độ nhạy khi cảm biến hoạt động. Đây cũng chính là vấn đề lớn nhất cho phát triển ứng dụng về loại cảm biến này.

Tóm lại, thế mạnh trong các nghiên cứu về cảm biến khí dẫn điện tại Việt Nam là hướng nghiên cứu cơ bản tập trung về chế tạo các vật

liệu nhạy khí kích thước nano - mét với các hình thái khác nhau. Xu hướng chính trong các nghiên cứu hiện tại trong nước là về vật liệu nhạy khí và linh kiện cảm biến để tăng cường vào các tham số có thể kể ra:

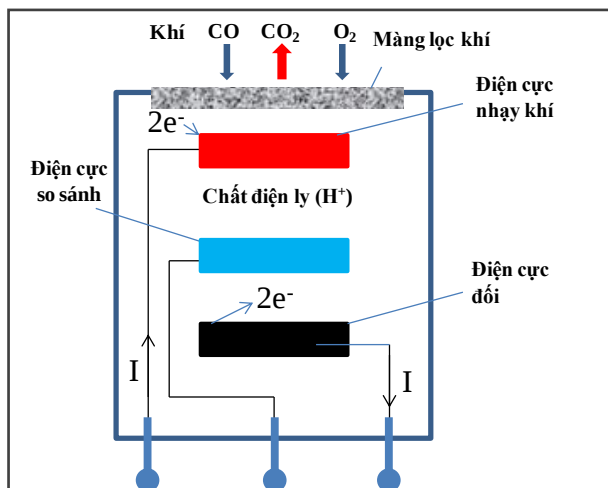
- Độ nhạy;
- Độ chọn lọc khí;
- Độ hoạt động ổn định.

Các ứng dụng thế mạnh trong cảm biến dẫn điện là quan trắc môi trường không khí (giám sát và cảnh báo khí độc, khí cháy nổ, khí gây hiệu ứng nhà kính), và trong y học về phân tích khí thở cho chẩn đoán bệnh.

1.2. Cảm biến điện hóa

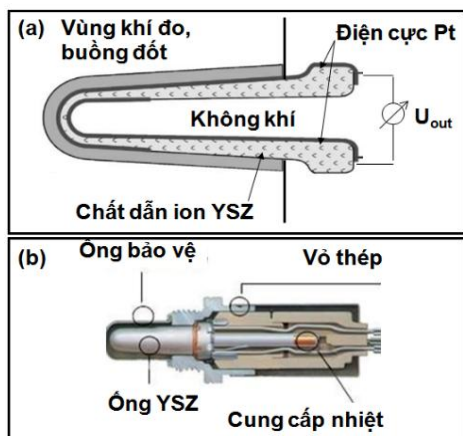
Cảm biến khí điện hóa hoạt động dựa trên các phản ứng oxy - hóa khử (trao đổi điện tử e⁻) tại các vùng tiếp giáp điện cực / chất điện ly của cấu trúc linh kiện dạng pin Galvanic [59]. Ở đó, cấu trúc cảm biến cơ bản gồm lớp điện ly (lớp dẫn ion), điện cực làm việc (điện cực nhạy khí), điện cực đối và điện cực so sánh (điện cực thế điện hóa chuẩn), như minh họa trên Hình 3. Cảm biến điện hóa có thể phân loại theo cách lấy tín hiệu điện lối ra, gồm cảm biến kiểu dòng điện, cảm biến kiểu điện thế, và cảm biến kiểu tổng trở. Cảm biến điện hóa cũng được phân loại theo cảm biến hoạt động nhiệt độ thấp (chất điện ly thường ở dạng lỏng, ví dụ như các dung dịch axit HCl, axit H₂SO₄, hoặc màng polyme dẫn proton) và cảm biến hoạt động nhiệt độ cao (chất điện ly rắn điển hình như YSZ - oxit ZrO₂ pha tạp Y₂O₃) [60, 61]. Cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ phòng đã được phát triển thành sản phẩm thương mại và được ứng dụng rộng rãi, trong khi đó sản phẩm thương mại về cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao còn khá khiêm tốn về chủng loại. Tuy vậy, cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao hứa hẹn có tiềm năng lớn phát triển ứng dụng trong tương lai gần. Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi tập trung trình bày về cảm biến khí điện hóa hoạt động nhiệt độ cao sử dụng chất điện rắn YSZ.

Tại Việt Nam, có số ít các nhóm nghiên cứu về cảm biến khí điện hóa hoạt động nhiệt độ cao so với trường hợp của cảm biến khí độ dẫn điện. Chúng ta có thể kể đến nhóm nghiên cứu của GS. Võ Thạch Sơn [62, 63], khi thực hiện nghiên cứu chất điện ly NASICON (hợp chất của Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ cho cảm biến khí CO₂ từ những năm 2000. Thời điểm hiện tại, chỉ có nhóm nghiên cứu của chúng tôi tại Viện Khoa học vật liệu là thực hiện nghiên cứu cảm biến khí điện hóa hoạt động nhiệt độ cao. Cảm biến sử dụng chất điện ly YSZ (ZrO₂ + 8 % mol Y₂O₃) và các điện cực nhạy khí là oxit kim loại cho nhạy khí độc (NO_x, CO), khí O₂ và khí gây cháy nổ (HC) [29, 64 - 67].



Hình 3. Minh họa ví dụ cấu trúc cảm biến điện hóa điển hình đo khí CO hoạt động nhiệt độ thấp.

Về mặt nguyên tắc chung, cảm biến khí điện hóa có thể cho độ chọn lọc và độ ổn định tốt hơn so với cảm biến khí dẫn điện. Tính chất này là do phản ứng điện hóa (phản ứng oxy - hóa khử) có tính chọn lọc đặc thù giữ khí và vật liệu xúc tác. Lớp điện cực của cảm biến điện hóa không cần vật liệu có kích thước nhỏ cỡ nano - mét như cảm biến dẫn điện và lớp điện cực này được chế tạo ở nhiệt độ cao đến cả 1000°C. Hơn nữa, cảm biến khí điện hóa hoạt động ở nhiệt độ cao (cỡ 300 - 1000°C), do đó nó có thể hạn chế tốt các ảnh hưởng về độ ẩm. Cảm biến khí điện hóa hoạt động nhiệt độ cao phù hợp cho dải nồng độ khí cần đo ở thang ppm ($1/10^6$) và khó phát hiện được khí dải nồng độ thấp cỡ thang ppb ($1/10^9$). Tuy vậy, nhiệt độ hoạt động cao đến 1000°C cũng là một nhược điểm do gây tiêu tốn năng lượng, kết cấu vỏ phức tạp khi phải chịu được các ứng suất giãn nở do thay đổi nhiệt.



Hình 4. Cấu trúc cảm biến điện hóa đo khí O₂ của hãng Bosch.

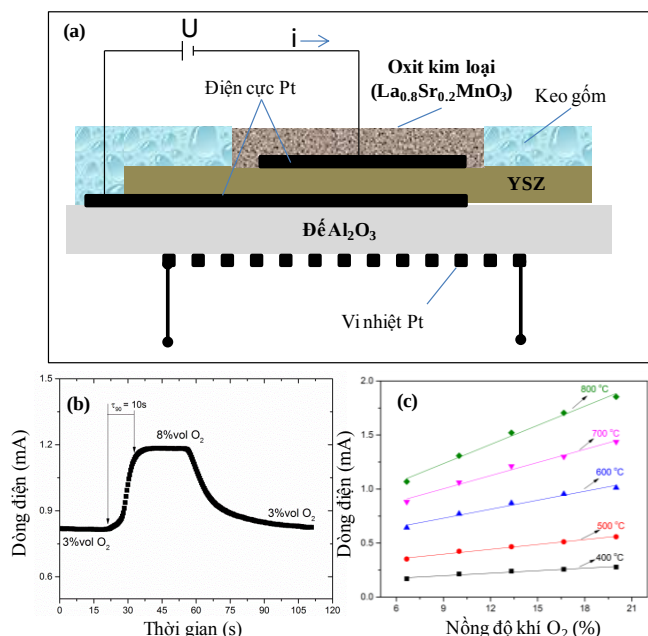
Một trong ứng dụng phổ biến của cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao đó là cảm biến

đo khí O₂ (cảm biến có tên gọi là Lambda hoặc còn có tên gọi là cảm biến Zirconia, đã được thương mại từ khá lâu) [68 - 71]. Với ưu điểm hoạt động bền bỉ và tin cậy ở môi trường nhiệt độ cao, cảm biến Lambda được dùng trong công nghiệp ô tô cho đo và phân tích trực tiếp nồng độ khí O₂ trong buồng đốt để từ đó phản hồi quá trình cấp nhiên liệu và giảm khí phát thải ra môi trường. Hình 4 minh họa cấu trúc kinh điển của cảm biến điện hóa đo khí O₂ của hãng Bosch. Ở đó, cảm biến gồm lớp dẫn ion YSZ có cấu trúc hình chữ "U", một điện cực Pt ở phía ngoài tiếp xúc trực tiếp với môi trường khí cần đo và một điện cực Pt phía trong tiếp xúc với môi trường khí chuẩn (thường là môi trường không khí bình thường). Hiện tại, cảm biến điện hóa đo khí O₂ cũng đã phát triển với cấu trúc tiên tiến gồm có nhiều lớp YSZ phẳng và các điện cực Pt hoặc thêm các điện cực oxit kim loại để nâng cao hiệu quả sử dụng, chế tạo số lượng lớn, thu nhỏ kích thước và giảm công suất hoạt động.

