

## بکارگیری روش سل-ژل پلیمری در تهیه نانوساختارهای

### پروسکایتی $\text{LaNiO}_3$ و $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$

فرزانه عزیزی<sup>۱\*</sup>، کاوه ارزانی<sup>۱</sup>، مرتضی تمیزی فر<sup>۲</sup>، سعید باغشاهی<sup>۳</sup> و ارسیا خانفکر<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران

۲- دانشکده مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

۳- دانشکده مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی، قزوین

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۰۶/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۰۹/۰۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۲/۰۲

#### چکیده

نانوساختارهای پروسکایتی  $\text{LaNiO}_3$  و  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  از طریق روش سل-ژل پلیمری و با بکارگیری نیترات‌ها، اسید سیتریک و اتیلن گلیکول به عنوان پیش ماده بدست آمدند. تجزیه حرارتی نانوپودرهای حاصله با استفاده از آزمایش آنالیز حرارتی افتراقی و توزین حرارتی انجام گرفت. فازهای موجود در آن با کمک پراش اشعه ایکس و خواص ریزساختاری آن توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. تشخیص و بررسی مورفولوژی پودر و همچنین اندازه ذرات آنها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری انجام گرفت. تشخیص نیمه رسانایی نوع الکترون (n) و حفره (p) نمونه‌ها، با استفاده از روش استاندارد چهار نقطه‌ای بدست آمد. نتایج بررسی پودر نشان می‌دهد که پیش ماده تا دمای  $750^\circ\text{C}$  کاملاً تجزیه شده است و ساختارهای پروسکایتی با فرمول عمومی  $\text{ABO}_3$  و اندازه ذرات نانو به طور کامل تشکیل شده است و همچنین حضور نیکل مانع رشد دانه در سیستم شده است. اندازه ذرات نیز با جایگزینی آهن افزایش یافته است. ساختار تشخیص داده شده برای  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  رمبوهدرال و نیمه رسانایی آن نیز از نوع حفره (p) است که مشابه ساختار  $\text{LaNiO}_3$  می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پروسکایت، سل-ژل پلیمری، نیکل، نانوساختار.

#### ۱- مقدمه

هر دو فعال باشند، خواص قابل توجهی ملاحظه می‌شود، زیرا هر یک از دو جزء در مراحل متفاوت واکنش شرکت می‌کنند [۴،۵]. ساختار  $\text{LaNiO}_3$  به عنوان یک عضو فعال از خانواده پروسکایت‌ها، کاربردهای بسیاری از جمله پیل سوختی [۶]، فروالکترونیک، فیلم نازک رسانا، فتوکاتالیست [۷]، کاتالیست [۸]، حسگر [۹] و الکتروود [۱۰] دارد. به منظور بدست آوردن مواد حسگر گازی کاربردی و ارزشمند، محققان در زمینه حسگر و کاتالیست دریافتند که جایگزینی آهن توسط نیکل نه تنها هدایت و پاسخ حسگری را زیاد می‌کند بلکه، پایداری حرارتی  $\text{LaNiO}_3$  را

اکسیدهای پروسکایتی با فرمول عمومی  $\text{ABO}_3$ ، (A یک قلیایی، قلیایی خاکی و یا فلز لانتانیدی با عدد همسایگی ۱۲ و B یک فلز انتقالی با عدد همسایگی ۶ است) به دلیل خواص ذاتی جذابشان مورد بررسی‌های فراوانی قرار گرفته‌اند [۱-۳]. جانشینی جزئی  $B'$  در مکان B باعث ایجاد نقایصی از جمله کمبود اکسیژن در سطح می‌گردد و خواص کاتالیستی و حسگری را تحت تاثیر قرار می‌دهد. چنانچه دو جزء به طور همزمان در مکان B وارد شوند و

\* عهده‌دار مکاتبات: فرزانه عزیزی

جدول ۱: برخی از روش‌های تولید  $\text{LaNiO}_3$ .

