

Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu nhạy khí LaFeO_3 bằng phương pháp sol-gel tạo phức ứng dụng trong cảm biến nhạy hơi cồn

Đỗ Thị Anh Thư*, Hồ Trường Giang, Đỗ Hùng Mạnh, Nguyễn Ngọc Toàn

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 13 tháng 10 năm 2009

Tóm tắt. Vật liệu LaFeO_3 có cấu trúc perovskit được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel tạo phức nhằm ứng dụng trong cảm biến nhạy hơi cồn. Ảnh hưởng của hàm lượng chất tạo phức, chất polyme hóa, chất phân tán lên kích thước hạt đã được nghiên cứu. Các kết quả nghiên cứu DTA, TGA, XRD, SEM và diện tích bề mặt (BET) được trình bày trong công trình này. Vật liệu LaFeO_3 đồng thể với kích thước hạt trung bình 11 nm, diện tích bề mặt BET 37,48 m^2/g thu được với điều kiện tối ưu là tỷ lệ mol La:Fe:axit xitric=1:1:4, axit xitric:etylen glycol=4:6 và lượng chất phân tán etanol chiếm 75% thể tích, nhiệt độ ủ mẫu 600°C trong thời gian 4 giờ. Cảm biến nhạy hơi cồn sử dụng vật liệu LaFeO_3 đã được chế tạo thử nghiệm thành công.

Từ khóa: oxit perovskit, phương pháp sol-gel tạo phức, cảm biến nhạy hơi cồn.

1. Mở đầu

Oxit phức hợp có đất hiếm – kim loại chuyển tiếp có cấu trúc perovskit ABO_3 đã thu hút được rất nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới cũng như trong cả nước bởi tính đa dạng trong tính chất vật lý, hóa học và ứng dụng... Vật liệu oxit perovskit rất hứa hẹn trong các lĩnh vực ứng dụng cảm biến khí, pin nhiên liệu, xúc tác, chất điện ly rắn... Ý tưởng sử dụng vật liệu bán dẫn làm thành phần nhạy khí được Brattain và Bardeen phát triển vào năm 1952 với vật liệu Ge [1]. Sau đó, Seiyama [2] đã phát hiện hiệu ứng nhạy khí trên các vật liệu oxit kim loại.

Cuối cùng Taguchi lần đầu tiên đã thương mại hóa cảm biến khí sử dụng vật liệu bán dẫn vào năm 1968 [3]. Ngày nay trên thế giới có rất nhiều hãng thương mại sản xuất và bán cảm biến nhạy khí và thiết bị đo trên cơ sở vật liệu bán dẫn).

Có rất nhiều phương pháp chế tạo mẫu như phản ứng pha rắn, đông kết tủa, sol-gel, bùng cháy... tuy nhiên phương pháp sol-gel cho sản phẩm có độ kết tinh, đồng thể tốt, diện tích bề mặt riêng lớn chủ yếu do các chất phản ứng được hòa trộn ở mức độ phân tử nên hạ thấp nhiệt độ thiêu kết (700-900K), do đó cho kích thước hạt nhỏ (cỡ nanô mét) và diện tích bề mặt lớn (10-40 m^2/g), rất thích hợp cho các ứng dụng trong các lĩnh vực xúc tác, cảm biến khí...

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-4-37569318.
E-mail: thudta@ims.vast.ac.vn

Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu LaFeO_3 bằng phương pháp sol-gel tạo phức và ứng dụng trong cảm biến nhạy hơi cồn.