Gần đây, một trong những biến thể của cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao đo khí O₂ là điện cực với sự trợ giúp của lớp oxit kim loại phủ lên một điện cực Pt (nó có tên gọi cảm biến kiểu hạn dòng). Chúng tôi cũng nghiên cứu và phát triển theo hướng này với cảm biến theo cấu trúc như thể hiện trên Hình 5a. Ở đó, cấu trúc gồm có lớp dẫn ion YSZ, lớp điện cực Pt, lớp oxit kim loại ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), lớp keo gốm chịu nhiệt, đế Al_2O_3 và vi nhiệt Pt. YSZ chế tạo theo công nghệ gốm như đã trình bày chi tiết ở các công trình [64, 66].

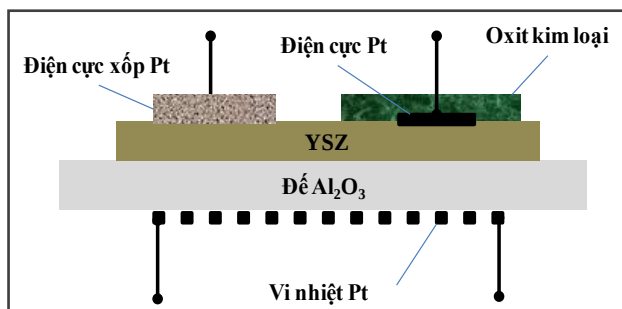
Bột oxit kim loại $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ có kích thước hạt nano được chế tạo bằng phương pháp sol-gel dùng để tạo mực in cho chế tạo lớp oxit xốp trên một điện cực Pt. Các lớp điện cực Pt, lớp oxit kim loại chế tạo bằng phương pháp in gát (in lưới), sau đó cấu trúc này được nung ở 1000°C trong 12 giờ. Lớp $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ có hai vai trò dẫn điện tốt và tương tác tốt với khí O₂ (truyền dẫn ion O^{2-}) để khống chế (hạn dòng) khí O₂ khuếch tán đến biên "điện cực-chất điện ly" tham gia phản ứng điện hóa, từ đó gây tác động đến tín hiệu dòng điện lối ra. Tính chất trên có được của lớp điện cực $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ là do sự chuyển đổi trạng thái hóa trị linh động của nguyên tố Mn và tác động đến độ dẫn điện của nguyên tố Sr thay thế một phần cho nguyên tố La. Tín hiệu lối ra của cảm biến là dòng điện khi đặt một nguồn điện thế cố định (1,5 V) vào hai điện cực của cảm biến. Hình 5b là kết quả minh họa đáp ứng dòng điện lối ra theo thời gian khi thay đổi nồng độ khí O₂ từ 3% đến 8%. Hình 5c minh họa dòng điện lối ra của cảm biến phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ khí O₂ khi hoạt động

các nhiệt độ khác nhau (400 - 800°C). Ưu điểm của cảm biến này là thời gian hồi đáp khá nhanh (cỡ 10s), tín hiệu lồi ra (dòng điện) phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ khí O_2 , cấu trúc cảm biến đơn giản, cảm biến hoạt động không cần môi trường khí so sánh (cảm biến nhúng trực tiếp vào môi trường khí cần đo). Với những ưu việt này, cảm biến điện hóa kiểu hạn dòng sử dụng lớp đệm oxit kim loại có thể thay thế cho các cảm biến Lambda đo khí O_2 truyền thống.



Hình 5. Cấu trúc (a) và đặc trưng nhạy khí (b - c) của cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao đo khí O_2 .

Một hướng phát triển nữa của cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao là sử dụng lớp oxit kim loại phủ lên trên một điện cực Pt để nhạy chọn lọc với đối tượng khí oxy - hóa khử (ví dụ CO, HC, NO_x , SO_2 , NH_3). Về nguyên tắc, yêu cầu cho oxit kim loại trong điện cực nhạy khí này là có tính xúc tác chọn lọc với khí mục tiêu và có độ dẫn điện tốt. Cảm biến điện hóa YSZ với cấu trúc thể hiện trên Hình 6 cũng đã được chúng tôi nghiên cứu cho đo các khí NO_x , CO và HC.



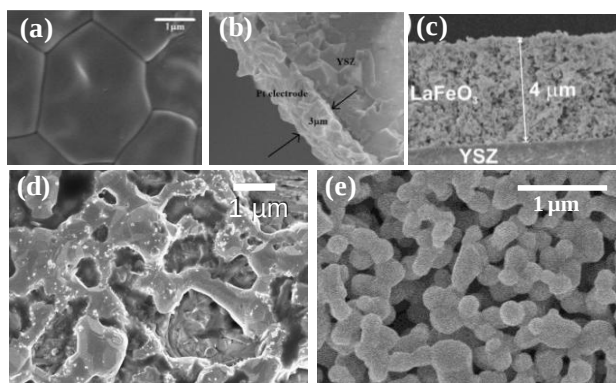
Hình 6. Cấu trúc cảm biến điện hóa kiểu điện thế hỗn hợp sử dụng lớp oxit kim loại.

Ở đó, cấu trúc cảm biến gồm lớp dẫn ion YSZ, điện cực xốp Pt, và một điện cực Pt được phủ lớp oxit kim loại cho tăng cường nhạy chọn lọc khí mục tiêu, để Al_2O_3 và vi nhiệt cũng được sử dụng như cảm biến đã nghiên cứu trước đó. Tín hiệu điện lồi ra của cảm biến là điện thế (gọi là thế điện hóa hỗn hợp, do được hình thành từ các phản ứng điện hóa tại các vùng tiếp giáp “Pt/YSZ” và “Pt/YSZ/Oxit kim loại”). Các lớp YSZ, điện cực Pt, lớp oxit kim loại cũng được chế tạo giống như cảm biến đo khí O_2 kiểu hạn dòng đã trình bày ở trên. Các điện cực nhạy khí dựa trên các vật liệu oxit đa kim loại gồm $LaFeO_3$, $SmFeO_3$, $LaMnO_3$, $LaCoO_3$, $LaNiO_3$ [65 - 67] và oxit kim loại NiO đã được nhóm chúng tôi nghiên cứu gần đây.

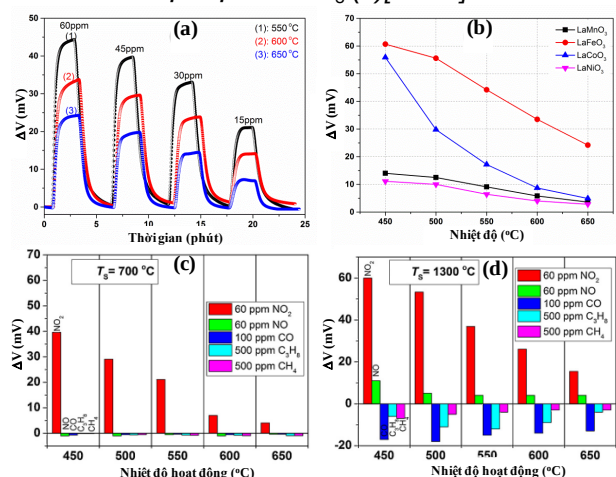
Hình 7 minh họa kết quả chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) về bề mặt lớp YSZ, mặt cắt ngang Pt/YSZ, mặt cắt ngang $LaFeO_3$ /YSZ, bề mặt điện cực Pt, và bề mặt điện cực $LaFeO_3$ của cảm biến điện hóa cấu hình Pt/YSZ/(Pt-oxit kim loại). Các kết quả này cho thấy lớp điện cực oxit kim loại và điện cực Pt là màng dày vào cỡ vài micro-mét, bề mặt các điện cực Pt và oxit kim loại ở dạng xốp để tạo điều kiện thuận lợi cho khí khuếch tán tham gia phản ứng điện hóa [67].

Hình 8 minh họa kết quả diễn hình về đặc trưng nhạy khí của cảm biến điện hóa sử dụng điện cực oxit kim loại. Trong các nghiên cứu này ngoài việc nghiên cứu về tính chất của vật liệu oxit kim loại sử dụng trong điện cực nhạy khí chúng tôi còn hướng vào khí mục tiêu là khí NO_2 nhằm tìm khả năng ứng dụng cảm biến loại này cho phân tích trong môi trường khí thải. Hình 8a là đáp ứng điện thế lồi ra theo các nồng độ khí NO_2 (15 - 60ppm) tại các nhiệt độ hoạt động (550 - 650°C) của cảm biến sử dụng điện cực $LaFeO_3$. Hình 8b là biến đổi điện áp thế lồi ra phụ thuộc nhiệt độ hoạt động cho các điện cực $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $LaCoO_3$ và $LaNiO_3$ khi khảo sát với 60 ppm khí NO_2 . Hình 8c-d thể hiện độ chọn lọc với các khí NO_2 , NO, CO, C_3H_8 và CH_4 của cảm biến với điện cực $LaFeO_3$ khi được nung ủ ở nhiệt độ 700°C và 1300°C [67].

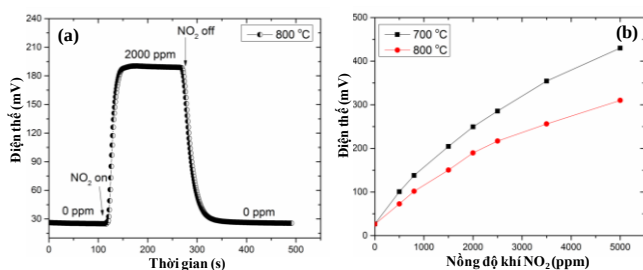
Các kết quả nghiên cứu trong các công trình này đã chỉ ra rằng nhiệt độ nung ủ điện cực ảnh hưởng trực tiếp đến độ nhạy và độ chọn lọc khí của cảm biến, hiệu ứng này liên quan đến bản chất xúc tác khí của vật liệu oxit kim loại (liên quan đến tính chất của các nguyên tố kim loại trong hệ vật liệu oxit và vi cấu trúc hình thái của lớp điện cực). Trong các kết quả này hệ vật liệu $LnFeO_3$ (Ln là nguyên tố đất hiếm) cho độ nhạy và chọn lọc khá tốt có thể dùng cho điện cực nhạy khí NO_2 .



