

سنتز و بررسی خواص نانوذرات پروسکایت LaMnO₃ به روش حالت جامد

صاحبعلی منافی*^۱، مریم رضایی کلج^۱، صدیقه جوقة دوست^۱ و ایمان فرح بخش^۲

۱- دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

۲- گروه مهندسی مکانیک، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۴/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۶/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۸/۱۰

چکیده

منگنات لانتانیم (LaMnO₃) از جمله ساختارهای پروسکایتی است که ویژگی‌های الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیستی از خود نشان می‌دهد. در این پژوهش نانوپودر LaMnO₃ به روش حالت جامد سنتز و در دماهای مختلف ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ °C کلسینه شد. پودرهای حاصل با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مشخصه‌یابی شدند. الگوی پراش X نشان داد که تشکیل LaMnO₃ خالص نیاز به اعمال دمای بیشتر یعنی ۹۰۰ °C دارد. نتایج FTIR تشکیل ساختار پروسکایتی را تایید نمود. تصاویر حاصل از FE-SEM، نشان داد که مورفولوژی ذرات با افزایش دما تغییر نموده و مقدار نانوذرات در دمای پایین بیشتر و آگلومره شدن ذرات با افزایش دمای کلسینه شدن بدلیل رشد کریستال‌ها زیاد می‌شود. همچنین، نتایج EDX حضور عناصر لانتانیم و منگنز را در پودرهای کلسینه شده در دماهای مختلف تایید می‌نماید.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، پروسکایت، سنتز حالت جامد، منگنات لانتانیم، کلسینه شدن.

۱- مقدمه

اکسیدهای مضاعف دیگر با شبکه‌های ABO₃ که در آن یون‌های اکسید دارای آرایش انباشته هگزاگونالی بوده و عدد کئوردیناسیون برای هر دو کاتیون برابر ۶ می‌باشد را ایلمنیت می‌نامند.

منگنات لانتانیم دارای ساختار بلوری پروسکایت است (شکل ۱). پروسکایت LaMnO₃ یک ماده دی‌الکتریک مهم می‌باشد و بدلیل داشتن ترکیبی از خواص مغناطیسی و الکترونیکی غیر معمول، توجه دانشمندان مواد و فیزیک را به

اکسیدهای متشکل از دو کاتیون فلزی مختلف با شبکه‌های ABO₃، دارای ساختمان پروسکایت می‌باشند و نام آنها از کانی کلسیم تیتانات (CaTiO₃) گرفته شده است. این ترکیب اولین بار در سال ۱۸۳۹ توسط یک معدن‌شناس به نام رز گوستاو کشف و به یاد دانشمند شهیر روسی کنت لو الکسیویچ ون پرونسکی به این نام، نامگذاری گردید [۱].

* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، دانشکده فنی و مهندسی

تلفن: ۰۲۳-۲۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۲۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: a_manafi@iau-shahrood.ac.ir

می‌شود و ساختار ارتورومبیک با گروه فضایی Pnma پیدا می‌کند، در ساختار مکعبی پروسکایت، می‌توان با ایجاد تغییر مکان و جابجایی برخی یون‌ها به ساختار رومبوهدرال، تراگونال و یا اورتورومبیک رسید [۸].

استفاده از روش حالت جامد، یکی از روش‌های مرسوم در سنتز پودرهای پروسکایت محسوب می‌شود. کنترل دما در طی واکنش حالت جامد مساله اصلی در دستیابی به همگنی در استوکیومتری، اندازه دانه، تخلخل و خلوص می‌باشد. همچنین، این روش بسیار مقرون به صرفه است و توانایی تولید محصول با ویژگی‌های خاص (سطح ویژه بزرگ در نسبت حجمی، توزیع اندازه ذره کوچک و غیره) در دماهای نسبتاً پایین را دارد.