روش تهیه	ماده مورد تحقیق	محقق
میکرو امولسیون معکوس	$\text{LaNiO}_3$	آمان و همکاران [۲۱] (۲۰۱۱)
سنتز احتراقی محلول (نیترات مواد با سوربیتول)	$\text{LaBO}_3$ (B = Mn, Fe, Co)	ضیائی آزاد و همکاران [۲۲] (۲۰۱۱)
سنتز احتراقی (نیترات مواد با اوره)	$\text{LaNiO}_3$	سیلوا و همکاران [۲۳] (۲۰۱۱)
سنتز خود احتراقی با گلیسین	$\text{LaNiO}_3$	هوانگ و همکاران [۲۴] (۲۰۱۲)
سل-ژل با پلی وینیل الکل	$\text{LaNiO}_3$	سونگپراسیت و همکاران [۲] (۲۰۱۲)
سل ژل با اسید سیتریک	$\text{LaNiO}_3$	پرنیگز و همکاران [۲۵] (۲۰۱۲)

در این تحقیق با استفاده از روش سل-ژل پلیمری و بکارگیری اسید سیتریک و اتیلن گلیکول در کنار پیش ماده‌های نیتراتی، ساختارهای پروسکایتی  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  و  $\text{LaNiO}_3$  با اندازه ذرات در حد نانو تهیه شد. سپس ریزساختار و مورفولوژی ترکیبات بدست آمده مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

نانوپودرهای پروسکایتی  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  و  $\text{LaNiO}_3$  در این تحقیق با استفاده از روش سل-ژل پلیمری سنتز شدند. مقادیر استوکیومتری مواد اولیه از قبیل هگزهیدرات نیترات لانتانیم،  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، هگزهیدرات نیترات نیکل،  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، پلی هیدرات نیترات فریک،  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، و اسید سیتریک که همگی از محصولات شرکت مرک آلمان هستند، بعد از توزین، به ترتیب در آب دیونیزه حل شدند. نسبت مولی اسید سیتریک به مجموع کاتیون‌های فلزی، ۲:۱ و همچنین نسبت کاتیون فلزی موقعیت A به کاتیون فلزی

نیز افزایش می‌دهد [۱۱، ۱۲]. همچنین هدایت الکتریکی  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  به عنوان یک ترکیب بهینه، از هدایت الکتریکی  $\text{LaNiO}_3$  و  $\text{LaFeO}_3$  در دماهای بالا بیشتر است و در بالاتر از  $1000^\circ\text{C}$  تا حدودی رفتار فلزی نیز پیدا می‌کند [۱۳].  $\text{LaNiO}_3$  ساختاری پروسکایتی از نوع رمبوهدرال دارد و یک فلز پائولی پارامغناطیس، با هدایت الکتریکی بالا در دمای اتاق است که تقریباً در بالاتر از  $850^\circ\text{C}$  ناپایدار است [۱۴]. ترکیب مشابه آن یعنی  $\text{LaFeO}_3$  با ساختار پروسکایتی اورترومبیک یک عایق است. هر دو ماده خواص نیمه رسانای نوع p را در هوا از خود نشان می‌دهند، بطوریکه جذب اکسیژن هدایت این مواد را به دلیل افزایش غلظت حفرات، که مهمترین عامل حامل بار در نیمه رساناهای نوع p هستند، افزایش می‌دهد [۱۲]. به خوبی دریافت شده است که خصوصیات مواد به روش آماده‌سازی آنها وابسته است. علی‌رغم اینکه سنتز پودر  $\text{LaNiO}_3$  از طریق واکنش حالت جامد یک روش مرسوم است، اما دمای کلسیناسیون بالا موجب زینتر شدن و تجمع ذرات و در نهایت عدم دستیابی به خواص ویژه این ماده می‌شود. در حالیکه  $\text{LaNiO}_3$  تهیه شده به روش سل-ژل، به علت دمای نسبتاً پایین سنتز، نسبت سطح به حجم و خواصی همچون حساسیت گازی را در ماده افزایش می‌دهد [۷، ۹، ۱۵]. در روش سل-ژل پلیمری، یک هیدروکربوکسیلیک اسید مثل اسید سیتریک به همراه یک پلی هیدروکسیل الکل مانند اتیلن گلیکول و یون‌های فلزی وارد واکنش می‌گردند که منجر به تولید یک سل همگن می‌شود. از مزایای این روش، عدم نیاز به دمای کلسیناسیون بالا، اجازه کنترل دقیق استوکیومتری، قابلیت تولید مجدد، همگنی بالا، کنترل مورفولوژی خوب ذرات، تولید ذرات فعال با اندازه در حد نانو و کاهش زمان تولید می‌باشد. به علاوه در این روش، برخلاف روش سل-ژل سنتی، از آب به عنوان یک حلال استفاده می‌شود که مشکلات کنترل رطوبت را رفع نموده است [۱۶-۱۸]. اخیراً بررسی‌های چشمگیری جهت بهینه‌سازی تولید پودر  $\text{LaNiO}_3$  با توجه به کاربردهای این ماده بخصوص به عنوان مانع تشکیل کک در صنایعی از جمله تولید متان صورت گرفته است [۱۹، ۲۰]. فهرست تعدادی از این پژوهش‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