Hình 7. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) bề mặt lớp YSZ (a), mặt cắt ngang Pt/YSZ (b), mặt cắt ngang LaFeO₃/YSZ (c), bề mặt điện cực Pt (d), và bề mặt điện cực LaFeO₃ (e) [65-67].



Hình 8. Thế điện hóa (ΔV) đáp ứng theo các nồng độ khí NO₂ của điện cực LaFeO₃ (a); phụ thuộc vào nhiệt độ hoạt động với 60 ppm NO₂ của các điện cực LaMnO₃, LaFeO₃, LaCoO₃ và LaNiO₃ (b); và tính chọn lọc theo các khí của điện cực LaFeO₃ khi nung ở nhiệt độ khác nhau (c, d) [65, 67].



Hình 9. Cảm biến điện hóa sử dụng điện cực NiO với đáp ứng điện thế với khí NO₂ (a), và điện thế phụ thuộc vào nồng độ khí NO₂ (b).

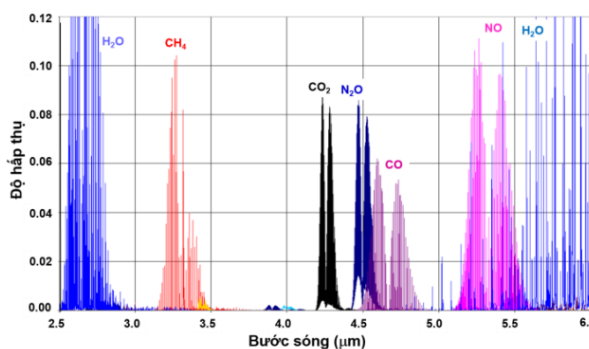
Oxit NiO hiện tại được biết là vật liệu rất tiềm năng cho phát triển ứng dụng trong cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao đạt gần 1000°C đo khí NO₂. Cảm biến sử dụng điện cực NiO cho độ chọn lọc tốt với khí NO₂, có thể loại bỏ độ nhạy với các khí khác và độ ẩm. Vì vậy, đây là

hướng nghiên cứu mà chúng tôi lựa chọn. Hình 9 minh họa kết quả về đặc trưng nhạy khí NO₂ của cảm biến điện hóa YSZ sử dụng điện cực NiO được nghiên cứu với nhiệt độ hoạt động đến 800°C trong dải nồng độ khí 0 - 5000 ppm.

Rất ít đơn vị nghiên cứu về lĩnh vực cảm biến khí điện hóa ở Việt Nam. Cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao với khả năng phân tích trực tiếp nồng độ các khí oxy - hóa khử trong môi trường khí thải hứa hẹn mang đến tiềm năng ứng dụng lớn, giá thành rẻ trong nhiều ngành công nghiệp.

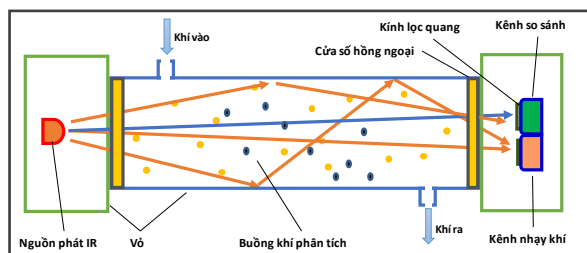
1.3. Cảm biến hấp thụ hồng ngoại

Cơ sở lý thuyết của phương pháp này là định luật Lambert - Beer về hấp thụ bức xạ điện-từ của vật chất. Ở đó đối với chất khí, tính chất hấp thụ chọn lọc một số vùng bước sóng đặc trưng bức xạ hồng ngoại được biết cho một số loại khí. Hình 10 trình bày một ví dụ về phổ hấp thụ hồng ngoại của một số khí điển hình [72]. Số liệu phổ này cho thấy khí CH₄ hấp thụ ánh sáng bước sóng trong dải từ 3,1 - 3,5μm, CO₂ hấp thụ mạnh tại dải 4,25 - 4,7μm; tương tự như vậy ta có và 5,25 - 5,5μm cho khí NO; 4,5 - 5,0μm cho khí CO; và trong một dải khá rộng 5,0 - 6,0μm là của hơi nước (H₂O). Bức xạ hồng ngoại đặc trưng bị hấp thụ cho từng loại khí nói trên chính là cơ sở để lựa chọn và xây dựng phương pháp xác định được nồng độ khí một cách hiệu quả và tin cậy. Tuy nhiên, đặc biệt lưu ý ở đây là phổ hấp thụ hồng ngoại của hơi nước chiếm vùng khá rộng và dẫn đến chồng chập với một phần vùng phổ hấp thụ của các khí cần phân tích, điều này sẽ ảnh hưởng độ chính xác của phân tích khí khi môi trường có thành phần hơi nước.

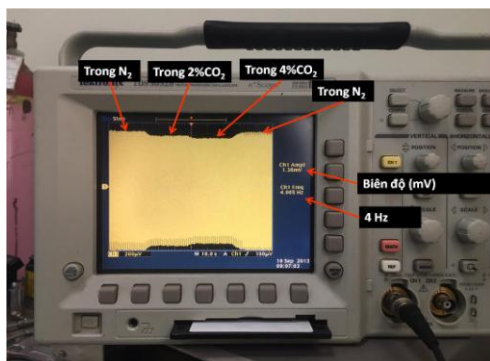


Hình 10. Đặc trưng hấp thụ bước sóng hồng ngoại của một số loại khí [72].

Ưu điểm chính của cảm biến hấp thụ hồng ngoại là độ tin cậy cao, thời gian phân tích nhanh, dải nồng độ khí cần đo ở cả vùng thấp (thang ppm) và vùng cao (thang %), tính chọn lọc cao phù hợp cho ứng dụng phân tích môi trường khí thải. Nhược điểm của cảm biến loại này là cần thiết kế mạch điện tử phức tạp và đắt tiền, kích thước lớn, phù hợp được một số loại khí nhất định.



Hình 11: Cấu hình NDIR của cảm biến khí dựa trên nguyên lý hấp thụ hồng ngoại.



Hình 12. Ảnh chụp thiết bị ghi nhận tín hiệu thu được trên kênh thu hồng ngoại nhạy khí khi thay đổi nồng độ khí CO₂.

Tuy vậy, với ưu điểm nổi bật kể trên, cảm biến khí hấp thụ hồng ngoại được triển khai áp dụng phổ biến trong các hệ phân tích khí hiện đại. Tại Việt Nam, nghiên cứu làm chủ công nghệ chế tạo về cảm biến khí hấp thụ hồng ngoại hiện cũng chỉ có nhóm nghiên cứu của chúng tôi thực hiện. Các nghiên cứu gần đây về lĩnh vực này được chúng tôi được định hướng đến các ứng dụng công nghiệp cho phân tích khí thải trợ giúp vận hành sản xuất. Cảm biến được nghiên cứu ở đây có cấu hình như thể hiện trên Hình 11 theo kiểu không tán sắc (NDIR) hai kênh thu hồng ngoại. Các loại khí mục tiêu của cảm biến hấp thụ hồng ngoại này gồm CO, CO₂, NO, NO₂ và HC. Trong cấu trúc cảm biến, chúng tôi sử dụng đèn phát bức xạ hồng ngoại (nguồn IR phổ rộng), hai đầu thu hồng ngoại theo kiểu hỏa điện hoặc cặp nhiệt điện có tích hợp các kính lọc quang (lọc thông dải) với bước sóng hồng ngoại tùy vào loại khí mục tiêu. Một đầu thu hồng ngoại đóng vai trò nhạy khí và đầu thu hồng ngoại còn lại đóng vai trò so sánh. Đèn phát hồng ngoại được điều khiển bằng nguồn điện xung vuông (tần số 4 Hz), và các đầu thu hồng ngoại ghi nhận tín hiệu sau đó tín hiệu được khuếch đại lọc lựa và đồng bộ với tần số 4Hz tương ứng. Dựa vào sự chênh lệch tín hiệu điện của các đầu thu khi bức xạ hồng ngoại để từ đó xác định được nồng độ khí trong buồng đo. Hình 12 minh họa một ví dụ trực quan về ảnh chụp về tín hiệu thu được trên đầu thu hồng ngoại khi thay đổi môi trường khí với các nồng độ khí CO₂ (0, 2, và 4%).

Điểm lưu ý cho loại cảm biến hấp thụ hồng ngoại là các kỹ thuật lọc bụi, lọc hơi ẩm, ổn định / bù trừ nhiệt độ và áp suất khí cần được áp dụng để tăng tin cậy và chính xác.

Tương tự như cảm biến khí điện hóa, ít đơn vị nghiên cứu trong nước về cảm biến khí hấp thụ hồng ngoại cũng như phát triển nó cho ứng dụng. Các kết quả nghiên cứu về loại cảm biến này cho thấy chúng tôi đã làm chủ công nghệ thiết kế, chế tạo và vì thế nó mở ra các triển khai ứng dụng trong các ngành công nghiệp.