در این تحقیق با استفاده از روش حالت جامد، پودر LaMnO_3 سنتز گردید. روش‌های دیگر برای تهیه این ماده مانند روش‌های شیمیایی سل-ژل [۹-۱۱]، احتراقی محلول [۱۲]، هم‌رسوبی [۱۳، ۱۴]، سونوشیمی [۱۵] و روش هیدروترمال [۱۶] می‌باشند.

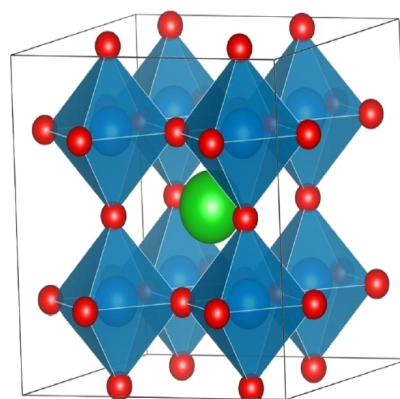
روش دیگر، بالمیل انرژی بالا است که برای پیشرفت سنتز مکانیکی نانو ساختارهای منگناتی مانند $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ به وسیله فعال‌سازی مکانیکی ترکیبات کلرایدی و اکسیدی، نتایج عالی نشان داده است [۱۷-۱۹]. ژانگ و همکارانش پروسکایت‌های LaMnO_3 را در دمای اتاق با آسیاکاری مخلوطی از پودرهای Mn_2O_3 و La_2O_3 با استفاده از آسیاب سیاره‌ای سنتز نمودند [۲۰]. روش‌های دیگر مانند سنتز حالت جامد جدید با استفاده از سنتز با جرقه پلاسما نیز برای تهیه این نوع پودر استفاده شده است [۲۱].

لازم به ذکر است که انتخاب نوع فرآیند سنتز در ایجاد فاز خالص و ریزساختار مساعد در نمونه زینتر شده با خواص الکتریکی مطلوب موثر است. بسته به نوع روش فرآوری، مواد اولیه مورد استفاده متفاوت می‌باشد.

مواد نانو ساختاری خواص جدیدی مانند خواص مغناطیسی و مکانیکی بهبود یافته و نیز تاثیرات کوانتومی را ارائه می‌نمایند. هدف از این تحقیق ساخت و مشخصه‌یابی نانوذرات

خود جلب کرده است. از جمله این کاربردها در کاتد (سلول سوختی اکسید جامد) [۲] و مواد مقاوم مغناطیسی بسیار بزرگ [۳] می‌باشد.

اینگونه مواد سرمایه‌ی بدلیل هدایت یونی، خواص مغناطیسی، حرارتی، مکانیکی و غیره تنوع کاربردی زیادی دارند. هدایت یونی آنها بدلیل عیوب نقطه‌ای، به صورت جاهای خالی اکسیژن، در ساختار کریستالی شبکه پروسکایت می‌باشد. خواص فیزیکی نقطه ذوب بالایی در حدود 1880°C دارد که دانسیته آن $6/57\text{ g/cm}^3$ می‌باشد [۴]. همچنین بدلیل خواص دی الکتریک مطلوب آن به عنوان خازن پایدار حرارتی در صنعت الکترونیک و به عنوان سنسور رطوبتی کاربرد دارد [۵، ۶].



شکل ۱: شکل چندوجهی از ساختار پروسکایت مکعبی (ABO_3): اتم سبز مکان A (در مرکز شکل)، اتم‌های آبی B در وسط هشت وجهی (اتم‌هایی در مرکز وجوه و اضلاع قرار دارند و در اینجا به وضوح نشان داده نشده‌اند) و اکسیژن‌ها قرمز رنگ هستند (در گوشه‌های هشت وجهی) [۷].

در ترکیبات $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ (D عنصری قلیایی خاکی است) که پروسکایت LaMnO_3 ترکیب مادر آنها است. تغییرات بسیار عظیم و غیرعادی در حضور میدان مغناطیسی خارجی، در رسانایی گرمایی و الکتریکی به وجود می‌آید که ناشی از انتقال فلز-عایق ساختار آنهاست.