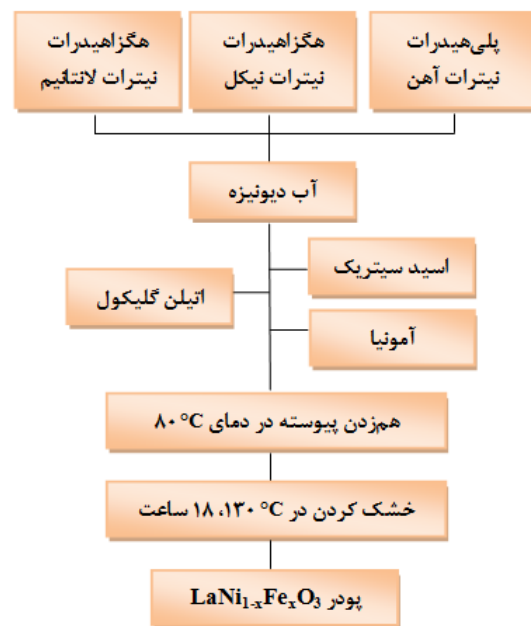
چهار نقطه‌ای (Four Point Prob) توسط دستگاه FPP 5000 USA، بدست آمد. میانگین اندازه کریستال توسط فرمول شرر،  $D=k\lambda/\beta\cos\theta$ ، محاسبه می‌شود، که  $D$ ، میانگین اندازه کریستال،  $K$ ، ثابت شرر و برابر با  $0.89$ ،  $\lambda$ ، طول موج اشعه  $X$  و برابر با  $0.1542 \text{ nm}$ ،  $\beta$  عرض پیک در نصف شدت ماکزیمم (FWHM) و  $\theta$  زاویه پراش است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج آنالیز حرارتی همزمان