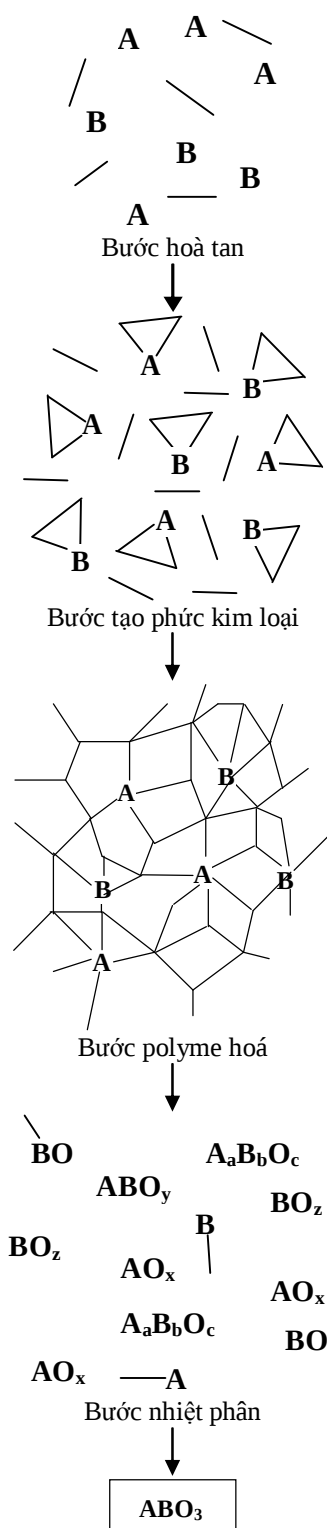
2. Nguyên liệu và phương pháp thực nghiệm

Các muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (theo đúng tỷ lệ hợp thức) được hòa tan trong nước cất, sau đó thêm chất tạo phức (axit xitric - CA) và chất tạo polyme (etylen glycol - EG). Dung dịch được ổn định nhiệt độ ở $60-70^\circ\text{C}$ và điều chỉnh pH khoảng 6, 7 bằng các dung dịch NH_4OH và axit xitric. Nâng nhiệt độ lên 80°C để đẩy mạnh sự tạo thành polyeste do phản ứng giữa axit xitric tự do (dư) và etylen glycol. Sau 5-6 giờ thu được gel trong suốt màu nâu sẫm. Xerogel thu được sau khi sấy gel ở $100-120^\circ\text{C}$ trong không khí 15 giờ. Nghiền nhỏ xerogel xốp thành bột mịn. Bột mịn này được mang đi phân tích nhiệt DTA và TGA. Nung sơ bộ ở 450°C trong không khí 2 giờ. Sau đó thiêu kết mẫu ở 600°C trong 4 giờ. Bột LaFeO_3 thu được có màu nâu vàng.

Chúng tôi đã sử dụng các phương pháp phân tích nhiệt DTA, TGA trên máy TA-50 SHIMAZU để nghiên cứu nhiệt độ chuyển pha, độ hụt khối lượng..., phương pháp nhiễu xạ tia X mẫu bột trên nhiễu xạ kế SIEMEN D5000 sử dụng bức xạ K_α của đồng (Cu) với bước sóng $1.5406\text{\AA}$ để xác định cấu trúc tinh thể, phương pháp kính hiển vi điện tử quét trên hệ HITACHI S-4800 để khảo sát ảnh vi cấu trúc bề mặt vật liệu, phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng BET trên hệ đo Micromeritics – AutoChem II 2920.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên kích thước hạt LaFeO_3



Hình 1. Sơ đồ quá trình chế tạo vật liệu ABO_3 .

Hình 1 giới thiệu các bước chủ yếu của phương pháp sol-gel tạo phức trong chế tạo vật liệu oxit perovskit.