سرامیک LaMnO_3 در دماهای نسبتاً بالا یعنی بیشتر از 250°C دارای ساختار پروسکایت مکعبی با گروه فضایی $\text{Pm}3\text{m}$ ولی در دمای اتاق از شکل پروسکایت ایده‌آل خارج

داده شد. سرعت گرم کردن نمونه‌ها $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بود. پس از پخت، ابعاد نمونه‌ها مجدداً اندازه‌گیری و سپس بررسی فازی انجام شد. برای بررسی فازی پودرها، از دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتوی X (XRD)، شرکت فیلیپس مدل PW 1800 با تابش $\text{Cu-K}\alpha$ با طول موج 1.54 \AA و تحت ولتاژ 30 kV و جریان 25 mA استفاده شد. شناسایی فازها از روی PDF کارت مربوط به هر فاز و با استفاده از نرم‌افزار X'pert Highscore Plus صورت گرفت.

بررسی مورفولوژی با کمک تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد. طیف IR نمونه‌ها بین $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ توسط دستگاه طیف‌سنج Thermo Nicolet مدل Nexus 870 ساخت کشور آمریکا و با رزولوشن 1 cm^{-1} در دمای محیط انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

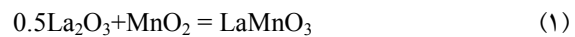
آنالیز فازی به روش پراش اشعه ایکس با هدف بررسی تشکیل ساختار پروسکایتی انجام شد. شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پیک‌های ضعیفی از فاز LaMnO_3 به همراه فازهای ثانویه از قبیل Mn_2O_3 ، MnO_2 و La_2O_3 در دمای 700°C تشکیل شده‌اند. بنابراین تکمیل تشکیل فاز LaMnO_3 نیاز به اعمال دمای بیشتر است. با افزایش دما در 800°C ، ساختار LaMnO_3 شکل گرفته که با افزایش بیشتر دما در 900°C ، تشکیل این فاز تکمیل شده و پیک‌ها تیزتر شده که نشان‌دهنده افزایش بلوریت این فاز می‌باشد. همچنین، فاز ثانویه Mn_3O_4 در این دما از بین می‌رود و تنها فاز موجود منگنات لانتانیم می‌باشد.

یکی از مهمترین عواملی که هم بر خلوص ذره و هم اندازه ذره موثر است دمای کلسیناسیون می‌باشد. با مقایسه پیک‌های XRD در دماهای متفاوت مشخص می‌شود که با افزایش دمای کلسیناسیون شدت پراش‌ها افزایش پیدا می‌کند

پروسکایت منگنات لانتانیم (LaMnO_3) با استفاده از روش حالت جامد می‌باشد. این روش نسبت به روش‌های دیگر ساده‌تر است و با تغییر پارامترهایی مانند نوع آسیا، زمان، فضای آسیاکاری و نیز گلوله به پودر می‌توان اندازه ذرات و ساختار پودر حاصل را تغییر داد.

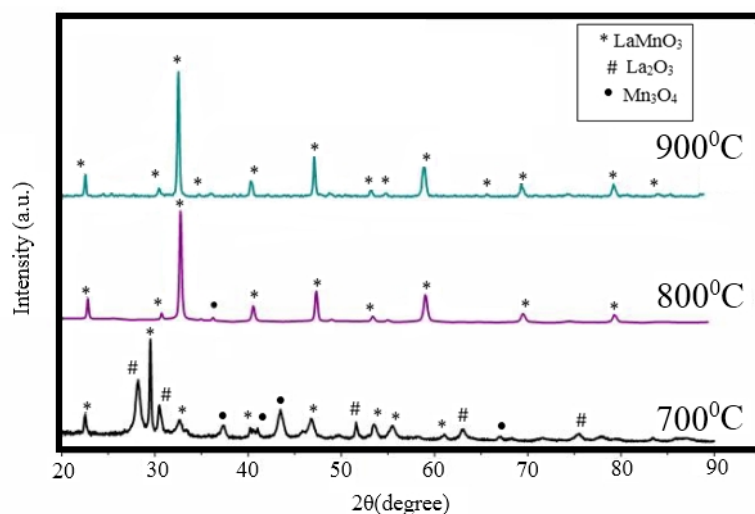
۲- فعالیت‌های تجربی

برای بررسی تشکیل پروسکایت منگنات لانتانیم از روش سنتز حالت جامد، از اکسید منگنات و اکسید لانتانیم محصول شرکت Merck استفاده شد. این مواد بر اساس موازنه واکنش شیمیایی (۱) مخلوط شدند:

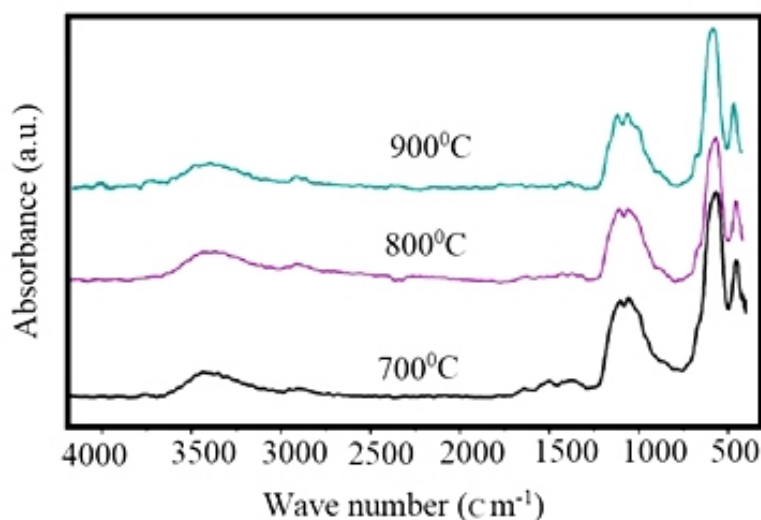


روش کار به این صورت می‌باشد که اکسیدها (قبل از توزین) برای از دست دادن رطوبت، در دمای 110°C به مدت ۲ h قرار گرفتند. سپس توزین آنها با استفاده از ترازوی دیجیتالی (با دقت 0.001 گرم) انجام شد. برای شکستن آگلومره‌ها و ذرات درشت و همچنین همگن کردن پودرهای اولیه، عمل آسیاکاری انجام شد. پودرهای مورد نظر هر فرمولاسیون مطابق با واکنش ذکر شده در فست میل حاوی گلوله‌های آلومینایی به مدت ۲۰ min مخلوط شد.

سپس محلول آب و چسب PVA (در 100 g آب، 5 g چسب اضافه کرده و روی هیتز به مدت یک ساعت هم زده تا به صورت ژله ای شود) به میزان ۷ درصد وزنی به آن افزوده شد و با هاون عقیق به مدت ۱۰ min به خوبی ساییده شد. مخلوط فوق به مدت ۲۴ h در کیسه‌های نایلونی قرار داده تا ایج شود. سپس مواد توسط پرس ایزواستاتیک تک محوره با فشار 30 MPa به صورت قرص‌هایی با ابعاد حدود 1 cm شکل داده شد. پس از خشک کردن نمونه‌ها در 110°C به مدت ۲۴ ساعت ابعاد نمونه اندازه‌گیری و سپس نمونه‌ها در کوره الکتریکی در اتمسفر هوای معمولی در دماهای ماکزیمم 700 ، 800 و 900°C به مدت ۵ h قرار



شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس پودر LaMnO_3 کلسینه شده در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ °C.



