ẢNH HƯỞNG CỦA ION Co^{3+} TRONG HỢP CHẤT $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 1.0$)

Đỗ Thị Anh Thư, Nguyễn Thị Anh Minh, Hồ Trường Giang, Giang Hồng Thái, Nguyễn Sỹ Hiếu và Nguyễn Ngọc Toàn
Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam
18 Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu giấy, Hà Nội, Việt nam
E-mail: toannn@ims.vast.ac.vn

TÓM TẮT

Báo cáo trình bày các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của ion Co^{3+} thay thế vào vị trí của ion Fe^{3+} lên cấu trúc và tính chất điện của màng dày $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (với $0 \le x \le 1.0$). Các kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy khi tỷ phần x tăng đến 0.4, thể tích ô mạng cơ sở của cấu trúc trực giao (orthorhombic với $0 \le x \le 0.4$) giảm gần 3%. Khi $0.5 \le x \le 1.0$, cấu trúc của vật liệu chuyển từ trực giao sang cấu trúc trực thoi (rhombohedral). Sự thay thế của Co đã ảnh hưởng mạnh lên độ dẫn và độ nhạy khí của vật liệu. Cùng với sự tăng của hàm lượng Co, điện trở màng $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ giảm hơn 10^5 lần ở nhiệt độ phòng và ở 260°C với x=0 và x=1. Sự ảnh hưởng này cũng đã được khảo sát trong môi trường không khí có chứa hơi cồn (etanol-C_2H_5OH). Cảm biến $LaFe_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$ hoạt động ở 260°C có độ nhạy cao nhất với S=Rg/Ra=94 trong môi trường có nồng độ cồn khoảng 200ppm (tương đương 0.39 mg/l). Thời gian hồi đáp của cảm biến cũng đã được nghiên cứu trong dải nhiệt độ hoạt động 260-360°C.

Từ khóa: Oxit perovskit, $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$, Hoạt tính xúc tác, Cảm biến hơi cồn.

MỞ ĐẦU

Oxit perovskit với cấu trúc ABO_3 đã thu hút được nhiều sự chú ý bởi các tính chất vật lý đặc biệt và khả năng xúc tác của chúng. Tính chất xúc tác của các oxit perovskit chủ yếu dựa vào bản chất của các ion kim loại chuyển tiếp-B và các trạng thái hóa trị của chúng. Hoạt tính xúc tác của các perovskit liên quan đến tính linh động của oxy và đặc tính ôxy hóa - khử của kim loại chuyển tiếp được sử dụng. Việc thay thế từng phần các nguyên tố (A hoặc B) sẽ làm biến đổi hóa trị của nguyên tố kim loại chuyển tiếp và ảnh hưởng đến độ linh động của oxy (trên bề mặt cũng như trong khối), trạng thái oxy hóa và tính khử của kim loại chuyển tiếp. Tất cả các tính chất này sẽ ảnh hưởng tới hoạt tính xúc tác của vật liệu [1]. Khi nghiên cứu họ vật liệu $LaBO_3$ (B=Co, Fe, Al), tác giả [2] đã tìm thấy rằng $LaCoO_3$ cho hoạt tính xúc tác cao nhất đối với các hydrocarbon C_2-C_5 để tạo ra metan (CH_4). Hợp chất $LaFeO_3$ có cấu trúc trực giao và $LaCoO_3$ có cấu trúc trực thoi, đều là các oxit có hoạt tính xúc tác mạnh.

Trong báo cáo này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo và các tính chất hệ vật liệu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (LFC) ứng dụng trong các cảm biến nhạy hơi cồn (hơi etanol). Các nghiên cứu công nghệ nhằm mục đích nâng cao độ nhạy khí (sensitivity), độ chọn lọc (selectivity), độ ổn định (stability) và công suất tiêu thụ điện của cảm biến nhạy hơi cồn.