Cơ sở của tiếp cận này là phản ứng este hóa giữa glycol và axit cacboxylic đa chức. Để phát triển liên tục mạch polyme, sự tồn tại của ít nhất 2 nhóm chức trong cùng một monome là rất quan trọng. Độ nhớt của dung dịch tăng theo sự tăng mạch polyme. Trong giai đoạn đầu của quá trình phát triển polyme, dung dịch cung cấp môi trường cần thiết để ngăn cản sự phân tách cation, và sau đó mạng lưới polyme tương đối cứng nhắc bẫy các cation và duy trì độ đồng thể ban đầu của dung dịch. Sau khi quá trình polyme hóa hoàn thành và lượng dư dung môi được làm bay hơi, mạng lưới polyme của gen được oxy hóa dẫn đến xerogen, thiêu kết và thu được bột mẫu oxit.

a. Ảnh hưởng của lượng chất tạo phức lên kích thước hạt LaFeO_3

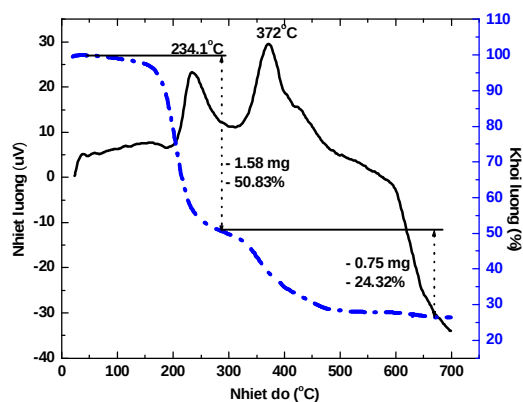
Trong phương pháp sol-gel tạo phức, axit xitric ($\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})(\text{COOH})_3$) được sử dụng rộng rãi nhất do nó có độ ổn định cao. Axit xitric là một axit hữu cơ đa chức tương đối mạnh. Các phức kim loại với phối tử xitric có xu hướng ổn định do sự kết hợp mạnh của ion xitric với các cation kim loại bao gồm 2 nhóm cacboxyl và một nhóm hydroxyl.

Các mẫu được chế tạo với quy trình như nhau như đã mô tả trong phần thực nghiệm, chỉ khác nhau về lượng chất tạo phức axit xitric. Qua tham khảo tài liệu, chúng tôi thấy nhiều công trình cho rằng tỷ lệ mol $\text{La}:\text{Fe}:\text{CA}=1:1:4$, tỷ lệ $\text{CA}:\text{EG}=4:6$ [4] là tối ưu, cho kích thước hạt nhỏ và đồng đều nhất. Vì vậy chúng tôi lựa chọn 3 mẫu cùng tỷ lệ $\text{CA}:\text{EG}=6:4$ nhưng tỷ lệ $\text{La}:\text{Fe}:\text{CA}$ lần lượt là 1:1:3 (M1), 1:1:4 (M2) và 1:1:5 (M3).

Đường cong DTA của xerogen các mẫu đều cho thấy tất cả các mẫu đều có quá trình tỏa nhiệt liên tục trong khoảng nhiệt độ rộng

(khoảng 50–500°C). Quá trình tỏa nhiệt xảy ra trong vùng nhiệt độ thấp (dưới 300°C) có thể là do sự phân hủy của gốc xitrat, sự phân hủy này xảy ra mạnh nhất 234°C (mẫu M2). Sự tỏa nhiệt tiếp tục xảy ra ở nhiệt độ cao hơn cho đến 500°C, trong khoảng nhiệt độ này xảy ra các quá trình phân hủy của gốc nitrat với cực đại ở 372°C. Từ trên 500°C trở đi, bắt đầu quá trình thu nhiệt, có thể là do bắt đầu sự kết tinh hình thành pha perovskit.