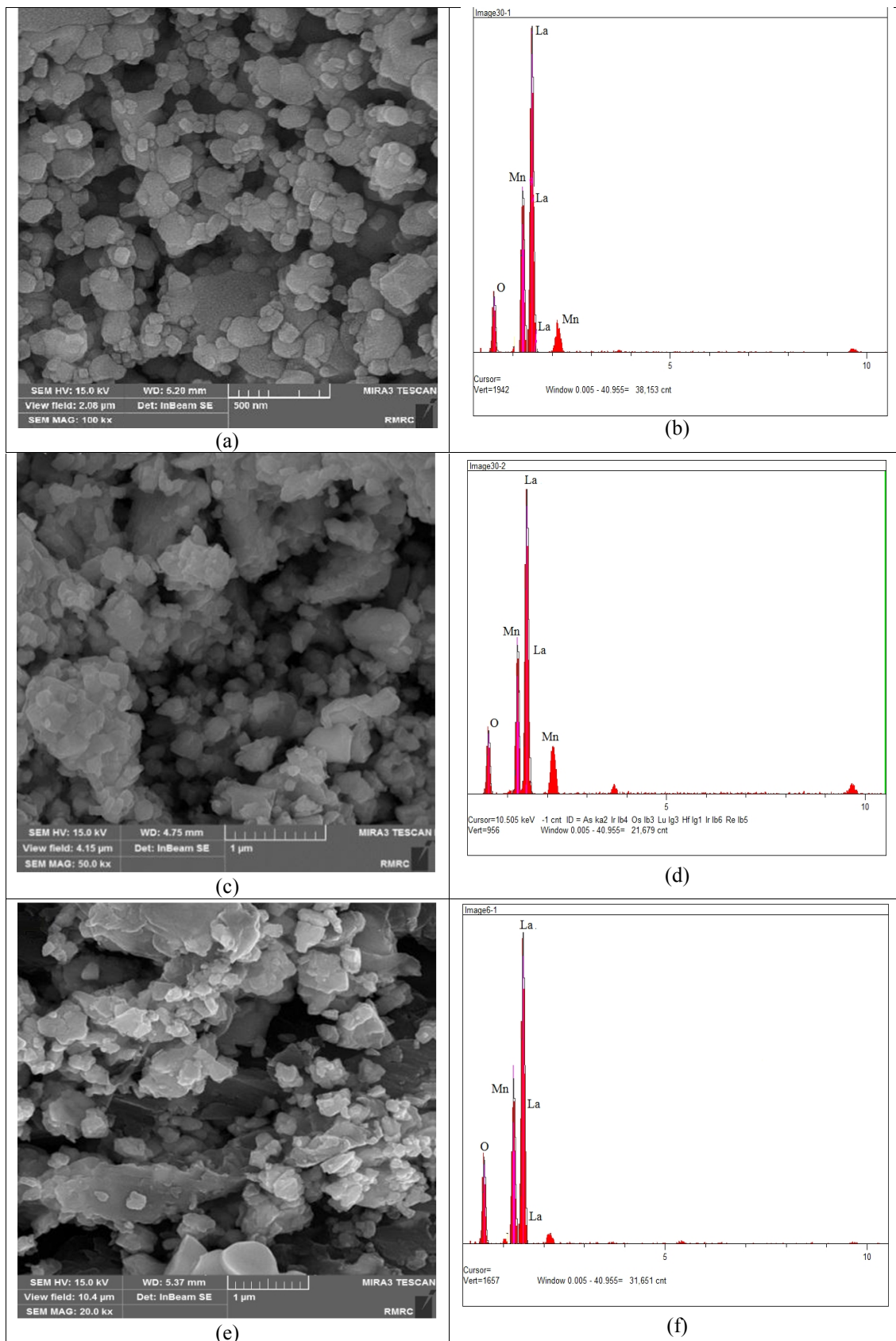
شکل ۳: طیف سنجی FTIR پودر LaMnO_3 کلسینه شده در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ °C.

از روش سنتز جرقه پلاسما پودر منگنات لانتانیم را سنتز نمودند [۲۱]. این محققین نیز در دمای ۹۰۰ °C موفق به سنتز این ماده به صورت خالص شدند. در مقایسه روش سنتز مورد استفاده در این تحقیق و روش سونوشیمی دمای کلسینه کردن بسیار کمتر بوده و منگنات لانتانیم خالص در دمای ۷۰۰ °C ایجاد شده است [۱۵].