THỰC NGHIỆM

Hệ vật liệu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (với $0 \le x \le 1.0$) được chế tạo bằng phương pháp sol-gel citrate [3]. Các mẫu được chế tạo cùng một điều kiện công nghệ để dễ dàng đánh giá ảnh hưởng của thành phần Co lên cấu trúc, hình thái học bề mặt, tính chất điện và khả năng nhạy khí. Cấu trúc tinh thể, hằng số mạng và kích thước tinh thể của các mẫu được tính toán từ kết quả đo phổ nhiễu xạ tia X trên hệ Siemen D5000. Thành phần oxy của các mẫu đã được phân tích bằng phương pháp Dicrômat [3] và hình thái học bề mặt của màng $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (với x=0.2 và 0.4) cũng đã được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM). Bột $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (với $0 \le x \le 1.0$) sau khi trộn với hợp chất hữu cơ đã được sử dụng để chế tạo thử nghiệm cảm biến nhạy hơi etanol. Tính chất nhạy khí và ảnh hưởng của các quá trình bề mặt đến độ nhạy cảm biến được xác định bằng các phép đo đặc trưng nhạy khí trên các hệ đo đặc trưng nhạy khí của Viện Khoa học Vật liệu và sự khử hấp phụ ôxy theo chương trình nhiệt độ (TPD-Temperature Programmed Desorption) trên hệ đo Micromeritics Instrument Corporation – AutoChem II 2920 đặt tại Khoa Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội. Nhiệt độ cảm biến được điều khiển bằng nguồn một chiều UDP-150I được ghép nối với máy tính và các số liệu đo được ghi nhận tự động bằng Keithley 2700 với bước nhảy 1 giây/1 giá trị đo.

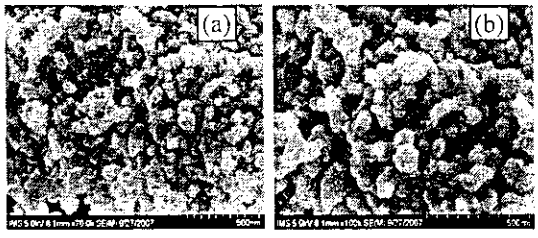
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (với $0 \le x \le 1.0$) đã được trình bày trong [4]. Các mẫu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ được ký hiệu là LFO với x=0, LFC1 với x=0.1, LFC2 với x=0.2,... và LCO với x=1. Các kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (bảng 1) cho thấy khi tỷ phần x tăng đến 0.4, thể tích ô mạng cơ sở của cấu trúc trực giao (orthorhombic với $0 \le x \le 0.4$) giảm gần 3%. Khi $0.5 \le x \le 1.0$, cấu trúc của vật liệu chuyển từ trực giao sang cấu trúc trực thoi (rhombohedral). Kết

Bảng 1. Cấu trúc, hằng số mạng, kích thước tinh thể (D) và hệ số khuyết thiếu oxy (δ) của hệ mẫu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

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

quả phân tích thành phần khuyết thiếu oxy của hệ mẫu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (với $0 \le x \le 1.0$) cũng được trình bày trong bảng 1. Hình 1a và 1b, cho thấy hình thái học bề mặt của màng dày $LaFe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$ và $LaFe_{0.4}Co_{0.6}O_{3-\delta}$. Kích thước tinh thể của các mẫu được tính toán từ phép đo nhiễu xạ tia X (Bảng 1). Ảnh SEM (hình 1a và 1b) cho thấy các tinh thể kết tụ thành đám (hạt) có kích thước khoảng 50nm và phân bố khá đồng đều trên bề mặt màng. Tuy nhiên, các tinh thể có kích thước khác nhau (9.6nm của mẫu với x=0.4 và 20.7nm của mẫu với x=0.2) đã liên kết và tạo thành các hạt (đám tinh thể) có kích thước tương đương, có thể do được chế tạo trong cùng một điều kiện. Kết quả đo diện tích bề mặt (BET) của mẫu bột với x=0.2 cho giá trị khoảng 14.6 m^2/g và mẫu với x=0.4 có diện tích bề mặt khoảng 30.06 m^2/g. Sự khác nhau này sẽ ảnh hưởng đến tính chất nhạy khí của vật liệu. Kết quả phân tích thành phần oxy trong các mẫu cho thấy mẫu $LaFeO_3$ dư oxy, còn các mẫu pha Co đều thiếu oxy. Như vậy, theo định luật bảo toàn hóa trị thì trong mẫu với x=0 sẽ có một phần Fe^{3+} chuyển sang Fe^{4+}, trong khi đó các mẫu pha Co, có thể sẽ còn tồn tại Co^{2+}, hoặc có một số nút khuyết oxy trong cấu trúc ABO_3. Chính sự đa hóa trị và khuyết thiếu oxy là nguyên nhân để các vật liệu có cấu trúc perovskit có nhiều tính chất đặc biệt.