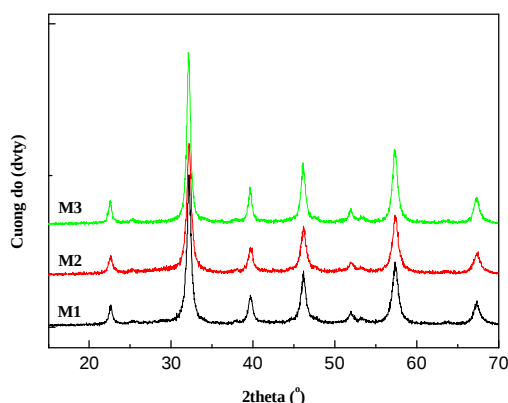
Trên giản đồ TGA mẫu M2 (hình 2) cho thấy sự mất mát khối lượng chủ yếu xảy ra trong hai vùng nhiệt độ 150–250°C và 250–450°C, tương ứng với sự phân hủy của các gốc xitrat và nitrat. Ở nhiệt độ trên 500°C, khối lượng mẫu đã giảm hơn 70%, trên khoảng nhiệt độ cao hơn, khối lượng mẫu hầu như không thay đổi, mẫu bắt đầu chuyển sang quá trình kết tinh tạo pha. Để thuận tiện, chúng tôi lựa chọn nhiệt độ 600°C để ủ tất cả các mẫu.



Hình 2. Phổ DTA và TGA của bột xerogen của mẫu M2.

Hình 3 giới thiệu phổ nhiễu xạ tia X của cả 3 mẫu M1, M2 và M3. Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy ở nhiệt độ 600°C cả 3 mẫu đều đơn pha, có cấu trúc trực giao và không có sự khác biệt nhau nhiều. Sử dụng công thức gần đúng Scherrer để tính kích thước hạt cho thấy mẫu

M2 có kích thước hạt là 19 nm, trong khi mẫu M1 và M3 có kích thước hạt lần lượt là 22 và 26 nm. Chúng tôi chọn tỷ lệ La:Fe:CA=1:1:4 để khảo sát ảnh hưởng của lượng etylen glycol lên kích thước hạt mẫu.



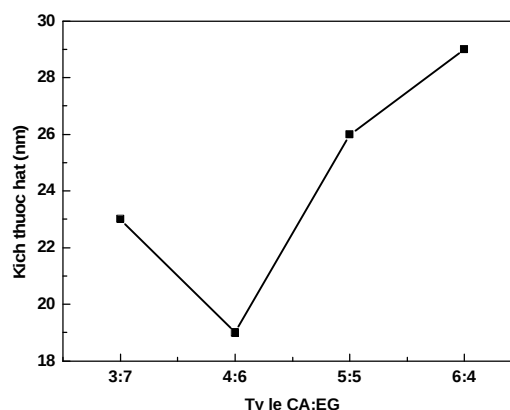
Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu M1, M2 và M3.

b. Ảnh hưởng của lượng etylen glycol lên kích thước hạt LaFeO_3

Chúng tôi sử dụng chất tạo polyme là etylen glycol. Phản ứng polyester hóa với axit hydro cacboxylic như axit xitric tạo nên mạng polyme ba chiều với các phức chứa kim loại được trộn lẫn ở mức độ nguyên tử. Cân bằng của phản ứng este hóa được dịch chuyển về phía polyester bằng cách tăng nồng độ chất phản ứng hoặc lấy đi sản phẩm khỏi môi trường phản ứng. Lý do để sử dụng lượng dư EG liên quan đến sự cần thiết loại bỏ nước khỏi môi trường phản ứng. Trong đó hơi bay ra chứa EG sẽ được loại bỏ dần khỏi phản ứng. Điểm sôi của EG là thấp nhất trong số các diol, bởi vậy việc lựa chọn EG làm monome là điều thuận lợi nhất.

Chúng tôi giữ tỷ lệ mol ion kim loại:axit xitric ở các mẫu là 1:4 nhưng lượng etylen glycol khác nhau. Ký hiệu mẫu M4, M2, M5 và M6 với tỷ lệ CA:EG lần lượt là: 3:7; 4:6; 5:5 và 6:4. Các mẫu đều được chế tạo với quy trình

như nhau. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy kích thước hạt lần lượt là: 23, 19, 26 và 29 nm. Như vậy với tỷ lệ CA:EG=4:6 cho kích thước hạt LaFeO_3 nhỏ nhất (hình 4).



Hình 4. Ảnh hưởng của lượng EG lên kích thước hạt LaFeO_3 .