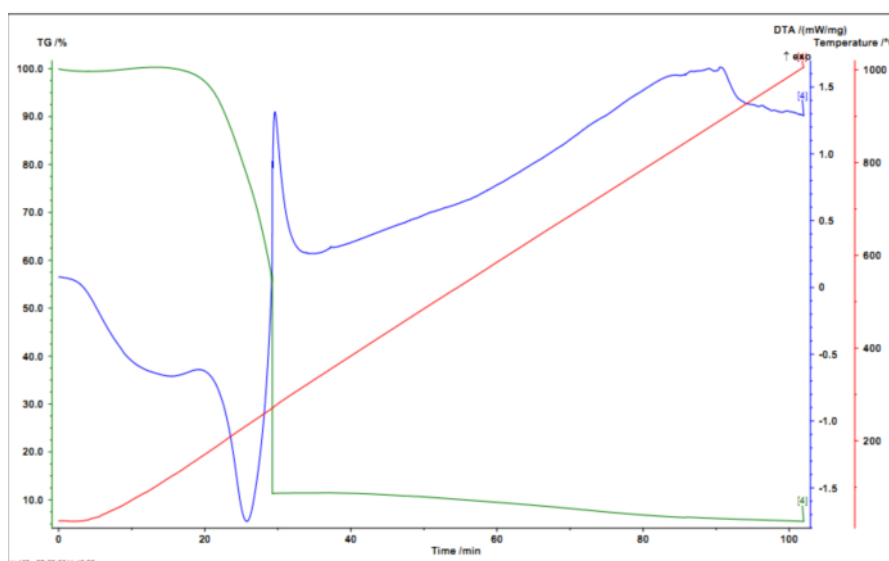
به منظور اطمینان از دما و زمان در نظر گرفته شده جهت سنتز پودرها، نمونه مرجع  $\text{LaNiO}_3$  تحت آنالیز حرارتی قرار گرفت. نتایج این آنالیز در شکل ۲ نشان داده شده است. تغییرات اولیه در نمودار DTA از حدود  $60$  تا  $160^\circ\text{C}$  می‌تواند مربوط به از بین رفتن رطوبت و آب بین ساختاری باشد که متناظر با کاهش وزنی آرام در نمودار TG نیز می‌باشد. این محدوده همراه با یک پیک گرماگیر کوچک و پهن در دمای حدود  $110^\circ\text{C}$  در منحنی DTA است. تحولات مجدد و ادامه کاهش وزن در منحنی TG با شیب بسیار تندی رخ می‌دهد که به ترتیب شامل دو پیک گرماگیر و گرمازا می‌باشد. پیک گرماگیر مشاهده شده در منحنی DTA در دمای  $235^\circ\text{C}$  می‌باشد که به گسسته شدن زنجیره‌های گروه‌های آلی نسبت داده می‌شود. تحول بعدی که به احتمال زیاد مربوط به تجزیه نیترات‌ها و تشکیل اکسیدهای اولیه پروسکایت‌ها است، دارای یک پیک گرمازای تیز در دمای  $280^\circ\text{C}$  می‌باشد. همچنین آغاز تشکیل ساختار پروسکایت  $\text{LaNiO}_3$  می‌تواند از این مرحله به بعد باشد که البته با یک پیک گرمازا در  $340^\circ\text{C}$  همراه است و بر این اساس کاهش وزن تا دمای  $930^\circ\text{C}$  در نمودار TG با شیب ملایمی ادامه می‌یابد. در دمای  $830^\circ\text{C}$  یک پیک گرمازای کوچک در منحنی DTA مشاهده می‌شود که می‌تواند به تجزیه پروسکایت  $\text{LaNiO}_3$  مربوط باشد. تغییرات مشاهده شده بعدی تا حدود  $880^\circ\text{C}$  در نمودار DTA به احتمال زیاد به دلیل نویز دستگاه می‌باشد. در دمای  $880^\circ\text{C}$  نمودار با یک گرمازای دیگری مواجه است که شاید به دلیل تجزیه

موقعیت B، ۱:۱ تعیین شد [۱۱]. اتیلن گلیکول به محلول مخلوط که در دمای  $80^\circ\text{C}$  بوسیله جریان مغناطیسی دائم در حال هم‌زدن بود برای بدست آمدن سل اضافه شد. هیچ رسوبی در طول پروسه گرمایش مشاهده نشد. سپس مخلوط حاصله در  $130^\circ\text{C}$  در شیشه ساعت خشک شد. ماده بدست آمده در کوره و در دمای  $750^\circ\text{C}$  برای ۴ ساعت کلسینه شد [۲۱،۲۶]. در نهایت پودر نرم سیاه رنگی حاصل شد که در هاون عقیق ساییده شد. فلوجارت مراحل سنتز پودرها در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: فلوجارت مراحل سنتز پودرهای  $\text{LaNiO}_3$  و  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ .

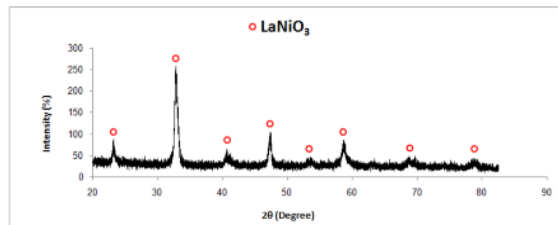
مقداری از ژل‌های خشک شده قبل از پخت تحت آنالیز حرارتی و توزین حرارتی (STA 409 PC LUX) با سرعت گرمایشی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  قرار گرفت تا از کافی بودن دما و زمان کلسیناسیون اطمینان حاصل شود. شناسایی فازهای موجود و بررسی ریزساختار پودرهای سنتز شده توسط دستگاه پراش اشعه ایکس ENDEAVOR مدل D4 با لامپ  $\text{CuK}\alpha$ ،  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$  و در محدوده  $2\theta < 20^\circ$ ، میکروسکوپ الکترونی روبشی (VegaII TeScan) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (Philips-EM-208) انجام گرفت. نوع n یا p (هدایت الکتریکی از طریق حفره یا الکترون) قرص‌های پرس شده از پودرها، در دمای  $24^\circ\text{C}$  و با استفاده از روش استاندارد