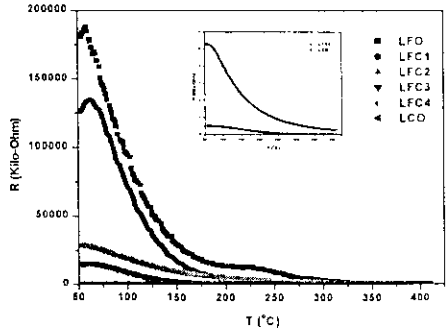


Hình 1. *Ảnh hình thái học bề mặt của màng dày $LaFe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$(1a) và $LaFe_{0.4}Co_{0.6}O_{3-\delta}$ (1b)*

Hệ vật liệu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (với $0 \le x \le 1.0$) đã được sử dụng để chế tạo thử nghiệm cảm biến nhạy hơi etanol. Để nghiên cứu sự thay đổi điện trở của màng theo nhiệt độ và nồng độ hơi etanol, chúng tôi tạo môi trường có độ ẩm cao (90-95%RH) tương đương với độ ẩm trong hơi thở của con người.

Mặt khác, hàm lượng cồn cần đo được thay đổi trong khoảng 0-2mg/l, theo tiêu chuẩn của Việt nam và của Quốc tế. Như vậy, các cảm biến được chế tạo với các vật liệu có thành phần Co khác nhau được đo đồng thời trong cùng một môi trường có nhiệt độ, độ ẩm và hàm lượng cồn như nhau.

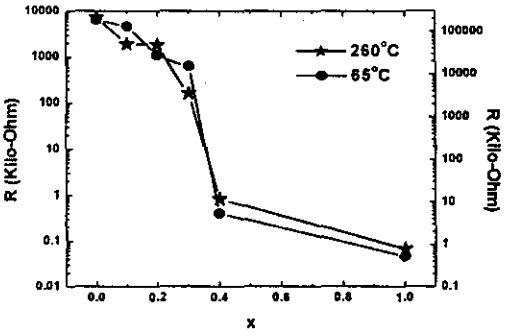
Hình 2. *Ảnh cảm biến nhạy hơi cồn*



Hình 3. *Sự thay đổi điện trở của màng LFC (với x=0-0.4 và x=1) theo nhiệt độ trong môi trường không khí có độ ẩm cao (95%RH).*

Sau khi thổi không khí chứa hơi ẩm 1 giờ, nhiệt độ lò vi nhiệt của cảm biến sẽ được thay đổi từ 50°-450°C, giá trị điện trở của cảm biến được ghi nhận liên tục từng phút. Từ hình 3 cho thấy trong giai đoạn đầu điện

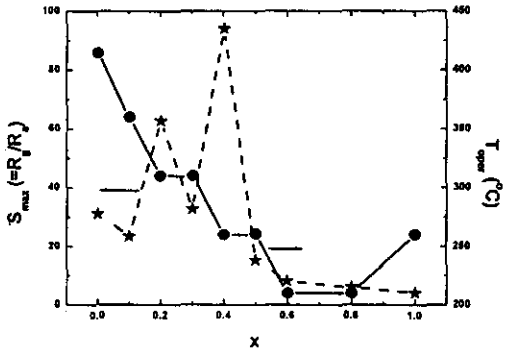
trở của cảm biến tăng khi nhiệt độ tăng, sau đó giảm nhanh theo sự tăng của nhiệt độ. Sự tăng điện trở trong khoảng nhiệt độ 50-80°C là do sự giải phóng hơi nước trên bề mặt màng.