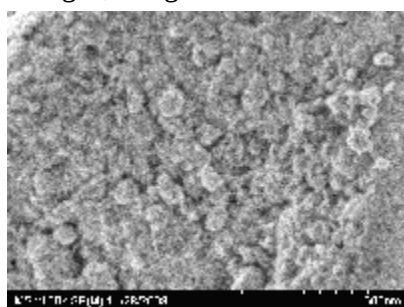
c. Ảnh hưởng của lượng chất phân tán kích thước hạt của LaFeO_3

Chúng tôi sử dụng chất phân tán là etanol. Thông thường, chất phân tán được sử dụng nhằm làm tăng độ đồng đều của mẫu. Trong khi giữ tỷ lệ La:Fe:CA=1:1:4, tỷ lệ CA/EG=4:6, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của lượng chất phân tán lên kích thước hạt của mẫu LaFeO_3 . Ký hiệu mẫu M2, M7, M8 và M9 tương ứng với tỷ lệ thể tích etanol lần lượt là 0; 50, 75 và 100%. Các mẫu đều được chế tạo với quy trình như nhau. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy mẫu M8 cho kích thước hạt nhỏ nhất là 11 nm. Kết quả được trình bày trong bảng 1.

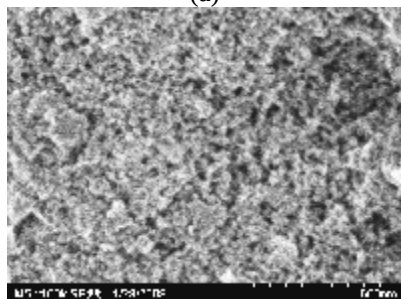
Bảng 1. Ảnh hưởng của lượng etanol lên kích thước hạt LaFeO_3

	M2	M7	M8	M9
%etanol (V)	0	50	75	100
Kích thước hạt (nm)	19	13	11	18
S_{BET} (m^2/g)	21,25		37,48	

Chất phân tán (ở đây là etanol) có tác dụng làm giảm đường kính trung bình của các hạt và làm tăng độ đồng thể của mẫu. Điều này được giải thích là do sức căng bề mặt của etanol (22,75 dyne/cm ở 20°C [5]) là nhỏ hơn nhiều so với nước (72,75 dyne/cm ở 20°C), nên chúng làm giảm lực hấp dẫn giữa các hạt keo và ngăn cản sự tạo đám giữa các hạt. Tuy nhiên nếu thêm quá nhiều chất phân tán sẽ làm thúc đẩy sự phát triển hạt, do đó phải khống chế lượng chất phân tán để kích thước hạt thu được là nhỏ nhất. Với chất phân tán là etanol, các khảo sát cho thấy khi tỷ lệ thể tích etanol 75% thu được bột LaFeO_3 có kích thước hạt nhỏ nhất. Kết quả xác định diện tích bề mặt riêng mẫu có kích thước hạt lớn nhất (19 nm) cho S_{BET} là 21,25 m^2/g và nhỏ nhất (11 nm) cho S_{BET} là 37,48 m^2/g , hoàn toàn có thể đáp ứng làm vật liệu cho chế tạo cảm biến nhạy khí. Hình 5 biểu diễn ảnh SEM của 2 mẫu M2 và M8 cho thấy mẫu M8 có độ đồng đều hơn hẳn. Như vậy việc thêm chất phân tán etanol không chỉ có tác dụng làm giảm kích thước hạt trung bình mà còn làm tăng độ đồng đều của mẫu.