II. Phát triển ứng dụng

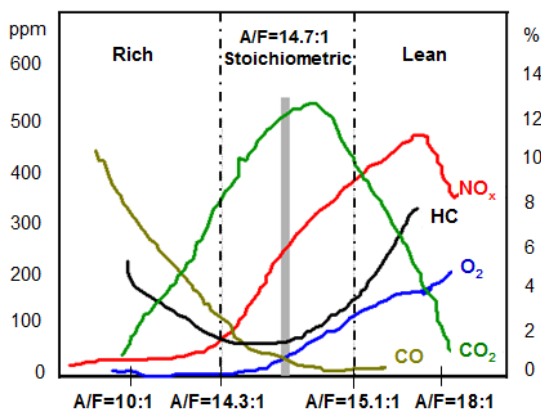
Như chúng ta biết hiện tại tình trạng ô nhiễm môi trường không khí (khí độc, khí gây hiệu ứng nhà kính, khí gây cháy nổ, bụi mịn,...) ngày càng trở nên trầm trọng ở Việt Nam. Nhiều ngành công nghiệp lớn ở Việt Nam (ví dụ như nhiệt điện, xi măng, sắt - thép, gốm - sứ, xe cơ giới,...) vẫn đang tiêu thụ lượng rất lớn nhiên liệu đốt cháy (than, xăng dầu, khí đốt) dẫn đến lượng khí phát thải lớn ra môi trường. Do đó, nhu cầu về các hệ thiết bị phân tích khí ở Việt Nam trong các lĩnh vực này là rất lớn.

Về mặt luật pháp, gần đây Nhà nước đã đưa ra các quy định về bảo vệ môi trường (ví dụ, Luật bảo vệ môi trường số 55/2014/QH13 có hiệu lực bắt đầu từ năm 2015; Nghị định 18/2015/NĐ-CP quy định chi tiết một số điều và biện pháp thi hành các quy định về quy hoạch bảo vệ môi trường, đánh giá môi trường chiến lược, đánh giá tác động môi trường và kế hoạch bảo vệ môi trường của Luật Bảo vệ môi trường; Nghị định số 40/2019/NĐ-CP quy định, hướng dẫn thi hành Luật bảo vệ môi trường và quy định quản lý hoạt động dịch vụ quan trắc môi trường). Đây là các cơ sở pháp lý chặt chẽ buộc các doanh nghiệp phải chú trọng về hạn chế phát thải và giải quyết các vấn đề ô nhiễm môi trường.

Các hệ thống quan trắc môi trường giúp giám sát, cảnh báo về mức độ ô nhiễm môi trường khí, khả năng gây độc, gây cháy nổ cũng như ảnh hưởng xấu đến sức khỏe. Các hệ thiết bị hệ thống này hiện được triển khai ở một số thành phố lớn, và khu công nghiệp. Tuy vậy, các hệ thống thiết bị này là thể hiện về tình trạng môi trường và đưa ra các cảnh báo khuyến nghị. Một trong những giải pháp giải quyết hiệu quả ô nhiễm môi trường không khí là tối ưu việc sử dụng nhiên liệu cháy khi được điều khiển thông qua tham số phân tích khí thải. Trong các ngành công nghiệp, quá trình đốt cháy nhiên liệu rất khó đạt trạng thái tối ưu, thường gây tiêu hao lớn nhiên liệu, tăng lượng khí phát thải độc hại ra môi trường, gây hư hỏng cơ sở vật chất và còn không đảm bảo các chất lượng sản phẩm đầu ra. Vì vậy, việc nâng cao hiệu quả trong quá trình sử dụng nhiên liệu vẫn là vấn đề

cấp bách cần được giải quyết [73 - 76]. Thực tế cho thấy nhiên liệu hóa thạch dùng trong các ngành công nghiệp được khai thác từ nhiều nguồn có chất lượng và chủng loại khác nhau, hơn nữa các ngành công nghiệp trên đều ở quy mô sản xuất lớn, quá trình sử dụng nhiên liệu phức tạp, do đó việc đưa ra một phương pháp hoặc quy trình vận hành chung trong sử dụng nhiên liệu là gặp khó khăn [77 - 79]. Việc tối ưu hóa quá trình đốt cháy nhiên liệu nói chung có thể được tiếp cận theo như sau: (i) nâng cấp, bảo dưỡng về trang thiết bị (buồng đốt, bộ phận cấp liệu, bộ phận cấp khí (O_2), hệ thống chuyển đổi năng lượng,...); (ii) lựa chọn loại nhiên liệu phù hợp cho từng ứng dụng; (iii) sử dụng các tác nhân xúc tác/phụ gia để nhiên liệu được cháy hết; và (iv) điều chỉnh tỉ lệ phù hợp giữa lượng nhiên liệu và khí O_2 đầu vào dựa trên tham số phản hồi về khí thải, nhiệt độ, áp suất và chất lượng sản phẩm.

Quá trình đốt cháy nhiên liệu sẽ thu được năng lượng nhiệt, và các khí phát thải (điển hình như CO , CO_2 , NO , NO_2 , HC , O_2 , hơi nước,...), nhiệt độ, áp suất và cả bụi [80 - 82]. Vì vậy, thông qua phân tích các tham số đầu ra để biết được tình trạng cháy nhiên liệu trong buồng đốt, từ đó giúp đưa ra các điều khiển phản hồi cho cấp nguồn nhiên liệu cháy và O_2 đầu vào [76, 83]. Ví dụ, khi nồng độ khí CO phát thải cao chứng tỏ nhiên liệu chưa được cháy hết (thừa nhiên liệu) hoặc cháy ở chế độ thiếu khí O_2 , còn nếu nồng độ khí CO phát thải thấp có thể xảy ra tình trạng thiếu nhiên liệu cháy hoặc nhiên liệu cháy ở chế độ thừa khí O_2 ; trong khi đó nồng độ khí thải NO_x ($NO + NO_2$) sinh ra do khí N_2 phản ứng với O_2 ở môi trường nhiệt độ cao của buồng đốt ($N_2 + O_2 \rightarrow NO_x$), vì vậy nồng độ khí NO_x phản ánh tham số về năng lượng nhiệt sinh ra và khí O_2 trong buồng đốt.



Hình 13: Đồ thị điển hình minh họa mối tương quan giữa tỷ lệ nhiên liệu/không khí (A/F) với các khí phát thải từ quá trình đốt cháy nhiên liệu [84].

Hình 13 minh họa nồng độ các khí thải theo tỉ lệ không khí và nhiên liệu dầu diesel trong quá trình đốt cháy (chỉ số A/F). Đồ thị này gồm ba

vùng: vùng giàu nhiên liệu (Rich), vùng đốt tối ưu (Stoichiometric), và vùng nghèo nhiên liệu (Lean). Các loại khí thải (CO , NO_x , HC , CO_2 và O_2) là các tham số nồng độ khí quan trọng nhất trong ứng dụng điều khiển phản hồi quá trình đốt cháy nhiên liệu dầu. Kết quả này cho thấy vùng đốt cháy nhiên liệu tối ưu khi tỉ lệ không khí và nhiên liệu trong một vùng nhất định (trong trường hợp này A/F từ 14,3/1 đến 15,1/1).

Phân tích tham số khí thải từ đó phản hồi điều khiển liên tục, kịp thời việc cấp nhiên liệu đầu vào trong buồng đốt cho tối ưu hiệu suất cháy được ứng dụng phổ biến trên thế giới, đặc biệt là trong các ngành công nghiệp lớn. Tuy vậy, phân tích tham số khí thải từ các quá trình đốt cháy nhiên liệu là không đơn giản do môi trường khí thải là rất khắc nghiệt với nhiệt độ cao, lên đến $1000^\circ C$, nhiều tác nhân ăn mòn, nhiều loại khí, nồng độ bụi lớn và độ ẩm lớn. Công nghệ phân tích khí thải từ quá trình đốt cháy nhiên liệu ứng dụng cho điều khiển phản hồi đòi hỏi các yêu cầu sau:

- Phân tích được các khí cơ bản ở dải nồng độ phù hợp, ví dụ, CO , NO_x , HC thường trong dải nồng độ thấp thang ppm ($1/10^{-6}$), CO_2 và O_2 trong dải nồng độ cao (thang % thể tích).
- Hoạt động liên tục, bền bỉ và tin cậy.
- Thời gian thực hiện phân tích đủ nhanh (từ vài chục giây đến hàng trăm giây).

Xét tổng quát, phân tích nồng độ khí có thể chia làm hai dạng: một là thiết bị phòng thí nghiệm (ví dụ phổ kế khối lượng, sắc ký khí, thiết bị phân tích phổ hấp thụ FTIR,...), đây là thiết bị phân tích có độ chính xác cao và tin cậy, tuy nhiên thiết bị có kích thước lớn, thời gian phân tích dài và cần đào tạo người vận hành, do đó nó không phù hợp cho các ứng dụng điều khiển phản hồi cần thời gian phân tích nhanh [71,85]; và hai là linh kiện cảm biến khí (dựa trên nguyên tắc như độ dẫn điện, điện hóa, hấp thụ hồng ngoại,...), đây là các linh kiện nhỏ gọn, giá thành rẻ, thời gian thực hiện phân tích nhanh, dễ ghi nhận tín hiệu đầu ra và ghép nối với các thiết bị khác, vì vậy linh kiện cảm biến là phù hợp và được ứng dụng phổ biến trong giám sát và điều khiển các quá trình sản xuất công nghiệp [2, 68, 71, 86].

