

بررسی روش سنتز و اثر جایگزینی فلز واسطه کبالت بر ویژگی‌های نانو ساختاری پروسکایت LaFeO_3

زهرا درخشی^۱، مرتضی تمیزی فر^۲، کاوه ارزانی^۱، سعید باغشاهی^۳

^۱ دانشکده مواد و متالورژی، گروه سرامیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

^۲ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت

^۳ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)

zahra_derakhshi@yahoo.com

چکیده: در این پژوهش، از دو روش سل-ژل پچینی و سیتراتی برای سنتز نانو پودرهای اکسید نیمه‌رسانای ارتوفریت لاتانیم جایگزین شده با فلز واسطه‌ی کبالت به میزان ۰/۲ مول استفاده شد. اساس این دو روش بر مبنای استفاده از اسید سیتریک به‌عنوان عامل کلیت‌ساز استوار است. در روش پچینی از اتیلن گلیکل که یک الکل دو اتمی با پایین‌ترین نقطه‌ی جوش است در کنار اسید سیتریک جهت ایجاد واکنش استری شدن استفاده شده است. شناسایی فاز، مورفولوژی، ریز ساختار و رفتار حرارتی پودرهای به دست آمده به ترتیب با کمک پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز حرارتی (DTA-TG) بررسی شد. نتایج نشان داد جایگزینی کبالت در سیستم از رشد بلورک‌ها جلوگیری کرده و منجر به کاهش میانگین اندازه بلورک در هر دو روش سیتراتی و پچینی شده است. نمونه‌های سنتز شده به روش پچینی میانگین اندازه بلورک و آگومراسیون کمتری را نسبت به نمونه‌های سیتراتی نشان دادند. آنالیز حرارتی پیش‌ماده‌ی پچینی، تجزیه‌ی پیش‌ماده در شش مرحله و کاهش وزنی معادل ۷۵/۴٪ را نشان داد.

کلمات کلیدی: سل-ژل سیتراتی، پچینی، جایگزینی کبالت، آنالیز حرارتی.

۱- مقدمه

در چند دهه‌ی اخیر، سنتز اکسیدهای پیچیده پروسکایتی نیمه‌رسانا با فرمول عمومی ABO_3 (A و B دو کاتیون مختلف، A= یک قلیایی، قلیایی خاکی و یا یک فلز از لاتانیدها، B= فلز انتقالی) و آلاییدن آن‌ها در مواضع A و B به منظور اصلاح ساختار، ایجاد ساختارهای جدید با فرمول AA'BB'O_3 و تغییر ویژگی‌های نوری، مغناطیسی، الکتریکی و... مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. پایداری بالای اکسیدهای پروسکایتی سبب شده است تا جایگزینی جزئی کاتیون‌ها در موقعیت‌های A و B تقریباً همواره بدون تحت تاثیر قرار دادن ساختمان اصلی بلور با شرط برقرار بودن شرایط حد پایین شعاع یونی و حد مجاز تغییرات (t) امکان‌پذیر باشد. شرط حد پایین شعاع یونی کاتیون‌ها و فاکتور حد مجاز^۱ در سیستم‌های پروسکایتی دارای اکسیژن به ترتیب در رابطه‌ی ۱ و ۲ نشان داده شده است [۱، ۲].

$$r_A > 0.9 \quad r_B > 0.51A \quad (1)$$

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (2)$$

در جایگزینی جزئی B' در موقعیت B نقایصی از جمله کمبود اکسیژن در سطح ایجاد و خواص کاتالیستی و حسگری را تحت تاثیر قرار می‌گیرد. همچنین در اثر حضور همزمان دو جزء فعال در موقعیت B در ساختار پروسکایت، خواص قابل توجهی به دلیل شرکت هر یک از این دو جزء در مراحل متفاوت واکنش به دست خواهد آمد [۳].