Hình 4. Điện trở (R) thay đổi theo hàm lượng coban (x) tại nhiệt độ 65°C, 260°C.

Điện trở của màng thay đổi theo thành phần Co tại nhiệt độ 65° và 260°C cho thấy cảm biến $LaFeO_3$ có điện trở màng lớn hơn 5 bậc so với điện trở của màng $LaCoO_3$ ở cả 2 vùng nhiệt độ (hình 4).

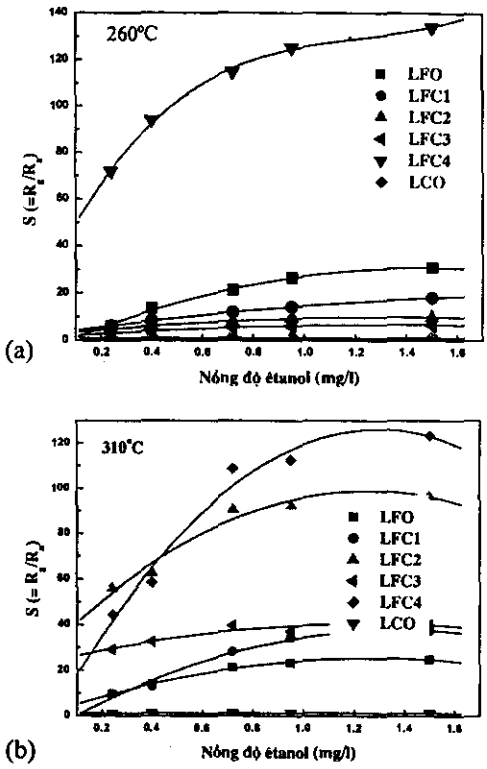
Nghiên cứu đặc trưng độ nhạy của cảm biến thay đổi theo nhiệt độ hoạt động và hàm lượng Co cho thấy cảm biến chế tạo bằng vật liệu có x=0.4 có độ nhạy cao nhất (S=Rg/Ra=94) và nhiệt độ mà tại đó cảm biến nhạy nhất với hơi cồn giảm khi hàm lượng Co tăng, ở đây Rg là điện trở màng đo trong môi trường có chứa 0.4mg/L hơi cồn và Ra là điện trở của màng đo trong môi trường không khí ẩm có nhiệt độ tương đương (hình 5). Sự thay đổi độ nhạy của cảm biến theo hàm lượng cồn tại nhiệt độ 260°C và 310°C được trình bày trong hình 6a và 6b. Trong cả 2 vùng nhiệt độ cảm biến với x=0.4 có độ nhạy cao nhất và cảm biến LCO có độ nhạy thấp nhất.



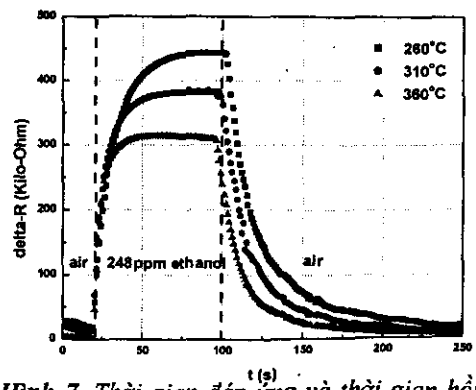
Hình 5. Độ nhạy của cảm biến thay đổi theo nhiệt độ hoạt động (T_{oper}) và hàm lượng Co (x) trong môi trường hơi nước có hàm lượng cồn 0.4mg/l.