Tại Việt Nam, việc sử dụng công nghệ phân tích khí cho điều khiển tối ưu hóa quá trình sử dụng nhiên liệu chưa thực sự được triển khai rộng, hiện nó chỉ có ở một số nhà máy sản xuất thuộc các ngành công nghiệp lớn như nhiệt điện, xi măng hay sắt - thép [73, 82, 87, 88]. Trang thiết bị và công nghệ phân tích khí trong các ứng dụng ở đây hầu hết được nhập ngoại, ví dụ điển hình thiết bị từ các hãng như FL Smidth hoặc Siemens

[73, 89, 90]. Thực trạng này là do các linh kiện cảm biến khí và thiết bị đi kèm theo trong nước chưa chủ động được công nghệ chế tạo. Hơn nữa, các linh kiện cảm biến khí về bản chất khá nhạy cảm, cần hiệu chỉnh, bảo dưỡng và bảo trì thường xuyên nên khi chúng được nhập ngoại là sẽ là trở ngại về thời gian và chi phí. Hệ thống thiết bị và công nghệ phân tích khí sử dụng trong công nghiệp hiện có giá thành rất cao (một hệ thiết bị với đầu tư ban đầu lên đến cả chục tỉ đồng) cùng với chi phí lớn trong quá trình vận hành đã làm hạn chế quy mô ứng dụng trong các nhà máy sản xuất tại Việt Nam [74, 87]. Vì vậy, đây vừa là thách thức vừa là cơ hội cho các đơn vị nghiên cứu trong nước.

a) Cảm biến dẫn điện

Cảm biến dẫn điện thể hiện những ưu điểm về giới hạn phát hiện rất thấp (có thể đạt đến thang ppb), tín hiệu lỗi ra dễ ghi nhận và xử lý, có thể phù hợp nhiều loại khí, tuổi thọ khá cao, và giá thành rẻ. Nhược điểm lớn nhất làm hạn chế khả năng phát triển cho ứng dụng là độ chọn lọc và tính hoạt động ổn định. Tuy vậy, với sự phát triển ngày càng tiên tiến về công nghệ nano, công nghệ vật liệu, công nghệ chế tạo linh kiện, và công nghệ thông tin, cảm biến khí độ dẫn điện hiện tại hứa hẹn đáp ứng được các yêu cầu cho triển khai ứng dụng trong thực tế.

Các vật liệu nhạy khí với cấu trúc hình thái đặc biệt (tấm nano, ống nano, sợi nano, hoặc các cấu trúc dị thể) với phẩm chất tinh thể tốt, có định hướng tinh thể ưu tiên, điều này sẽ dẫn đến chúng có tính xúc tác khí chọn lọc, giảm nhiệt độ hoạt động về vùng nhiệt độ phòng và đem đến sự hoạt động ổn định. Đặc biệt, gần đây với công nghệ trí tuệ nhân tạo, các ma trận cảm biến (tích hợp nhiều cảm biến để lấy tín hiệu lỗi ra, sau đó tính toán, phân tích để thu được các tham số mong muốn) sẽ giải quyết tốt được bài toán về tính chọn lọc khí.

Trên các cơ sở phát triển đó, với khả năng nhận biết được nhiều loại khí độc (CO , NO_2 , H_2S , NH_3 , SO_2 , Cl_2 ,...), khí dễ bay hơi (VOCs), cảm biến dẫn điện có thể phù hợp cho các ứng dụng:

- Trong các quan trắc môi trường không khí (đo và cảnh báo mức độ ô nhiễm khí độc trong môi trường không khí);

- Trong phân tích khí thở để giúp chẩn đoán bệnh tật (đặc biệt là các bệnh ung thư). Đây cũng hướng phát triển nhằm hướng đến các ứng dụng tốt ở Việt Nam.

Hướng nghiên cứu này hiện đang được nhóm nghiên cứu của GS. Nguyễn Đức Hòa và PGS. Nguyễn Văn Duy thuộc Đại học Bách khoa Hà Nội

tập trung nghiên cứu và cho thấy có tiềm năng ứng dụng đạt kết quả tốt.

b) Cảm biến điện hóa

Cảm biến khí điện hóa thể hiện độ chọn lọc và ổn định tốt hơn so cảm biến khí độ dẫn điện. Đối với cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ thấp (vùng nhiệt độ phòng), nó có ưu điểm là có thể đo được rất nhiều các loại khí oxy - hóa khử khác nhau trong dải nồng độ nhỏ (thang ppm) và cả dải nồng độ lớn (thang %), giá thành không quá đắt, kích thước nhỏ gọn. Cảm biến điện khí hóa hoạt động nhiệt độ thấp hiện được dùng phổ biến trên thế giới trong các thiết bị phân tích nhanh, phân tích tại hiện trường, các thiết bị quan trắc môi trường không khí, các hệ thống cảnh báo nồng độ khí độc và khí cháy nổ,... Đáng tiếc, hiện tại ở Việt Nam chưa có đơn vị nào triển khai nghiên cứu cũng như có công nghệ chế tạo về loại cảm biến này.

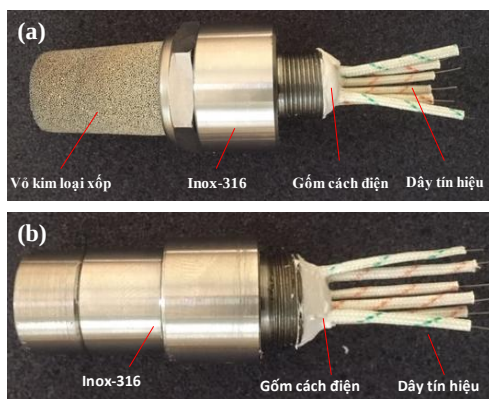
Cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao cho các ứng dụng phân tích trực tiếp các khí trong môi trường khắc nghiệt như khí thải từ quá trình đốt cháy nhiên liệu... Trong đó, cảm biến khí điện hóa hoạt động nhiệt độ cao đã được thương mại thành công là cảm biến điện hóa đo khí O_2 và gần đây có những bước phát triển cho khí NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$).

Gần đây, nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã tập trung cho hướng phát triển loại cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao đo khí O_2 và NO_2 và cũng đã thành công trong chế tạo thử nghiệm thành linh kiện. Cảm biến đo khí O_2 được phát triển dựa trên cấu hình kiểu hạn dòng (theo cấu hình như thể hiện ở Hình 5a) trong đó điện cực nhạy khí sử dụng vật liệu oxit đa kim loại (ví dụ như $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, LaNiO_3). Cảm biến đo khí NO_2 được phát triển theo cấu hình thể điện hóa tổng hợp (theo cấu hình như thể hiện ở Hình 6) với điện cực nhạy khí dựa trên nền vật liệu NiO , các oxit đa kim loại như LaFeO_3 và SmFeO_3 . Hình 15 là ảnh chụp minh họa cho linh kiện cảm biến đo khí O_2 và NO_2 đã đóng vỏ hoàn chỉnh. Thông số kỹ thuật đạt được của hai cảm biến được thể hiện trên Bảng 2.

Bảng 2. Thông số kỹ thuật của cảm biến điện hóa đo khí O_2 và NO_2 .

Thông số	Cảm biến O_2	Cảm biến NO_2
Dải đo	0 - 21%	0 - 5000 ppm
Độ phân giải	0,01%	5 ppm
Thời gian hồi đáp	~ 10 s	~30 s
Đặc trưng tín hiệu lỗi ra	Tuyến tính	Phi tuyến

Với kết quả nghiên cứu về cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ đo khí O_2 và NO_2 này, chúng tôi đang hướng đến những ứng dụng trong phân tích cho môi trường khí thải.



Hình 15. Ảnh chụp linh kiện cảm biến điện hóa nhiệt độ cao đo khí O₂(a) và khí NO₂ (b).

c) Cảm biến hấp thụ hồng ngoại

Cảm biến khí hấp thụ hồng ngoại với ưu điểm có độ chọn lọc cao, dải nồng độ đo linh hoạt, hoạt động bền bỉ, tin cậy và hiệu quả [2, 72, 91]. Do vậy, cảm biến loại này được dùng phổ biến trong các hệ phân tích khí cao cấp. Nó được phát triển cho trong cả phân tích nhanh tại hiện trường cũng như phân tích tại phòng thí nghiệm, trong hệ cảnh báo, trong giám sát nồng độ khí, và quan trắc môi trường khí. Nó có thể dùng cho hệ phân tích khí theo kiểu trích xuất mẫu khí (extractive) và cũng như hệ đo khí trực tiếp (in - situ) với môi trường khí có nhiệt độ lên đến 500°C [92].



Hình 16. Bo mạch điện tử (a) và cảm biến khí hấp thụ hồng ngoại (b) được thiết kế chế tạo.

Bảng 3: Thông số kỹ thuật của cảm biến khí hấp thụ hồng ngoại.

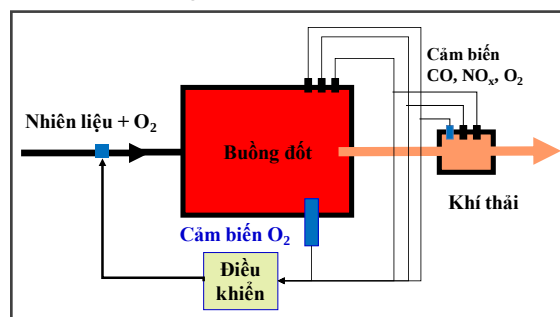
Loại khí	Dải đo	Độ chính xác	Thời gian đáp
CO	0 – 2000 ppm	10 ppm	< 5 s
	0 – 10 %	0.1%	< 5 s
CO ₂	0 – 20 %	0.1%	< 5 s
HC	0 – 5000 ppm	10 ppm	< 5 s
NO	0 – 5000 ppm	50 ppm	< 5 s
NO ₂	0 – 5000 ppm	50 ppm	< 5 s

Trên cơ sở này, chúng tôi cũng đã nghiên cứu, thiết kế và chế tạo cảm biến khí hấp thụ hồng ngoại và phát triển trong thiết bị phân tích cho ứng dụng môi trường công nghiệp. Hình 16 là ảnh chụp các bo mạch điện tử và cảm biến khí hấp

thụ hồng ngoại cho phân tích CO, CO₂, HC, NO, và NO₂ đã được chế tạo tại phòng thí nghiệm Việt Nam. Bảng 3 thể hiện các thông cơ bản của cảm biến khí hấp thụ hồng ngoại (NDIR) đã được nghiên cứu chế tạo.

d) Mô hình về ứng dụng cảm biến khí trong tối ưu hóa quá trình đốt cháy nhiên liệu

Một mô hình cơ bản ứng dụng cảm biến khí được đề xuất được thể hiện trên Hình 17. Ở đó, các cảm biến đo khí (ví dụ O₂, CO, NO_x) được đặt trực tiếp cho phân tích khí trong buồng đốt hoặc buồng đệm ngay trước khí thải thoát ra ngoài môi trường không khí; từ số liệu nồng độ khí ghi nhận được phân tích để đưa ra điều khiển phản hồi việc cấp nhiên liệu đốt cháy và không khí (O₂) đầu vào, quá trình này được thực hiện liên tục để nâng cao hiệu quả sử dụng nhiên liệu cháy và giảm khí phát thải ra môi trường.