پروسکایت LaFeO_3 یک آنتی فرومغناطیس در دمای اتاق با ساختار اورتورومبیک از ارزشمندترین مواد کاربردی در زمینه‌های گوناگونی همچون حسگرهای گاز و پیل‌های سوختی است. مقاومت الکتریکی بالای این ماده در دمای محیط و نیز اتمسفرهای احیایی سبب محدودیت در کاربرد این ماده شده است. بر طبق تحقیقات انجام شده، افزودن عناصر به ساختار LaFeO_3 منجر به تغییر در هدایت الکتریکی، افزایش پایداری و ضریب دی الکتریک بالا و اتلاف دی الکتریک پایین شده که این ویژگی‌ها سبب اهمیت یافتن ترکیبات جایگزین شده‌ی LaFeO_3 و کاربرد به عنوان ماده‌ی جداکننده در پیل‌های سوختی اکسید جامد خواهد شد [۸-۴]. از سوی دیگر پروسکایت LaCoO_3 یک نیمه‌رسانا نوع p، با ویژگی‌های قابل توجه کاتالیستی و دارای هدایت الکتریکی بالا است. از آنجا که یون‌های آهن در ظرفیت ۳ و یون‌های کبالت در ظرفیت ۲ پایدار می‌باشند؛ جایگزینی کبالت به جای آهن در موقعیت B پروسکایت $\text{La}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ ، محدوده‌ی پایداری ترکیب را تحت تاثیر قرار خواهد داد. از سوی دیگر در اتمسفرهای احیایی یون‌های آهن و کبالت پایداری خوبی در ظرفیت‌های ذکر شده در ساختار فوق دارند بنابراین ترکیبات پروسکایتی جایگزین شده نسبتاً پایدار خواهند بود [۹، ۶].

از میان روش‌های مرسوم در سنتز اکسیدهای پروسکایتی نظیر سنتز احتراقی [۱۰]، احتراق گلیسین [۱۱]، پیرولیز کمپلکس غیر هم هسته [۱۲]، روش سل-ژل که شامل ایجاد ژل بی‌شکل و آب زدایی در دمای پایین است به دلیل خلوص بالای محصول، کنترل ترکیب و اقتصادی بودن روش و عدم نیاز به مراحل پیچیده و طولانی در سنتز مواد غیر آلی اهمیت ویژه‌ای می‌یابد [۱۵-۱۳]. یکی از روش‌های سل-ژل، روش پلیمری است که در آن سل از زنجیره‌های پلیمری و ذرات کوچکتر از یک نانومتر تشکیل شده است. این روش شامل پلیمریزاسیون ترکیبات آلی فلزی به منظور ایجاد ژلی با شبکه‌ی پیوسته بر پایه‌ی بی حرکت کردن یون‌های فلزی در یک شبکه‌ی پلیمری صلب است به گونه‌ای که یون‌های فلزی بدون جدایش و یا رسوب، درون شبکه‌ی پلیمری به صورت کمپلکس پخش می‌شوند [۱۶، ۱۷]. اسید سیتریک با پایداری بالا، کلیت‌های^۱ اسید چند عاملی را با کاتیون‌های فلزی در محلول‌های آبی تشکیل می‌دهد. پایداری کمپلکس‌های فلزی با لیگاند‌های سیتریک به دلیل هماهنگی یون سیتریک با کاتیون فلزی شامل دو گروه کربوکسیل و یک گروه هیدروکسیل است. اسید سیتریک قابلیت حل شدن بالایی در اتیلن گلیکول دارد و واکنش شیمیایی میان آن‌ها در دمای محیط انجام می‌پذیرد. اضافه کردن اتیلن گلیکول به محلول منجر به تشکیل استر آلی می‌شود. عدم حضور اتیلن گلیکول در روش سیتراتی که روش کمپلکس فلزی آمورف نیز نامیده می‌شود؛ سبب ایجاد ماده‌ی ژل مانند به جای ماده‌ی پلیمری خواهد شد. به طور کلی روش پلیمری همگنی بالاتری نسبت به روش سیتراتی را فراهم می‌آورد [۱۸]. نظر به اینکه ترکیب دو پروسکایت LaFeO_3 و LaCoO_3 و ایجاد ساختارهای جدید پروسکایتی سبب ارتقاء و افزایش کاربرد پروسکایت $\text{LaCo}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ خواهد شد؛ در این بررسی با استفاده از روش‌های سل-ژل پچینی و سیتراتی، نانو بلورهای اکسیدهای پروسکایتی $\text{LaCo}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0, 0/2$) سنتز شد و ویژگی‌های ساختاری آن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت تجربی