(a)



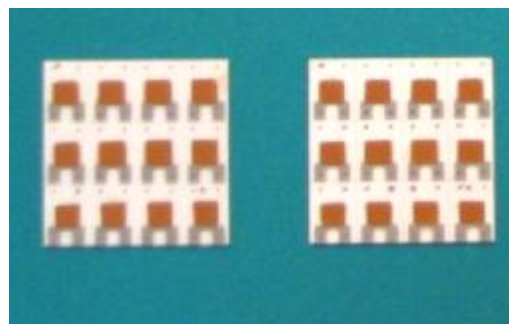
(b)

Hình 5. Ảnh SEM của mẫu M2 (a) và M8 (b)

3.2. Chế tạo thử nghiệm cảm biến nhạy hơi cồn dựa trên vật liệu LaFeO_3

a. Chế tạo cảm biến nhạy khí trên cơ sở vật liệu LaFeO_3

2 mẫu vật liệu LaFeO_3 chế tạo được ở trên (M2 và M8) được trộn với chất kết dính hữu cơ đặc biệt theo một tỷ lệ phù hợp tạo thành hỗn hợp dạng sệt (gọi là hồ), sau đó được phủ lên điện cực để chế tạo cảm biến. Cảm biến gồm: 2 điện cực Pt và màng nhạy khí trên một mặt của đế Al_2O_3 , lò vi nhiệt bằng Pt trên mặt còn lại đều được chế tạo bằng phương pháp in lưới. Lò vi nhiệt Pt, có khả năng cung cấp nhiệt độ cho màng nhạy khí trong khoảng T_p -500°C. Cảm biến sau khi được in màng nhạy khí được ủ nhiệt từ nhiệt độ phòng tới 700°C với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút và được giữ ở 700°C trong 30 phút để ổn định cấu trúc. Cuối cùng, được hạ nhiệt từ từ về nhiệt độ phòng và kết thúc quá trình ủ.



(a)



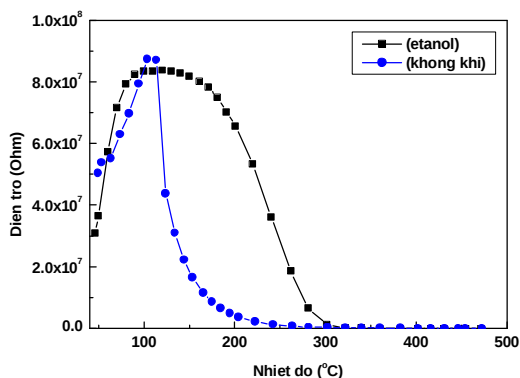
(b)

Hình 6. Cảm biến sau khi ủ (a) và được hàn dây, đóng vỏ hoàn chỉnh (b).

b. Khảo sát một số thông số của cảm biến

Các phép đo đặc trưng nhạy khí của cảm biến được thực hiện tại Phòng Cảm biến và Thiết bị đo khí, Viện Khoa học Vật liệu. Tín hiệu lấy ra được ghi nhận bằng đồng hồ vạn năng Keithley model DMM – 2700 ghép nối với máy tính.

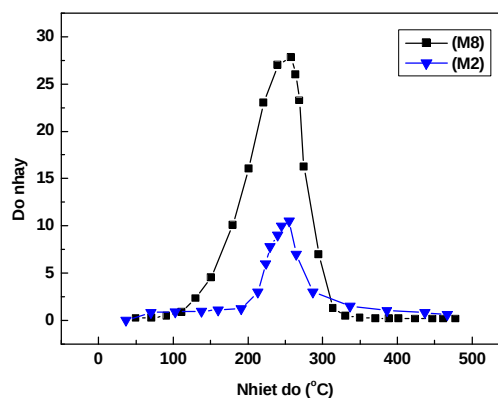
Các kết quả đo sự thay đổi điện trở theo nhiệt độ của cảm biến (chế tạo từ vật liệu mẫu M8) trong không khí với độ ẩm RH = 95%, từ nhiệt độ phòng đến 475°C được thể hiện trong hình 7. Trong khoảng nhiệt độ thấp (dưới 100°C), khi nhiệt độ tăng điện trở của vật liệu tăng theo, điều này do ở nhiệt độ thấp, vật liệu đã hấp phụ hơi nước trên bề mặt tạo thành các nhóm hydroxyl OH, chúng hoạt động như các donor, làm giảm độ dẫn của vật liệu, tức là làm tăng điện trở. Đến hơn 100°C, hơi nước được giải phóng hết, khi đó độ dẫn của vật liệu bắt đầu thay đổi như một chất bán dẫn, nghĩa là điện trở giảm khi nhiệt độ tăng.