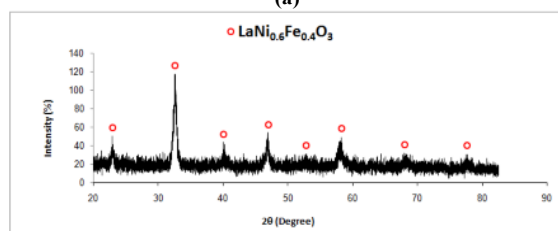
شکل ۲: منحنی‌های DTA-TGA مربوط به پودر  $\text{LaNiO}_3$ .

ترکیبات حاوی کربن باقیمانده در نمونه باشد. با توجه به نمودار و نتایج کسب شده از مقالات سال‌های اخیر دمای  $750^\circ\text{C}$  به عنوان دمای مناسب برای پخت نمونه‌ها در نظر گرفته شد.

ترکیبات حاوی کربن باقیمانده در نمونه باشد. با توجه به نمودار و نتایج کسب شده از مقالات سال‌های اخیر دمای  $750^\circ\text{C}$  به عنوان دمای مناسب برای پخت نمونه‌ها در نظر گرفته شد.



(a)



(b)

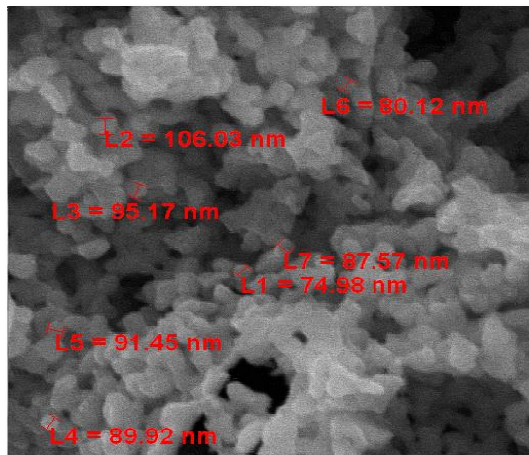
شکل ۳: تصاویر XRD نمونه‌های (a)  $\text{LaNiO}_3$  و (b)  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ .

اما نتایج خلاف این موضوع را نشان می‌دهد. این پدیده با دو دلیل می‌تواند توجیه شود [۲۸، ۱۲]. دلیل اول، حضور یون‌های  $\text{Ni}^{3+}$  ( $0.56 \text{ \AA}$ ) می‌باشد که از اکسیداسیون یون‌های  $\text{Ni}^{2+}$  بوجود آمده‌اند. دوم اینکه، وقتی یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  به وسیله یون‌های  $\text{Ni}^{2+}$  در مکان B جایگزین می‌شود، به منظور جبران بار، جاهای خالی اکسیژن و در

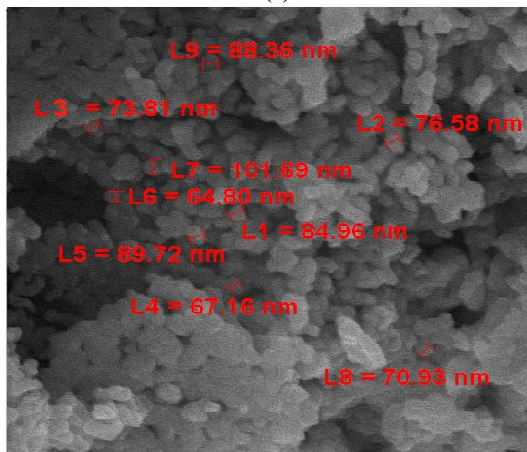
### ۳-۲- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس

در شکل ۳ مقایسه آنالیز فازی نمونه‌های  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  و  $\text{LaNiO}_3$  نشان داده شده است. الگوهای XRD برای نمونه‌های پروسکایتی پیک‌های نوک تیزی را نشان دادند که به نظر می‌رسد به خاطر بلوری شدن کامل مواد طی عملیات حرارتی در دمای  $750^\circ\text{C}$  باشد. محلول‌های جامد نیکل و آهن می‌توانند در ساختار پروسکایتی به صورت تک فاز توسط روش سل-ژل پلیمری بدست آیند. مطابق تحقیقات انجام گرفته توسط محققین قبلی، ساختارهای پروسکایتی  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) برای  $x$ های کوچکتر از  $0.5$  به فرم رمبوهدرال و برای  $x$ های بزرگتر، به فرم ارتورومبیک ظاهر می‌شود. در برخی مقالات، نتایج متناقضی مبنی بر حضور فاز مکعبی در دماهای پایین مشاهده شده است که به اثرات بی‌نظمی در ساختار پروسکایت نسبت داده می‌شود [۲۷]. با مقایسه پیک‌های بدست آمده به نظر می‌رسد که افزایش آهن موجب شیفت موقعیت پیک‌ها به سمت چپ شده است. از آنجا که شعاع یونی  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0.69 \text{ \AA}$ ) بزرگتر از شعاع یونی  $\text{Fe}^{3+}$

ذرات از حالت کروی بیشتر خارج شده و در حال چسبیدن به هم و بزرگتر شدن می‌باشند.



(a)



(b)

شکل ۴: تصاویر SEM نمونه‌های (a)  $\text{LaNiO}_3$  و (b)  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ .

حضور نیکل در ساختار برای تشکیل ریزساختار گرانوله‌ای (دانه دانه‌ای) بسیار پرفایده است. بطوریکه کاهش میزان نیکل در ترکیب منجر به بزرگ شدن سایز دانه‌ها شده است. میانگین اندازه ذرات کریستالین برای نمونه  $\text{LaNiO}_3$  حدود ۸۰ nm و برای  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  حدود ۸۹ nm می‌باشد.

#### ۳-۴- بررسی نتایج حاصل از TEM

جهت اطمینان از نانو اندازه بودن پودرهای سنتز شده به روش پچینی، نمونه مرجع  $\text{LaNiO}_3$  در اتانول حل شد و سپس مورفولوژی و اندازه ذرات آن مورد آزمایش TEM قرار گرفت. با توجه به شکل ۵، ساختار ذرات کروی شکل

نتیجه یک بار ذاتی تولید می‌شود. چرا که ساختار استوکیومتری پروسکایت  $\text{LaNiFeO}_3$  به فرم ساختار غیراستوکیومتری  $\text{LaNiFeO}_{3-\delta}$  تغییر شکل می‌یابد. در این صورت ممکن است حجم شبکه به منظور بدست آمدن ساختار نرمال پروسکایت مقداری کوچکتر شود. همچنین افزایش آهن به سیستم، موجب کاهش عرض پیک‌ها و باریک شدن آنها هم شده است. از آنجا که حضور نیکل در ساختار، به عنوان مانع بلوری شدن شناخته شده است [۲۹]. همچنین با توجه به عرض پیک‌ها در نصف شدت ماکزیمم به نظر می‌رسد که نقش اصلی نیکل در این ساختارها نیز، جلوگیری از رشد کریستال‌ها باشد. با کاهش مقدار نیکل در ماده، عرض پیک کمتر شده و اندازه کریستال‌ها افزایش می‌یابد. میانگین اندازه کریستال‌های محاسبه شده برای  $\text{LaNiO}_3$  و  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  مطابق جدول ۲ می‌باشد.

جدول ۲: اندازه کریستال‌ها در نمونه‌ها.