۲-۱- سنتز نانو پودر

اکسیدهای پروسکایتی $\text{LaCo}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0, 0/2$) با روش سل-ژل پچینی و سیتراتی سنتز شدند. در هر دو روش نیترات لانتانیم ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، نیترات آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) و نیترات کبالت ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) با خلوص بالای ۹۹٪ (مرک آلمان) به عنوان منابع فلزی به ترتیب با نسبت‌های $\text{La}:\text{Fe}:\text{Co}$ (۱:۱:۰ ؛ ۱:۰/۸:۰/۲) پس از توزین در آب دیونیزه حل شدند. در ادامه اسید سیتریک (مرک آلمان)

¹ Chelate

با نسبت ۲ به ۱ نسبت به یون‌های فلزی در روش سیترا تی به محلول افزوده شد و در روش پچینی اسید سیتریک و اتیلن گلیکول (Aplichem آلمان) با نسبت ۶۰:۴۰ به محلول‌ها افزوده شد. pH در هر دو روش با اضافه کردن مقدار مورد نیاز از محلول آمونیاک ۲۵٪ در محدوده‌ی ۶ تا ۷ ثابت نگه داشته شد. در نهایت با هم زدن پیوسته در دمای ۸۰°C ژل‌های ویسکوز به دست آمدند و پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰°C (سیترا تی) و ۱۳۰°C (پچینی) به مدت ۱۷ ساعت به ترتیب در دمای ۷۰۰°C و ۷۵۰°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند. ترکیب شیمیایی و نحوه‌ی کد گذاری نمونه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و کد نمونه‌ها

LaFe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	LaFeO ₃	ترکیب شیمیایی	
CF ₂	CF ₀	سل-ژل سیترا تی	کد نمونه
PF ₂	PF ₀	سل-ژل پچینی	

به منظور تعیین ساختار بلوری نمونه‌ها، آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD)، توسط دستگاه Bruker Siemens مدل D₄ با لامپ Cu ($\lambda = 0.154 \text{ \AA}$) در دمای محیط و محدوده زاویه‌ی $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ انجام شد. میانگین اندازه‌ی بلورک بر پایه‌ی فرمول شرر از رابطه‌ی (۳) محاسبه شد.

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (3)$$

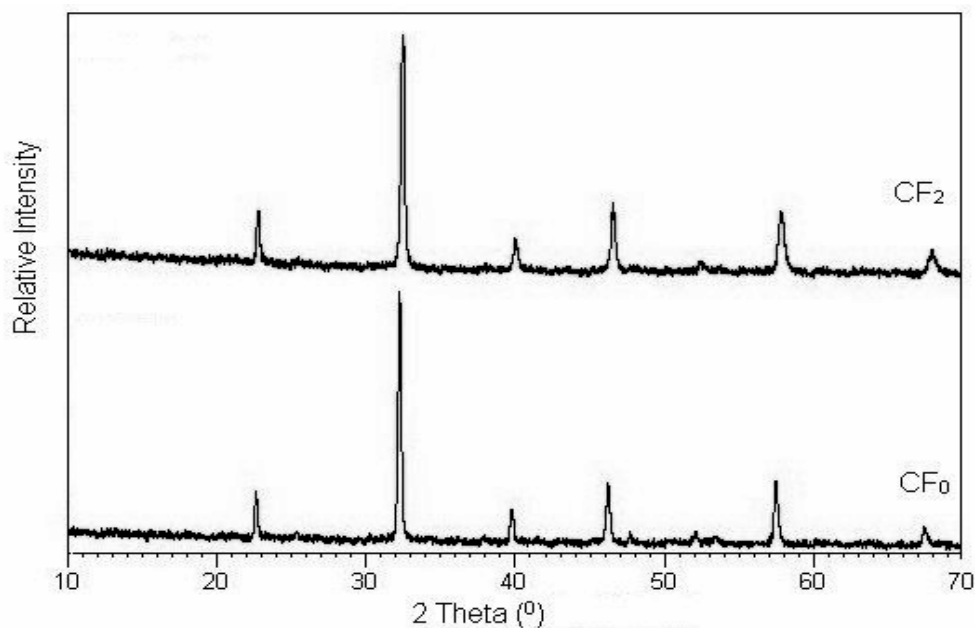
که D میانگین اندازه بلورک، K ثابت شرر و برابر با ۰/۸۹، λ طول موج اشعه x و برابر با ۰/۱۵۴ نانومتر، β عرض پیک در نصف شدت بیشینه (FWHM) و θ زاویه‌ی براگ است. جهت بررسی مورفولوژی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی Vegall TeScan استفاده شد. آنالیز حرارتی همزمان (DTA-TG) به منظور بررسی رفتار حرارتی ژل خشک نمونه‌ی PF₀ توسط دستگاه شرکت Perkin Elmer، مدل Pyris Diamond در هوا با سرعت گرمایش ۵°C/min از دمای اتاق تا ۱۰۰۰°C انجام شد.