Thời gian đáp ứng của cảm biến được đo trong môi trường có hơi cồn 248 ppm và trong môi trường không khí ở các nhiệt độ 260°, 310° và 360°C (hình 7). Trong cả 3 vùng nhiệt độ cảm biến có thời gian đáp ứng nhanh (10-28 giây) và thời gian hồi phục ngắn (47-73 giây), với tốc độ khí mang trung bình cỡ 0.2 l/phút. Để giải thích sự tăng độ nhạy của cảm biến LFC4, chúng ta xem xét các yếu tố ảnh hưởng đến các tính chất của vật liệu cũng như đến cảm biến. Có 5 yếu tố chính liên quan đến độ nhạy, đó là:

1. vật liệu chế tạo cảm biến(có hàm lượng Co thay đổi),
2. điều kiện công nghệ chế tạo vật liệu (giống nhau),
3. thiết kế cảm biến (giống nhau),
4. ảnh hưởng của môi trường (tương tự),
5. các quá trình bề mặt vật liệu (?!)

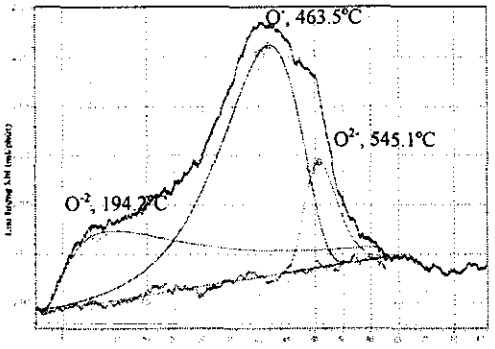


Hình 6. Sự thay đổi độ nhạy của cảm biến LFC4 theo nồng độ etanol tại nhiệt độ 260°C (6a) và 310°C (6b).



Hình 7. Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến LFC4 phụ thuộc vào nhiệt độ

Như vậy, trong 5 yếu tố trên có yếu tố (1) và yếu tố (5) là khác nhau, còn các yếu tố 2-4 là giống nhau. Xét yếu tố (1) và (2), chúng ta thấy mặc dù các cảm biến được chế tạo trong cùng một điều kiện, nhưng do hàm lượng Co thay thế khác nhau nên cấu trúc tinh thể và kích thước hạt tinh thể khác nhau. Tại x=0.4 (mẫu LFC4), vật liệu có cấu trúc trực giao giảm 3% thể tích (so với thể tích ô mạng cơ sở của LFO) và kích thước hạt tinh thể giảm mạnh (9.6 nm). Sự giảm kích thước tinh thể của vật liệu mặc dù không phản ánh rõ nét ở ảnh kính hiển vi điện tử quét, nhưng đã tăng giá trị diện tích bề mặt của các hạt tinh thể lên hơn 2 lần (BET=14.6 m^2/g ở mẫu LFC2 và 32.06 m^2/g ở mẫu LFC4). Để đánh giá các quá trình hấp phụ hóa học và vật lý trên bề mặt vật liệu khi thay đổi nhiệt độ hoạt động, chúng tôi đã đo sự khử hấp phụ ôxy theo chương trình nhiệt độ (TPD) trên thiết bị của Khoa Hóa học trường Đại học Bách khoa Hà nội.



Hình 8. Kết quả đo sự khử hấp phụ ôxy theo chương trình nhiệt độ của mẫu LFC4 với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút

Kết quả phân tích phổ TPD cho ba đỉnh khử hấp phụ oxy như trên hình 8. Vị trí của ba đỉnh khử hấp phụ tại nhiệt độ 194,2; 463,5 và 545,1°C tương ứng với các quá trình hấp phụ tạo ra sản phẩm chủ yếu là O_2^-, O^- và O^{2-}. Trong đó, ion O- bắt đầu hình thành từ khoảng 200°C và hình thành mạnh nhất tại nhiệt độ 463,9°C. Các ion O_2^-, O^- và O^{2-} sẽ đóng vai trò oxy hóa các khí khử tạo ra hoạt tính xúc tác cho vật liệu. Các phản ứng oxy hóa etanol bởi các ion oxy có thể xảy ra theo 2 bước như sau:
ở vùng nhiệt độ thấp:

$$C_2H_5OH(hơi) + O^- \rightarrow CH_3CHO + H_2O + e- \quad (1)$$

ở nhiệt độ cao:

$$CH_3CHO + 3O^- \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 3e- \quad (2)$$