شکل ۳ طیف‌های FTIR پودر منگنات لانتانیم در گستره عدد

و پراش‌های ناخالصی کوچکتر می‌شوند و بالاخره این ناخالصی‌ها در دمای ۹۰۰ °C ناپدید می‌گردند. با توجه به نتایج حاصل می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که به دست آوردن یک ترکیب تک‌فازی به دمای کلسیناسیون وابسته است و با افزایش دما فاز کریستالی LaMnO_3 دارای خلوص بیشتری می‌شود.

رگایک و همکارانش از روش حالت جامد سریع با استفاده



شکل ۴: تصاویر FE-SEM و EDX از پودر LaMnO₃ کلسینه شده در دماهای (a,b) ۷۰۰، (c,d) ۸۰۰ و (e,f) ۹۰۰ °C.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوذرات LaMnO_3 با موفقیت با استفاده از واکنش حالت جامد سنتز و در دماهای مختلف ۷۰۰، ۸۰۰ و 900°C کلسینه شدند. نتایج نشان داد که افزایش دما تاثیر مستقیم بر خلوص فازی نانوذرات دارد به طوری که در دمای 900°C تنها فاز خالص اکسید منگنات لانتانیم وجود دارد. همچنین، با افزایش دمای کلسینه شدن اندازه آگلومره شدن بدلیل افزایش اندازه کریستال ها زیاد می شود به طوری که ذراتی در محدوده ۹۰-۱۰۰ nm بیشتر در دمای 700°C مشاهده می شود. همچنین، رشد کریستال ها باعث شده که در دماهای بالاتر ذرات از حالت کروی خارج گردند. در مقایسه روش سنتز حالت جامد برای پودر منگنات لانتانیم با روش های شیمیایی مانند سل-ژل و سونوشیمی، دمای مورد نیاز برای سنتز در روش های شیمیایی کمتر می باشد ولی اندازه ذرات کوچکتر و همگن تر هستند. با این وجود ساده تر بودن روش حالت جامد و حجم بیشتر محصول باعث می شود که بتوان از آن برای تولید تجاری استفاده نمود.

مراجع

- [1] G. Rose, *Annalen der Physik*, **48**, 1839, 558.
- [2] N.Q. Minh, *Journal of the American Ceramic Society*, **76**, 1993, 563.
- [3] K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, H.G. Schmidt, E. Sreinbeiss, *Applied Physics Letters*, **73**, 1998, 2506.
- [4] N.Q. Minh, T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier, The Netherlands, 1995.
- [5] A. Tripathy, S. Pramanik, A. Manna, S. Bhuyan, N. Farhana Azrin Shah, Z. Radzi, N. Azuan Abu Osman, *Sensors*, **16**, 2016, 1135.
- [6] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Applied Catalysis A: General*, **245**, 2003, 231.
- [7] E. Olsson, X. Aparicio-Angles, N.H. de-Leeuw, *The Journal of Chemical Physics*, **145**, 2016, 14703.
- [8] P. Norby, I.G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, N.H. Andersen, *Journal of Solid State Chemistry*, **119**, 1995, 191.
- [9] S.M. Zhou, S.Y. Zhao, L.F. He, Y. Guo, L. Shi, *Materials Chemistry and Physics*, **120**, 2010, 75.
- [10] M. Shaterian, M. Enhessari, D. Rabbani, M. Asghari, M. Salavati-Niasari, *Applied Surface Science*, **318**, 2014, 213.
- [11] M. Gandon, C. Laberty, F. Ansart, P. Stevens, A. Ronsset, *Solid State Sciences*, **4**, 2002, 125.
- [12] K.P. Shinde, N.G. Deshpande, T. Eom, Y.P. Lee, S.H. Pawar, *Materials Science and Engineering B*, **167**, 2010, 202.
- [13] V. Uskokovic, M. Drogenik, *Materials and Design*, **18**, 2007, 667.
- [14] S. Jafari-Nejad, H. Abolghasemi, M.A. Moosavian, A. Golzary, M.G. Maragheh, *Journal of Supercritical Fluids*, **52**, 2010, 292.