Hình 17. Mô hình phân tích khí thải cho điều khiển phản hồi cấp nhiệt liệu đầu vào.

Một cách tiếp cận mới trong lĩnh vực này mà chúng tôi đang hướng đến là phát triển các cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao cho phân tích trực tiếp các khí (gồm O₂, CO, NO_x, và HC) trong môi trường khí thải nhiệt độ cao để từ đó điều khiển phản hồi tối ưu quá trình sử dụng nhiên liệu cháy. Nếu hướng nghiên cứu này thành công nó sẽ mở ra một công nghệ rẻ tiền hơn rất nhiều so với công nghệ (dựa trên cảm biến hấp thụ hồng ngoại) trong các hệ thống hiện tại đang sử dụng ở nhà máy sản xuất công nghiệp ở Việt Nam.

III. Kết luận

Nghiên cứu cảm biến khí ở đây tập trung vào ba loại chính, bao gồm cảm biến độ dẫn điện, cảm biến điện hóa và cảm biến hấp thụ hồng ngoại. Trong đó, các nghiên cứu có thể mạnh thực hiện về cảm biến khí độ dẫn điện dựa trên nghiên cứu cơ bản vật liệu cấu trúc nano tiên tiến hướng đến cảm biến đo khí độc ở dải nồng độ thấp, đặc biệt vùng nồng độ thấp. Các triển khai ứng dụng cho các cảm biến khí nghiên cứu ở Việt Nam mới đang ở bước ban đầu, vì vậy đây là cơ hội cho các đơn vị nghiên cứu trong nước phát triển công nghệ ứng dụng trong lĩnh vực này. Một số hướng nghiên cứu chính mang tiềm năng ứng dụng lớn là phát

triển linh kiện cảm biến cho hệ thống quan trắc môi trường không khí, hệ thống cảnh báo và giám sát nồng độ khí, hệ phân tích khí cho phản hồi điều khiển sản xuất công nghiệp.

Lời cảm ơn: Công trình này được tài trợ kinh phí từ đề tài khoa học công nghệ cấp Quốc gia (mã số KC.05.13/16-20), thuộc Chương trình nghiên cứu và phát triển công nghệ năng lượng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Sulaiman Khan, David Newport, Stéphane Le Calvé, Gas Detection Using Portable Deep-UV Absorption Spectrophotometry: A Review, *Sensors*, 19 (2019) 5210.
2. Jane Hodgkinson, Ralph P Tatam, Optical gas sensing: a review, *Measurement Science and Technology*, 24 (2013) 012004.
3. Xiao Liu, Sitian Cheng, Hong Liu, Sha Hu, Daqiang Zhang, Huansheng Ning, A Survey on Gas Sensing Technology, *Sensors*, 12 (2012) 9635-9665.
4. Janusz Mikołajczyk, Zbigniew Bielecki, Tadeusz Stacewicz, Janusz Smulko, Jacek Wojtas, Dariusz Szabra, Łukasz Lentka, Artur Prokopiuk, Paweł Magryta, Detection of gaseous compounds with different techniques, *Metrology and Measurement Systems*, 23 (2016) 202-224.
5. Nguyen Nhu Toan, Mai Anh Tuan, Tran Thu Huong, Nguyen Thanh Huong, C. Bathou, Tran Kim Anh, Le Quoc Minh, Nguyen Duc Chien, Sol-gel prepared silica-based materials for sensors and optoelectronic applications, *Proceedings Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices*, (2000), doi: [10.1109/COMMAD.2000.1022949](https://doi.org/10.1109/COMMAD.2000.1022949).
6. L.H. Nguyen, T.V. Phi, P.Q. Phan, H.N. Vu, C. Nguyen Duc, F. Fossard, Synthesis of multi-walled carbon nanotubes for NH₃ gas detection, *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 37 (2006) 54-57.
7. Nguyen Van Hieu, Nguyen Duc Chien, Low-temperature growth and ethanol-sensing characteristics of quasi-one-dimensional ZnO nanostructures, *Physica B Condensed Matter*, 403 (2008) 50-56.
8. Le Thi TrongTuyen, Dang Xuan Vinh, Phan Hong Khoi, Gerald Gerlach, Highly sensitive NO_x gas sensor based on a Au/n-Si Schottky diode, *Sensors and Actuators B*, 84 (2002) 226-230.
9. Nguyen Thi Thu Ha, Dao Khac An, Phan Viet Phong, Pham Thi Mai Hoa, Le Hoang Mai, Study and performance of humidity sensor based on the mechanical-optoelectronic principle for the measurement and control of humidity in storehouses, *Sensors and Actuators B*, 66 (2000) 200-202.
10. V.Lantto, S.Saukko, N.N.Toan, L.F. Reyes, C.G. Granqvist, Gas sensing with perovskite-like oxides ABO₃ and BO₃ structures, *Journal of Electroceramics*, 13 (2004) 721-726.
11. N. N. Toan, S. Saukko, V. Lantto, Gas sensing with semiconducting perovskite oxide LaFeO₃, *Physica B*, 327 (2003) 279-282.
12. Nguyễn Văn Hùng, Lục Huy Hoàng, Đỗ Danh Bích, Nguyễn Thị Thanh Hà, Nguyễn Thế Khôi, Cảm biến nhạy khí xác định thành phần khí độc trong môi trường, *Tạp chí Khoa học ĐHSP*, (2007) 31-35.
13. Quan Thi Minh Nguyet, Nguyen Van Duy, Chu Manh Hung, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Hieu, Ultrasensitive NO₂ gas sensors using hybrid heterojunctions of multi-walled carbon nanotubes and on-chip grown SnO₂ nanowires, *Applied Physics Letters*, 112 (2018) 153110.
14. Phung Thi Hong Van, Nguyen Hoang Thanh, Vu Van Quang, Nguyen Van Duy, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Hieu, Scalable Fabrication of High-Performance NO₂ Gas Sensors Based on Tungsten Oxide Nanowires by On-Chip Growth and RuO₂-Functionalization, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(2014)12022-12030.
15. Dang Duc Vuong, Khuc Quang Trung, Nguyen Hoang Hung, Nguyen Van Hieu, Nguyen Duc Chien, Facile preparation of large-scale α-Fe₂O₃ nanorod/SnO₂ nanorod composites and their LPG-sensing properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 599 (2014) 195-201.
16. Do Dang Trung, Nguyen Duc Hoa, Pham Van Tong, Nguyen Van Duy, T.D. Dao, H.V. Chung, T. Nagao, Nguyen Van Hieu, Effective decoration of Pd nanoparticles on the surface of SnO₂ nanowires for enhanced of CO gas-sensing performance, *J. Hazardous Materials*, 265 (2014) 124-132.
17. Pham Van Tong, Nguyen Duc Hoa, Vu Van Quang, Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu, Diameter controlled synthesis of tungsten oxide nanorod bundles for highly sensitive NO₂ gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 183 (2013) 372-380.
18. Do Dang Trung, Nguyen Van Toan, Pham Van Tong, Nguyen Van Duy, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Hieu, Synthesis of single-crystal SnO₂ nanowires for NO_x gas sensors application, *Ceramics International*, 38 (2012) 6557-6563.
19. Nguyen Hoang Hung, Nguyen Dang Thanh, Nguyen Huu Lam, Nguyen Dac Dien, Nguyen Duc Chien, Dang Duc Vuong, Preparation and ethanol sensing properties of flower-like cupric oxide hierarchical nanorods, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 (2014) 18-24.
20. Dang Duc Vuong, Vu Xuan Hien, Khuc Quang Trung, Nguyen Duc Chien, Synthesis of SnO₂ micro-spheres, nano-rods and nano-flowers via simple hydrothermal route, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44 (2011) 345-349.
21. Lai Van Duy, Nguyen Hong Hanh, Dang Ngoc Son, Pham Tien Hung, Chu Manh Hung, Nguyen Van Duy, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Hieu, Facile Hydrothermal Synthesis of Two-Dimensional Porous ZnO Nanosheets for Highly Sensitive Ethanol Sensor, *Journal of Nanomaterials* (2019) 1-7.
22. Chu Manh Hung, Do Quang Dat, Nguyen Van Duy, Vu Van Quang, Nguyen Van Toan, Nguyen Van Hieu, Nguyen Duc Hoa, Facile synthesis of ultrafine rGO/WO₃ nanowire nanocomposites for highly sensitive toxic NH₃ gas sensors, *Materials Research Bulletin*, 125 (2020) 110810.
23. Nguyen Van Hoang, Chu Manh Hung, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Duy, Nguyen Van Toan, Hoang Si Hong, Phung Thi Hong Van, Nguyen Tang Son, Soon-Gil Yoon, Nguyen Van Hieu, Enhanced H₂S gas-sensing performance of α-Fe₂O₃ nanofibers by optimizing process condition and loading with reduced graphene oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, 826 (2020) 154196.