عرض پیک در نصف شدت ماکزیمم	اندازه کریستال (nm)	نوع ساختار
۰/۲۷۵	۳۰	$\text{LaNiO}_3$
۰/۲۳۶	۳۵	$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$

#### ۳-۳- بررسی نتایج حاصل از SEM

همانطور که در شکل ۴ دیده می‌شود، تصاویر SEM نیز همگنی مورفولوژی پودرهای پروسکایتی تک فاز  $\text{LaNiO}_3$  و  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  را تایید می‌کنند. با توجه به دمای عملیات حرارتی اعمالی، محصولاتی با دانسیته پایین، سبک و نرم و متخلخل بدست آمده است که برای یک کاربرد کاتالیستی ایده‌آل است. تخلخل موجود در پودرهای سنتز شده ممکن است به ترتیب برای ساختارهای  $\text{LaNiO}_3$  و  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  مربوط به تغییر شکل فازی از مکعبی به ارتورومبیک یا به رمبوهدرال در حین حرارت‌دهی و یا تغییر شکل سریع گازها در طول احتراق باشد [۲۷]. به نظر می‌رسد که رشد ذرات در همه جهات یکسان است.

هیچ لبه تیزی در ذرات وجود ندارد و این می‌تواند به دلیل تمایل ذرات بسیار کوچک برای آگلومراسیون و تشکیل ذرات بزرگتر باشد. به خصوص در ساختار  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$

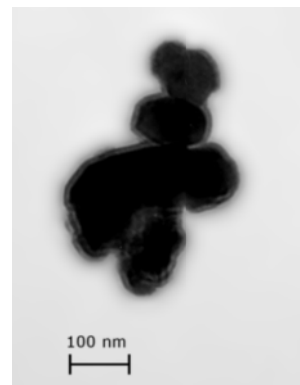
نزدیک بودن خصوصیات ساختاری پروسکایت  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  به ساختار  $\text{LaNiO}_3$  است.

و توزیع اندازه ذرات تقریباً یکنواخت است که کمی هم تمایل به تشکیل آگلومره دارند. همچنین اندازه دانه‌های محاسبه شده در حدود ۸۰ nm می‌باشد.

## مراجع

- [1] Y. Na, W. Hongchao, W. Chunlei, *Journal of Rare Earth*, **27**, 2009, 506.
- [2] K. Soongprasit, D. Aht-Ong, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, *Journal of Current Applied Physics*, **12**, 2012, 1.
- [3] A. Jahangiri, H. Pahlavanzadeh, H. Aghabozorg, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 2012, 9977.
- [4] P. Song, H. Qin, L. Zhang, K. An, Z. Lin, J. Hu, M. Jiang, *Sensors and Actuators B*, **104**, 2005, 312.
- [5] Z. Li, M. Meng, F. Dai, T. Hu, Y. Xie, J. Zhang, *Fuel*, **93**, 2012, 606.
- [6] X. Weng, J.C. Knowles, I. Abrahams, Z. Wu, J.A. Darr, *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 2011, 1688.
- [7] Y. Li, Sh. Yao, W. Wen, L. Xue, Y. Yan, *Journal of Alloys and Compounds*, **491**, 2010, 560.
- [8] H. Arandiyani, J. Li, L. Ma, S.M. Hashemnejad, M.Z. Mirzaei, J. Chen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**, 2012, 2103.
- [9] M. Khettab, S. Omeiri, D. Sellam, M.A. Ladjoui, M. Trari, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, **132**, 2012, 625.
- [10] X. Lei, D.R. Miens, N. Sama, Y. Chen, C. Mao, X. Dong, G. Wang, *Journal of Crystal Growth*, **347**, 2012, 15.
- [11] L. Jia, J. Li, W. Fang, *Journal of Alloys and Compounds*, **489**, 2010, L13.
- [12] L. Chen, J. Hu, S. Fang, Z. Han, M. Zhao, Z. Wu, X. Liu, H. Qin, *Journal of Sensors and Actuators B*, **139**, 2009, 407.
- [13] R. Kumar, A. Dogra, S.P. Sanyal, D.S. Rana, D.G. Kuberkar, "Phonons in Condensed Materials", Allied, New Delhi, 2003.
- [14] J.B. Goodenough, J.M. Longo, *Journal of High Energy Physics*, **4**, 1970, 126.
- [15] L. Chen, S.C. Tsang, *Sensors and Actuators B*, **89**, 2003, 68.
- [16] R. Prasad, P. Singh, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, **6**, 2011, 63.
- [17] C.W. Raubach, M.Z. Krolow, M.F. Mesko, S. Cava, M.L. Moreira, E. Longod, N.L. Carreno, *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, 2012, 393.
- [18] M.R. Cesario, D.A. Macedo, R.M. Oliveira, P.M. Pimentel, R.L. Moreira, D.M. Melo, *Journal of Ceramic Processing Research*, **12**, 2011, 102.
- [19] G.R. Moradi, M. Rahmzadeh, *Catalysis Communications*, **26**, 2012, 169.
- [20] R.S. Lima, J.S. Moura, G.C. Araujo, V.D. Mateus, M.O. Souza, *Materials Chemistry and Physics*, **1**, 2012, 1.
- [21] D. Aman, T. Zaki, S. Mikhail, S.A. Selim, *Catalysis Today*, **164**, 2011, 209.
- [22] H. Ziaei-Azad, A. Khodadadi, P. Esmailnejad-Ahranjani, Y. Mortazavi, *Applied Catalysis B: Environmental*, **102**, 2011, 62.
- [23] C.R. Silva, L.D. Conceicao, N.F. Ribeiro, M.M. Souza, *Catalysis Communications*, **12**, 2011, 665.
- [24] L. Huang, F. Zhang, N. Wang, R. Chen, A.T. Hsu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 2012, 1272.
- [25] R. Pereniguez, V.M. Gonzalez-delaCruz, A. Caballero, J.P. Holgado, *Applied Catalysis B: Environmental*, **123**, 2012, 324.