موجی $400-4000\text{ cm}^{-1}$ را نشان می دهد. قله های مشاهده شده در حدود 3400 cm^{-1} مربوط به مد کششی O-H مولکول های آب می باشد که به سرعت بوسیله KBr جذب می شود [۲۲]. طیف مربوط به دو قله جذبی در حدود ۵۹۴ و 486 cm^{-1} می تواند مربوط به نوسانات کششی پیوندهای فلز-اکسیژن (M-O) در ساختار پروسکایت باشد که در این جا La، Mn و M می باشد. قله جذبی اول در محدوده عدد موج 400 cm^{-1} مربوط به La-O و دوم در محدوده عدد موج 600 cm^{-1} مربوط به Mn-O است.

مورفولوژی و اندازه ذرات نمونه های پروسکایت کلسینه شده در دماهای مختلف با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴).

همانطور که مشاهده می شود، با افزایش دمای کلسینه شدن، آگلومره شدن ذرات بیشتر شده است. رشد کریستال ها با افزایش دمای کلسیناسیون بیشتر می شود که می توان آن را به افزایش کریستال های آگلومره نسبت داد [۲۳]. در دمای 700°C (شکل ۴a)، ذرات کروی هستند که با افزایش دما و آگلومره شدن از حالت کروی خارج شده و به شکل بلورهای ریز در آمدند. اندازه گیری دقیق ذرات با استفاده از این تصاویر مشکل می باشد. همانطور که مشاهده می شود، ذرات بیشتری در دمای 700°C ، در محدوده نانومتری (حدود ۱۰۰ nm) قرار دارند و توزیع اندازه ذرات یکنواخت تر می باشد.

در مقایسه این روش، با روش سل-ژل [۱۰] و سونوشیمی [۱۴]، دمای مورد نیاز برای سنتز در این روش ها پایین تر و اندازه ذرات کوچکتر و همگن تر می باشند. ولی سرعت سنتز در روش سنتز حالت جامد نسبت به روش سل-ژل بیشتر است. به علاوه، روش سنتز حالت جامد ساده تر می باشد. همچنین تصاویر EDX نشان از حضور عناصر لانتانیم و منگنز در پودر کلسینه شده در دماهای مختلف دارد. نسبت مولی لانتانیم به منگنز در منگنات لانتانیم در نمونه ها ۱:۱ است.

- [20] Q. Zhang, F. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, **297**, 2000, 99.
- [21] Y. Regaieg, G. Delaizir, F. Herbst, L. Sicard, J. Monnier, D. Montero, B. Villeroy, S. Ammar-Merah, A. Cheikhrouhou, C. Godart, M. Kouba, *Materials Letters*, **80**, 2012, 195.
- [22] B. Pawelec, L.M. Gandia, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B*, **92**, 2009, 445.
- [23] A. Gaber, M.A. Abdel-Rahim, A.Y. Abdel-Latif, M.N. Abdel-Salam, *International Journal of Electrochemical Science*, **9**, 2014, 81.
- [15] N. Das, D. Bhattacharya, A. Sen, H.S. Maiti, *Ceramics International*, **35**, 2009, 21.
- [16] C. Ciaravino, R. Lyonnet, J.P. Scharff, B. Durand, J.P. Delume, *High Temperature Material Processes*, **3**, 1999, 269.
- [17] M. Muroi, R. Street, P.G. McCormick, *Journal of Solid State Chemistry*, **152**, 2000, 503.
- [18] A.M. Bolarin, F. Sanchez, A. Ponce, E.E. Martinez, *Materials Science and Engineering A*, **454**, 2007, 69.
- [19] A.M. Bolarin, F. Sanchez, S. Palomares, J.A. Aguilar, G. Torres, *Journal of Alloys and Compounds*, **436**, 2007, 335.