۳- نتایج و بحث

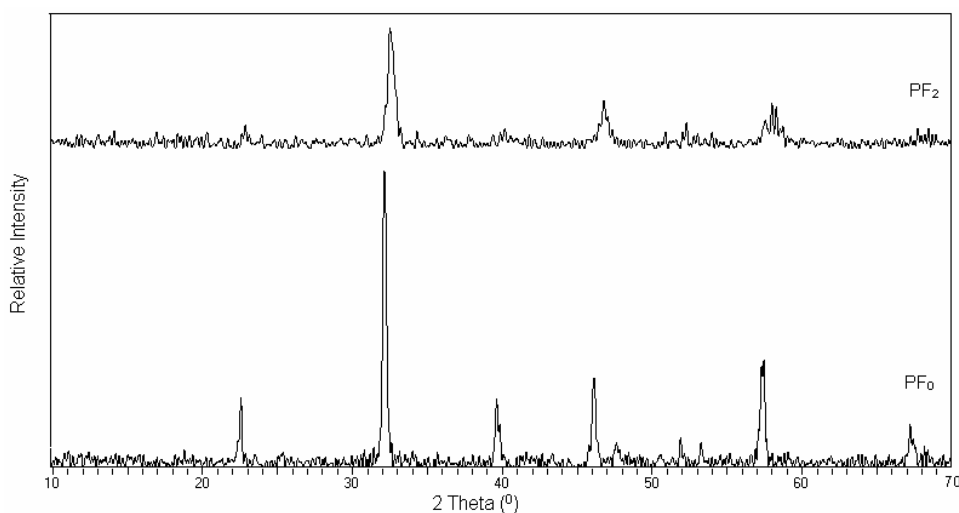
۳-۱- نتایج آنالیز پراش اشعه x

الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های CF₀ و CF₂ کلسینه شده در دمای ۷۰۰°C به مدت ۴ ساعت و نمونه‌های PF₀ و PF₂ کلسینه شده در دمای ۷۵۰°C به مدت ۴ ساعت به ترتیب در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. مقایسه‌ی الگوهای XRD با کارت استاندارد شماره‌ی ۳۷-۱۴۹۳ انجام شده است. الگوهای XRD در هر دو روش پیک‌های نوک تیز واضحی را نشان می‌دهد که بیانگر تبلور خوب نمونه‌ها و تشکیل ساختارهای پروسکائیتی تک فاز اورتورومبیک حتی با افزودن کبالت به ساختار است که به معنای عدم تغییر ساختار در مقادیر پایین افزودنی است. در جدول ۲ میانگین اندازه‌ی بلورک محاسبه شده به روش شرر (رابطه‌ی ۳) برای نمونه‌های CF₀، CF₂، PF₀، PF₂ نشان داده شده است. در مقایسه‌ی الگوهای پراش اشعه ایکس روش سیترا تی و پچینی این طور استنباط می‌شود که حضور اتیلن گلیکول در کنار اسید سیتریک در روش پچینی سبب به دست آمدن میانگین اندازه بلورک کم‌تر و پهنای پیک بیش‌تر در این روش شده است. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان عنوان کرد که افزودن کبالت به ساختار با مقدار $x = 0.2$ در هر دو روش دو اثر قابل توجه بر الگوهای پراش پرتوی ایکس دارد. ۱- انتقال موقعیت پیک‌ها به زوایای بالاتر. ۲- کاهش میانگین اندازه بلورک. دلیل این امر را می‌توان به اختلاف شعاع اتمی یون‌های Fe³⁺ (۶۴ nm) و Co²⁺ (۷۴ nm) و ظرفیت کم‌تر افزودنی کبالت مرتبط دانست. به نظر می‌رسد تشکیل جاهای خالی اکسیژنی و یا تغییر ظرفیت یون‌های آهن و کبالت به صورت Fe⁴⁺/Fe³⁺ و یا Co³⁺/Co²⁺ به منظور حفظ خنثی‌ای بار، از