[۲۶] غلامرضا مرادی، شهرام شریف‌نیا، ته‌مین کیانی دهکردی، "بررسی اثر دمای کلسیناسیون بر عملکرد کاتالیست  $\text{LaNiO}_3$  در اکسیداسیون جزئی متان"، دوازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تبریز، ایران، آبان ۱۳۸۷.



شکل ۵: مشاهده مورفولوژی پودر  $\text{LaNiO}_3$  توسط TEM.

## ۳-۵- بررسی نتایج آزمایش تعیین نوع رسانایی

برای تشخیص نوع رسانایی پودرهای بدست آمده، قرص‌هایی توسط دستگاه پرس تهیه شدند و سپس با استفاده از سیستم چهار نقطه‌ای مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از بررسی، رسانایی همه آنها از نوع p یعنی از طریق حفرات تشخیص داده شد. این بدان معنا می‌باشد که علاوه بر تطابق نمونه‌های مرجع با ساختار اصلی  $\text{LaNiO}_3$ ، نمونه‌های حاوی افزودنی آهن نیز، با توجه به کاهش حفرات در اثر جایگزینی آهن به جای نیکل، باز هم غلظت حفرات در حدی است که رسانایی از طریق آنها صورت می‌گیرد و الکترون‌ها نقش چندانی در رسانایی لایه‌ها ندارند.

## ۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از روش سل-ژل پلیمری می‌توان پروسکایت‌های  $\text{LaNiO}_3$  حاوی افزودنی آهن را به نحو مطلوبی تهیه کرد، بطوریکه نانوپودر پروسکایتی با فرمول  $\text{LaNiO}_3$  و  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  در اندازه نانوذرات ایجاد گردد. هر چه میزان آهن افزایش می‌یابد اندازه ذرات نیز بیشتر می‌شود و نیکل با تغییر ظرفیت به عنوان مانع رشد دانه عمل می‌کند. همچنین نوع ساختار در هر دو نمونه رهمودرال تشخیص داده شده است. نیمه رسانایی در نمونه‌های مورد آزمایش از نوع حفره می‌باشد که نشانگر

*Science and Engineering B*, **138**, 2007, 193.

[29] M. Biswas, *Journal of Alloys and Compounds*, **480**, 2009, 942.

[27] E. Bontempi, C. Garzella, S. Valetti, L.E. Depero, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2003, 2135.

[28] P. Song, H. Qin, S. Huang, R. Zhang, M. Jiang, *Materials*