Hình 7. Sự phụ thuộc nhiệt độ của điện trở cảm biến.

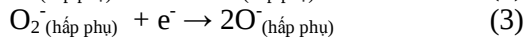
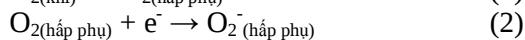
Để khảo sát sự thay đổi của điện trở cảm biến khi có mặt hơi cồn, chúng tôi tiến hành đo điện trở cảm biến trong môi trường có nồng độ hơi etanol 0.4 mg/l (nồng độ còn giới hạn đối với người điều khiển phương tiện giao thông trên đường), theo nhiệt độ. Hình 7 cho thấy điện trở thay đổi khá nhiều khi có mặt etanol. Định nghĩa độ nhạy của cảm biến $S=R_g/R_a$ với R_g và

R_a là điện trở cảm biến trong môi trường có etanol và trong không khí. Để kiểm tra ảnh hưởng của nhiệt độ lên độ nhạy của cảm biến, chúng tôi đã tiến hành đo độ nhạy của cảm biến trong vùng từ 40 đến 475°C trong môi trường có nồng độ hơi etanol 0.4 mg/l. Hình 8 biểu diễn sự phụ thuộc độ nhạy vào nhiệt độ hoạt động của cảm biến của 2 cảm biến dựa trên vật liệu mẫu M2 và M8. Chúng tôi nhận thấy rằng cảm biến cho độ nhạy cao nhất tại 260°C và cảm biến dựa trên vật liệu M8 (có kích thước hạt nhỏ hơn, diện tích bề mặt lớn hơn) cho độ nhạy cao hơn hẳn ($S=27.8$) so với cảm biến dựa trên vật liệu M2. Do cơ chế nhạy khí của cảm biến dựa vào các phản ứng hóa học trên bề mặt nên vật liệu có kích thước hạt nhỏ hơn, diện tích bề mặt hấp phụ khí lớn hơn thì cho độ nhạy cảm biến lớn hơn.



Hình 8. Đặc trưng độ nhạy thay đổi theo nhiệt độ hoạt động cảm biến.

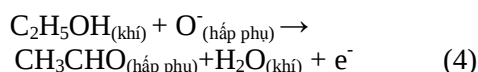
Rất nhiều tác giả đã cho rằng cơ chế nhạy hơi cồn có thể theo hai bước như sau: Bước thứ nhất: hấp phụ oxy trong môi trường xung quanh lên các tâm hấp phụ trên bề mặt lớp vật liệu nhạy khí của cảm biến tại nhiệt độ cao, tạo nên các phân tử ion như O_2^- , O^- và O^{2-} , với các điện tử được lấy từ lớp bán dẫn:



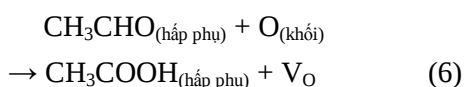
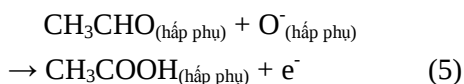
Các phản ứng này tạo ra vùng nghèo ở biên hạt, làm cho biên vùng dẫn bị uốn, điện trở (độ dẫn) vật liệu tăng (giảm).