رشد بلورکها جلوگیری کرده است. از طرفی افزودن کبالت با شعاع بیش تر باید حجم سلول واحد را افزایش دهد این در حالی است که حجم سلول واحد به دلیل جایگزینی یونهای Co^{3+} (۶۱ nm) حاصل از اکسیداسیون یونهای Co^{2+} کاهش می یابد [۱۹، ۲۰].



شکل ۱- الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه های CF_2 و CF_0 کلسینه شده در دمای 700°C به مدت ۴ ساعت به روش سیتراتی

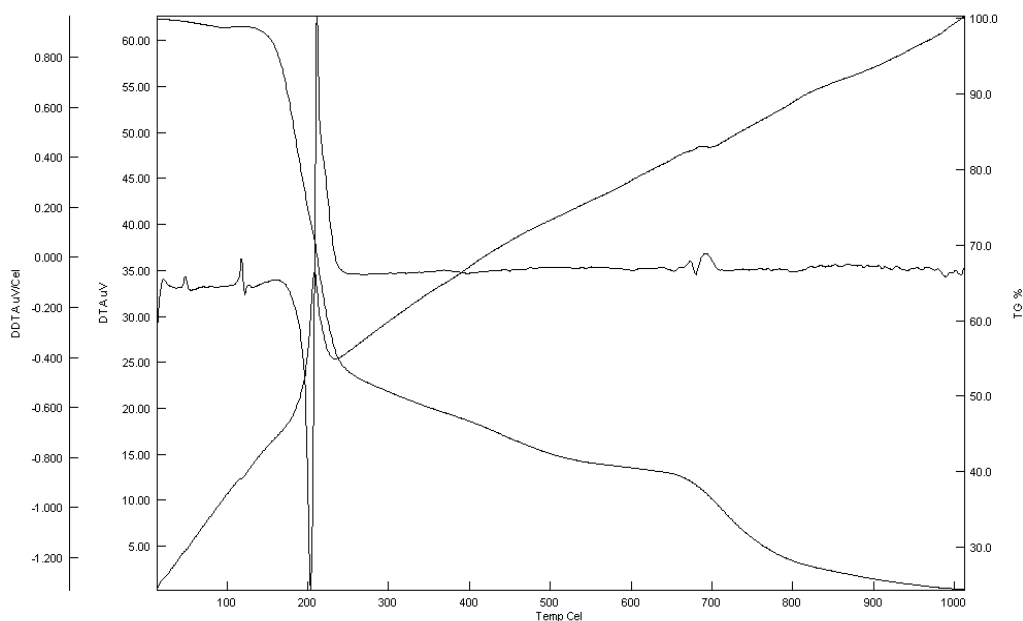


شکل ۲- الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه های PF_2 و PF_0 کلسینه شده در دمای 750°C به مدت ۴ ساعت به روش پچینی