24. Nguyen Tat Thang, Le Thi Hong, Nguyen Hoang Thoan, Chu Manh Hung, Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu, Nguyen Duc Hoa, Controlled synthesis of ultrathin MoS₂ nanoflowers for highly enhanced NO₂ sensing at room temperature, *RSC Advances*, 10 (2020) 12759-12771.
25. Hoang Thi Hien, Ho Truong Giang, Nguyen Van Hieu, Tran Trung, Chu Van Tuan, Elaboration of Pd-nanoparticle decorated polyaniline films for room temperature NH₃ gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 249 (2017) 348-356.
26. Chu Van Tuan, Mai Anh Tuan, Nguyen Van Hieu, Tran Trung, Electrochemical synthesis of polyaniline nanowires on Pt interdigitated microelectrode for room temperature NH₃ gas sensor application, *Current Applied Physics*, 12 (2012) 1011-1016.
27. Le Lam Son, Tran Thi Van Thi, Khuc Quang Trung, Nguyen Van Hieu, Do Dang Trung, Nguyen Duc Cuong, Facile and scalable fabrication of highly porous Co₃O₄ and α -Fe₂O₃ nanosheets and their catalytic properties, *Journal of Electronic Materials*, 48 (2019) 7897-7905.
28. Do Dang Trung, Nguyen Duc Cuong, Pham Long Quang, Nguyen Thi Ngoc Anh, Khuc Quang Trung, Nguyen Tang Son, Nguyen Van Hieu, Facile post-synthesis and gas sensing properties of highly porous NiO microspheres, *Sensors and Actuators A*, 269 (2019) 110-120.
29. Ho Truong Giang, Ha Thai Duy, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Do Thi Anh Thu, Do Thi Thu, Nguyen Ngoc Toan, Effect of 3d transition metals on gas sensing characteristics of perovskite oxides LaFe_{1-x}Co_xO₃, *Analytical Methods*, 6 (2013) 4252 - 4257.
30. Dzung Tuan Nguyen, My Thanh Nguyen, Giang Truong Ho, Toan Ngoc Nguyen, S. Reisberg, B. Piro, M.C. Pham, Design of interpenetrated network MWCNT/poly(1,5-DAN) on interdigital electrode: Toward NO₂ gas sensing, *Talanta*, 115 (2013) 713-717.
31. Do Thi Anh Thu, Giang Hong Thai, Do Thi Thu, Pham Quang Ngan, Ho Truong Giang, Effects of palladium on the optical and hydrogen sensing characteristics of Pd-doped ZnO nanoparticles, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5 (2014) 1261-1267.
32. Do Thi Thu, Do Van Huong, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Do Thi Anh Thu, Nguyen Ngoc Toan, Ho Truong Giang, Nguyen Thanh Huy, NO₂ sensing performance of nanosheet tungsten oxide with square-like surface structure synthesized by hydrothermal process, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16 (2016) 7935-7941.
33. Do Thi Thu, Hoang Thi Hien, Do Thi Anh Thu, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Chu Van Tuan, Tran Trung, Ho Truong Giang, Schottky contacts of (Au, Pt)/nanotube-titanates for fast response to NO₂ gas at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 244 (2017) 941-948.
34. Do Thi Anh Thu, Ho Truong Giang, Do Van Huong, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Do Thi Thu, Tran Dai Lam, Correlation between photoluminescence spectra with gas sensing and photocatalytic activities in hierarchical ZnO nanostructures, *RSC Advances*, 7 (2017) 9826-9832.
35. Hoang Thi Hien, Chu Van Tuan, Do Thi Anh Thu, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Sai Cong Doanh, Ho Truong Giang, Nguyen Duc Van, Tran Trung, Influence of surface morphology and doping of PPy film simultaneously polymerized by vapour phase oxidation on gas sensing, *Synthetic Metals*, 250 (2019) 35-41.
36. Tran Van Dang, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu, Chlorine gas sensing performance of on-chip grown ZnO, WO₃, and SnO₂ nanowire sensors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 4828-4837.
37. Do Dang Trung, Nguyen Duc Hoa, Pham Van Tong, Nguyen Van Duy, T.D. Dao, H.V. Chung, T. Nagao, Nguyen Van Hieu, Effective decoration of Pd nanoparticles on the surface of SnO₂ nanowires for enhancement of CO gas-sensing, *Journal of Hazardous Materials*, 265 (2014) 124-132.
38. Nguyen Van Hieu, Nguyen Van Duy, Pham Thanh Huy, Nguyen Duc Chien, Inclusion of SWCNTs in Nb/Pt co-doped TiO₂ thin-film sensor for ethanol vapor detection, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40 (2008) 2950-2958.
39. Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu, Pham Thanh Huy, Nguyen Duc Chien, M. Thamilselvan, Junsin Yi, Mixed SnO₂/TiO₂ included with carbon nanotubes for gas-sensing application, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41 (2008) 258-263.
40. Nguyen Van Hieu, Hoang Van Vuong, Nguyen Van Duy, Nguyen Duc Hoa, A morphological control of tungsten oxide nanowires by thermal evaporation method for sub-ppm NO₂ gas sensor application, *Sensors and Actuators B*, 171-172 (2012) 760-768.
41. Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu, Crystalline mesoporous tungsten oxide nanoplate monoliths synthesized by directed soft template method for highly sensitive NO₂ gas sensor applications, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 440-448.
42. Nguyen Duc Khoang, Hoang Si Hong, Do Dang Trung, Nguyen Van Duy, Nguyen Duc Hoa, Dao Duc Thinh, Nguyen Van Hieu, On-chip growth of wafer-scale planar-type ZnO nanorods sensors for effective detection of CO gas, *Sensors and Actuators B*, 181 (2013) 529-536.
43. Nguyen Van Quy, Vu Anh Minh, Nguyen Van Luan, Vu Ngoc Hung, Nguyen Van Hieu, Gas sensing properties at room temperature of a quartz crystal microbalance coated with ZnO nanorods, *Sensors and Actuators B*, 153 (2011) 188-193.
44. Do Thi Anh Thu, Ho Truong Giang, Bui Thu Hoai, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Do Thi Thu, Nguyen Duc Van, Tran Dai Lam, Surface-plasmon-enhanced ultraviolet emission of Au-decorated ZnO structures for gas sensing and photocatalytic devices, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9 (2018) 771-779.
45. Nguyen Van Toan, Nguyen Viet Chien, Nguyen Van Duy, Dang Duc Vuong, Nguyen Huu Lam, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Hieu, Nguyen Duc Chien, Scalable fabrication of SnO₂ thin film sensitized with CuO islands for enhanced H₂S gas-sensing performance, *Applied Surface Science*, 324 (2015) 280-285.