Theo các tác giả [5], tại nhiệt độ 200°C, CH_3CHO chiếm 48.72% và CO_2 chiếm 32.62% thể tích khí; trong khi đó tại nhiệt độ ≥ 400°C, CO_2 và hơi nước đóng vai trò chủ yếu. Như vậy, tại nhiệt độ 260°C, sự thay đổi độ dẫn trong môi trường chứa 0.4 mg/l hơi cồn, chủ yếu là do sự tạo thành CH_3CHO và O^- đã làm thay đổi độ dẫn bề mặt. Sự khác nhau của diện tích bề mặt vật liệu (LFC4 lớn hơn so với các mẫu khác) đã dẫn đến sự tăng độ nhạy của mẫu LFC4.

KẾT LUẬN

Từ các nghiên cứu tính chất của hệ vật liệu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (với $0 \le x \le 1.0$) và các đặc trưng nhạy khí của các cảm biến nhạy hơi cồn chế tạo trên cơ sở các vật liệu $LaFeO_3$ pha coban, chúng tôi nhận thấy rằng:

1. Hệ vật liệu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (với $0 \le x \le 1.0$) được chế tạo bằng phương pháp Sol-gel citrat trong cùng một điều kiện có sự khác nhau về cấu trúc và kích thước hạt tùy theo sự thay thế của hàm lượng Co.
2. Với $x=0 \div 0.4$, vật liệu có cấu trúc trực giao và với $x \ge 0.5$ vật liệu có cấu trúc trực thoi. Hằng số mạng giảm khi x tăng trong cả 2 loại cấu trúc. Mẫu LFC4 kích thước hạt tinh thể nhỏ nhất (9.6 nm) và diện tích bề mặt lớn nhất (32.06 m^2/g).
3. Các cảm biến với $x \le 0.4$ có độ nhạy cao hơn các cảm biến với $x \ge 0.5$. Cảm biến LFC4 có độ nhạy cao nhất (S=94) và thời gian đáp ứng nhanh (10-28sec).
4. Các nghiên cứu vi cấu trúc, hình thái học bề mặt, TPD và đặc trưng nhạy khí của cảm biến với các hàm lượng Co pha khác nhau cho phép đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng Co lên nhiệt độ hoạt động, độ nhạy và thời gian đáp ứng của cảm biến.

Các kết quả nghiên cứu sẽ được áp dụng để chế tạo cảm biến nhạy hơi cồn và thiết bị đo hàm lượng cồn trong hơi thở (0-2 mg/l) của Viện Khoa học Vật liệu.

Lời cảm ơn
Nhóm tác giả xin trân trọng cám ơn Chương trình nghiên cứu cơ bản 4 077 06 và Chương trình nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ KC-02.05 đã tài trợ kinh phí nghiên cứu cho công trình này.

Tài liệu tham khảo

[1]. S. Tao, F. Gao, X. Liu, O.T. Sorensen, Sensors and Actuators B 71 (2000) 223-227
[2]. I. Kojima, H. Adachi, I. Yasumori, Surface Science 130 (1983) 50-62
[3]. N.N. Toan, S.Saukko, V.Lantto, D.T.A.Thu, N.S.Hieu, Proc. of REMM, Hanoi, October 2002, p. 133-140
[4]. Đỗ Thị Anh Thư, Nguyễn Xuân Nghĩa, Nguyễn Thị Anh Minh, Hồ Trường Giang, Giang Hồng Thái, Nguyễn Sĩ Hiếu và Nguyễn Ngọc Toàn, Nghiên cứu vi cấu trúc hệ vật liệu $LaFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (với $0 \le x \le 1.0$), Báo cáo tại Hội nghị Vật lý Chất rắn Toàn quốc lần thứ 5, Vũng tàu 12-14/11/2007.
[5]. H. Idriss, Platinum Metals Review, 2004, 48, (3), 105-115.