جدول ۲- میانگین اندازه بلورکها

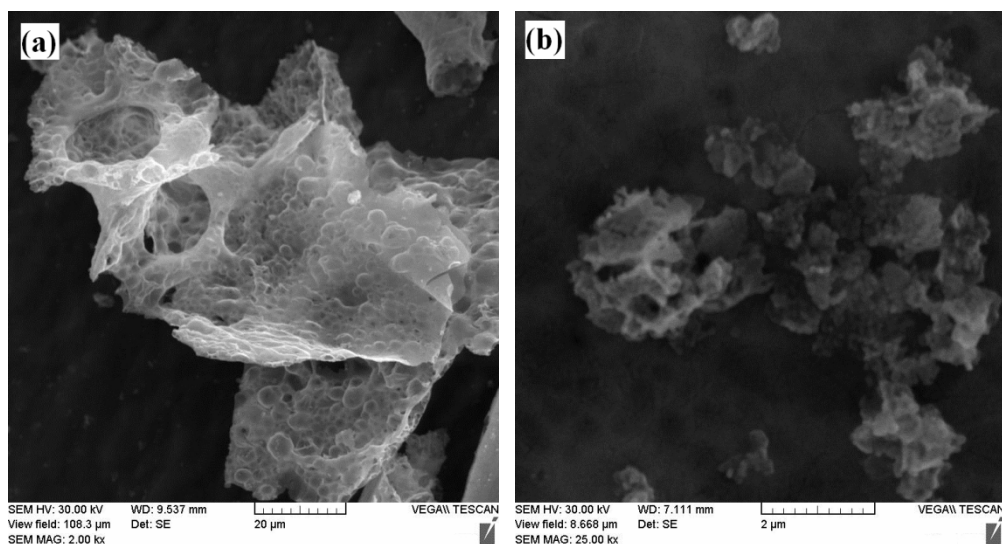
FWHM	میانگین اندازه بلورک (nm)	کد نمونه
۰/۲۶۷	۳۰	CF_0
۰/۳۱۶	۲۹	CF_2
۰/۲۸۸	۲۸	PF_0
۰/۵۰۹	۱۶	PF_2

در شکل ۳ منحنی تغییرات حرارتی (DTA-TG-DDTA) پیش ماده‌ی PF_0 تهیه شده به روش پچینی نشان داده شده است. یک پیک کوچک گرماگیر تقریباً در دمای $110^\circ C$ در منحنی DTA همراه با کاهش وزن اندک در منحنی TG که تقریباً از دمای $45^\circ C$ به آرامی شروع شده، مشاهده می‌شود که می‌تواند به خروج آب (حلال) و آب جذب شده بر روی سطح ماده نسبت داده شود. کاهش وزن ناگهانی در نزدیکی $143^\circ C$ شروع شده، در $198^\circ C$ به بیشینه مقدار می‌رسد و در $226^\circ C$ کامل می‌شود. متناظر با آن در این محدوده یک پیک شدید گرمازا در $208^\circ C$ در منحنی DTA مشاهده می‌شود. تغییرات در این محدوده را می‌توان به تبخیر و یا تجزیه‌ی اسید سیتریک تا $200^\circ C$ مربوط دانست. تجزیه‌ی اتیلن گلیکل و نیترات‌ها به کربنات سبب کاهش وزن بعدی در محدوده‌ی $250-400^\circ C$ شده است. گرمایش بیش‌تر منجر به کاهش وزن با شیب کم‌تر نسبت به مراحل قبلی در محدوده دمایی $400-650^\circ C$ شده است. تجزیه‌ی کربنات‌ها در بالاتر از دمای $400^\circ C$ ، تشکیل اکسید لانتانیم اعوجاج دار و اکسید آهن در محدوده‌ی $395-491^\circ C$ از جمله دلایل تغییرات وزنی در منحنی TG است. در ادامه در منحنی DTA، یک پیک گرمازای کوچک در دمای $669^\circ C$ همراه با کاهش وزنی به میزان ۲۷٪ در منحنی TG مشاهده می‌شود. این امر نشان دهنده‌ی آرایش مجدد اکسیدهای آهن و لانتانیم و تشکیل پروسکایت $LaFeO_3$ است. در بالاتر از دمای $780^\circ C$ ، تغییرات وزنی اندک است. این در حالی است که یک پیک پهن گرمازا در حدود $850^\circ C$ در منحنی DTA قابل مشاهده است که تجزیه‌ی تدریجی و آهسته‌ی ترکیبات حاوی کربن باقیمانده می‌تواند دلیل این امر باشد. کاهش وزن نهایی پس از آنالیز حرارتی تقریباً ۷۵/۴٪ به دست آمد.