Bước thứ hai là các phản ứng oxy hóa hơi cồn bởi các phân tử ion oxy hấp phụ. Trong khoảng nhiệt độ làm việc của cảm biến, phân tử O^- ổn định nhất, nó sẽ tương tác với etanol:

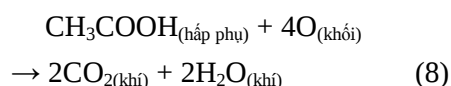
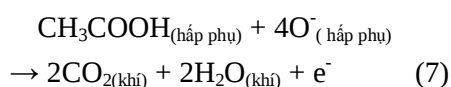
Phản ứng này có thể xảy ra theo hai nấc như sau:



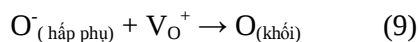
Điện tử được tạo ra từ phản ứng oxy hóa này được tiêm trở lại vào trong khối vật liệu, làm tăng độ dẫn dc. Sau đó sản phẩm phản ứng này có thể bị oxy hóa tiếp bởi oxy hấp phụ (phản ứng 5) hoặc bởi oxy mạng tinh thể (phản ứng 6) tạo thành nút trống oxy V_O :



và CH_3COOH có thể bị oxy hóa tiếp tạo ra CO_2 và hơi nước:



và:



Như vậy khi các sản phẩm phản ứng được giải hấp kéo theo sự tiêm trở lại các điện tử vào mạng tinh thể vật liệu và do đó làm giảm điện trở. Như vậy, cảm biến cho độ nhạy $S=27.8$ hoàn toàn có thể đáp ứng cho việc chế tạo thiết bị đo nồng độ cồn trong hơi thở.

4. Kết luận

1. Phương pháp sol-gel tạo phức sử dụng axit xitric là một phương pháp rất hiệu quả trong việc chế tạo vật liệu oxit phức hợp đất hiếm–kim loại chuyển tiếp ABO_3 nói chung và $LaFeO_3$ nói riêng.

2. Với tỷ lệ $La:Fe:CA=1:1:4$; $CA/EG=4:6$ và lượng chất phân tán etanol 75% thể tích cho mẫu bột $LaFeO_3$ có kích thước hạt nhỏ và đồng đều nhất.

3. Đã chế tạo và khảo sát một số đặc trưng cảm biến nhạy hơi cồn dựa trên vật liệu $LaFeO_3$ kích thước nano mét; vật liệu hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu cho việc chế tạo cảm biến và thiết bị đo nồng độ hơi cồn.

Lời cảm ơn

Chúng tôi chân thành cảm ơn Chương trình KC 02-05 và Chương trình Nghiên cứu cơ bản thuộc lĩnh vực Vật lý đã tài trợ kinh phí nghiên cứu cho công trình này.

Tài liệu tham khảo

- [1] W. Brattain, J. Bardeen, Surface properties of germanium, *Bell Telephone Tech. Publs. Monograph*. 2086 (1953) 1.
- [2] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, A new detector for gaseous components using semiconductive thin films, *Anal. Chem.* 34 (1962) 1502.
- [3] <http://www.figaro.co.jp/en/company3.html>
- [4] G. Poncelet et al., *Preparation of Catalysts VI, Scientific bases for the preparation of heterogenous catalysts*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1995, 647.
- [5] C. Robert Weast, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, 1975-1976 (56th edition), F-43, F-44.

Study on the preparation of gas sensing material LaFeO_3 by sol-gel method using citrate ion as ligand and used in ethanol sensor

Do Thi Anh Thu, Ho Truong Giang, Do Hung Manh, Nguyen Ngoc Toan

*Institute of Material Sciences, Vietnamese Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam*

The perovskite-type oxides LaFeO_3 powders have been prepared by the sol-gel method using citrate ion as ligand with the purpose of developing an ethanol sensor. These powders are ultrafine, homogeneous. The formation process of LaFeO_3 has been investigated by DTA, TGA and XRD. The morphology of the oxide powders has been analysed by scanning electron microscopy (SEM). The BET surface area of the obtained LaFeO_3 powder was also determined. Ethanol prototype sensor based on LaFeO_3 material has been fabricated and characterized.

Keywords: perovskite-type oxide, sol-gel method, ethanol sensor.