46. Nguyen Van Dung, Dang Thi Thanh Le, Nguyen Dinh Trung, Hoang Ngoc Dung, Nguyen Manh Hung, Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu, CuO nanofibers prepared by electrospinning for gas sensing application: Effect of copper salt concentration, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16 (2016) 7910-7918.
47. Do Dang Trung, Nguyen Duc Cuong, Pham Long Quang, Nguyen Thi Ngoc Anh, Khuc Quang Trung, Nguyen Tang Son, Nguyen Van Hieu, Facile post-synthesis and gas sensing properties of highly porous NiO microspheres, *Sensors and Actuators A* 269 (2019) 110-120.
48. Tran Thi Ngoc Hoa, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Duy, Chu Manh Hung, Dang Thi Thanh Le, Nguyen Van Toan, Nguyen Huy Phuong, Nguyen Van Hieu, Effective H₂S sensor based on SnO₂ nanowires decorated with NiO nanoparticles by electron beam evaporation, *RSC Advances*, 9 (2019) 13887-13895.
49. Ho Truong Giang, Ha Thai Duy, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Do Thi Anh Thu, Do Thi Thu, Nguyen Ngoc Toan, Hydrocarbon gas sensing of nano-crystalline perovskite oxides LnFeO₃ (Ln = La, Nd and Sm), *Sensors and Actuators B*, 158 (2011) 246-251.
50. Nguyen Thi Hong Phuc, Matteo Tonezzer, Dang Thi Thanh Le, Vu Quang Khue, Tran Quang Huy, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Hieu, Stable electrochemical measurements of platinum screen printed electrodes modified with vertical ZnO nanorods for bacterial detection, *Journal of Nanomaterials*, 2019 (2019) 1-9.
51. Trinh Minh Ngoc, Nguyen Van Duy, Chu Manh Hung, Nguyen Duc Hoa, Hugo Nguyen, Matteo Tonezzer, Nguyen Van Hieu, Self-heated Ag-decorated SnO₂ nanowires with low power consumption used as a predictive virtual multisensor for H₂S-selective sensing, *Analytica Chimica Acta*, 1069 (2019) 108-116.
52. Nguyen Kien, Chu Manh Hung, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Duy, Nguyen Van Hieu, Low temperature prototype hydrogen sensors using Pd-decorated SnO₂ nanowires for exhaled breath application, *Sensors and Actuators B*, 253 (2017) 156-163.
53. Nguyen Van Toan, Nguyen Viet Chien, Nguyen Van Duy, Hoang Si Hong, Hugo Nguyen, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Hieu, Fabrication of highly sensitive and selective H₂ gas sensor based on SnO₂ thin film sensitized with micro-sized Pd islands, *Journal of Hazardous Materials*, 301 (2016) 433-442.
54. Hugo Nguyen, Chu Thi Quy, Nguyen Duc Hoa, Nguyen The Lam, Nguyen Van Duy, Vu Van Quang, Nguyen Van Hieu, Controllable growth of ZnO nanowires grown on discrete islands of Au catalyst for realization of planar-type micro gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 193 (2014) 888-894.
55. Nguyen Van Hieu, Luong Thi Bich Thuy, Nguyen Duc Chien, Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite, *Sensors and Actuators B*, 129 (2008) 888-895.
56. Nguyen Van Toan, Chu Manh Hung, Nguyen Van Duy, Nguyen Duc Hoa, Dang Thi Thanh Le, Nguyen Van Hieu, Bilayer SnO₂-WO₃ nanofilm for enhanced NH₃ gas sensing performance, *Materials Science and Engineering B*, 224 (2017) 163-170.
57. Dang Thi Thanh Le, Do Dang Trung, Nguyen Duc Chinh, Bui Thi Thanh Binh, Hoang Si Hong, Nguyen Van Duy, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Hieu, Facile synthesis of SnO₂-ZnO core-shell nanowires for enhanced ethanol-sensing performance, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 1637-1642.
58. Nguyen Van Hieu, Phung Thi Hong Van, Le Tien Nhan, Nguyen Van Duy, Nguyen Duc Hoa, Giant enhancement of H₂S gas response by decorating n-type SnO₂ nanowires with p-type NiO nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 253106.
59. <https://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/principle/electrochemical-type.html>.
60. E. Ivers-Tiffée, ELECTROLYTES, Solid: Mixed Ionic-Electronic Conductors, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, (2009) 174-180.
61. V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135-149.
62. Nguyen Ba Tuyet Nga, Vo Thach Son, Claude Deslouis, Interaction Model of the Interface Nasicon with Aqueous Solution, *Communications in Physics*, 14 (2004).
63. Vo Thach Son, Phan Quoc Pho, Truong thi Ngoc Lien, Studies of the NASICON / Metal interface by Complex Impedance Spectroscopy and Atomic Force Microscopy *Proceedings of the Third International Workshop on Materials Science (IWOMS '99)*, (1999) 565-568.
64. Đỗ Thị Anh Thư, Vũ Thị Thái Hà, Đỗ Thanh Trung, Lê Ngọc Thành Vinh, Giang Hồng Thái, Phạm Quang Ngân, Hồ Trường Giang, Chế tạo, tính chất của vật liệu YSZ nhằm phát triển cảm biến khí định hướng ứng dụng nâng cao hiệu suất cháy nhiên liệu, *Năng lượng nhiệt*, (2019).
65. Nguyen Duc Tho, Do Van Huong, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Do Thi Anh Thu, Do Thi Thu, Nguyen Thi Minh Tuoi, Nguyen Ngoc Toan, Ho Truong Giang, Effect of sintering temperature of mixed potential sensor Pt/YSZ/LaFeO₃ on gas sensing performance, *Sensors and Actuators B*, 224 (2016) 747-754.
66. Ho Truong Giang, Ha Thai Duy, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Do Thi Anh Thu, Do Thi Thu, Nguyen Ngoc Toan, High sensitivity and selectivity of mixed potential sensor based on Pt/YSZ/SmFeO₃ to NO₂ gas, *Sensors and Actuators B*, 183 (2013) 550-555.
67. Nguyen Duc Tho, Do Van Huong, Ho Truong Giang, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Do Thi Anh Thu, Do Thi Thu, Nguyen Thi Minh Tuoi, Nguyen Ngoc Toan, Pham Duc Thang, Hoang Nam Nhat, High temperature calcination for analyzing influence of 3d transition metals on gas sensing performance of mixed potential sensor Pt/YSZ/LaMO₃ (M = Mn, Fe, Co, Ni), *Electrochimica Acta*, 190 (2016) 215-220.
68. Yixin Liu, Joseph Parisi, Xiangcheng Sun, Yu Lei, Solid-state gas sensors for high temperature applications – a review, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2 (2014) 9919-9943.
69. Norio Miura, Tomoaki Sato, Sri Ayu Anggraini, Hiroshi Ikeda, Serge Zhuiykov, A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors, *Ionics*, 20 (2014) 901-925.
70. Serge Zhuiykov, Norio 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 (2007) 639-651.

71. J. Riegel, H. Neumann, H. M. Wiedenmann, Exhaust gas sensors for automotive emission control, Solid State Ionics, 152-153 (2002) 783-800.
72. Edinburgh Instruments, Non-Dispersive Infrared Sensing Technology, Technical Note, (2012), <https://edinburghsensors.com>.
73. Hiện trạng công nghệ sản xuất các nhà máy xi măng của VICEM, 2015, <http://tonghoixaydungvn.vn>.
74. Tầm quan trọng của hệ thống phân tích khí trong vận hành lò quay nhà máy xi măng, (2017), <https://ximang.vn>.
75. Nâng cao hiệu quả của quá trình nung clinker trong các nhà máy xi măng ở LB Nga, (2013), <http://www.xaydung.gov.vn>.
76. Yen Hsiung Kiang, Fuel property estimation and combustion process characterization, Conventional fuels, biomass, biocarbon, waste fuels, refuse derived fuel, and other alternative fuels, Academic Press (2018).
77. Raili Kajaste, Markku Hurme, Cement industry greenhouse gas emissions - management options and abatement cost, Journal of Cleaner Production 112 (2016) 4041-4052.
78. N.A. Madlool, R. Saidur, N.A. Rahim, M.R. Islam, M.S. Hossain, An exergy analysis for cement industries: An overview, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 921-932.
79. Behdad Afkhami, Babak Akbarian, A. Narges Beheshti, A.H. Kakaee, Bahman Shabani, Energy consumption assessment in a cement production plant, Sustainable Energy Technologies and Assessments, 10 (2015) 84-89.
80. M.B. Ali, R. Saidur, M.S. Hossain, A review on emission analysis in cement industries, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15 (2011) 2252-2261.
81. Gas analysis in cement industry Continuous monitoring to optimize productivity, safety and sustainability, ABB gas analysis in cement industry, (2011), <https://library.e.abb.com/>.
82. Lê Thanh Hải, Nghiên cứu thực nghiệm một số quá trình tận dụng chất thải công nghiệp làm nhiên liệu thay thế cho quá trình đốt trong lò nung xi-măng ở điều kiện Việt Nam Science & Technology Development, 10 (2007) 80-87.
83. Yun-Hsun Huang, Yi-Lin Chang, Tobias Fleiter, A critical analysis of energy efficiency improvement potentials in Taiwan's cement industry, Energy Policy, (2016) 14-26.
84. <http://www.superchevy.com/how-to/additional-tech/sucp-0407-carburetor-air-fuel/>.
85. G. Sberveglieri, Gas Sensors: Principles, Operation and Developments, in, Kluwer Academic Publishers, 1992.
86. O. Ahmed, M. Andersson, C. Baratto, T. B  rgler, E. Comini, I. Eisele, G. Faglia, N. Felde, P. Iskra, D. Kohl, F. Krogmann, C. K  bel, A. Lloyd Spetz, R. Moos, C. Peter, R. Philipona, C. Pijolat, J. Polak, G. Sberveglieri, H. Scherzinger, K. Schmitt, C. Senft, T. Tille, J.P. Viricelle, J. W  llenstein, Solid State Gas Sensors – Industrial Application, doi: 10.1007/978-3-642-28093-1.
87. Nguyễn Ngọc Long, Những khó khăn khi lựa chọn đầu tư hệ thống quan trắc khí thải tự động cho ngành xi măng, Thông tin khoa học kỹ thuật xi măng, 3 (2017) 25-28.
88. Hiệp hội Quản lý Môi trường Công nghiệp Nhật Bản, Báo cáo "Nghị vụ ủy thác hoạt động hợp tác song phương với Việt Nam về chuyển giao quốc tế công nghệ bảo vệ môi trường kiểu cùng có lợi" (3/2016).
89. Phân tích khí đầu lò trong sản xuất xi măng, www.flsmidth.com/gas.
90. Siemens AG, Use of process analyzers in cement plants: Solutions from Siemens, Case study, (2006).
91. Hiroshi Nakamura, Nobutaka Kihara, Masayuki Adachi, Shigeo Nakamura, Kozo Ishida, Development of hydrocarbon analyzer using heated-NDIR method and its application to on-board mass emission measurement system, JSAE Review 24 (2003) 127–133.

RESEARCH OF GAS SENSORS AND THEIR APPLICATIONS IN VIETNAM - A STATUS REPORT

Ho Truong Giang, Do Thi Anh Thu, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Do Thanh Trung, Le Ngoc Thanh Vinh, Nguyen Duc Van, Nguyen Trong Thanh, Nguyen Ngoc Toan - *Institute of Materials Science, VAST*
 Nguyen Truong Giang - *University of Communications and Transport*
 Pham Dinh Tuan - *Hanoi University of Engineering and Technology - VNU*
 Nguyen Ngoc Khai - *Vietnam Maritime University*,
 Email: gianght@ims.vast.ac.vn

Abstract: This paper presented a status report on research of gas sensors and their applications in Vietnam academy of Science and Technology (VAST). The gas sensor types were mentioned including semiconducting gas sensor, electrochemical gas sensor and optical gas sensor. The strength in basic research on advanced nano-structured materials for toxic gas sensing in low detection range or ultra-low detection range was impressed on an aspect of advantages and limitation. The industrial application developments utilized the self-made gas sensors in industrial manufacturing operations in Vietnam have been considered under the initial steps and modest situations, however it is also good opportunities for the domestic research units. In this work, our main research results on high temperature electrochemical gas sensors and non-dispersive infrared gas sensors (NDIR) as well as their potential applications to optimizing fuel combustion were shown.

Keywords: fuel combustion optimization, conducting gas sensor, electrochemical gas sensor, non-dispersive infrared gas sensor.