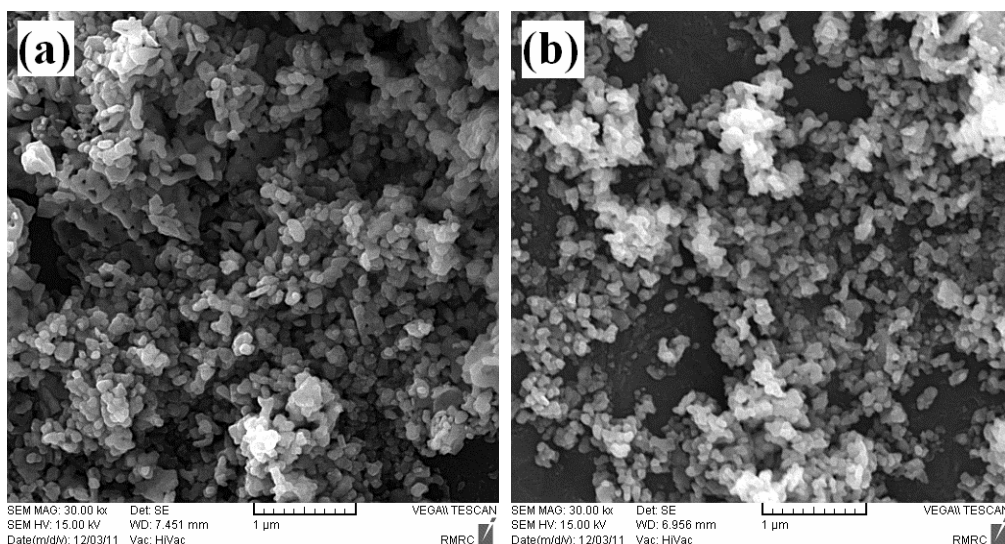
شکل ۳- منحنی DTA-TG-DDTA مربوط به نمونه‌ی PF_0

در شکل ۴ تصاویر SEM نمونه‌های CF_0 (a) و CF_2 (b) کلسینه شده در دمای $700^\circ C$ نشان داده شده است. تصاویر نشان دهنده‌ی محصول متخلخل و ریز دانه بدون وجود لبه‌های نوک تیز در ذرات و آگلومره‌ی شدید ذرات بسیار ریزدانه است. مجموع این ویژگی‌ها، سبب اهمیت این مواد در کاربردهای کاتالیستی می‌شود.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های (a) CF_0 و (b) CF_2 کلسینه شده در دمای $700^\circ C$

در شکل ۵ تصاویر SEM نمونه‌های (a) PF_0 و (b) PF_2 نشان داده شده است. تصاویر نشان دهنده توزیع اندازه ذرات تقریباً یکنواخت در تمامی جهات و به صورت تقریباً کروی است. به دلیل وجود ذرات در ابعاد نانو، آگلومره شدن ذرات مشاهده می‌شود. میانگین اندازه ذرات به ترتیب $76/76$ و $75/67$ نانومتر است.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های (a) PF_0 و (b) PF_2 کلسینه شده در دمای $750^\circ C$

۴- نتیجه گیری

با استفاده از روش‌های سل-ژل سیتراتی و پچینی، نانو پودرهای پروسکایتی $LaCo_yFe_{1-y}O_3$ ($y = 0, 0/2$) با به کارگیری پیش ماده‌های نیتراتی به ترتیب در دماهای $700^\circ C$ و $750^\circ C$ در مدت زمان ۴ ساعت به طور موفقیت آمیزی سنتز شد. عرض پیک در نصف شدت بیشینه در هر دو روش با افزودن کبالت کاهش و میانگین اندازه‌ی بلورک برای نمونه‌های سیتراتی (CF_0 و CF_2) به ترتیب ۳۰ و ۲۹ نانومتر و برای نمونه‌های پچینی (PF_0 و PF_2) ۲۸ و ۱۶ نانومتر به دست آمد. عرض پیک در نصف شدت بیشینه در روش پچینی برای نمونه‌های مشابه بیش تر و میانگین اندازه بلورک کمتر از روش سیتراتی به دست آمد. در مقایسه‌ی دو روش سیتراتی و پچینی، روش پچینی به عنوان روش بهینه در تهیه‌ی نانو پودرهای پروسکایتی ($y = 0, 0/2$) $LaCo_yFe_{1-y}O_3$ شناخته شد.

1. Ishihara T., 2009, Perovskite oxide for solid oxide fuel cells, Springer, Chapter1, p1-15.
2. Shabbir, G., Qureshi, A. H., Saeed, K., 2006, Nano-crystalline LaFeO₃ powders synthesized by the citrate-gel method, Materials Letters 60, 3706–3709.
3. Song, P., Qin, H., Zhang, L., An, K., Lin, Z., Hu, J., Jiang, M., 2005, the structure, electrical and ethanol-sensing properties of La_{1-x}Pb_xFeO₃ perovskite ceramics with x≤0.3, Sensors and Actuators B, 104, 312–316.
۴. باغشاهی سعید، نجم آبادی سورنا، ۱۳۸۶، درآمدی بر سرامیک‌ها (ساختار و خواص)، زبان امروز، ص ۳۷۱.
5. Bellakki, M. B., Manivannan, V., McCurdy, P., Kohli, S., 2009, Synthesis and Measurement of Structural and Magnetic Properties of La_{1-x}NaxFeO₃ (0.0≤x≤0.3), J. Rare earths, Vol. 27, No.5, p.691.
6. Chaudhari, G. N., Jagtap, S. V., Gedam, N. N., Pawar, M. J., Sangawar, V. S., 2009, Sol-gel synthesized semiconducting LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃-based powder for thick film NH₃ gas sensor, Talanta, 78, 1136–1140.
7. Ngamou P. H. T., Bahlawane, N., 2009, Chemical vapor deposition and electric characterization of perovskite oxides LaMO₃ (M = Co, Fe, Cr and Mn) thin films, Journal of Solid State Chemistry, 182, 849–854.
8. Jagtap, S. V., Kadu, A. V., Sangawar, V. S., Manorama, S. V., Chaudhari, G. N., 2008, H₂S sensing characteristics of La_{0.7}Pb_{0.3}Fe_{0.4}Ni_{0.6}O₃ based Nano crystalline thick film gas sensor, Sensors and Actuators B, 131, 290–294.
9. Daungdaw, S., 2009, preparation Of LaCoO₃ Perovskite for CO gas sensor, M.Sc. Thesis, Kasetsart university.
10. Kingsley, J. J., Pederson, L. R., 1993, Combustion synthesis of perovskite LnCrO₃ powders using ammonium dichromate, Materials Letters, Vol. 18, 89–96.
11. Kondakindi, R. R., 2012, Effect of glycin concentration on the properties of LaCoO₃ perovskite prepared by glycine- nitrate process. Indian J Chem 51A:931-936.
12. Itagaki, Y., Mori, Y., Hosoya, H., Aono, Y., Sadaoka, 2007, O₃ and NO₂ sensing properties of SmFe_{1-x}CoxO₃ perovskite oxides, Sensors and Actuators B 122. 315–320.
13. Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., O'Connor, C. J., 2004, Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, Chem. Rev., 104(9), 389-394.
14. Rahaman, M. N. 2003, Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker, Inc., 2nd Edition p248-281.
15. Brinker, C. J., Scherer, G. W., 1990, Sol-gel science, Academic press, INC.
16. Qiu, Sh., Fan, H., Zheng, X., 2007, Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ powders synthesized by pechini method: effect of molecular weight of polyester on the phase and morphology, J. Sol-Gel Science Thechnology, 42, 21-26.
17. Zhang, H., Fu, X., Niu, Sh., Sun, G., Xin, Q., 2007, Photoluminescence of nanocrystalline YVT prepared by a modified pechini method, J. Materials Letters, 61, 308-311.
18. Sakka S., 2005, Hand book of Sol-Gel science and technology processing, characterization and application, vol 1, Kluwer Academic Publishers, chapter3, p.58.
19. Ge X, Liu Y, Liu X (2001) Preparation and gas-sensitive properties of LaFe_{1-y}CoyO₃ semiconducting materials. Sens Actuators B 79:171-174.
20. Feng C, Ruan Sh, Li J, Zou B, Luo J, Chen W (2011) Ethanol sensing properties of LaCoxFe_{1-x}O₃ nanoparticles: Effects of calcination temperature, Co-Doping, and carbon nanotube-treatment, Sens Actors B 155:232-238.